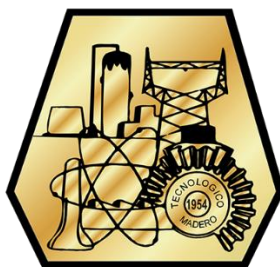


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**ESTUDIO DE PERCOLACIÓN REOLÓGICA Y ELÉCTRICA EN NANOCOMPUESTOS DE
RESINAS DGEBA/ÓXIDO DE GRAFENO**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Juan Abraham Valle Pulido

G11071472

Director de tesis:

Dr. Tomas Lozano Ramírez

Co-director de tesis:

Dr. Antonio Garcia Loera

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tams., a 27 de Noviembre de 2018

OFICIO No.: U1.257/18

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. JUAN ABRAHAM VALLE PULIDO
No. DE CONTROL G11071472
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“ESTUDIO DE PERCOLACIÓN REOLÓGICO Y ELÉCTRICO EN NANOCOMPUESTOS DE RESINAS
DGEBA/OXIDO DE GRAFENO “**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
SECRETARIO:	DR.	ANTONIO FRANCISCO GARCÍA LOERA
VOCAL:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
CO-DIRECTOR:	DR.	ANTONIO FRANCISCO GARCÍA LOERA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”®

DR. JOSE AARON MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB" MIAQ 'mdcoa*



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

Índice

	Página
Índice.....	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de Tablas.....	vi
Introducción.....	1
1. Marco teórico.....	3
1.1 Resina epóxica.....	3
1.2 Grafeno.....	5
1.3 Materiales nanocompuestos.....	6
1.4 Óxido de grafeno.....	7
1.5 Métodos de síntesis de óxido de grafeno.....	8
1.5.1 Exfoliación del óxido de grafeno.....	9
1.6 Umbral de percolación.....	11
1.7 Técnicas de caracterización.....	13
1.7.1 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier.....	13
1.7.2 Espectroscopía RAMAN.....	16
1.7.3 Difracción de Rayos X.....	19
1.7.4 Microscopía óptica.....	23
1.7.5 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	26
1.7.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	28
1.7.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	32
2. Metodología.....	36
2.1 Materiales y reactivos.....	36
2.2 Síntesis de óxido de grafeno.....	36
2.2.1 Oxidación del grafito a óxido de grafito.....	37
2.2.2 Lavado del óxido de grafito.....	38
2.2.3 Exfoliación del óxido de grafito.....	39
2.3 Preparación del material nanocompuesto.....	39
2.4 Técnicas de caracterización.....	41
2.4.1 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) ..	41
2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	41
2.4.3 Espectroscopía RAMAN.....	42

2.4.4	Microscopía óptica	42
2.4.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
2.4.6	Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA	43
2.4.7	Análisis dinámico mecánico (DMA)	43
2.4.8	Conductividad eléctrica	43
3.	Resultados	45
3.1	Resultados de la síntesis de las nanopartículas de óxido de grafeno	45
3.1.1	Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier	45
3.1.2	Difracción de Rayos X	48
3.1.3	Espectroscopía RAMAN	52
3.2	Resultados de la síntesis del nanocompuesto de óxido de grafeno/resina epóxica	54
3.2.1	Microscopía óptica	54
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
3.2.3	Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA	62
3.2.4	Análisis Dinámico Mecánico	68
3.2.5	Conductividad eléctrica	72
4.	Conclusiones	75
5.	Bibliografía	77

Índice de figuras

Figura	Página
1.1.1 Estructura química ideal de un epoxi simple	3
1.1.2 Estructura química ideal de una resina epoxi típica.....	4
1.1.3 Estructura química de la resina epoxi DGEBA.....	4
1.5.1 Preparación del óxido de grafeno	8
1.7.1 Curva de percolación para la conductividad eléctrica de rellenos conductores en una matriz aislante y las morfologías de las partículas en las diferentes regiones.....	12
1.7.2 Umbral de percolación reológico a 1 rad/s y 230°C en un nanocompuesto de nanotubos de carbón/policarbonato.....	13
1.8.1.1 Moléculas con enlaces simétricos y pseudosimétricos.....	15
1.8.1.2 Regiones aproximadas de los varios tipos comunes de absorción de los enlaces.....	16
1.8.2.1 Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.....	19
1.8.3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal	21
1.8.3.2 Imagen esquemática de una partícula nano	23
1.8.4.1 Componentes de un microscopio óptico compuesto.....	24
1.8.4.2 Percepción de una imagen virtual magnificada de un espécimen en un microscopio.....	25
1.8.5.1 Esquema de un SEM.....	27
1.8.6.1 Esquema de un soporte de muestra y hornos de un DSC.....	30
1.8.6.2 Esquema de una celda de DSC de flujo de calor.....	31
1.8.6.3 Termograma de DSC.....	32
1.8.7.1 Funcionamiento de un DMA.....	33
1.8.7.2 Almacenamiento y pérdida de energía en una pelota.....	35
2.1.1 Esquema de preparación del óxido de grafeno.....	37
3.1.1.1 Espectros FTIR de óxido de grafito del lote 1 y lote 2.....	43
3.1.1.2 Espectros FTIR de óxido de grafito y óxido de grafeno lote 2.....	44
3.1.2.1 Espectro RAMAN de óxido de grafeno comercial.....	45
3.1.2.2 Espectro RAMAN de óxido de grafeno de laboratorio.....	45

3.1.3.1	Difractograma de Rayos X del óxido de grafeno comercial.....	46
3.1.3.2	Difractograma de Rayos X del óxido de grafeno de laboratorio lote 2.....	47
3.2.1.1	Micrografía óptica de la resina epóxica pura.....	48
3.2.1.2	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno comercial.....	49
3.2.1.3	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	49
3.2.1.4	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno comercial.....	50
3.2.1.5	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	50
3.2.1.6	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno comercial.....	51
3.2.1.7	Micrografía óptica del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	51
3.2.2.1	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica pura.....	53
3.2.2.2	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno comercial.....	54
3.2.2.3	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	55
3.2.2.4	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno comercial.....	56
3.2.2.5	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.2% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	57
3.2.2.6	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.4% de óxido de grafeno comercial.....	58
3.2.2.7	Micrografías SEM del nanocompuesto de resina epóxica con 0.4% de óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	59
3.2.3.1	Conductividad eléctrica de la Resina Pura, Óxido de Grafeno preparado en	

laboratorio y Óxido de Grafeno comercial.....	60
3.2.3.2 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos con óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	61
3.2.3.3 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos con óxido de grafeno comercial.....	62
3.2.4.1 Análisis DSC/TGA de la resina epóxica pura.....	63
3.2.4.3 Análisis DSC/TGA del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno comercial.....	64
3.2.4.4 Análisis DSC/TGA del nanocompuesto de resina epóxica con 0.05% de óxido de grafeno de laboratorio.....	64
3.2.4.5 Análisis DSC de los nanocompuestos de resina epóxica con óxido de grafeno comercial.....	65
3.2.4.6 Análisis DSC de los nanocompuestos de resina epóxica con óxido de grafeno de laboratorio.....	66
3.2.5.1 Módulo de almacenamiento de nanocompuestos preparados con óxido de grafeno comercial.....	67
3.2.5.2 Módulo de almacenamiento de nanocompuestos preparados con óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	68
3.2.5.3 Tan Delta de nanocompuestos preparados con óxido de grafeno comercial.....	69
3.2.5.4 Tan Delta de nanocompuestos preparados con óxido de grafeno preparado en laboratorio.....	69

Índice de Tablas

Tabla	Página
1.8.1.1 Regiones del espectro infrarrojo.....	14
2.3.1 Concentraciones de óxido de grafeno y cantidad de reactivos para la preparación de los nanocompuestos.....	41
3.1.3.1 Ancho de la partícula, distancia interplanar y número de capas del GO.....	47
3.2.4.1 Valores DSC de la resina epóxica pura y nanocompuestos.....	66
3.2.5.1 Temperatura de transición vítrea (Tg) de los nanocompuestos mediante el máximo de curva de Tan Delta.....	70

Introducción

La sociedad siempre ha estado en la búsqueda por tener materiales que supla sus necesidades de la mejor manera, cumpliendo requisitos como resistencia a altas temperaturas y al esfuerzo mecánico, elasticidad, entre otros, dependiendo de la aplicación que recibirán dichos materiales. Afortunadamente, existen unos materiales que comenzaron su auge desde el siglo pasado, y que pueden ser sintetizados de diversas formas, moldeándolos de tal forma que sus propiedades puedan ser modificadas al gusto del consumidor: los polímeros. Debido a su amplia gama de aplicaciones, su uso en industrias de tecnología de punta como la industria aeroespacial y la facilidad con la que un solo tipo de material puede tener infinidad de usos, los polímeros son blanco importante de investigación mediante la cual se busca mejorar las propiedades existentes y desarrollar nuevos polímeros que suplan necesidades que anteriormente eran caras y muy difíciles de satisfacer.

Uno de los polímeros que se estudia con el fin de usarlo para satisfacer las necesidades de la actualidad son las resinas epóxicas. Este polímero es usado en una gran gama de aplicaciones como adhesivo, recubrimientos y como matriz para compuestos estructurales. Esto se debe a su increíble rendimiento, fácil procesamiento y bajo costo¹. Sin embargo, aún las resinas epóxicas de mayor calidad y rendimiento muestran una naturaleza quebradiza y agrietamiento, pero se ha descubierto que la implementación de una segunda fase en forma de nanopartículas puede mejorar enormemente sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y eléctricas al dispersar nanopartículas en su matriz, interactuando sinérgicamente con el polímero y formando lo que se conoce como un nanocompuesto.

Se ha descubierto un material que, hasta la fecha, es considerado como el material más duro del mundo, el grafeno. Este material ha presentado características sorprendentes como una alta dureza y resistencia mecánica, excelentes propiedades térmicas y capacidad de conductividad electrónica alta².

Si bien el grafeno podría emplearse para dispersarse en una matriz polimérica, este presenta dos problemas: uno de ellos es la producción de hojas de grafeno en cantidades

suficientes. Si bien la material de donde proviene, el grafito, es barato y disponible en altas cantidades, no se exfolia correctamente para producir hojas de grafeno en monocapas. Otro problema es que presenta dificultades de incorporación y distribución homogénea en las matrices de aplicación³. Esto se debe a que las hojas de grafeno tienden a formar aglomerados en las matrices poliméricas por las fuerzas intermoleculares grafeno-grafeno de van der Waals, limitando así la dispersión y exfoliación, lo que conlleva a una reducción significativa de eficiencia como refuerzo⁴.

Afortunadamente, la versión oxidada del grafeno, el óxido de grafeno, tiene mejor interacción con matrices poliméricas. Este se obtiene del grafito, el cual se oxida a óxido de grafito, y posteriormente se exfolia a óxido de grafeno (GO). Debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados, el óxido de grafeno tiene facilidad para dispersarse en matrices poliméricas, entre ellas la matriz de una resina epóxica.

Los nanocompuestos de resina epóxica/óxido de grafeno forma parte de esos materiales que hoy en día se estudian ampliamente, ya que son la solución a la búsqueda de materiales económicos, duraderos y que soportan condiciones extremas de temperatura y fricción necesarias para la industria aeroespacial y aeronáutica. Además de emplearse estos nanocompuestos en las carcasas de aviones y cohetes, se busca implementar dichos materiales en partes mecánicas para aumentar su efectividad y reducir su costo.

Con lo presentado, este trabajo estudiará el umbral de percolación de la resina epóxica Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) reforzada con nanopartículas de óxido de grafeno, para así determinar el % en peso de óxido de grafeno que otorga las mejores propiedades reológicas (umbral de percolación reológico) y el que otorga mejor conductividad eléctrica (umbral de percolación eléctrico). El estudio de la conductividad eléctrica es con el fin de asegurar que este material no sea peligroso al emplearse en conjunto con partes que requieran electricidad para su funcionamiento.

1. Marco teórico

1.1 Resina epóxica

La larga familia de resinas epoxi representan unas de las resinas de mayor rendimiento en la actualidad. Estas resinas generalmente sobrepasan la mayoría de las otras en términos de propiedades mecánicas y resistencia a la degradación ambiental, lo que lleva a su uso casi exclusivo en componentes de aeronáutica. Como una resina laminada, sus propiedades adhesivas aumentadas y su resistencia a la degradación por agua vuelven a esta resina ideal para aplicaciones en la construcción de botes.

El término “epoxi” se refiere al grupo químico que consiste en un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono que están encuentran ya unidos. El epoxi más simple es el que cuenta con tres miembros, y con una estructura de anillo conocida como “alfa-epoxi” o “1,2 epoxi”. La estructura química ideal se presenta a continuación:

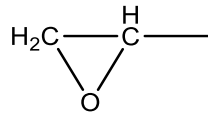


Figura 1.1.1 Estructura química ideal de un epóxica simple⁵

Usualmente identificable por sus característico color ambar o café, las resinas epoxi tienen un buen número de propiedades útiles. La resina líquida y el agente de curado forman sistemas de baja viscosidad fáciles de procesar. Una de las propiedades más ventajosas de los epoxis es su baja contracción durante el curado, lo que minimiza el estrés interno de la resina. Alta fuerza adhesiva y propiedades mecánicas altas solamente se ven mejoradas por alto aislamiento eléctrico y buena resistencia química.

La figura 1.1.2 muestra la estructura química ideal de una resina epóxica típica:

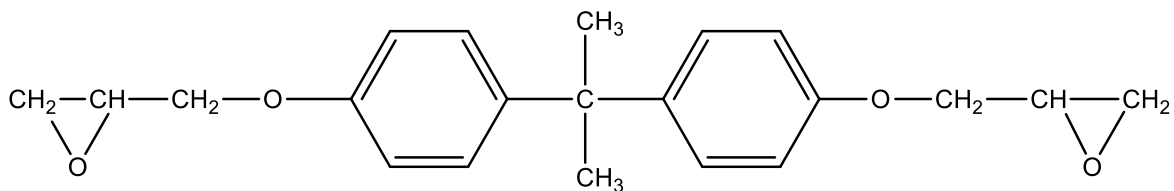


Figura 1.1.2 Estructura química ideal de una resina epóxica típica⁵

Usualmente, las resinas contienen grupos ester vinílicos en los extremos de su estructura. Sin embargo, la resina epóxica se forma con grupos epoxi en lugar de grupos ester. Esta ausencia de grupos ester significa que la resina epoxi tiene una resistencia particularmente buena contra el agua. Adicionalmente, los dos anillos en el centro son capaces de absorber estrés térmico y mecánico mejor que los grupos lineales, y por lo tanto, la resina epoxi cuenta con buena dureza, rigidez y propiedades resistentes al calor⁵.

La principal utilidad de las resinas epoxi es como materiales de cubrimiento superficial que combinan la tenacidad, flexibilidad, adhesión y resistencia química en un grupo casi sin par. Puede emplearse tanto en técnicas de moldeo como de laminado para hacer hacer artículos reforzados con fibra de vidrio con mejor resistencia mecánica, resistencia química y propiedades eléctricas aislantes que las obtenidas en los poliésteres insaturados⁶.

La resina epoxi que es usualmente empleada cuando se estudian nanocompuestos es el Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA). A continuación se muestra su estructura química:

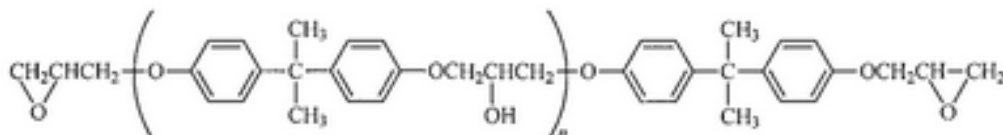


Figura 2.1.3 Estructura química de la resina epoxi DGEBA⁷

En su estado más puro, esta resina es un sólido cristalino con un punto de ablandamiento de 43°C. Las resinas comerciales sin modificar son usualmente líquidos viscosos con una viscosidad que varía entre el rango de 11 000 y 16 000 MPa.s a 25°C⁷.

1.2 Grafeno

El grafeno es un nombre dado a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaçadas en un enrejado en forma de panal bidimensional 2D. Puede ser envuelto en fulerenos 0D, enrollado en nanotubos 1D o apilado en grafito 3D. Teóricamente, el grafeno (o “grafito 2D”) ha sido estudiado por 60 años y es ampliamente utilizado para describir las propiedades de varios materiales a base de carbono. Sin embargo, se consideraba que el grafeno en estado libre no existía, se describía como un material “académico” y se creía que era inestable con respecto a la formación de estructuras curvas como hollín, fulerenos y nanotubos. Pero con el paso del tiempo, ese modelo “imposible” se volvió una realidad, cuando grafeno en forma libre se encontró recientemente⁸.

El grafeno posee un sinnúmero de propiedades que lo vuelven destacable. Algunas de estas son:

- **Propiedades eléctricas:** Pruebas han demostrado que la movilidad electrónica del grafeno es muy alta, con resultados reportados de incluso $15,000 \frac{cm^2}{Vs}$ y se han calculado límites teóricos potenciales de $200,000 \frac{cm^2}{Vs}$. Se dice que los electrones del grafeno se comportan como fotones al moverse debido a su escasa masa.

- **Fuerza mecánica:** Su fuerza inherente es otra propiedad sobresaliente del grafeno. Se considera que el grafeno es el material más rígido descubierto hasta la actualidad, con una fuerza tensil de 130,000,000,000 Pascales (130 gigapascales), comparado con los 400,000,000 Pa del acero A36 y los 375,700,000 de la aramida kevlar. No solamente es extraordinariamente rígido, sino que también es realmente ligero, con 0.77 miligramos por metro cuadrado (para comparar, un metro cuadrado de papel pesa 1000 veces más). Sin exagerar, una capa de grafeno (1 átomo de grueso) que cubra un campo de futbol podría llegar a pesar menos de un gramo.

- **Propiedades ópticas:** La habilidad del grafeno de absorber 2.3% de luz blanca es una propiedad única e interesante, considerando que solamente tiene un grosor de 1 átomo. Esto se debe a que los electrones actúan como acarreadores de cargas sin masa con movilidad muy alta. Si otra capa de grafeno se agrega, la cantidad de luz absorbida aumentaría aproximadamente en la misma proporción⁹.

1.3 Materiales nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos pueden describirse como materiales de fases múltiples donde una o más fases tienen cuando menos una dimensión del orden de 100 nm o menos¹⁰.

Los materiales nanocompuestos también pueden considerarse como estructuras sólidas con distancias de escala nanométrica entre las diferentes fases que constituyen la estructura. Estos materiales típicamente consisten de un sólido inorgánico conteniendo un componente orgánico y viceversa. También consisten de dos o más fases orgánicas/inorgánicas en alguna forma combinada con la limitante de que al menos una de las fases o componentes tenga tamaño a escala nanométrica.

Pero el concepto principal de materiales nanocompuestos es “la combinación de fases de nano-dimensiones con distintivas diferencias en estructura, química y propiedades”. Uno podría pensar en las fases nanoestructuradas presentes en los nanocompuestos como cero-dimensional (clusters incrustados), 1D (de una dimensión como nanotubos), 2D (recubrimiento a nanoescala) y 3D (redes incrustadas). En general, los materiales nanocompuestos pueden mostrar propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, electromecánicas, catalíticas y estructurales diferentes a las de cada componente individual. El comportamiento multifuncional de una propiedad en específico del material es más que la suma de los componentes individuales.

Aparte de las propiedades de cada componente individual de un nanocompuesto, las interfaces juegan un papel importante al mejorar o limitar las propiedades en general del sistema. Debido a la alta área superficial de las nanoestructuras, los nanocompuestos

presentan muchas interfaces entre las fases constituyentes. Propiedades especiales de los materiales nanocompuestos usualmente emergen de la interacción de sus fases en las interfaces. Un ejemplo excelente de este fenómeno es el comportamiento mecánico de compuestos poliméricos reforzados de nanotubos. Aunque la adición de nanotubos puede mejorar la resistencia de polímeros (debido a las propiedades mecánicas superiores de los nanotubos), una interface no interactiva solamente crea regiones débiles en el compuesto, resultando así en no mejorar las propiedades mecánicas. En contraste con los materiales nanocompuestos, las interfaces en compuestos convencionales constituyen una fracción volumétrica mucho menor que el volumen del material¹¹.

1.4 Óxido de grafeno

Si bien el grafeno presenta propiedades excepcionales como alta rigidez y fuerza, excelentes propiedades térmicas y biocompatibilidad prometedora, este material tiene dificultad para incorporarse y distribuirse homogéneamente en varias matrices de aplicación, principalmente por la formación de aglomerados de grafeno al tratar de dispersarse³. Sin embargo, el óxido de grafeno puede dispersarse eficientemente en la matriz polimérica polar, gracias a los oxígenos presentes en su estructura.

El óxido de grafeno puede obtenerse fácilmente del grafito, al oxidarlo a óxido de grafito y posteriormente exfoliarlo a óxido de grafeno. Mediante la oxidación de grafito empleando fuertes agentes oxidantes, grupos funcionales oxigenados se introducen en la estructura del grafito, lo que no solamente expande la separación de las capas, sino que también vuelve hidrofílico al material. Esta propiedad permite al óxido de grafito ser exfoliado en agua empleando sonicación, para finalmente producir una sola capa, o pocas capas de grafeno, el cual se conoce como óxido de grafeno (GO). La principal diferencia entre el óxido de grafito y el óxido de grafeno es el número de capas. Mientras que el óxido de grafito es un sistema multicapa, en el óxido de grafeno se encuentran pocas capas u hojuelas de monocapas.

Una de las ventajas del óxido de grafeno es su fácil dispersabilidad en agua y otros solventes orgánicos, así como en diferentes matrices. Esta propiedad tiene importancia al

mezclar el material con matrices cerámicas o poliméricas, cuando se trata de mejorar sus propiedades eléctricas y mecánicas. También se puede describir como un insulador eléctrico, debido a la interrupción de los enlaces sp^2 ¹².

1.5 Métodos de síntesis de óxido de grafeno

Si bien el fuerte enlace σ entre C-C y el enlace π proveen de propiedades físicas excepcionales al grafeno, también contribuye a su débil reactividad, lo que limita sus aplicaciones de ingeniería. El óxido de grafeno tiene una abundancia de grupos funcionales oxigenados, lo que vuelve posible su uso en varias aplicaciones, después de modificaciones químicas.

Grafito, la materia prima de preparación del óxido de grafeno (GO), consiste en partículas o gránulos policristalinos y proviene de fuentes naturales o sintéticas. El grafito natural es más común, y es utilizado en un amplio rango de aplicaciones que usan modificaciones químicas. El grafito natural contiene numerosos defectos en su estructura π , los cuales sirven como puntos activos para procesos de reacción química³.

La ruta para preparar óxido de grafeno se ve descrita por dos pasos principales, como se muestra en la siguiente figura:

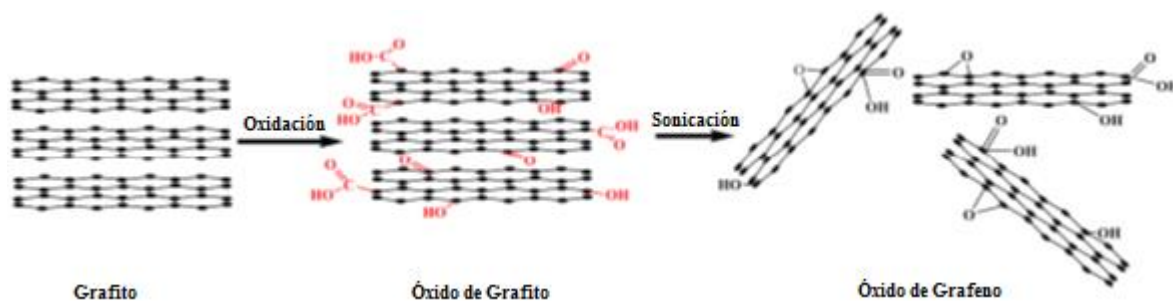


Figura 2.5.1 Preparación del óxido de grafeno³

Primero, el grafito en polvo es oxidado para producir óxido de grafito, el cual es fácilmente dispersado en agua o en otro solvente polar debido a la presencia de grupos hidróxido y epóxido a lo largo de los planos basales de óxido de grafito y grupos carbonil y

carboxil encontrados en las orillas. Segundo, el óxido de grafito a granel es exfoliado por sonicación para formar suspensiones coloidales de láminas de una, dos o algunas capas de óxido de grafeno en diferentes solvente. El punto crítico para la preparación de óxido de grafeno es la selección de los correctos agentes oxidantes para oxidar grafito^{13,14,15}.

El primer método reportado de la preparación de óxido de grafeno fue el de Brodie, en 1859. El proceso de oxidación se realizó al adicionar KClO_3 en una sola adición a la lechada de grafito en HNO_3 humeante¹⁶. 40 años después, Staudenmaier modifico el método de Brodie al usar H_2SO_4 concentrado y HNO_3 humeante como agentes oxidantes. Adicionalmente, KClO_3 se agregó lenta y cuidadosamente durante el periodo de una semana. Sin embargo, el método más usado hoy en día fue reportado por Hummers in 1958. En el método de Hummers, la oxidación del grafito a óxido de grafeno se alcanzaba al tratar el grafito con una mezcla libre de agua compuesta de H_2SO_4 concentrado, NaNO_3 y KMnO_4 . Comparado con los métodos de Brodie y Staudenmaier, el método de Hummers requiere de 2 horas menos para completarse a temperaturas menores de 45°C y puede realizarse con seguridad¹⁷.

A lo largo de la historia, han existido varias modificaciones propuestas del método de Hummers. Kovtyukhova adicionó un procedimiento de pre-oxidación usando H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y P_2O_5 ¹⁸. Mercano encontró otra modificación, al adicionar H_3PO_4 en la formación de nanocintas de óxido de grafeno, las cuales muestras planos basales gráfiticos más intactos¹⁹.

1.5.1 Exfoliación del óxido de grafeno

La exfoliación es dividir o separar algo en láminas. Para obtener óxido de grafeno, se somete óxido de grafito a exfoliación, es decir, se separan las láminas de óxido de grafito para así separar dichas láminas en monocapas de óxido de grafeno.

Algunos de los métodos de exfoliación son:

- **Exfoliación mecánica:** Consiste en ir separando las capas de grafito manualmente con cinta adhesiva. Se deposita el grafito en la cinta, la cual se

presión en una superficie, generalmente un sustrato de Si/SiO₂ y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre el grafito y el sustrato. Para finalizar, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno. Aunque este método permite obtener grafeno de alta calidad, tiene el inconveniente de que el rendimiento que se alcanza es muy bajo, ya que se pierde una gran cantidad de producto al adherirse a la cinta.

- **Exfoliación en fase líquida:** Se basa en aumentar la distancia interlaminar en las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas. Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas, se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl o SbF₅, entre otras) o polímeros que forman compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonido. A comparación de la exfoliación mecánica, este método permite mayor pureza y menor pérdida del producto.

Si bien estos métodos están en términos de grafito y grafeno, debido a la enorme similitud con sus formas oxidadas, se pueden emplear de la misma manera para separar las láminas de óxido de grafito en monocapas de óxido de grafeno.

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno, es higroscópico e hidrofílico, por lo que moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, lo que aumenta la distancia entre ellas de forma reversible. Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumentan la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonido (exfoliación en fase líquida). Adicionalmente, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de óxido de grafeno sean estables²⁰.

1.6 Umbral de percolación

Cuando materiales de refuerzo a base de carbón (como lo es la fibra de carbón, grafito o nanotubos de carbón) son incorporados a matrices poliméricas, sus propiedades eléctricas y reológicas mejoran enormemente. La medida en como mejoran dichas propiedades dependen de la cantidad de refuerzo. Cuando la cantidad del refuerzo llega a un valor crítico, existe un aumento pronunciado en dichas propiedades. Este valor es conocido como umbral de percolación²¹.

El umbral de percolación varía dependiendo de la propiedad a analizar, y usualmente las propiedades involucradas son la conductividad eléctrica y la viscosidad. Para la conductividad eléctrica, se determina el umbral de percolación eléctrico, y para la viscosidad, se determina el umbral de percolación reológico.

El umbral de percolación eléctrico es aquella cantidad crítica de refuerzo que presenta un decremento notable en la resistividad eléctrica, o, en otras palabras, presenta un aumento precipitado de conductividad eléctrica²². Este incremento se puede deber a la formación de vías de electrones, o una red conductiva, en la matriz polimérica. Debajo del rango de este umbral, estas vías de electrones no existen, y las propiedades eléctricas son determinadas por la matriz del material. Por encima del rango, múltiples vías de electrones existen en la matriz, siendo así que la conductividad eléctrica del compuesto llega a un valor de saturación, por lo tanto, la concentración del refuerzo debe mantenerse arriba del umbral de percolación para formarse las redes conductivas en los compuestos conductivos²³. En la figura siguiente se presenta una gráfica que describe el umbral de percolación eléctrico:

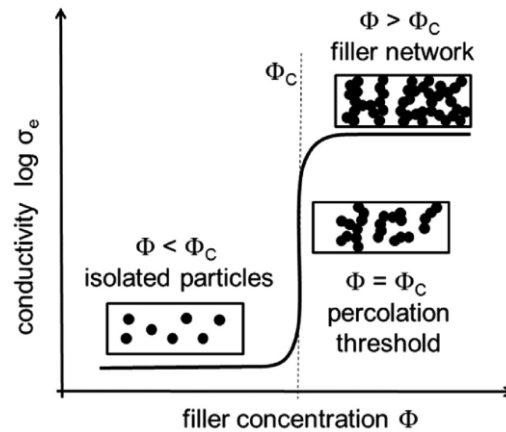


Figura 1.6.1 Curva de percolación para la conductividad eléctrica de rellenos conductores en una matriz aislante y las morfologías de las partículas en las diferentes regiones (Φ_c = concentración de relleno en el umbral de percolación)²⁴

El umbral de percolación reológico es aquella cantidad crítica de refuerzo que produce una transición de un estado reológico (estado donde la viscosidad o módulo de almacenamiento cambia significativamente al incrementar la cantidad de refuerzo) a un comportamiento tipo sólido (donde la viscosidad o módulo de almacenamiento es insensible al incremento de refuerzo, o la variación es muy escasa al incrementar la cantidad de refuerzo)²³. Algunos investigadores utilizan el módulo de almacenamiento G' como la propiedad para determinar el umbral de percolación reológico, aunque otros consideran que esta propiedad no es ideal para definir el umbral de percolación reológico, ya que no describe la transición líquida-sólida que debe ser el criterio para una percolación reológica²⁴. A diferencia del umbral de percolación eléctrico, el umbral de percolación reológico depende de la temperatura. En un compuesto de nanotubos de carbón/policarbonato, este umbral decrece de 0.8wt% a 0.3wt% al incrementar la temperatura de 210 a 300°C. Esta respuesta se define por las redes formadas por las cadenas poliméricas y las interacciones de los nanotubos de carbón/polímero, y la movilidad de estas redes es significativamente mejorada al elevar temperatura²³. En la figura siguiente, se muestra una gráfica que muestra el umbral de percolación reológico de compuesto de nanotubos de carbón/policarbonato a 210°C.

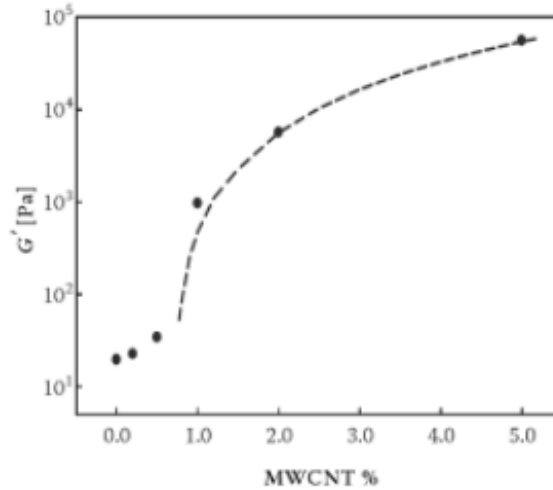


Figura 1.6.2 Umbral de percolación reológico a 1 rad/s y 230°C en un nanocompuesto de nanotubos de carbono/policarbonato

1.7 Técnicas de caracterización

1.7.1 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier

La espectrometría en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica a la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. De las tres regiones del infrarrojo (cercana, media y lejana), la más utilizada es por mucho la región del infrarrojo medio que abarca aproximadamente entre 670 y 4000 cm^{-1} . A continuación se muestra una tabla describiendo las regiones del espectro infrarrojo²⁵:

Tabla 1.7.1.1 Regiones del espectro infrarrojo²⁵

Región	Intervalo de longitud de onda, μm	Intervalo de número de onda, cm^{-1}	Intervalo de frecuencias, Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12 800 a 4 000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4 000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4 000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo pueden explicarse asumiendo que todos son resultados de los diferentes cambios de energía producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros²⁵.

Cuando moléculas absorben radiación infrarroja, se excitan a un estado de energía superior. La absorción de radiación infrarroja es un proceso cuantificado. Esto se observa en que una molécula solo absorbe frecuencias selectas de radiación infrarroja²⁶. Dicha molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo bajo estas condiciones el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Enlaces simétricos como los presentados en H₂ y Cl₂ no absorben radiación infrarroja por no presentar un momento dipolo. Esta restricción también puede afectar enlaces simétricos o pseudosimétricos de alquenos y alquinos:

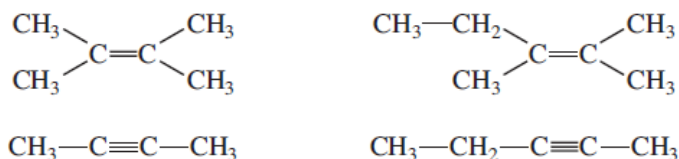


Figura 1.7.1.1 Moléculas con enlaces simétricos (izquierda) y pseudosimétricos (derecha)²⁶

Cada tipo de enlace presenta diferentes frecuencias naturales de vibración, y aunque un tipo de enlace se pueda presentar en dos diferentes compuestos, realmente se encuentra en dos ambientes ligeramente diferentes, por lo que dos moléculas de diferente estructura no tienen exactamente el mismo patrón de absorción de infrarrojo, o espectro infrarrojo. En pocas palabras, en ningún caso el espectro infrarrojo de dos moléculas diferentes será idéntico. Por ello, el espectro infrarrojo puede usarse como la huella dactilar de una molécula. Al comparar dos sustancias que parecen idénticas, se puede determinar si en realidad son

idénticas al comparar los espectros de ambas sustancias. Si coinciden pico por pico (absorción por absorción), en la mayoría de los casos, ambas sustancias serán idénticas.

Un segundo, y más importante, uso de espectros infrarrojos es el determinar información estructural de la molécula. Cada tipo de enlace (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, C≡O, C≡N) presenta absorciones que son regularmente encontradas en pequeñas porciones de la región vibracional del infrarrojo. Un pequeño rango de absorción puede definirse para cada tipo de enlace. Fuera de este rango, cualquier absorción que se presente se debe usualmente por la presencia de otro tipo de enlace. Por ejemplo, cualquier absorción presente en un rango de $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ casi siempre indica la presencia de un enlace C-H en la molécula; un absorción en el rango de $1715 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ normalmente indica la presencia de un enlace C=O (grupo carbonilo) en la molécula. Así, cada tipo de rango aplica para cada tipo de enlace. A continuación se presenta esquemáticamente como estos rangos se dispersan en el infrarrojo vibracional²⁶:

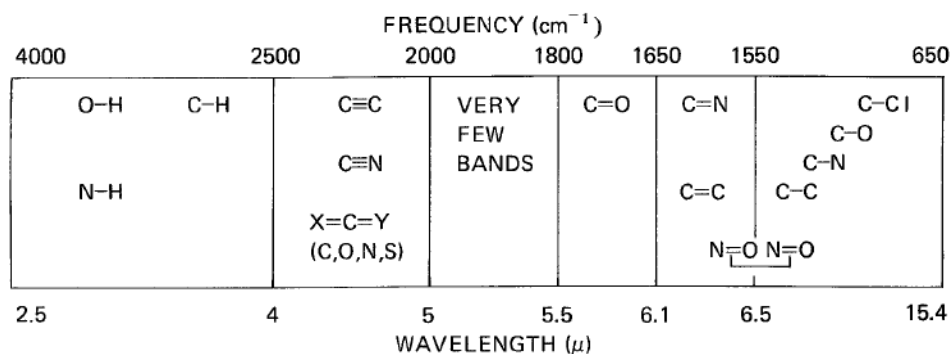


Figura 1.7.1.2 Regiones aproximadas de los varios tipos comunes de absorción de los enlaces (solamente estiramiento, doblamiento, torción y otros tipos de vibración de enlace fueron omitidos por claridad)²⁶

Por ello, la espectroscopía de absorción en el infrarrojo medio es la herramienta más importante para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas²⁵.

1.7.2 Espectroscopía RAMAN

Las espectroscopías empleadas principalmente para detectar vibraciones en las moléculas se basan en absorción infrarroja y dispersión RAMAN. Ambos son ampliamente utilizados para proveer información en estructuras químicas, para identificar sustancias mediante los patrones característicos espectrales (la conocida “huella dactilar”) y para determinar cuantitativa o semi-cuantitativamente la cantidad de una sustancia en una muestra²⁷.

En 1928, el físico hindú C.V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. La teoría de dispersión Raman demuestra que este fenómeno se relaciona con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por consiguiente, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Por ello, el espectro proporcionado por dispersión Raman y el proporcionado por absorción infrarroja usualmente se parecen mucho. Sin embargo, hay suficientes diferencias en los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que lo son en Raman que en realidad ambas técnicas son complementarias (en lugar de ser competitivas)²⁵.

La teoría básica de la dispersión Raman se describe en los siguientes párrafos: cuando una luz interactúa con la materia, los fotones que componen la luz pueden ser absorbidos o dispersados, o incluso puede que no interactúen con el material y simplemente pasen directamente a través de él. Si la energía de un fotón incidente corresponde a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado, el fotón podrá ser absorbido y la molécula será estimulada al estado de excitación más alto de energía. Este cambio es el que se mide en espectroscopia de absorción mediante la detección de la pérdida de esa energía de radiación proveniente de la luz. Sin embargo, también es posible para el fotón interactuar con la molécula y dispersarse de ella. En dicho caso, no hay necesidad del fotón de poseer una

energía que concuerde con la diferencia entre dos niveles de energía de la molécula. Los fotones dispersados se pueden analizar al recolectar luz a un ángulo al rayo de luz incidente²⁷.

Cuando se analiza la luz dispersada, esta presenta la misma frecuencia que la luz que interactuó inicialmente con la materia (luz incidente), pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información alguna sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra, y es la conocida dispersión Raman²⁸. Este proceso de dispersión es inherentemente débil, debido a que solamente uno de cada 10^6 - 10^8 fotones que se dispersan son dispersión Raman. Esto no quiere decir que el proceso de medición sea poco sensitivo ya que los lasers modernos y microscopios se puede incidir energía de alta densidad a muestras muy pequeñas, pero otros procesos como degradación de la muestra o fluorescencia (fenómeno de absorción de luz que puede llegar a enmascarar las bandas Raman) pueden ocurrir²⁷.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con una energía mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (como se mencionó antes, 1 fotón de cada 10^6 - 10^8 fotones, que en algunos casos puede llegar hasta 10^{11}). Esta dispersión puede ser interpretada de la siguiente forma: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido emitiendo un fotón. Este fotón será liberado a una determinada frecuencia dependiendo del salto energético realizado por la molécula.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, ya que no hay variaciones en el estado energético del fotón ni de la molécula. Al final, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia

que el incidente, y al no presentarse cambio energético en los fotones ni en la molécula, la luz regresa a su estado de energía inicial, dando lugar a la dispersión Rayleigh^{27,28}.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón). Esto puede llevar a cabo dos fenómenos: si del estado de vibración base m de la molécula se lleva a cabo una absorción de energía por la molécula que promueve su estado de vibración a un nivel de energía más alto n , se produce el fenómeno llamado dispersión Stokes; el otro fenómeno es cuando, debido a energía térmica, la molécula se presenta en un estado excitado n y al dispersarse fotones en este estado, se transfiere la energía de la molécula a los fotones dispersos, llevando a la molécula a su estado base m , produciendo el fenómeno llamado dispersión anti-Stokes²⁷. La dispersión Stokes y anti-Stokes son fenómenos producidos por la dispersión Raman. En la siguiente figura se presenta un diagrama explicando estos fenómenos:

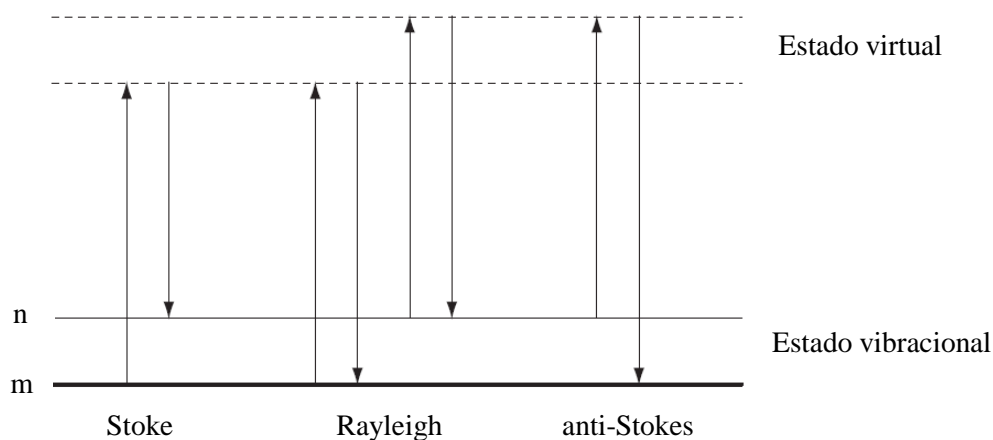


Figura 1.7.2.1 Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman. El estado de vibración más bajo m se muestra en la base con estados incrementales de energía arriba de él. Tanto la energía baja (flechas hacia arriba) como la energía dispersa (flechas hacia abajo) son energías mayores a la energía de una vibración.

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se presentan en un estado de vibración de energía baja. El estado virtual es un estado de la molécula creado cuando el láser interactúa con los electrones de la molécula y causa polarización²⁷.

1.7.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X son caracterizados por ser ondas electromagnéticas con campo eléctrico que vibra a una frecuencia constante, perpendicular a la dirección del movimiento. Esta variación del campo eléctrico otorga a electrones (partículas cargadas) un cambio sinusoidal con tiempo a la misma frecuencia. Como resultado de la periódica aceleración y desaceleración del electrón, un nuevo campo electromagnético (rayos X) es generado. Como se mencionó, los rayos X se dispersan al interactuar con los electrones, fenómeno llamado dispersión Thomson²⁹. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Esto da como resultado a la difracción²⁵.

Los átomos que constituyen en cristal generan rayos X con la misma longitud de onda que posee el láser incidente de rayos X por electrones oscilantes y los rayos X generados son posiblemente ondas esféricas centradas en sus átomos respectivos. Esta situación es similar a la de una onda oscilando desde un lado a las pilas alineadas en la misma línea a intervalos iguales en un estanque y propagándose hacia el otro lado. Esto es, el fenómeno de difracción de rayos X por cristales es atribuido a ciertas relaciones de fases entre dos o más ondas, tales como las diferencias en fase producidas por las diferencias en la longitud del camino de las ondas y un cambio en amplitud relacionado a la diferencia en fase. Adicionalmente, es importante conocer que dos ondas están completamente en fase cuando la diferencia en la longitud del camino es cero o un múltiplo entero de la longitud de onda.

El objetivo principal de la difracción de rayos X por cristales es conocer la particular condición en la que los rayos X dispersados de los átomos y los rayos X incidentes están en fase y se refuerzan entre ellos para producir un láser de difracción detectable. En otras palabras, se buscará la relación común en la que las diferencias en la longitud de camino entre los rayos X dispersos de cristales y aquellas de los rayos X incidentes son un múltiplo entero de longitud de onda λ . Para este propósito, el método más importante y más familiar es el otorgado por la ley de Bragg²⁹.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la queda pasa a la tercera capa. Este fenómeno se representa en la siguiente figura:

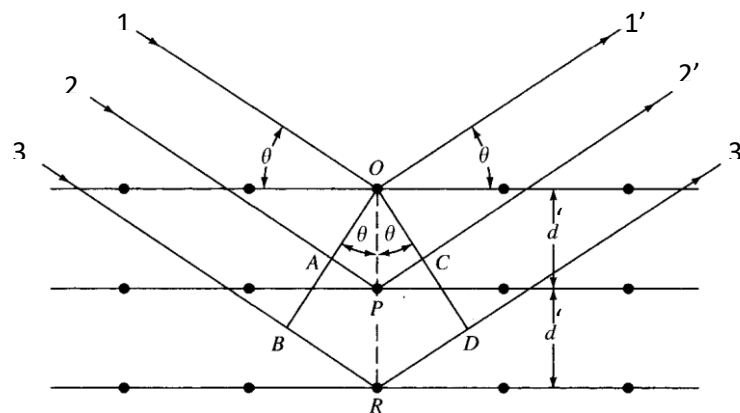


Figura 1.7.3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal²⁵

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Con fines prácticos, Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 1. . En este caso, un haz estrecho de radiación incide contra la superficie del cristal formando un ángulo θ . La dispersión sucede como resultado de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde n es un número entero llamado orden de reflexión (que es igual al número de ondas en el camino, producido por la diferencia entre los rayos X difractados de planos cristalinos adyacentes) y λ es la longitud de onda, la radiación dispersada estará en fase en OCD y cristal parecerá reflejar la radiación X, pero

$$AP = PC = d' \text{ sen } \theta$$

donde d' es la distancia interplanar del cristal. De esta forma, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal son

$$n\lambda = 2d' \text{ sen } \theta$$

Esta ecuación es la llamada *ecuación de Bragg*²⁵.

Como se mencionó anteriormente, n es el orden de reflexión, que es igual al número de ondas en el camino, producido por la diferencia entre los rayos X difractados de planos cristalinos adyacentes.

Para valores fijos de λ y d' , la difracción ocurre a diversos ángulos de incidencia $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, correspondiente a $n = 1, 2, 3 \dots$. En la reflexión de primer orden ($n = 1$), la diferencia de la trayectoria entre dos rayos X dispersados denotado como $1'$ y $2'$ en la Figura 1. es una longitud de onda. La diferencia de trayectoria entre los rayos X $1'$ y $3'$ son dos longitudes de

onda, etc. Los rayos X difractados de todos los átomos en todos los planos son considerados que están completamente en fase para así producir el láser de rayos X difractados con una intensidad apreciable en una particular dirección que satisfaga la ley de Bragg. De tal forma, la *ecuación de Bragg* se reescribe así:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$
$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

donde $d = d'/n$. Esta forma de la ley de Bragg es la más usada, y con ella se puede calcular la distancia interplanar del material²⁹.

Además de calcular la distancia interplanar mediante difracción de rayos X, se puede determinar el tamaño del cristal o partícula de muestras cristalinas. La forma más convencional para obtener el tamaño de partícula promedio D_{hkl} de una partícula microscópica en polvo es al aplicar la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})}$$

donde h, k, l son índices de Miller, K el factor de forma, λ la longitud de onda del rayo de difracción, β_{hkl} es el ancho a la altura media del pico localizado en el ángulo de difracción θ_{hkl} . Los valores del factor de forma K se estimaron ser de 1.84 para el largo de la partícula L_a y de 0.9 para el ancho de la partícula L_c . En la siguiente figura se muestra una imagen esquemática de una nanopartícula gráfica, mostrando las dimensiones previamente mencionadas³⁰.

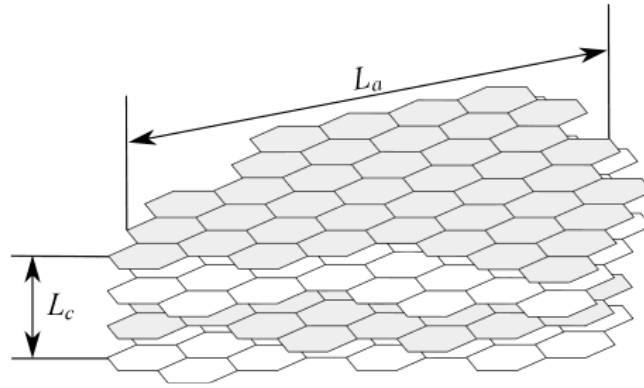


Figura 1.7.3.2 Imagen esquemática de una partícula nanográfica³⁰

1.7.4 Microscopía óptica

Un microscopio compuesto óptico (también conocido como microscopio compuesto de luz) es un instrumento óptico que usa luz visible para producir una imagen magnificada de un objeto o espécimen que es proyectado en la retina de un ojo o en un dispositivo de imágenes. El término *compuesto* se refiere al hecho de que dos lentes, el lente objetivo y el lente ocular, trabajan juntos para producir la magnificación final M de una imagen de tal forma

$$M_{\text{final}} = M_{\text{obj}} + M_{\text{oc}}$$

Dos componentes del microscopio son clave en la formación de la imagen: 1) el lente objetivo, el cual colecta la luz difractada por el espécimen y forma una imagen real magnificada en el plano de imagen real intermedio cerca de los oculares, y 2) el lente condensado, el cual enfoca la luz del iluminador en una pequeña área del espécimen. El arreglo de estos y otros componentes se muestra en la siguiente figura.

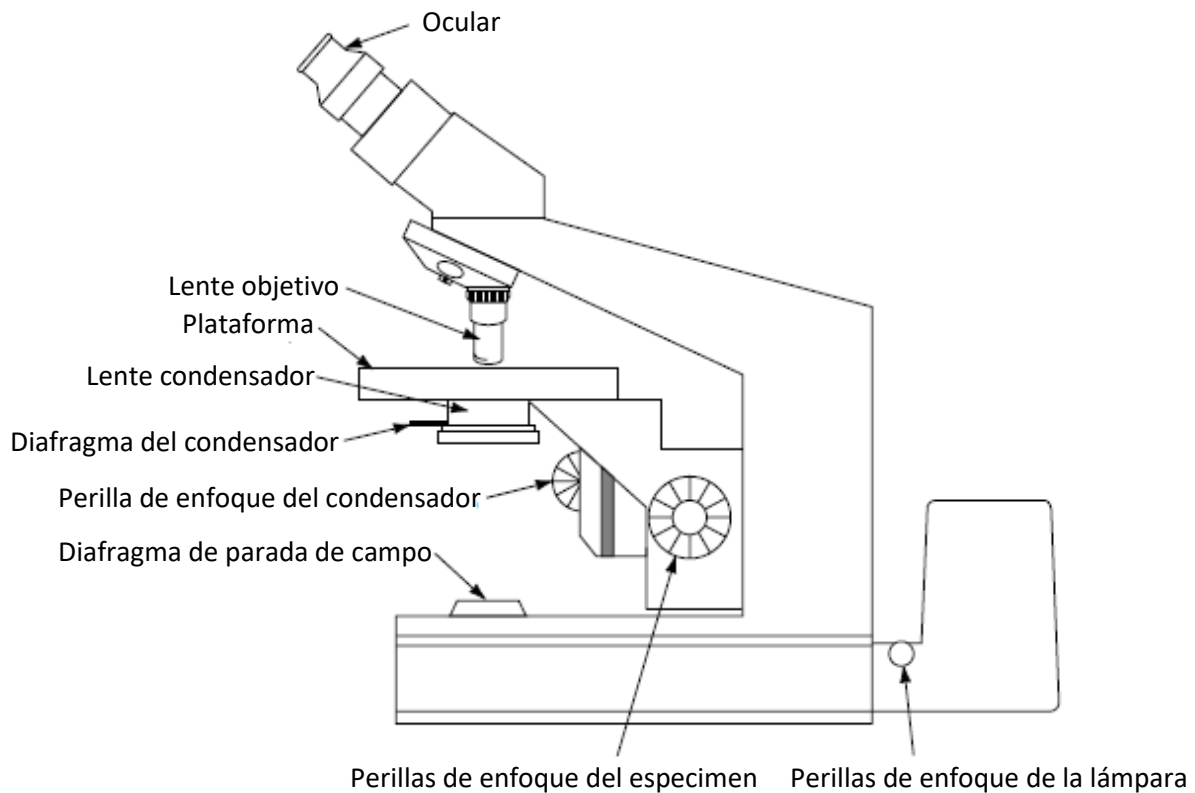


Figura 1.7.4.1 Componentes de una microscopio óptico compuesto³¹.

Al observar una imagen por la lente del microscopio, dicha imagen se magnifica y es percibida por el ojo. Esto se puede mostrar en la siguiente imagen.

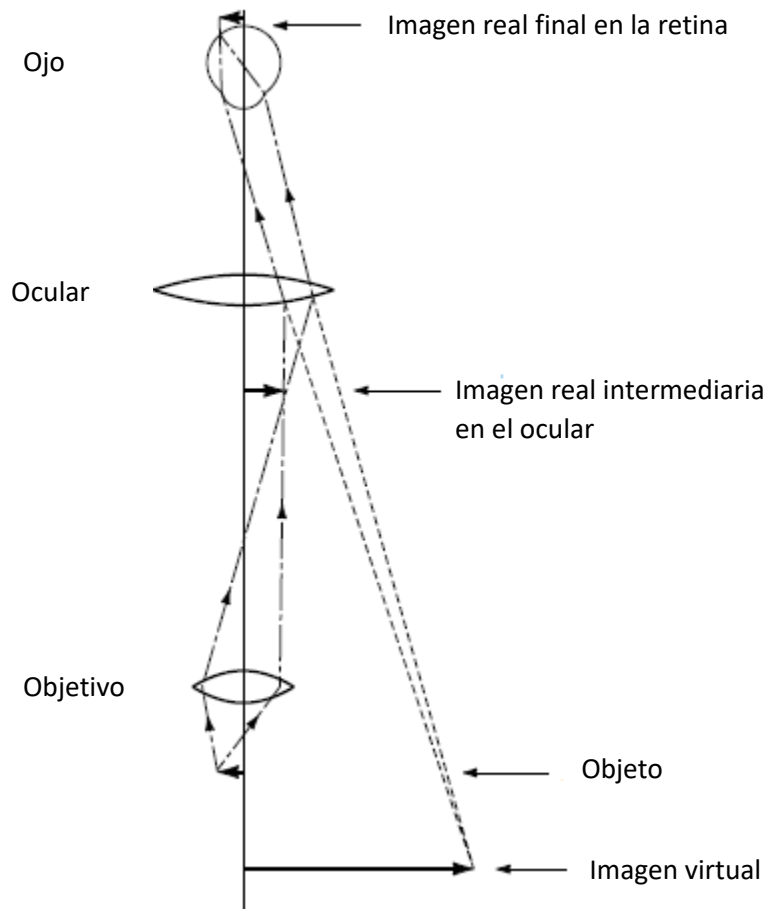


Figura 1.7.4.2 Percepción de una imagen virtual magnificada de un espécimen en un microscopio³¹.

Esta imagen indica la posición de planos focales importantes en relación al lente objetivo, lente ocular y el ojo. El espécimen en la plataforma del microscopio es examinado por el lente objetivo, produciendo una imagen real magnificada del objeto en el plano de imagen del ocular. Al observar en el microscopio, el ocular en conjunto con la córnea y lente del ojo proyectan una segunda imagen real en la retina, donde se percibe e interpreta por el cerebro como una imagen virtual magnificada aproximadamente a 25 cm frente al ojo. Como fotografía, la imagen intermedia es grabada directamente o proyectada como una imagen real en una cámara³¹.

Microscopía óptica es muy útil para analizar partículas más grandes que un micrón y el análisis depende en relacionar la información desconocida con información de partículas

desconocidas. Atlas de partículas existen para ayudar en la identificación. Sin embargo, esta microscopía se vuelve inútil si los especímenes son tan diminutos que se encuentran a un régimen sub-micrón. El microscopio óptico básico usualmente se mantiene útil para especímenes con tamaños mayores a 0.5 μm . Para tamaños menores, microscopios de laser electrónicos son mejores³².

1.7.5 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Si bien la microscopía óptica es importante para la caracterización de superficies, la resolución de esta técnica es muy limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Para obtener información de superficies con una resolución considerablemente elevada se emplean tres técnicas: microscopía de barrido de efecto túnel (STM), microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales en la superficie²⁵. Electrones y fotones son emitidos a cada locación del haz (o láser) y subsecuentemente detectados. Electrones secundarios forman la imagen convencional SEM, electrones retrodispersados también pueden formar una imagen, rayos X son usados en la microsonda de electrones, luz emitida es conocida como catodoluminiscencia, y los electrones absorbidos son medidos como una corriente inducida electron-láser. Todas estas señales pueden ser detectadas y amplificadas para controlar la luminosidad de un tubo de rayos catódicos (CRT) escaneado sincronizadamente con escaneo del láser de la muestra en el SEM. Una correspondencia uno a uno es establecida entre cada punto del monitor y cada punto en la muestra. Magnificación M resulta del proceso de mapeo de acuerdo con la proporción de la dimensión escaneada en el CRT y la dimensión de la muestra escaneada:

$$M = \frac{\textit{Longitud del monitor CRT}}{\textit{Longitud de la muestra escaneada}}$$

Para un CRT de 10 cm de ancho mostrando una muestra escaneada alrededor de 100 μm de longitud, la magnificación es de 1000x. Magnificaciones de 100 000x o más son posibles en SEMs, pero magnificaciones bajas son más difíciles³².

En la siguiente figura se visualiza un esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y una microsonda electrónica de barrido. Se observa el uso de un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

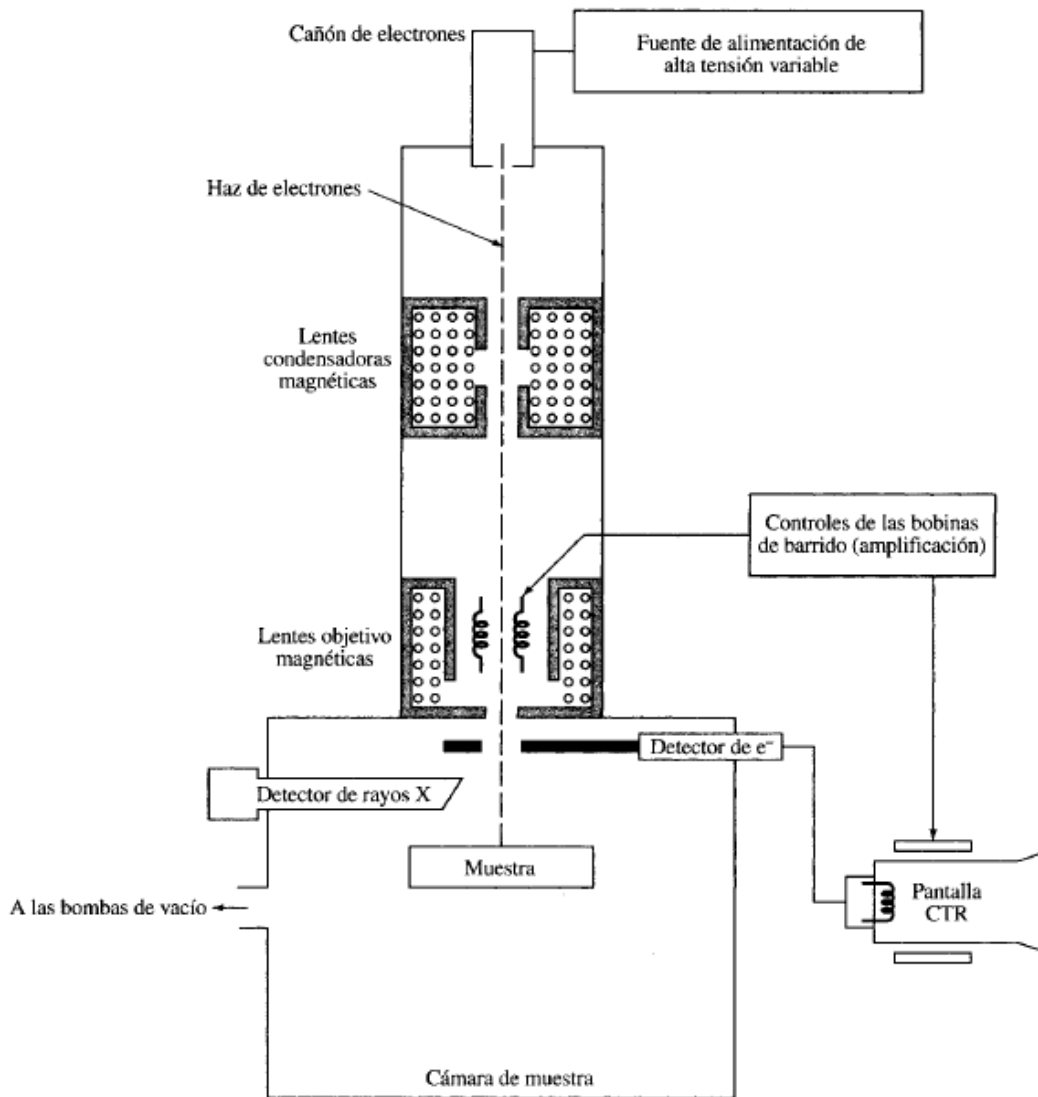


Figura 1.7.5.1 Esquema de un SEM²⁵

Como se muestra en esta figura, los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. Una lente particular característica es cilíndrica y simétrica con una altura entre 10 y 15 cm.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre los lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y . El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (las bobinas x), el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas y) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas x . De tal forma, con movimientos rápidos del haz, se irradia la superficie de la muestra completamente por el haz de electrones. Las señales recibidas por las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. Los barrido digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducible del haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada digitalmente junto con representaciones digitales de las posiciones x e y del haz. Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en estas direcciones se utilizan para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra³¹.

1.7.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Conocimiento de las propiedades térmicas de los polímeros es de gran importancia para el estudio y entendimiento del procesamiento del polímero y sus aplicaciones finales. Para esto, se emplean análisis térmicos, que conceptualmente hablando son “un grupo de técnicas

en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras se somete a un programa de temperatura controlado”. Uno de estos métodos de análisis térmico es la calorimetría diferencial de barrido (DSC)²⁵.

DSC es una técnica en la que se miden la diferencia de flujo de calor sometido entre una sustancia y una referencia con función a la temperatura, mientras que la muestra es sometida a un programa de temperatura controlada. Una característica de esta técnica es la determinación a calentamiento o enfriamiento constante de las temperaturas características, capacidad calorífica, temperaturas de fusión y caracterización y el calor de fusión, así como los diversos parámetros de reacciones químicas. Es importante hacer notar que el acrónimo DSC tiene dos significados: 1) una abreviación de la técnica (calorimetría diferencial de barrido) y 2) el dispositivo de medición (calorímetro diferencial de barrido)³³.

En la actualidad, existen diferentes tipos de calorímetros. La parte más importante de estos instrumentos consisten de los contenedores de la muestra y del material de referencia, ambos teniendo un elemento de calentamiento incorporado y un sensor de temperatura.

La muestra, que puede variar entre un peso de 0.1 mg a 25 mg, es colocado en un platillo pequeño de aluminio, y otro platillo similar vacío es normalmente utilizado para control. Se pueden analizar tanto muestras sólidas como líquidas. Las muestras sólidas pueden ser en forma de películas, polvo o gránulos. Ambos contenedores pueden enfriarse o calentarse a diversas velocidades fijas (desde 0.5 °C/min hasta 160 °C/min) en una atmósfera controlada. De igual forma, se puede llevar a cabo mediciones isotérmicas. Durante un experimento, la temperatura de ambos contenedores se mantiene igual. Esto significa que al tomar lugar una transición térmica en la muestra, el flujo de calor dirigido hacia ella cambiaría para mantener la misma temperatura que la del contenedor de referencia³⁴.

Para obtener los datos en calorimetría diferencial de barrido se utilizan dos tipos de métodos. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados aunque sus temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye

hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

En el DSC de potencia compensada, el instrumento tiene dos hornos independientes, uno para el calentamiento de la muestra y otro para el calentamiento de la referencia. En los modelos comerciales basados en este diseño, los hornos son pequeños, y pesan alrededor de un gramo cada uno, característica que permite elevadas velocidades de calentamiento, de enfriamiento y de equilibrio. Los hornos están empotrados en un amplio sumidero de calor de temperatura controlada. Sobre los hornos se encuentran los soportes de la muestra y de la referencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales. En la Figura 1. se muestra un esquema de este tipo de DSC.

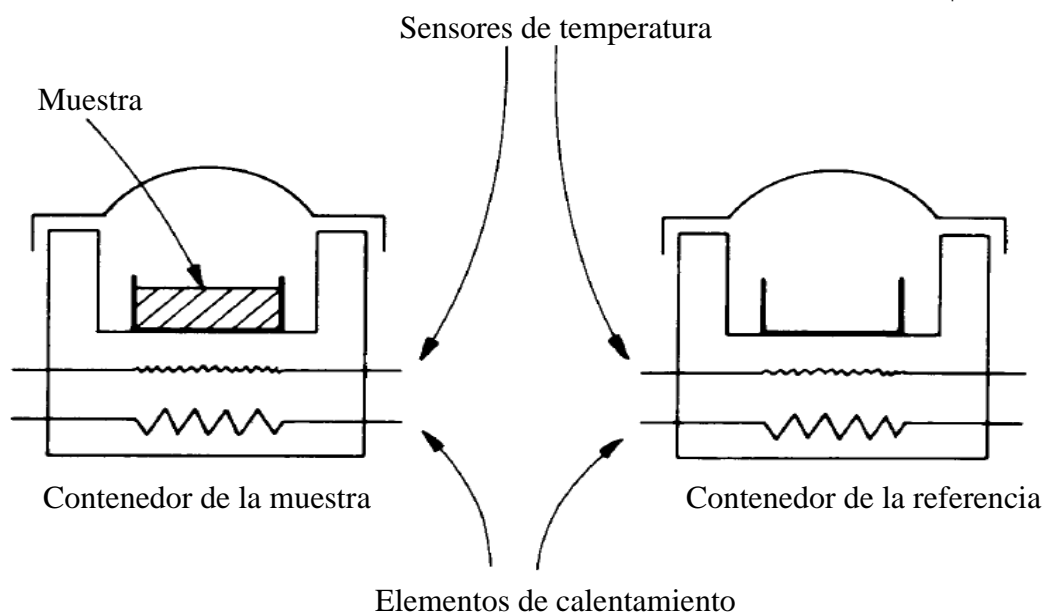


Figura 1.7.6.1 Esquema de un soporte de muestra y hornos de un DSC³⁴

En un DSC de flujo de calor, el calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoelectrico de constantan calentado electricamente. Los platillos pequeños de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constantan. El calor se transfiere a través de los discos hacia

la muestra la referencia a través de los dos platillos. En la figura 1. se muestra un esquema de una celda de DSC de flujo de calor²⁵.

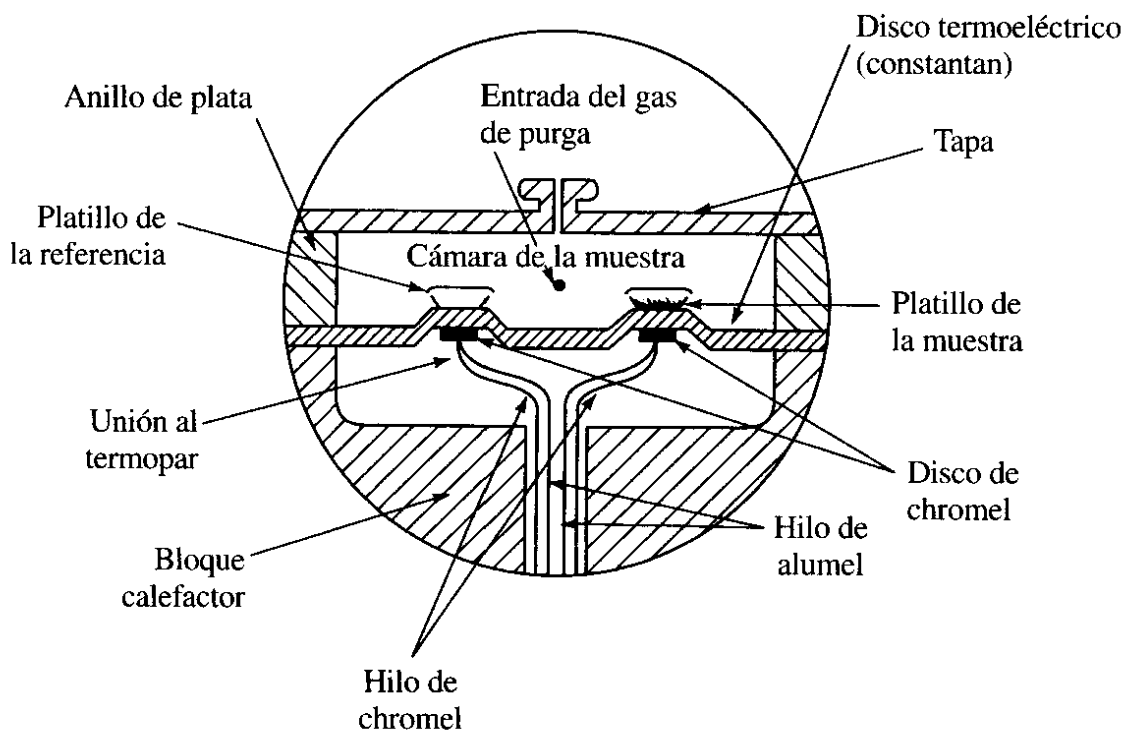


Figura 1.7.6.2 Esquema de una celda de DSC de flujo de calor²⁵

En la Figura 1. se muestra una forma estilizada de un termograma de DSC de un polímero que exhibe varios fenómenos térmicos, tales como una transición vítrea, un exoterma de cristalización y un endoterma de cristalización. La transición vítrea es visible como un cambio en la línea base (resultado del cambio en el calor específico en la temperatura de transición vítrea T_g), mientras que la cristalización y fundido de la muestra son visibles como picos superimpuestos en la línea base³⁴.

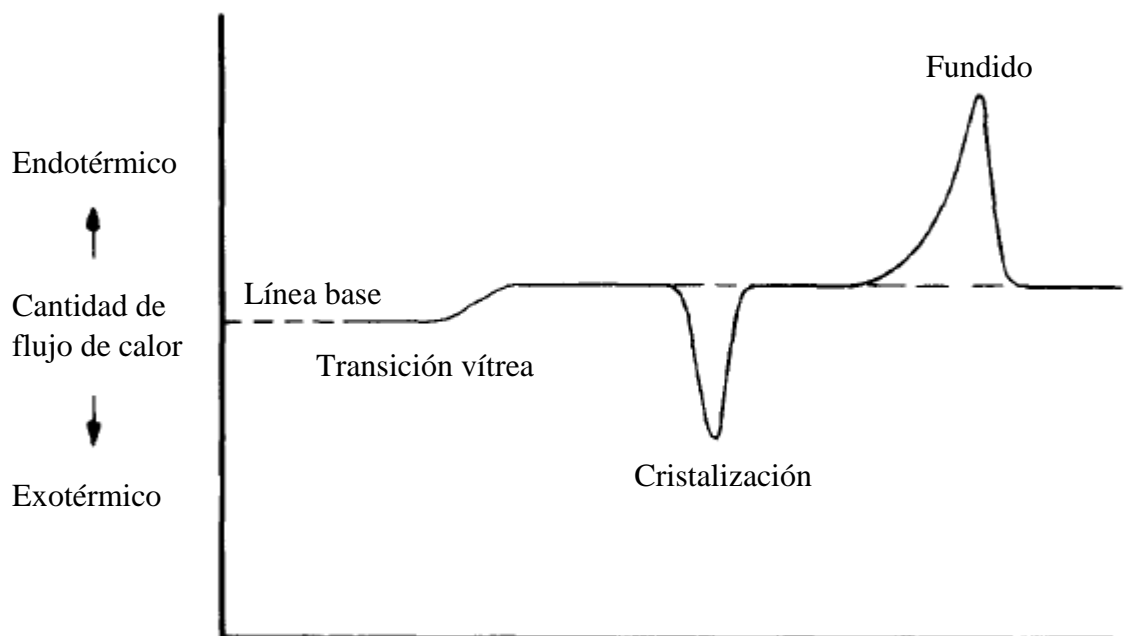


Figura 1.7.6.3 Termograma de DSC³⁴

1.7.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Los polímeros son materiales viscoelásticos, con comportamiento mecánico que exhibe características tanto de sólidos como de líquidos. Analistas usualmente miden las propiedades mecánicas de polímeros para un número de propósitos. De los diferentes métodos para caracterización de propiedades viscoelásticas, técnicas dinámicas mecánicas son las más populares, dado que son fácilmente adaptables para estudios de sólidos y líquidos poliméricos. Estas técnicas son referidas colectivamente como análisis dinámico mecánico (DMA).

Un análisis dinámico mecánico consta de imponer una pequeña deformación cíclica en una muestra y medir así la tensión de respuesta resultante, o equivalentemente, imponer una tensión cíclica en la muestra y medir la deformación de respuesta resultante.

DMA es usado tanto para estudiar el proceso de relajación molecular en polímeros como para determinar las propiedades mecánicas o de flujo inherentes como función de tiempo y temperatura³³.

La forma, descrita simplificada, de como un DMA funciona es la siguiente: el DMA suministra una fuerza oscilatoria, causando una tensión sinusoidal en la muestra, la cual genera una deformación sinusoidal. Al medir tanto la amplitud de la deformación en el pico de la onda sinusoidal y el defasamiento entre la tensión y la deformación, cantidades como módulos, la viscosidad y el amortiguamiento. En la siguiente figura se muestra este principio.

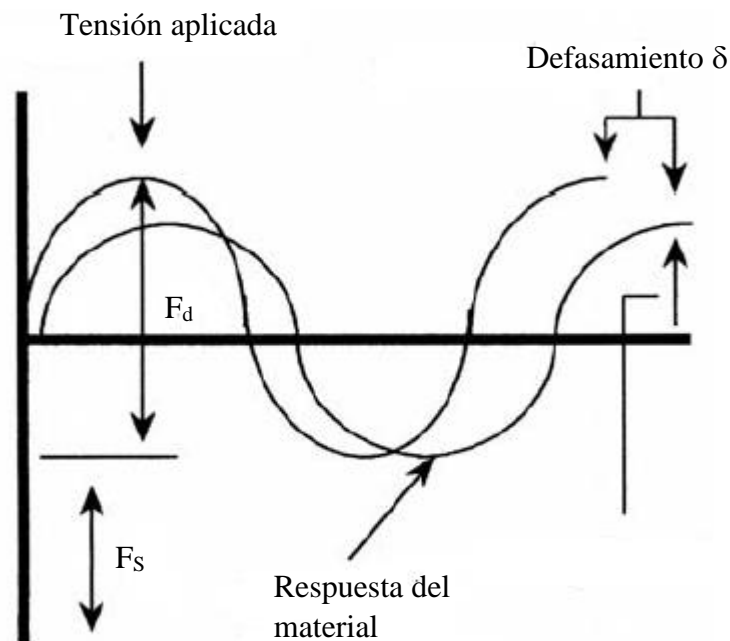


Figura 1.7.7.1 Funcionamiento de un DMA. F_d es una fuerza dinámica u oscilatoria mientras que F_s es una fuerza estática o de sujeción³⁵.

Un material que está bajo una tensión sinusoidal tiene cierta cantidad de deformación en el pico de la onda sinusoidal y un ángulo que define el defasamiento entre la onda de tensión y la onda de deformación. Todas las demás propiedades para el DMA son calculadas mediante esta información. Una de estas propiedades es el módulo de almacenamiento o elástico, E' . Este valor es una medición de que tan elástico el material es e idealmente es

equivalente al módulo de Young, aunque en la realidad esto no es así, ya que el módulo de Young es calculado a lo largo de un rango de tensiones y deformaciones mientras que G' proviene de lo que se considera un punto en la línea. Si se fuera a rebotar una pelota, como se muestra en la figura 1. , el módulo de almacenamiento se puede relacionar a la cantidad de energía que la pelota regresa (lo alto que rebota). E' se calcula con esta fórmula:

$$E' = (\sigma^\circ/\epsilon^\circ) \cos \delta = (f_o/bk) \cos \delta$$

donde δ es el ángulo de fase, b es el término geométrico de la muestra, f_o es la fuerza aplicada en el pico de la onda sinusoidal, y k es el desplazamiento de la muestra en el pico.

La cantidad de energía que la pelota no recupera es la energía perdida por fricción y movimientos internos. Esto es expresado como el módulo de pérdida, E'' , también llamado módulo viscoso o módulo imaginario. Es calculado del defasamiento de ambas ondas sinusoidales:

$$E'' = (\sigma^\circ/\epsilon^\circ) \sin \delta = (f_o/bk) \sin \delta$$

donde δ es el ángulo de fase, b es el término geométrico de la muestra, f_o es la fuerza aplicada en el pico de la onda sinusoidal, y k es el desplazamiento de la muestra en el pico.

La tangente del ángulo de fase es una de las propiedades medidas más básicas. Algunos instrumentos anteriores a los actuales solamente grababan el ángulo de fase, y consecuentemente, literatura temprana usa $\tan \delta$ para medir varias propiedades. Esta propiedad también se llama amortiguamiento, y es un indicador de que tan eficientemente el material pierde energía frente a reacomodamientos moleculares y fricción interna. También es la razón de la pérdida de energía del módulo de almacenamiento y por lo tanto es independiente de los efectos de la geometría. Se define como:

$$\tan \delta = E''/E' = \eta'/\eta'' = \epsilon''/\epsilon'$$

donde η' es la porción de energía perdida de la viscosidad y η'' es de la porción de almacenamiento. Dado que es independiente de la geometría (las dimensiones de la muestra son canceladas), tan δ puede emplearse como verificación en la posibilidad de errores de medición en la prueba³⁵.

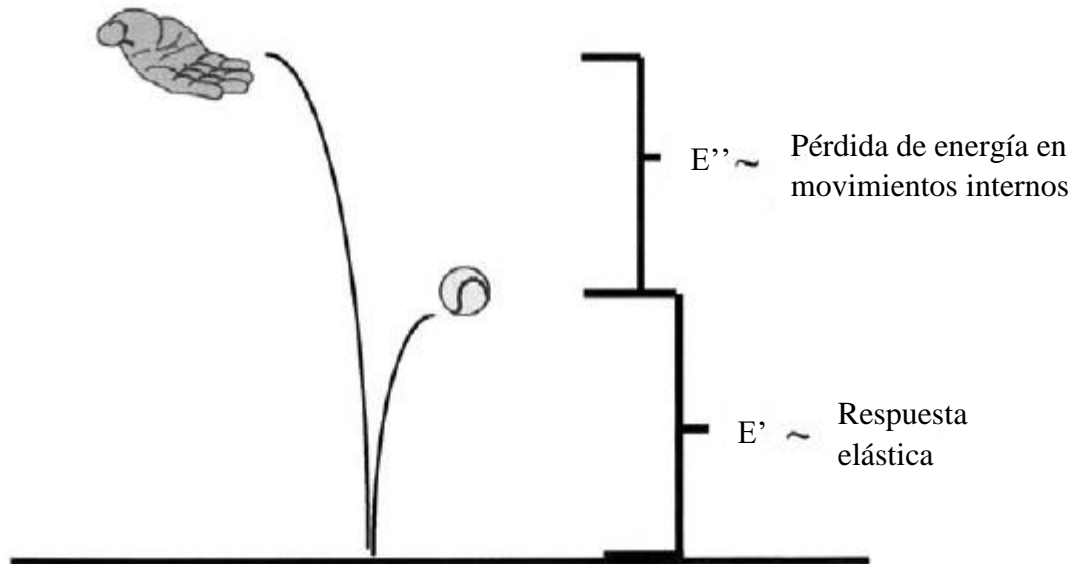


Figura 1.7.7.2 Almacenamiento y pérdida de energía en una pelota³⁵

2. Metodología

2.1 Materiales y reactivos

La síntesis del óxido de grafeno requiere de los siguientes reactantes y seguir la metodología de preparación descritas a continuación:

El óxido de grafeno preparado (GOp) en este trabajo se obtuvo mediante un método propuesto por Hummers³⁶, en el cuál se emplea grafito como materia prima. El grafito empleado en este estudio fue de la marca Sigma-Aldrich, el cual tienen un peso molecular de 12.01 y un tamaño de partícula de aproximadamente 20 μm , es un polvo ultrafino de color negro³⁷. La oxidación del grafito se efectuó con ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98-99%) y permanganato de potasio (KMnO_4), peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 49-52%), ácido clorhídrico (HCl , 36-38%) todos de la marca Fermont³⁸.

Además de prepararse nanocompuestos con el óxido de grafeno sintetizado, se utilizó óxido de grafeno comercial grado 3 de la marca CheapTubes (GOCOM).

2.2 Síntesis de óxido de grafeno

La oxidación del grafito produce el óxido de grafito, el cual se genera mediante un tratamiento con ultrasonido, posteriormente el óxido de grafito se transforma en óxido de grafeno³. En la figura 2.1 se muestra un diagrama simplificado en el cual se ilustra las etapas del proceso de síntesis.

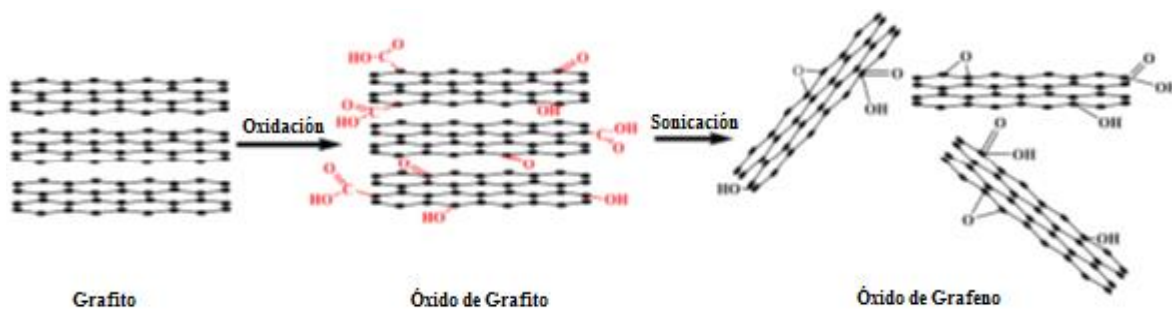


Figura 2.1.1 Esquema de preparación del óxido de grafeno³

A continuación se describe con mayor detalle el procedimiento empleado para sintetizar óxido de grafeno.

2.2.1 Oxidación del grafito a óxido de grafito

Para oxidar el grafito, se empleó el método de Hummers modificado reportado por Zhong Lee y cols³⁶, el cual requirió de los siguientes pasos:

Pasos para oxidar el grafito:

1. En un matraz se colocaron 30 mL de H_2SO_4 y 5 g de grafito. La suspensión resultante se colocó en un baño 0 °C manteniendo agitación vigorosa.
2. A la suspensión de grafito-acido se le agregaron lentamente 5 g de KMnO_4 , manteniendo en medio de reacción con agitación y procurando que la temperatura no sobrepase los 20°C.
3. La reacción de oxidación se efectuó por 2 h. Al finalizar la reacción, el matraz se sumergió en un baño de aceite a 35°C durante 2 h.
4. Finalizada esta etapa, se agregó lentamente 230 mL de agua desionizada y se incrementó la temperatura a 90 °C, manteniendo el medio de reacción a esta temperatura por 15 min. A continuación se adicionaron 400 mL de agua y posteriormente se añadieron 25 mL de H_2O_2 al 30%. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente permaneciendo así durante 12 h.
5. Posteriormente el sólido se lavó para eliminar el H_2SO_4 mediante el uso de una centrifuga.

6. El sólido recuperado se secó en una estufa a 70°C.
7. Finalmente el sólido obtenido se molió empleando un mortero hasta obtener un polvo fino.

Se ha reportado que las proporciones empleadas en este trabajo permiten una mejor oxidación del grafito (REF), debido a que mayor cantidad de ácido produce una mayor oxidación provocando una menor calidad de láminas y a menor cantidad de ácido se producen menos grupos funcionales lo que causa una menor interacción con la matriz polimérica. Las temperaturas con las que se trabajaron fueron seleccionadas por seguridad.

2.2.2 Lavado del óxido de grafito

El óxido de grafito preparado hasta esta etapa requiere de ser purificado a mayor extensión, debido a que durante la reacción se forman contaminantes metálicos que se impregnan en el óxido. Estos contaminantes son perjudiciales al momento de dispersar el óxido de grafeno en la resina, ya que pueden deteriorar las propiedades mecánicas y térmicas. Por otra parte, como la síntesis del óxido de grafito se suscitó en un ambiente ácido, este material obtenido tiene un pH ácido. Para eliminar los contaminantes metálicos, el óxido de grafito se lavó con ácido sulfúrico (HCl) al 5%, este reacciona con los metales, formando sales solubles en agua.

Los lavados se llevaron a cabo en una centrifuga a 4500 rpm durante 10 minutos. Al inicio adicionó 3 litros de HCl, se decantó la solución acida y se añadió agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. Una vez terminado los lavados, se secó el sólido que a esta altura del proceso ya es óxido de grafito en una estufa de vacío. Finalmente el óxido de grafito se pulverizó.

2.2.3 Exfoliación del óxido de grafito

La exfoliación del óxido de grafito se realizó mediante un baño de ultrasonido. El empleo del ultrasonido para llevar a cabo la exfoliación es debido a que se evita las pérdidas de producto.

La metodología empleado consistió en la preparación de alícuotas respetando la relación 1 mg de óxido de grafito/1 mL de agua desionizada. El proceso de exfoliación se realizó en un baño de ultrasonido CREST ULTRASONICS a 35 kHz durante 3 horas a temperatura ambiente. Finalizada la exfoliación, el óxido de grafeno (GO_p) resultante se secó a vacío y se pulverizó.

2.3 Preparación del material nanocompuesto

Para la preparación del nanocompuesto de resina epóxica y óxido de grafeno, primero se dispersó el óxido de grafeno en el agente de curado (Jeffamine-D400). La relación estequiométrica de agente de curado/resina epóxica se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Partes de amina por partes de epóxico} = \frac{\text{Peso equivalente amina}}{\text{Peso equivalente epóxico}}$$

La ecuación 1 permitió calcular la cantidad de amina (Jeffamine-D400) necesaria por unidad de masa de epoxi (DGEBA en este caso). Sustituyendo el peso equivalente de los reactivos, se obtuvo:

$$\text{Partes de amina por partes de epóxico} = \frac{115}{174} = 0.6609$$

El resultado establece que por cada parte de DGEBA, se requiere 0.6609 partes de Jeffamine-D400 (ejemplo: 0.6609 g de Jeffamine-D400 por cada 1 g de DGEBA). La reacción de curación entre el Jeffamine-D400 y la resina epóxica es equimolar, y para los

materiales preparados, esta relación se mantuvo fija. Para preparar suficiente material y tener un volumen adecuado que facilite la dispersión del óxido de grafeno se usó como base 2 g de DGEBA. En la tabla 2.3.1 se enlistan los nanocompuestos preparados y las concentraciones y cantidades de óxido de grafeno empleado, refiriéndose a GOp como el óxido de grafeno preparado en laboratorio, y GCom a óxido de grafeno comercial.

Tabla 2.3.1 Concentraciones de óxido de grafeno y cantidad de reactivos para la preparación de los nanocompuestos

Muestra	Resina epóxica DGEBA [% peso]	Óxido de grafeno [% peso]	Resina epóxica DGEBA (g)	Jeffamine D-400 (g)	Óxido de grafeno (g)
DGEBA	100	-	2	1.3218	-
RE/0.05GOp	99.95	0.05	2	1.3218	0.0017
RE/0.2GOp	99.8	0.2	2	1.3218	0.0066
RE/0.4GOp	99.6	0.4	2	1.3218	0.0133
Re/0.05GCom	99.95	0.05	2	1.3218	0.0017
Re/0.2GCom	99.8	0.2	2	1.3218	0.0066
Re/0.4GCom	99.6	0.4	2	1.3218	0.0133

Con base en las proporciones mostradas en la tabla anterior se prepararon los nanomateriales reportados en este estudio. A forma de ilustración se tomó como base el nanocompuesto con 0.2% en peso de óxido de grafeno para explicar el método de preparación que a continuación se describe:

1. Se pesó 1.3218 g de Jeffamine-D400 en un tubo de ensayo.
2. Se pesó 0.0066 g de óxido de grafeno y se añadió cuidadosamente en el tubo de ensayo.
3. La mezcla se colocó en un baño de ultrasonido por 30 minutos
4. Finalizado el tratamiento con ultrasonido, a la mezcla resultante se le agregaron 2 g de DGEBA.

5. Con apoyo de un mezclador mecánico, se mezcló el contenido del tubo de ensayo por 5 minutos.
6. La mezcla homogénea se introduce nuevamente al baño de ultrasonido por 10 minutos para eliminación de burbujas de aire.
7. Finalizado el tratamiento ultrasónico se vertió la mezcla en moldes de teflón de tamaño circular y rectangular para formar probetas con esta geometría.
8. Finalmente, la mezcla se sometió a calentamiento en un horno, a una temperatura de 100 °C por 1 hora, para promover la polimerización y reticulación de la DGEBA con la Jeffamine-D400.
9. Finalizada la polimerización, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Esta secuencia se empleó para preparar todos los materiales repostados en la tabla empleando ambos tipos de óxido de grafeno. En el caso de la resina DGEBA no se siguen los pasos 2 y 3.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar los grupos funcionales presentes en los diferentes materiales grafiticos (grafito, óxido de grafito, GO_p y GO_{Com}), se empleó un equipo de espectroscopía FTIR marca Perkin Elmer Spectrum 100, localizado en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero Campus 3. Se emplearon pastillas de bromuro de potasio para preparar las muestras a analizar.

2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para caracterizar el óxido de grafeno comercial y de laboratorio mediante difracción de rayos X, se utilizó un difractómetro de ángulo amplio Bruker D8 Advance, equipado con detector ocular Lynx, localizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería y

Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Este equipo permitió analizar cuantitativamente la estructura cristalina del GOP y GOCOM.

2.4.3 Espectroscopía RAMAN

Se caracterizaron el óxido de grafeno de laboratorio y el óxido de grafeno comercial empleando un Microscopio Raman DXR con un laser de 532 nm de la marca Thermo Fisher Scientific, con el fin de comprobar la existencia de los picos característicos de óxido de grafeno. Este equipo también reside en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).



Figura 2.4.2.1 Microscopio Raman DXR marca Thermo Fisher Scientific³⁹

2.4.4 Microscopía óptica

Los nanocompuestos y la resina pura fueron observados con un microscopio óptico de la marca Zeiss en la modalidad de luz directa, buscando un acercamiento inicial para observar la morfología de los nanocompuestos, así como para observar físicamente como se dispersó el GO en la matriz polimérica.

2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Adicionalmente al microscopio óptico, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) de la marca JEOL modelo JSM-7401F, para así poder observar con mayor detalle la morfología de los nanocompuestos y tamaños aproximados a escala nanométrica de las partículas de GO.

2.4.6 Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA

Con el fin de analizar la estabilidad térmica de los nanocompuestos, se utilizó un Analizador Térmico Simultáneo marca TA Instruments modelo SDTQ600, que permite realizar un Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA. Este equipo realizó un barrido de temperatura ambiente a 600°C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, empleando N₂ como gas a un flujo de 100 ml/min.

2.4.7 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Se sometieron los nanocompuestos a un Análisis Dinámico Mecánico empleando un equipo marca TA Instruments modelo DMA Q800 para determinar ciertas propiedades mecánicas.

El equipo se configuró con un barrido de calentamiento de 0 a 180 °C, con una rampa de 5 °C/min, en el modo de operación DMA Multi-Frequency Strain. La mordaza utilizada fue del tipo Dual Cantilever.

2.4.8 Conductividad eléctrica

Una resina epóxica es un material aislante debido a su escasa capacidad de conducir electricidad, pero el óxido de grafeno, siendo un polvo con alta conductividad eléctrica, otorga cierta conductividad eléctrica a la resina si se dispersa de manera efectiva en la matriz de la resina. Para medir la conductividad eléctrica de los diversos nanocompuestos

preparados, se utilizó un equipo de Determinación Simultánea del coeficiente de Seebeck y Conductividad Eléctrica de la compañía Netzsch modelo SBA 458 Nemesis, un equipo con configuración de 4 puntas.

Las muestras de los materiales gráfiticos se prepararon en forma de pastillas circular con un espesor aproximado de 1 mm y con un diámetro de 12.7 mm, mientras que las muestras de los nanocompuestos se prepararon en forma de pastillas cuadrangulares de espesor aproximado de 1 mm y longitud de lado de 12 mm.



Figura 2.4.6.1 Equipo de medición de conductividad eléctrica marca Netzsch SBA 458 Nemesis⁴⁰

3. Resultados

3.1 Resultados de la síntesis de las nanopartículas de óxido de grafeno

3.1.1 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier

Se realizó espectroscopía de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el óxido de grafeno preparado en laboratorio para confirmar su oxidación y los grupos funcionales presentes. En la figura 3.1.1.1 se observa el espectro FTIR de grafito, el cual se compara con el FTIR del óxido de grafito sintetizado (figura 3.1.1.2).

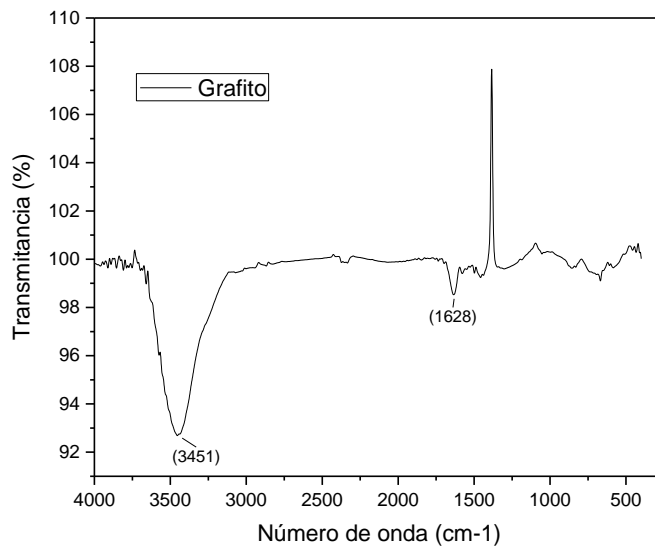


Figura 3.1.1.1 Espectro FTIR de grafito Sigma Aldrich

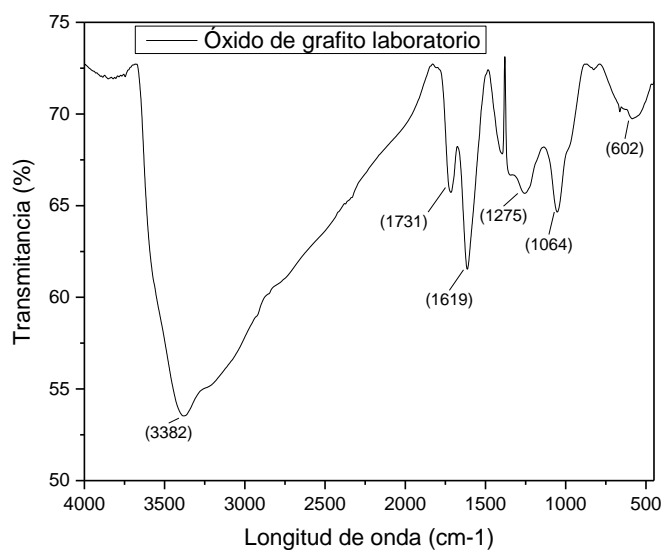


Figura 3.1.1.2 Espectro FTIR de óxido de grafito preparado

Este espectro presenta picos característicos similares a los que se han reportado para el óxido de grafito. Se aprecia una fuerte banda de absorción alrededor de 3400 cm^{-1} la cual identifica grupos OH superficiales así como un pequeño hombro alrededor de 3200 cm^{-1} característicos de agua molecular. En la longitud de onda de alrededor de $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda bien definida de intensidad media correspondiente a estiramientos de grupos carbonilo y/o carboxílico (C=O). Marcano et al 2014 reporta que la región comprendida entre $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ también corresponde para este tipo de enlaces¹⁹. Por otro lado, alrededor de $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ se aprecia una señal característica a vibraciones de agua físicamente absorbida, Galpaya et al 2014 también atribuye esta señal a dominios remanentes de grafito sin oxidar⁴¹. Una señal débil alrededor de 1200 cm^{-1} identifica estiramientos de enlaces C-OH y/o vibraciones C-O, mientras que alrededor de $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ corresponden a estiramientos C-C, C-O correspondientes a grupos carbonilos y carboxílicos así como grupos epóxidos. La existencia de este tipo de grupos funcionales soportan la generación de grupos oxidados confirmando la transformación del grafito en óxido de grafito y óxido de grafeno.

El óxido de grafeno también fue sometido a espectroscopía FTIR para verificar si no existió algún cambio en la estructura química, como desaparición de grupos funcionales. El

espectro se presenta en la figura 3.1.1.3, mostrando una comparación con el espectro de óxido de grafito.

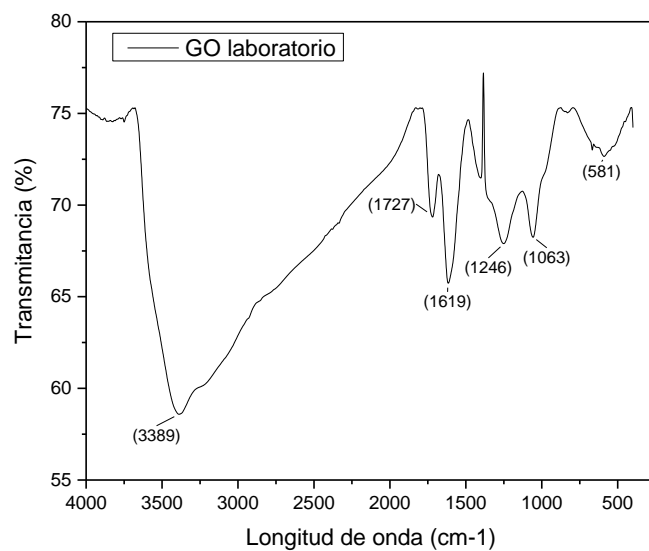


Figura 3.1.1.3 Espectros FTIR de GOp

Comparando con el espectro del óxido de grafito, se aprecia que se preservan los mismos grupos funcionales únicamente varían ligeramente la intensidad de las señales, por lo que se puede concluir que no existió cambio en la estructura del óxido de grafito al exfoliarse y formar el óxido de grafeno.

3.1.2 Difracción de Rayos X

Se realizó difracción de Rayos X para determinar la naturaleza cristalina del óxido de grafeno, así como para calcular su número de capas y distancia interplanar.

Los difractogramas del grafito, óxido de grafeno comercial y óxido de grafeno preparado.

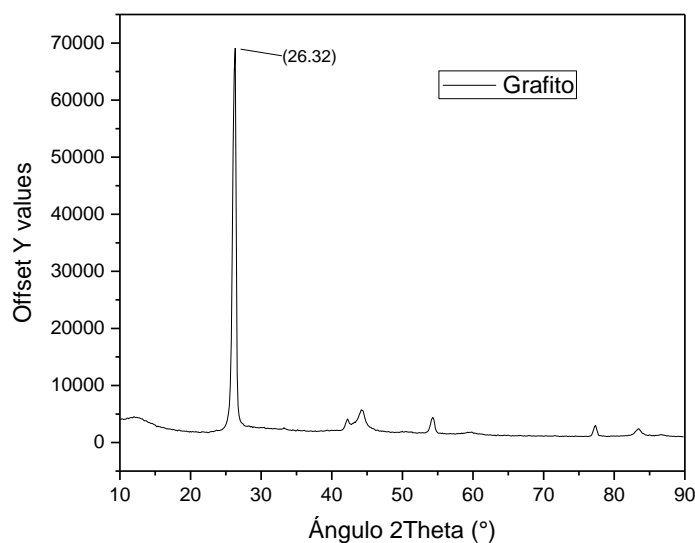


Figura 3.1.2.1 Difractograma de Rayos X de grafito marca Sigma Aldrich⁴²

En la figura 3.1.3.1 se aprecia el difractograma de Rayos X del grafito marca Sigma Aldrich, observándose un pico de difracción localizado a $2\theta = \sim 26.5^\circ$, el cual corresponde al plano (002), característico del grafito en su estado base^{41,43}. Este material es la materia prima para la elaboración del óxido de grafeno reportado en este estudio. Como punto de referencia, los resultados del trabajo se compararon contra el óxido de grafeno comercial cuyo patrón de difracción se muestra en la figura 3.1.3.2.

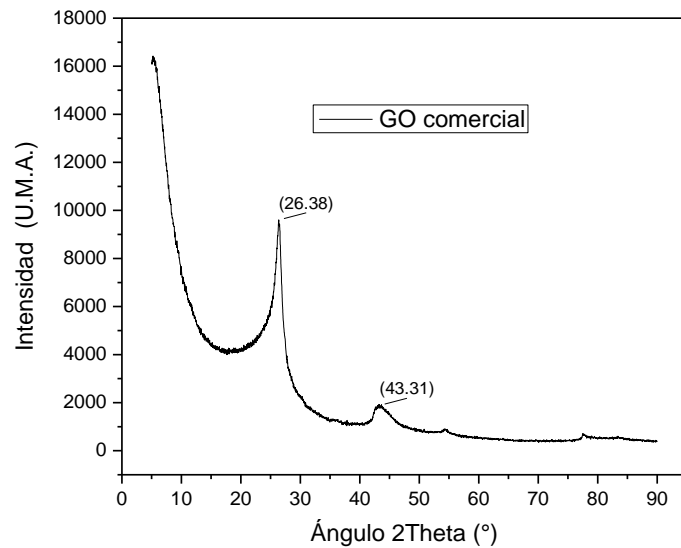


Figura 3.1.2.2 Difractograma de Rayos X del GCom

La figura 3.1.2.2 muestra el patrón de difracción del GCom. En el patrón se destacan dos picos de difracción. El primer pico que corresponde al plano (002), localizado a $2\theta = 26.38^\circ$, y el segundo pico a $2\theta = 43.31^\circ$. Stobinski L. et al ha reportado un patrón de difracción similar al anterior para el óxido de grafeno reducido⁴³, con un pico ancho de difracción entre $2\theta = 20-30^\circ$. También reporta óxido de grafeno de la marca GrapheneXpert de origen iraní, con un patrón de difracción que muestra tres picos de difracción: el más intenso localizado a $2\theta = 9.98^\circ$, seguido de un pico menos intenso a $2\theta = 42.5^\circ$, así como trazas de grafito a 26.5° . Este último patrón de difracción es semejante al óxido de grafeno GOp obtenido en este estudio, el cual es presentado en la figura 3.1.3.3. El pico de difracción más intenso está localizado a $2\theta = 12^\circ$, así como también una segunda señal de difracción de menor intensidad registrada a 42.5° , sin observarse evidencia de la existencia de grafito en el material. Galpaya et al reportó que en el patrón de difracción de grafito se presenta un pico de difracción (002) intenso a 26.5° el cual posee un espaciamiento interlamilar de aproximadamente 0.34 nm ⁴¹. Una vez que este material se oxidó a óxido de grafeno, de acuerdo al método empleado por Marcano¹⁹, el pico (002) sufre un corrimiento alrededor de $2\theta = 11^\circ$, con un espaciamiento inter-lamilar aproximado de 0.8 nm . Al igual que en el presente estudio, no se reporta evidencia de grafito en el material oxidado con lo cual se concluye que este último fue completamente oxidado.

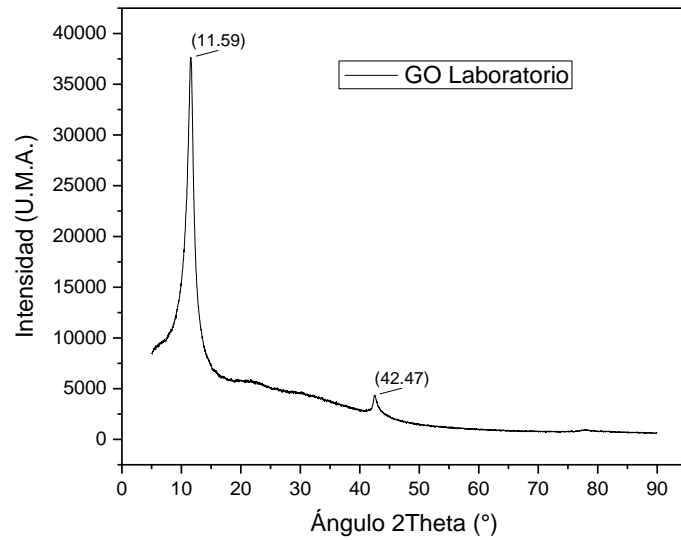


Figura 3.1.2.3 Difractograma de Rayos X del GOp

Se calcularon diversos parámetros cristalográficos de los materiales estudiados, los cuáles se reportan en la tabla 3.1.2.1. Entre los parámetros calculados se encuentran la distancia interplanar (d) y la longitud de los cristales (L), obtenidos mediante las ecuaciones de Bragg y Scherrer respectivamente^{25,30}. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos mediante dichas ecuaciones para el plano (002). Se tomó un factor de forma K de $0.9^{30,43}$ y una longitud de onda del rayo de difracción λ de 1.54178 \AA . De los patrones de difracción de rayos X, se tomó el valor de θ correspondiente al plano (002), β corresponde al ancho del pico antes mencionado a la altura media, L es el ancho de la partícula, d la distancia interplanar y n corresponde al número de capas.

Tabla 3.1.2.1 Ancho de la partícula, distancia interplanar y número de capas del GO usando el plano (002)

Material	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$L(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	n
GCom	26.38	13.19	3.92372	20.81136737	3.37841532	6.16009739
GOp	11.59	5.795	1.83609	43.5229903	7.63488157	5.70054557

Se observa que ambos materiales tienen números de capas similares, no obstante, el tamaño de partícula (L) y distancia interplanar (d) del óxido de grafeno preparado son aproximadamente el doble de las del óxido de grafeno comercial.

De la misma forma, se calculó el diámetro promedio de las capas apiladas (D) empleando la ecuación de Scherrer, pero ahora con los parámetros del plano (10) y con un factor de forma K de 1.84 (mencionado como constante de Warren por Stobinski). Este parámetro también es conocido como el largo de la partícula:

Tabla 3.1.3.2 Diámetro promedio de las capas apiladas (D) capas del GO usando el plano (010)

Material	2 θ (°)	θ (°)	β (°)	D(Å)
GOCom	43.31	21.655	5.42895	32.21319144
GOp	42.47	21.235	2.3451	74.35971551

Con estos parámetros, se estimaron aproximadamente las dimensiones de ambos óxidos de grafeno. El GOCom consiste de 6-7 capas, con unas dimensiones aproximadas de 3.37 x 32.21 Å, mientras que el GOp consiste de 5-6 capas con dimensiones de 7.63 x 74.35 Å.

3.1.3 Espectroscopía RAMAN

En las figuras 3.1.3.1 y 3.1.3.2 se muestran el espectro Raman del óxido de grafeno comercial (GOCom) marca CheapTubes y el preparado en laboratorio (GOp) respectivamente. Las bandas D y G se observan bien resueltas en ambos espectros, no obstante la intensidad de las mismas es mayor en el óxido de grafeno preparado en este trabajo. Por otra parte, una intensa banda alrededor de 600 cm^{-1} se aprecia en el GO comercial, esto bien podría ser un contaminante.

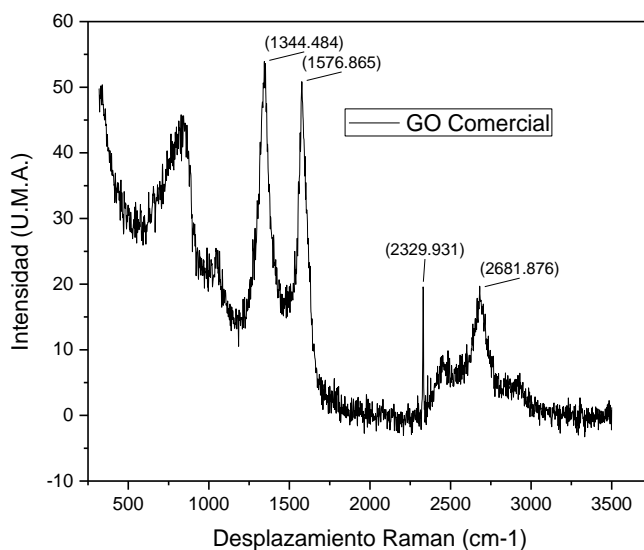


Figura 3.1.3.1 Espectro RAMAN de óxido de grafeno comercial marca CheapTubes

Long-Cheng Tang y cols 2013 han reportado que el grafito puro muestra en su espectro Raman una banda intensa a 1581 cm^{-1} , denominada banda G, la cual corresponde al modo vibracional de primer orden (E_{2g}), adicionalmente se tiene la banda D de muy baja intensidad a 1335 cm^{-1} la cual es debida a defectos en el enrejado y en los bordes de la estructura del grafito (modo A_{1g}), así como una señal correspondiente a la banda 2D a 2684 cm^{-1} . La banda G en el óxido de grafito sufrió un corrimiento a mayores frecuencias, en particular a 1588 cm^{-1} y la banda D aumenta su intensidad contribuyendo a un incremento apreciable en el valor de la relación G/D que alcanza un valor de 0.846 (o 1.182 si se toma la relación D/G).

La modificación de la relación G/D entre el grafito y el óxido de grafito es consecuencia de la distorsión de enlaces y simetría de los dominios SP_2 a consecuencia de la oxidación del material⁴. Marcano y cols ha establecido que en GO preparado usando $KMnO_4$ y una mezcla pura (9:1) de $H_2SO_4:H_3PO_4$ como oxidante, se obtiene un material con las bandas D a 1590 cm^{-1} y G a 1350 cm^{-1} intensas y bien definidas confirmando las distorsiones en la red del material¹⁹. Por otro lado, en el GO preparado por Zhang Li, la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es de alrededor de 0.97, lo que explica que se ha logrado una adecuada intercalación de compuestos oxidados entre las láminas del grafito que dan origen al GO³⁶.

En la figura 3.1.2.2 se muestra el espectro Raman del óxido de grafeno preparado en este trabajo (GOp) observándose las bandas D y G bien definidas e intensidades similares entre ellas siendo la relación I_D/I_G de 0.99 (o relación I_G/I_D de 1.01) e implican que ha existido la intercalación de grupos oxidados entre las láminas del óxido de grafito. A modo de comparación se muestra el espectro raman del GOCOM de la marca CheapTubes, en el cual se aprecian las bandas de D y G con la relación I_D/I_G de 1.063 (o I_D/I_G de 0.941).

La banda D identifica la disrupción del enrejado simétrico-hexagonal del grafito y este es resultado de defectos estructurales internos, defectos de borde y enlaces generados por el acoplamiento de grupos funcionales que contienen oxígeno como son los grupos hidróxilos y epóxidos mientras la banda G es la respuesta del estiramiento simétrico en el plano del enlace sp^2 de C-C. La banda 2D es el segundo orden o sobretono de la banda D⁴¹.

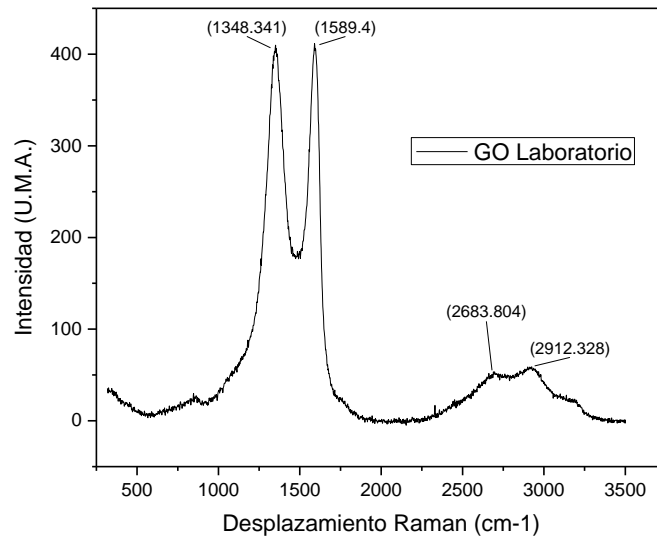


Figura 3.1.3.2 Espectro RAMAN de óxido de grafeno de laboratorio

3.2 Resultados de la síntesis del nanocompuesto de óxido de grafeno/resina epóxica

3.2.1 Microscopía óptica

La morfología de los nanocompuestos mediante microscopía óptica con luz directa se muestra en las figuras 3.2.1.1 a 3.2.1.4, tomadas con una magnificación de 500x. La resina epoxica, DGEBA, se observa homogénea y transparente a la luz. Con la introducción del GOCom y GOp aparecen partículas sin forma definida y tamaños micrométricos en todos los casos. El material compuesto RE/0.05GOCom se aprecia una distribución no homogénea de partículas micrométricas que van de 25 x 50 μm a partículas de alrededor de 0.5 micras. Por otra parte, el compuesto RE/0.05GOp se observa una distribución de partículas menos homogénea que su contraparte RE/0.05GOCom y partículas de tamaños entre 25 x 70 μm y 25x 25 μm con cantidades mínimas de partículas de menor tamaño.

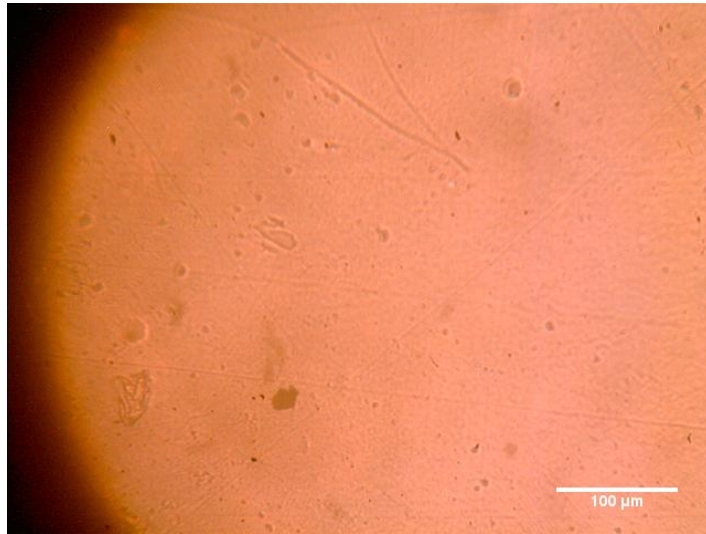
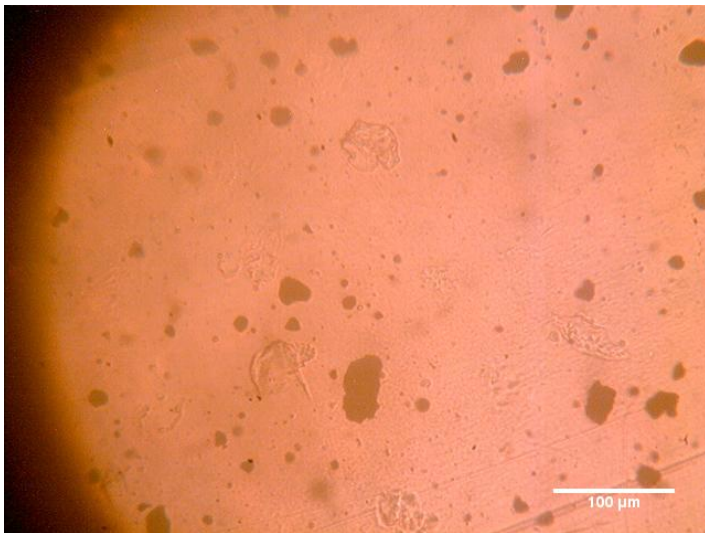


Figura 3.2.1.1 Micrografía óptica de la resina epóxica pura DGEBA

RE/0.05GCom



RE/0.05GOp

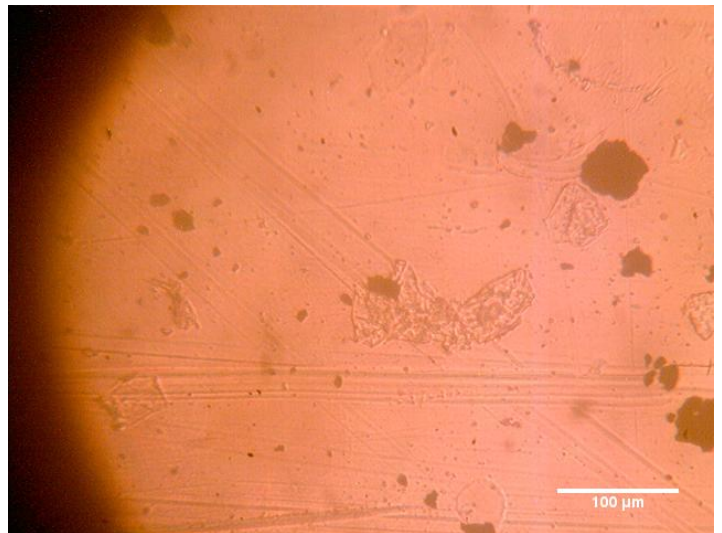
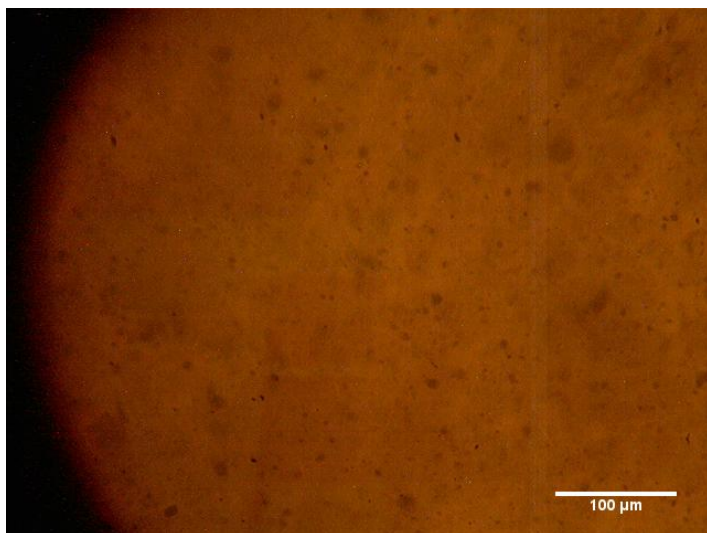


Figura 3.2.1.2 Micrografía óptica de nanocompuesto DGEBA con 0.05% de GO

RE/0.2GOCom



RE/0.2GOp

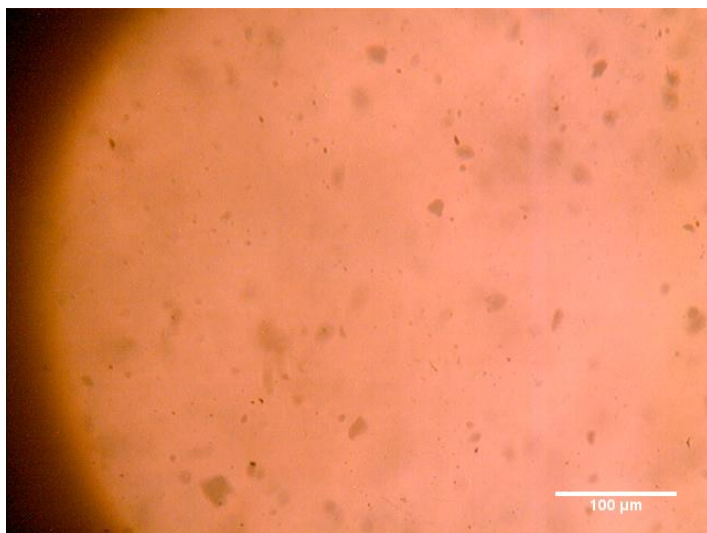
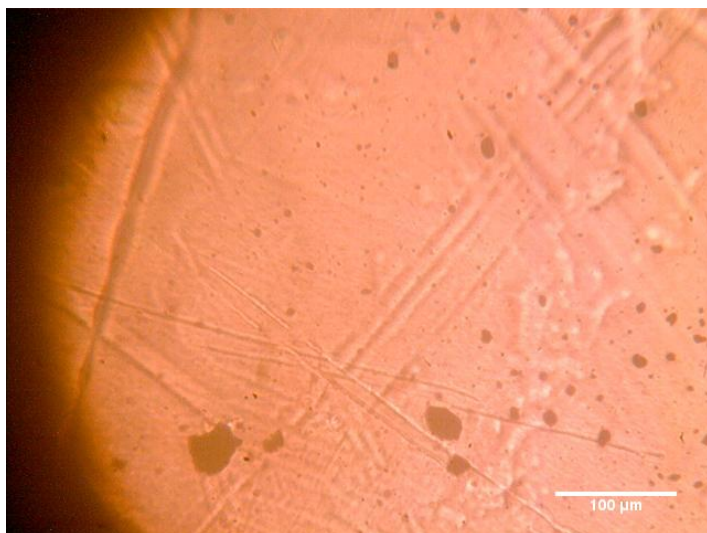


Figura 3.2.1.3 Micrografía óptica de nanocompuesto DGEBA con 0.2% de GO

La figura 3.2.1.3 muestra los materiales compuestos RE/0.2GOCom y O.2GOp. El material RE/0.2GOCom muestra una tonalidad más oscura que el resto de los materiales, esto podría indicar una mejor dispersión de partículas en la película que impiden el paso de la luz y mediante esta técnica no se pueden observar debido al tamaño manométrico de las mismas. En el caso del material compuesto RE/0.2GOp se observa partículas de 10 x 25 μm, 25 x 25 μm una mejor dispersión que el material RE/0.05GOp y partículas de tamaños inferiores a 25x 25 μm. En el caso de los materiales compuestos con 0.4% de óxido de grafeno (figura 3.2.1.4), en el material RE/0.4GOCom se aprecian clusters de GO con pobre dispersión y tamaños de 25 x 25 y de 10 x 15 μm y partículas de menor tamaño aisladas entre ellas. En el caso de RE/0.4GOp, tiene un comportamiento similar a RE/0.2GOp.

RE/0.4GOCom



RE/0.4GOp

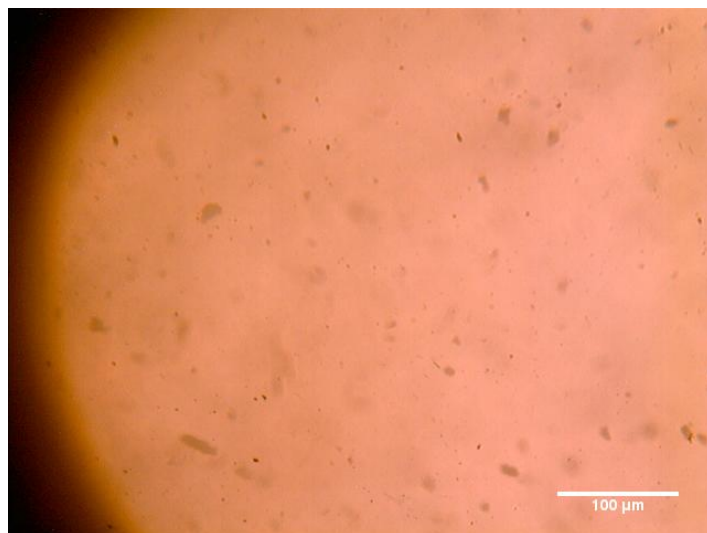


Figura 3.2.1.4 Micrografía óptica de nanocompuesto DGEBA con 0.4% de GO

La presencia de aglomerados se puede atribuir a que la dispersión del óxido de grafeno en la matriz de la resina epóxica no fue óptima. También se observa una tendencia en que los nanocompuestos con menor concentración de óxido de grafeno presentan más aglomerados de mayor tamaño.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con este método se puede observar con mayor precisión la morfología que presentan los nanocompuestos preparados. En las siguientes figuras se observan las micrografías de la resina epóxica pura y de los nanocompuestos.

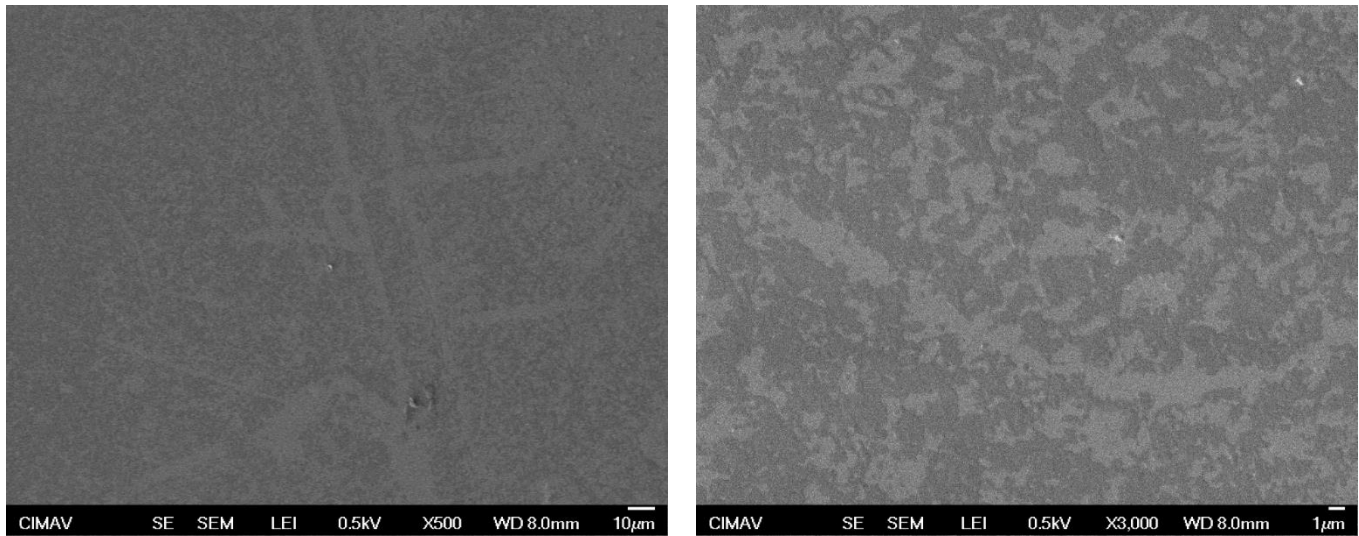


Figura 3.2.2.1 Micrografías SEM de DGEBA

La figura 3.2.2.2 muestra las imágenes SEM del material compuesto RE/0.05GOCm a 1000 y 3000x, en la imagen a 1000x se observa una superficie homogénea con aglomerados de partículas aisladas entre ellas y tamaños diferentes y tamaños de alrededor de 15 micras y menores. En la imagen a 3000x pueden apreciarse partículas de 2 x 2 micras así como partículas menores a 1 micra. Por otra parte en los materiales RE/0.05GO_p se aprecia una superficie rugosa con islas de 25 x 25 micras similares a las reportadas en la microscopia óptica, a 3000 x la imagen SEM de la figura **3.2.2.2** muestra a mayor detalle algunos clusters de alrededor de 10 micras así como una población elevada de partículas a escala nanométrica.

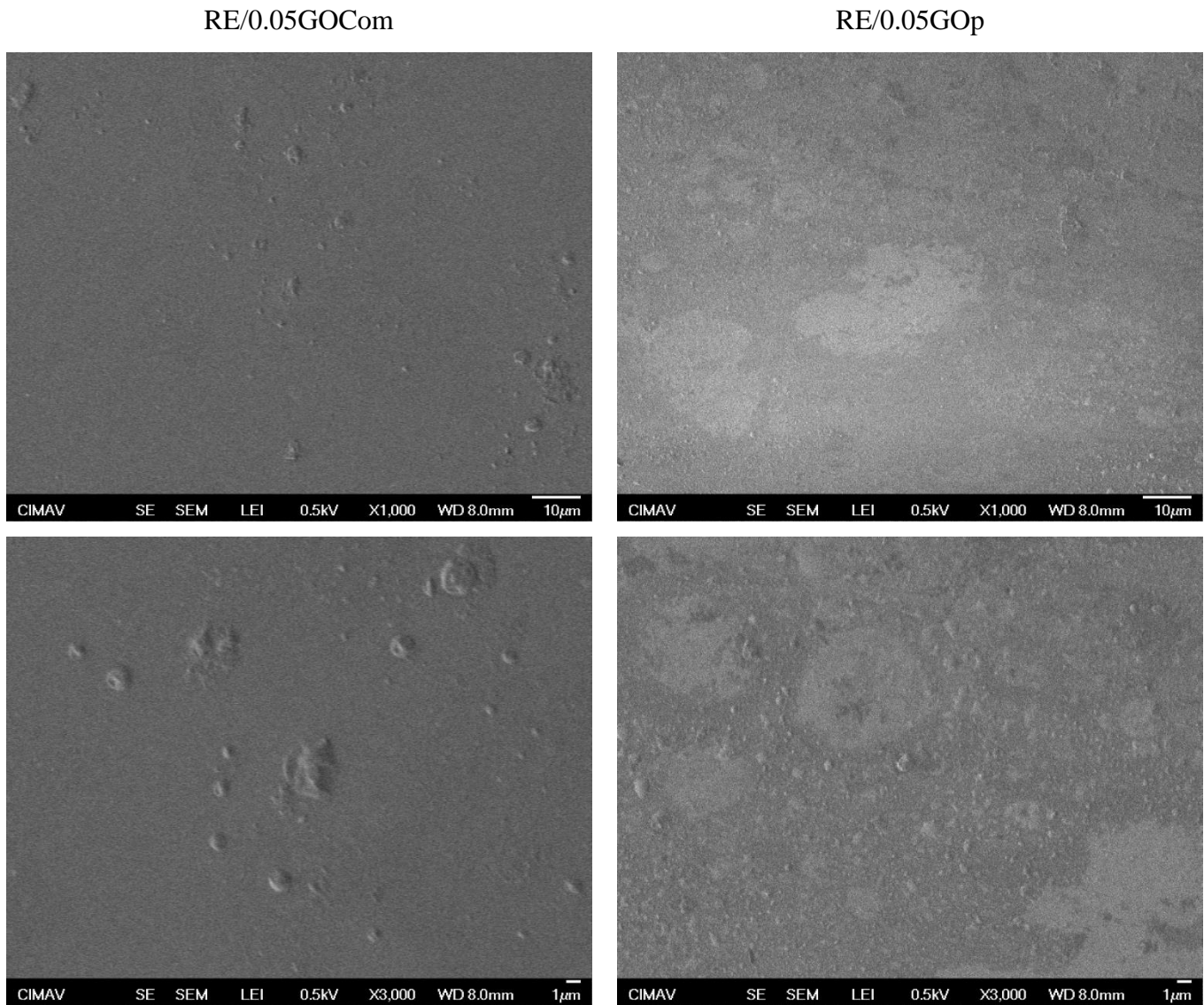
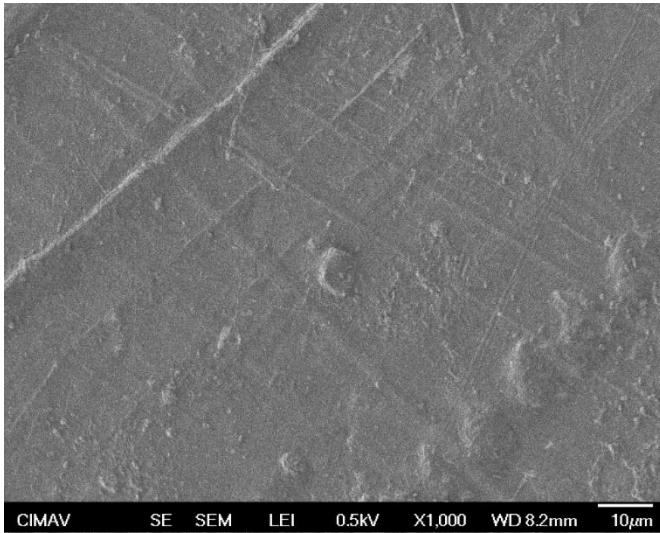


Figura 3.2.2.2 Micrografías SEM del nanocompuesto DGEBA con 0.05% de GO

En la figura **3.2.2.2** se observa el material compuesto DGEBA con 0.2% de GO. RE/0.2GOCom muestra aglomerados de tamaños distintos de alrededor de 8 x 8 micras, sumamente aisladas y cantidad mínimas de partículas de menor tamaño, a 3000 X se confirma este tipo de partículas y partículas de menor tamaño (aprox. 1 micra) y de forma irregular y pobre dispersión de las mismas. En comparación, RE/0.2GOp no presenta tantos aglomerados y son de menor tamaño. También se observa que la superficie de este compuesto es más lisa.

RE/0.2GOCom



RE/0.2GOp

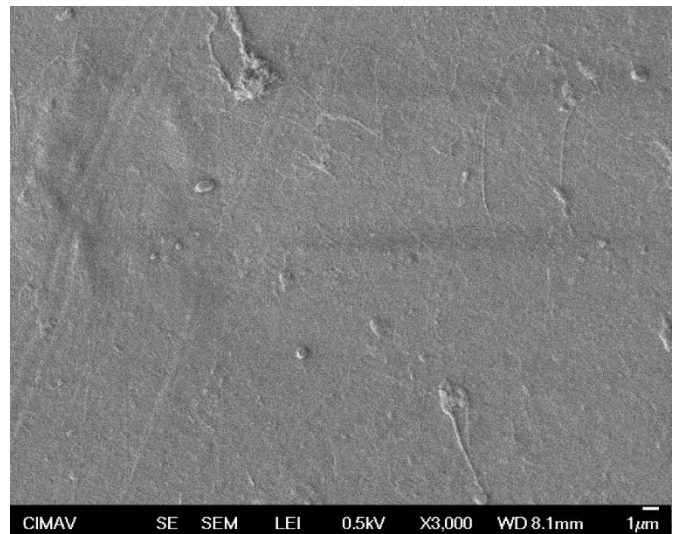
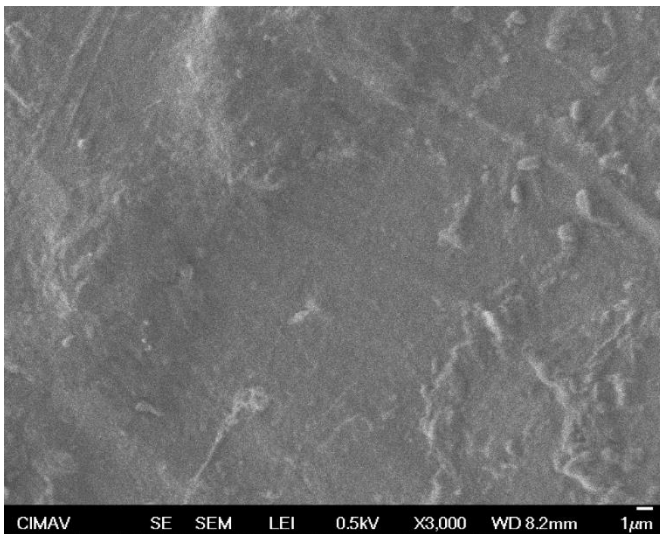
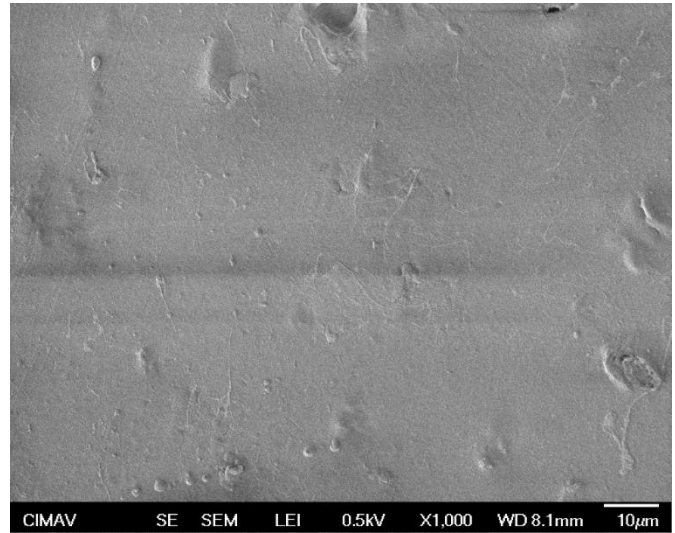
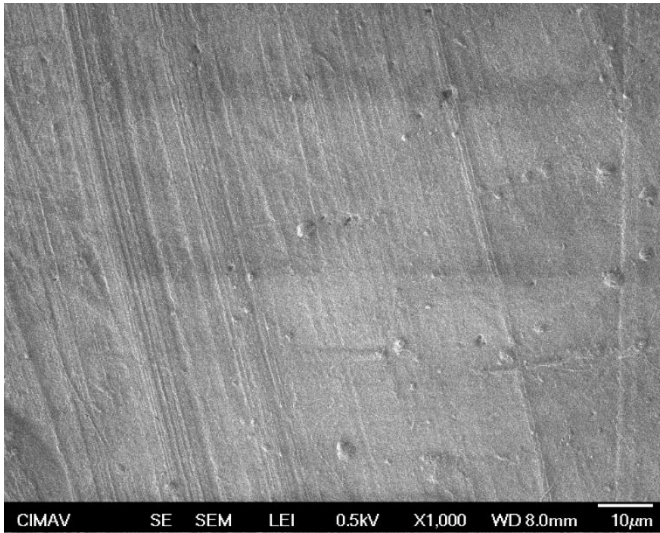


Figura 3.2.2.3 Micrografías SEM del nanocompuesto DGEBA con 0.2% de GO

RE/0.4GOCom



RE/0.4GOp

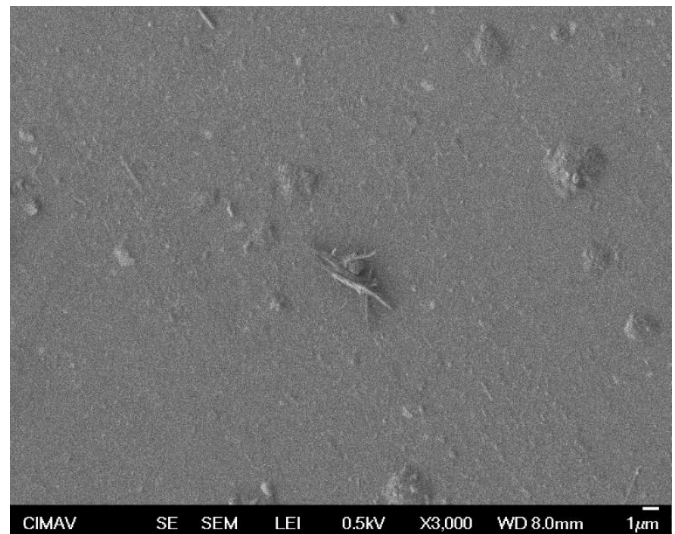
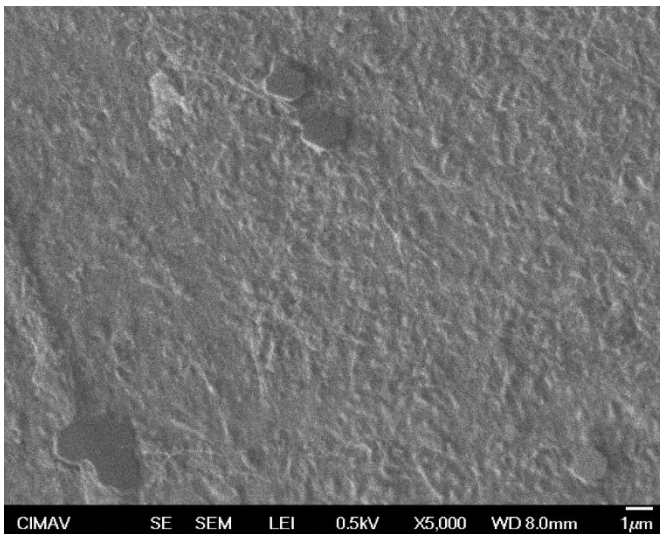
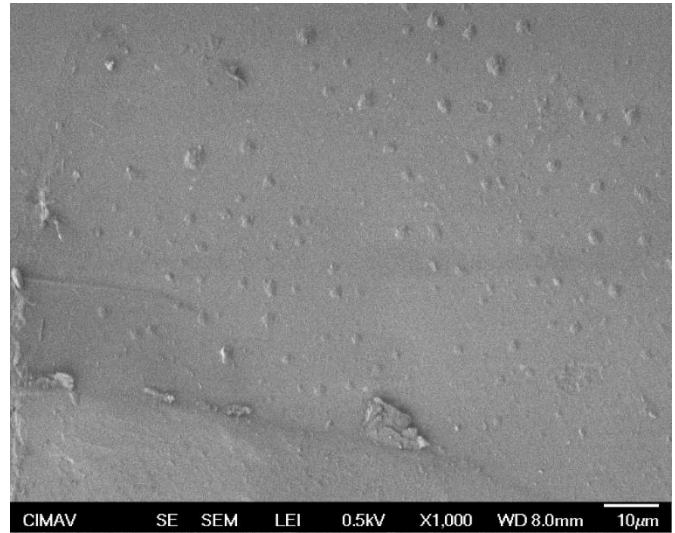


Figura 3.2.2.4 Micrografías SEM del nanocompuesto DGEBA con 0.4% de GO

3.2.3 Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA

La utilización de un Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA permite analizar la estabilidad térmica del material, mostrando la temperatura a la cual el material sufre una degradación, y por ende, pérdida de peso. La figura 3.2.4.1 presenta un gráfico de este análisis:

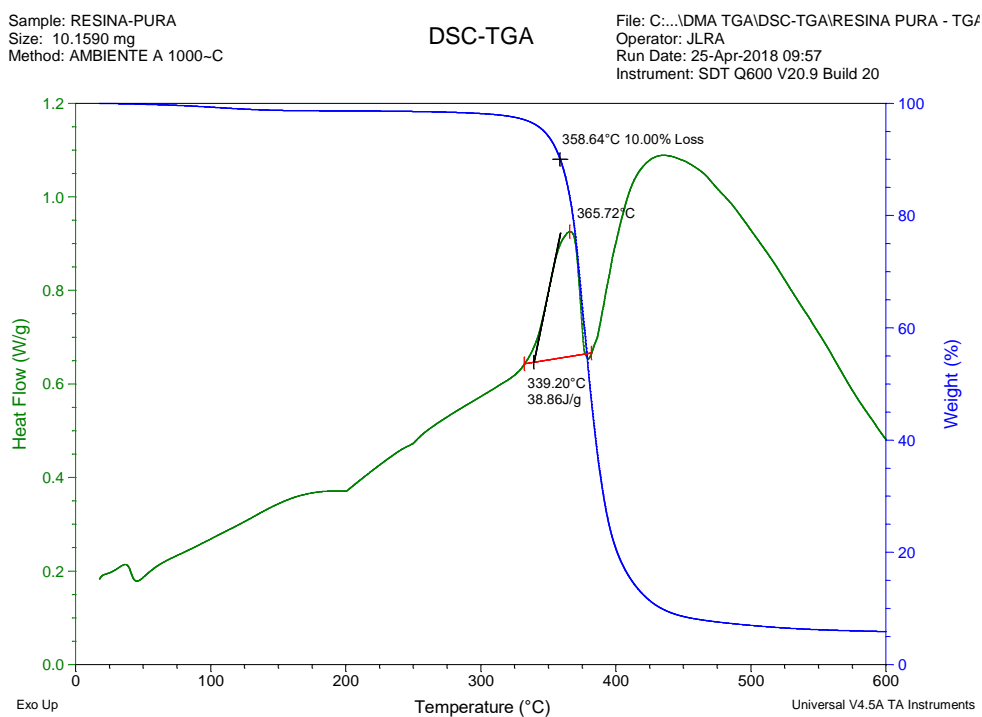


Figura 3.2.3.1 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA de DGEBA

Se analizaron los datos obtenidos mediante esta caracterización utilizando el software TA Universal Analysis. Entre 330 y 400 °C existe un pico de absorción y liberación de calor. A. Yasmin reporta que alrededor de 360 °C, la resina epóxica pura presenta una

descomposición⁴⁴. Con esta información, y observando como la mayor pérdida de peso de la muestra se presenta en este rango, se puede confirmar que este pico es debido a la degradación de la resina epóxica. Empleando la herramienta de integración lineal, se determina que el calor empleado durante este proceso de degradación es de 38.86 J/g, y que dicho proceso comienza a 339.20 °C. También se observa que la temperatura a un 10% de pérdida de peso (T_{10}) es de 358.64 °C.

Este mismo análisis se realizó para el nanocompuesto de resina DGEBA/GOCom 0.05% y resina DGEBA/GOp 0.05%. En las figuras 3.2.4.2 y 3.2.4.3 se presentan el gráfico del Análisis Térmico Simultáneo DSC-TGA para estos dos materiales.

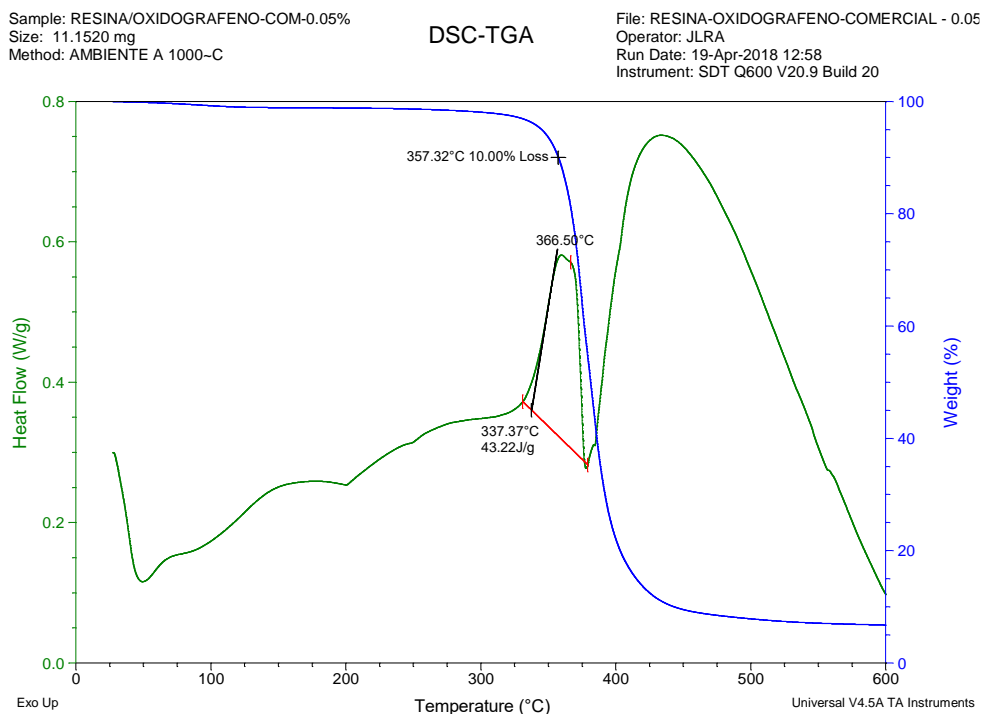


Figura 3.2.3.2 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina RE/0.05GOCom

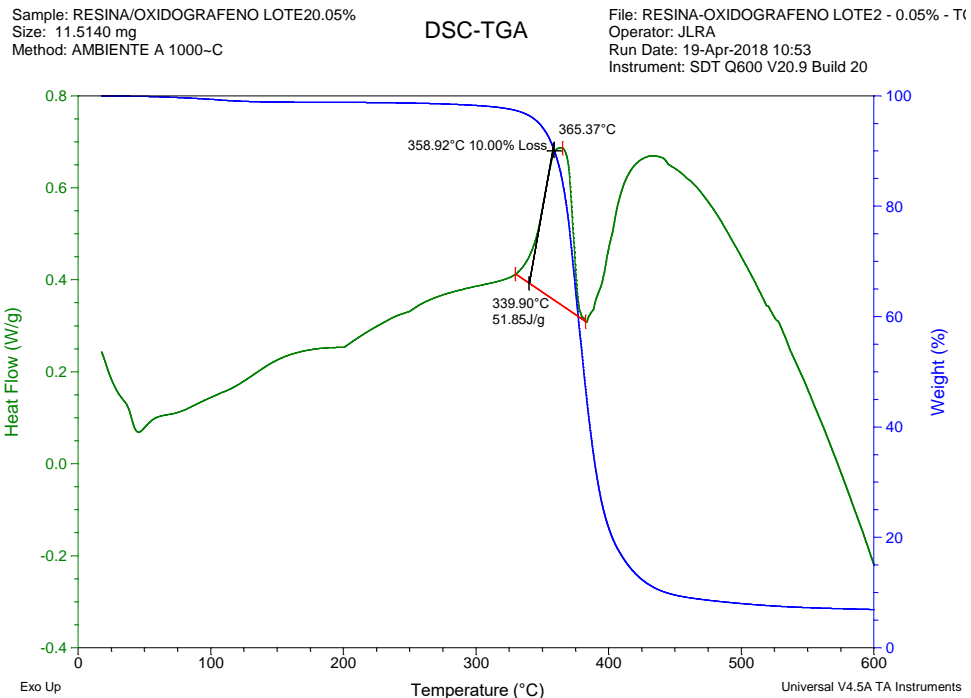


Figura 3.2.3.3 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina epóxica con RE/0.05GOp

En el nanocompuesto con 0.05% de óxido de grafeno comercial, el fenómeno de degradación inicia a 337.37 °C, requiriendo 43.22 J/g y perdiéndose 10% del peso a 357.52 °C. De igual forma, el nanocompuesto con 0.05% de óxido de grafeno de laboratorio se degrada a 339.90 °C, empleando 51.85 J/g mientras que a 358.92 °C se degradó 10% del material. La temperatura de degradación y de pérdida de 10% peso en ambos materiales son similares, pero el calor necesario para degradarlos es mayor en el óxido de grafeno de laboratorio. Esto sugiere que el nanocompuesto con 0.05% de óxido de grafeno de laboratorio presenta mayor estabilidad térmica. Los análisis de los demás materiales se presentan en las siguientes figuras, resumiendo los resultados en la tabla 3.2.3.1.

Sample: RESINA/OXIDOGRAFENO-COM-0.2%
Size: 9.5010 mg
Method: AMBIENTE A 1000-C

DSC-TGA

File: RESINA-OXIDOGRAFENO-COMERCIAL - 0.2%
Operator: JLRA
Run Date: 23-Apr-2018 11:20
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

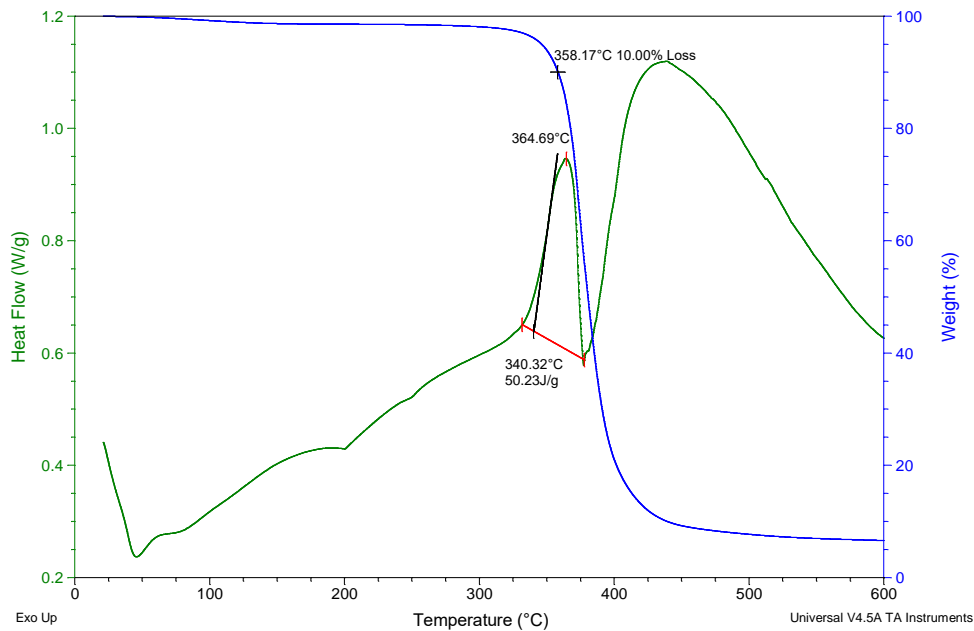


Figura 3.2.3.4 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina RE/0.2GOCom

Sample: RESINA/OXIDOGRAFENO0.2%
Size: 10.3210 mg
Method: AMBIENTE A 1000-C

DSC-TGA

File: RESINA-OXIDOGRAFENO LOTE2 - 0.2% - TG
Operator: JLRA
Run Date: 23-Apr-2018 13:05
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

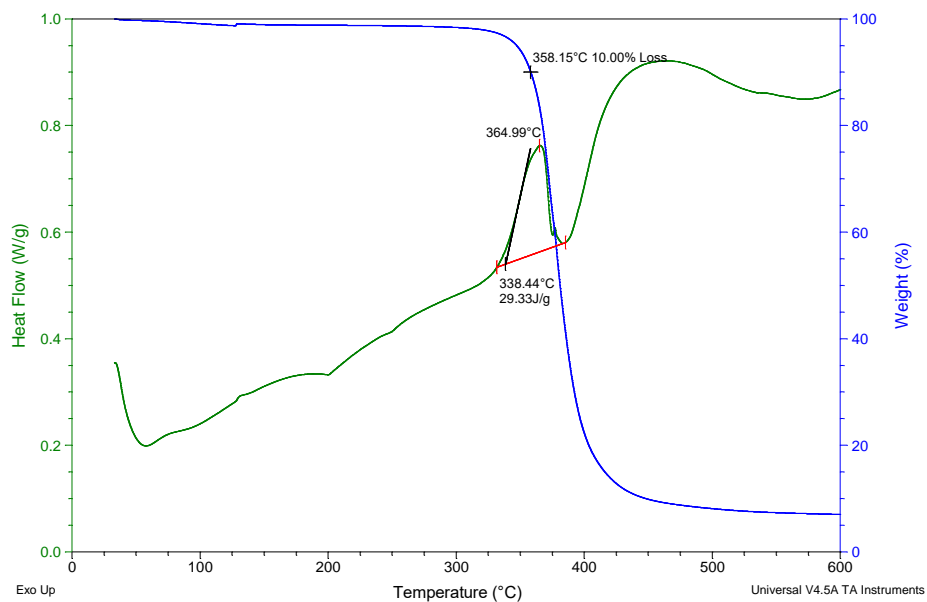


Figura 3.2.3.5 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina
RE/0.2GOp

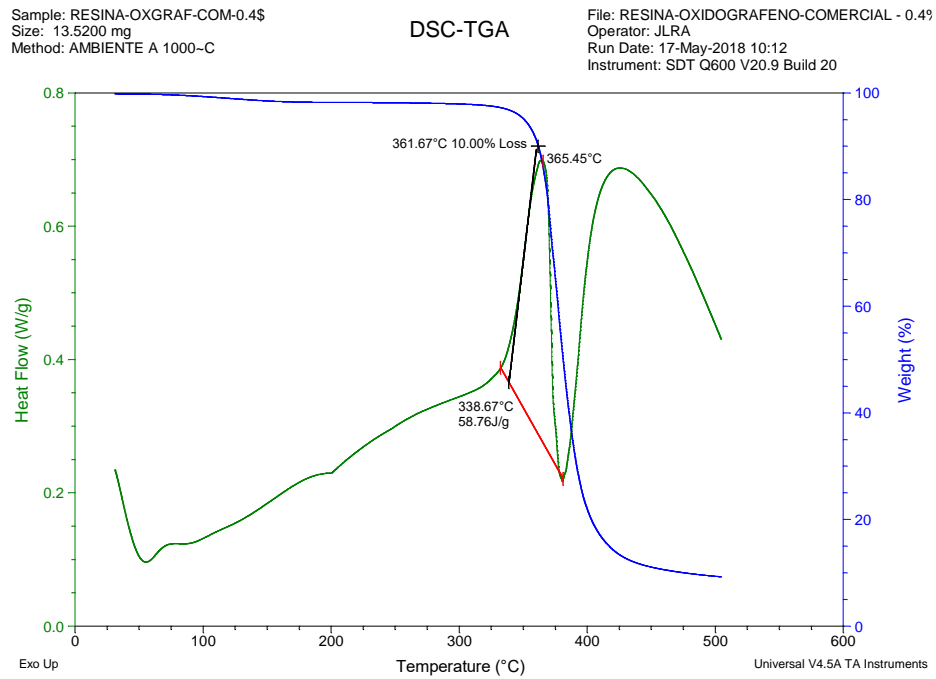


Figura 3.2.3.6 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina
RE/0.4GOCom

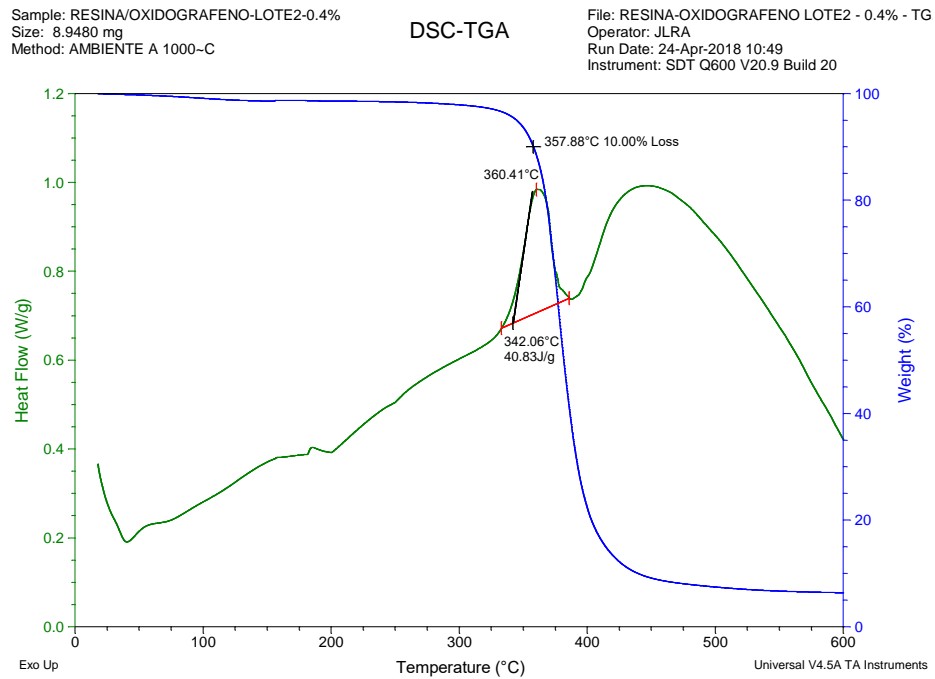
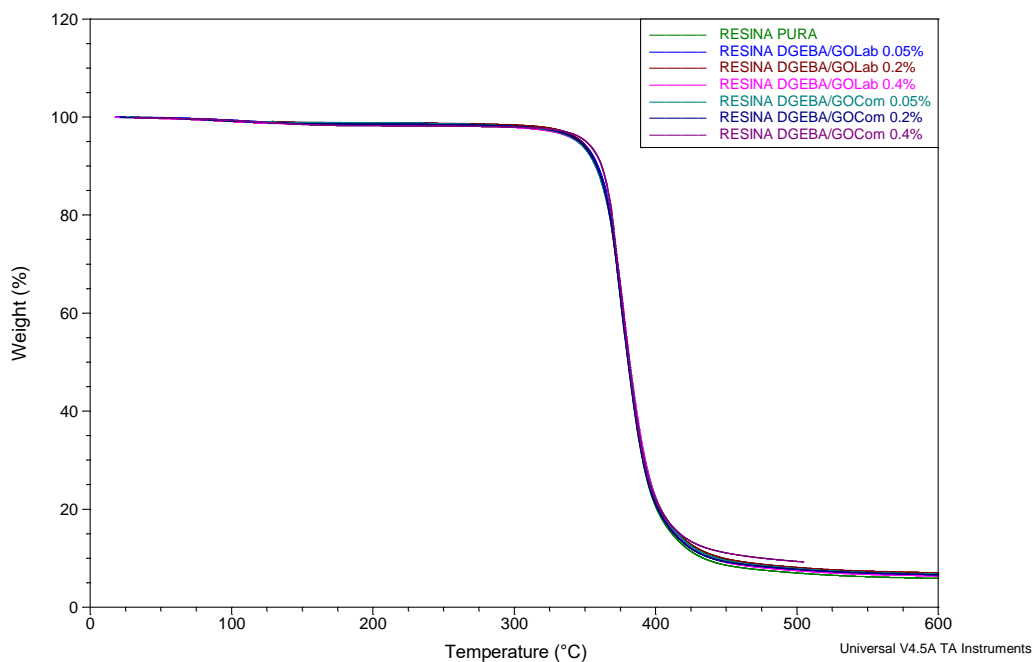


Figura 3.2.3.7 Análisis Térmico Simultáneo DSC/TGA del nanocompuesto de resina RE/0.4GO_p

Tabla 3.2.3.1 Valores de descomposición de la resina epóxica pura y nanocompuestos

Material	Temperatura de descomposición (°C)	T ₁₀ (°C)	ΔH (J/g)
DGEBA	339.63	358.64	39.39
RE/0.05GO _p	341.00	358.92	48.24
RE/0.2GO _p	337.98	358.16	26.76
RE/0.4GO _p	342.94	357.88	38.53
RE/0.05GOCom	337.71	357.32	43.22
RE/0.2GOCom	340.02	358.17	51.83
RE/0.4GOCom	337.49	361.67	63.69

El nanocompuesto con 0.2% de óxido de grafeno de laboratorio presenta la temperatura de transición vítrea mayor. También se requirió un calor de descomposición mayor para los nanocompuestos que para la resina pura.



3.2.4 Análisis Dinámico Mecánico

Caracterizar los materiales mediante un Análisis Dinámico Mecánico permite analizar el comportamiento de dicho material frente a un esfuerzo constante, así como la morfología del material mediante datos como la temperatura de transición vítrea. A continuación se presenta el módulo de almacenamiento de los nanocompuestos conforme cambia la temperatura.

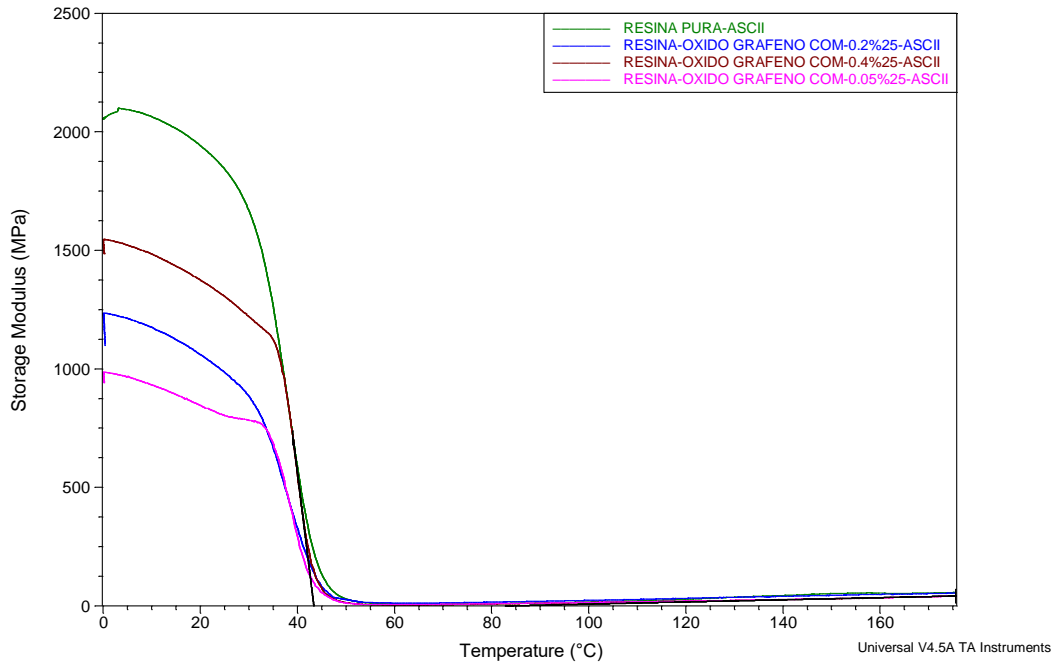


Figura 3.2.4.1 Módulo de almacenamiento de nanocompuestos RE/GOCom

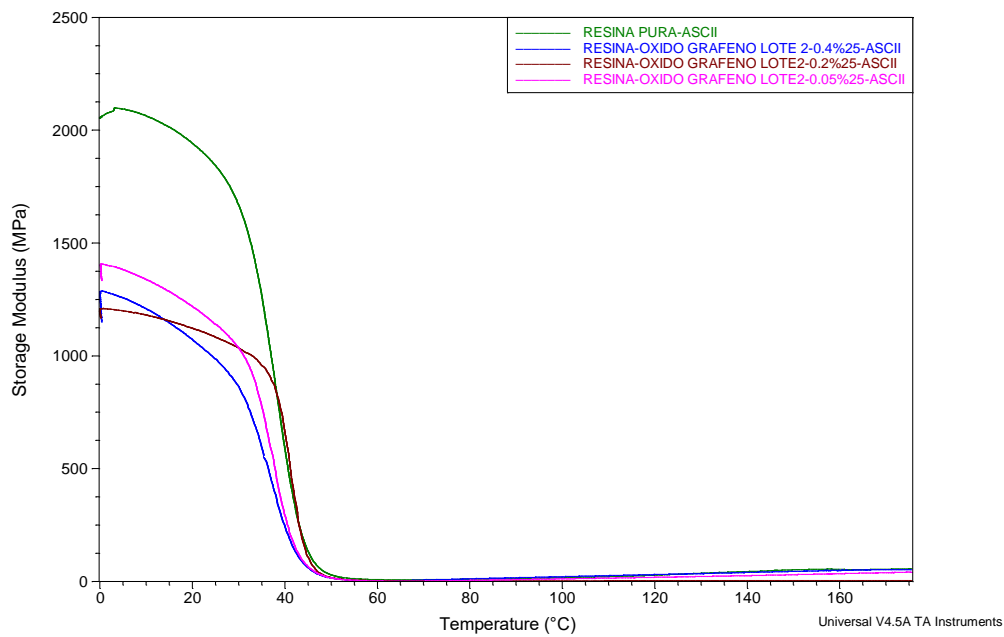


Figura 3.2.4.2 Módulo de almacenamiento de nanocompuestos RE/GOp

En ambos casos se puede observar que los nanocompuestos poseen un módulo de almacenamiento menor que la resina epóxica pura. De acuerdo a diversas fuentes^{4,44,45}, los

nanocompuestos de resina epóxica/óxido de grafeno deberían presentar un aumento en el módulo de almacenamiento frente a la resina epóxica pura, siempre que exista una dispersión y exfoliación correcta del óxido de grafeno en la matriz de la resina epóxica. Elizabeth Martine determinó que la reducción en el módulo de almacenamiento y de otras propiedades mecánicas de un nanocompuesto se debe a la pobre exfoliación del relleno en la matriz polimérica⁴⁶. Esto se confirma al observar ciertas aglomeraciones en los nanocompuestos mediante microscopía electrónica de barrido SEM.

Con análisis DMA se determinó la temperatura de transición vítrea de los materiales mediante Tan Delta. A continuación se presenta el gráfico de Tan Delta de los nanocompuestos frente al cambio de temperatura.

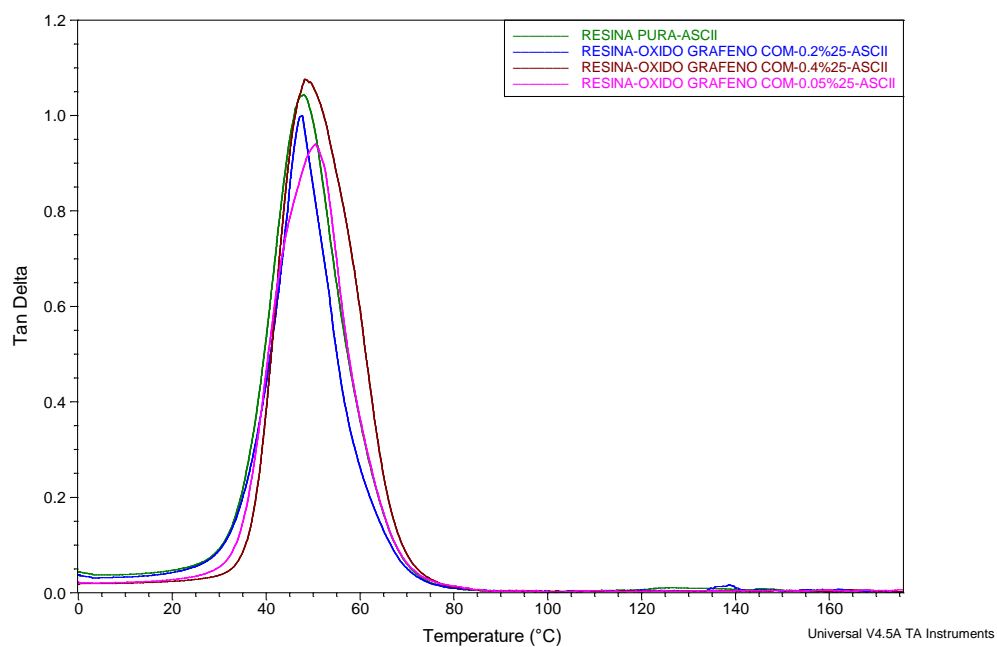


Figura 3.2.4.3 Tan Delta de nanocompuestos RE/GOCom

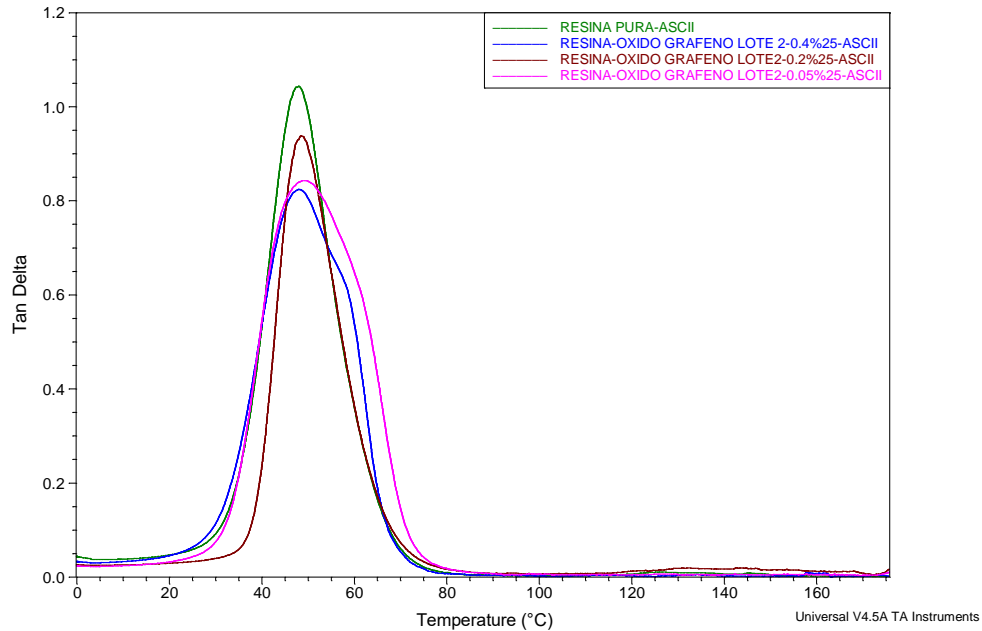


Figura 3.2.4.4 Tan Delta de nanocompuestos RE/GOp

Mediante este dato, es posible determinar la temperatura de transición vítrea con el máximo de curva en Tan Delta. Las temperaturas de transición vítrea para los nanocompuestos y la resina epóxica pura se enlistan en la siguiente tabla:

Tabla 3.2.5.1 Temperatura de transición vítrea (Tg) de los nanocompuestos mediante el máximo de curva de Tan Delta

Material	TG (°C)
DGEBA	47.87
RE/0.05GOp	49.61
RE/0.2GOp	48.43
RE/0.4GOp	48.46
RE/0.05GOCom	50.48
RE/0.2GOCom	47.03
RE/0.4GOCom	48.12

3.2.5 Conductividad eléctrica

Se midió la conductividad eléctrica de los nanocompuestos para verificar si existe efecto de las nanopartículas en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos comparados con la resina epóxica pura. Primero, se presenta en la siguiente tabla la conductividad eléctrica del óxido de grafeno comercial, óxido de grafeno de laboratorio y la resina epóxica pura a 30°C con el fin de tener una base a utilizar para evaluar si el cambio de conductividad eléctrica es significativo o no.

Tabla 3.2.3.1 Conductividad eléctrica de la Resina Pura, Óxido de Grafeno preparado en laboratorio y Óxido de Grafeno comercial

Material	Conductividad eléctrica (S/cm)
DGEBA	0.00284
GCom	104.626
GOp	0.00357

Se observa que la conductividad eléctrica del óxido de grafeno comercial es varias órdenes mayor que la conductividad eléctrica del óxido de grafeno preparado en laboratorio y la resina epóxica pura. Mientras que la conductividad eléctrica del óxido de grafeno comercial es de 104.626 S/cm, la conductividad eléctrica del óxido de grafeno preparado en laboratorio y de la resina epóxica pura apenas alcanzan 0.00357 S/cm y 0.00284S/cm respectivamente. La resina epóxica es un material sumamente aislante, por lo que su conductividad eléctrica se esperaba que sea relativamente baja. Tang y colaboradores⁴⁷ y Wang y colaboradores⁴⁸ reportaron también valores bajos de conductividad eléctrica de la resina epóxica pura.

En cuanto a los dos tipos de óxido de grafeno empleados, se distingue una diferencia aproximada de 5 órdenes, con el óxido de grafeno de laboratorio presentando una conductividad eléctrica relativamente baja frente el óxido de grafeno comercial que presenta una conductividad mucho mayor. Esta diferencia de conductividad eléctrica es explicada por P. Khanam⁴⁹ y N. Morimoto⁵⁰. En sus trabajos, ellos reportan que el óxido de grafeno

presenta diferente conductividad eléctrica dependiendo del contenido de oxígeno en su estructura. P. Khanam reporta que el óxido de grafeno con mayor cantidad de oxígeno presenta una conductividad eléctrica menor, mientras que el óxido de grafeno con la menor cantidad de oxígeno exhibe una conductividad mucho mayor. N. Morimoto confirma también esto, reportando que la conductividad eléctrica del óxido de grafeno reduce dramáticamente después de cierta cantidad de oxígeno. Ambos concuerdan que este fenómeno se debe a que la presencia de oxígeno altera la red gráfica sp² del óxido de grafeno, creando muchos defectos en la misma, lo cual causa la inhibición de la conductividad de electrones. Con esto se infiere que el óxido de grafeno de laboratorio sufrió una mayor oxidación que el óxido de grafeno comercial. C. Torres⁵¹ y J. Castillo⁵² emplearon la misma metodología para preparar el óxido de grafeno, usando también grafito comercial marca Sigma-Aldrich. Mediante análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), C. Torres reporta que la cantidad aproximada de oxígeno en GO_{Op} es de 25.6%, mientras que J. Castillo reporta 26.4%. En cuanto a GO_{Com}, el proveedor reporta que el contenido de oxígeno en su óxido de grafeno comercial es de 3%, lo cual concuerda con lo reportado por P. Khanam y N. Morimoto.

Se presentan las conductividades eléctricas de los nanocompuestos DGEBA/GO en la siguiente tabla y figura para analizar si hubo un aumento o decremento significativo de la conductividad eléctrica de dichos nanocompuestos frente a la resina epóxica pura.

Tabla 3.2.3.2 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos DGEBA/GO

Material	Conductividad eléctrica (S/cm)
RE/0.05GO_{Com}	6.40635E-4
RE/0.2GO_{Com}	7.57279E-4
RE/0.4GO_{Com}	9.83756E-4
RE/0.05GO_{Op}	0.02375
RE/0.2GO_{Op}	0.0012
RE/0.4GO_{Op}	0.00646

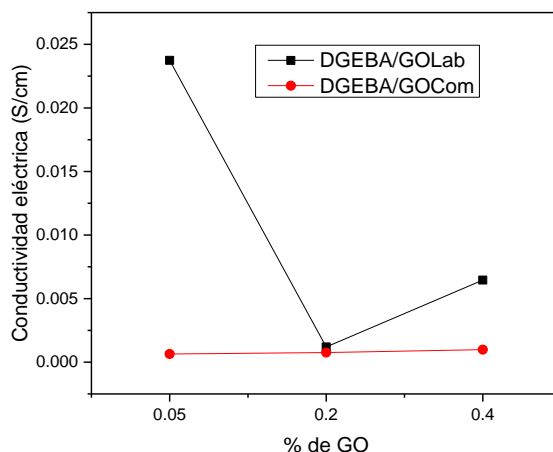


Figura 3.2.3.1 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos

Estos resultados nos hacen notar que la conductividad eléctrica del nanocompuesto con óxido de grafeno de laboratorio realmente no sufrió cambios frente a la resina epóxica pura, lo cual está dentro de lo esperado, ya que la diferencia entre la conductividad eléctrica del óxido de grafeno de laboratorio y de la resina epóxica pura es mínima, por lo que el óxido de grafeno de laboratorio difícilmente tiene efecto al dispersarse en la matriz de la resina epóxica. En cambio, se esperaría que la conductividad de la resina epóxica aumentaría al dispersar en su matriz el óxido de grafeno comercial, considerando la alta conductividad eléctrica que posee, pero no se presenta diferencia significativa entre el nanocompuesto y la resina epóxica pura. Esto se debe a que la concentración de óxido de grafeno en los nanocompuestos es muy baja como para tener efecto considerable. P. Mancinelli y colaboradores confirman esto⁵³.

4. Conclusiones

El método de dispersión del óxido de grafeno en la resina epóxica demostró ser ineficiente, ya que las nanopartículas no se dispersaron eficientemente en la matriz. Esto se observa en las micrografías de los nanocompuestos, donde se presentan varios aglomerados de óxido de grafeno. Al obtener una dispersión ineficiente, la sinergia entre el óxido de grafeno y la resina epóxica resulta ser menor que en un nanocompuesto con una dispersión eficiente, y esto llevó a que varias propiedades no presentaran mejoras significativas.

En la prueba de conductividad eléctrica, se observó que la conductividad del nanocompuesto no incrementó frente a la resina epóxica pura, sin importar el tipo de óxido de grafeno empleado. En los materiales preparados con óxido de laboratorio es un resultado esperado dado que el óxido de grafeno de laboratorio presenta una conductividad baja, pero en los materiales con óxido de grafeno comercial, lo esperado hubiera sido que la conductividad del nanocompuesto incrementara ya que la conductividad del óxido de grafeno es alta, pero estos nanocompuestos también presentan una conductividad sumamente baja, aunque esto se explica dado a que la concentración de las nanopartículas no es la suficiente como para atribuirle propiedades semi-conductoras al nanocompuesto.

Al evaluar la estabilidad térmica de los materiales mediante DSC, se observa que el nanocompuesto de óxido de grafeno comercial presenta mayor estabilidad térmica que el nanocompuesto de óxido de grafeno de laboratorio, y que el nanocompuesto con 0.4% de óxido de grafeno comercial es el que presenta mayor estabilidad térmica de todos los materiales. Si nos referimos a la temperatura de transición vítrea, esta es mayor en el nanocompuesto con una concentración de 0.2% de óxido de grafeno de laboratorio.

Mediante DMA, se observa que el módulo de almacenamiento o elasticidad, frente a la resina epóxica pura, disminuyó al dispersar el óxido de grafeno en la matriz polimérica. Esto es ocasionado por la pobre exfoliación a la que se sometió al relleno, lo cual se confirmó anteriormente al observarse aglomerados en las micrografías de los nanocompuestos. También se obtuvo la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos al emplear Tan

Delta, y se aprecia que la temperatura de transición vítrea obtenida mediante DSC son similares, por lo que ambos métodos permiten confirmar dicha temperatura.

En conclusión, aunque el nanocompuesto si muestra mejoría en sus propiedades térmicas, las propiedades mecánicas sufrieron una reducción en su efectividad por la dispersión ineficiente de las nanopartículas en la matriz. Esto es debido a que el equipo usado para este método de dispersión (ultrasonido) no fue lo suficientemente potente, por lo que se recomendaría emplear un equipo con mayor potencia, como lo es un equipo de alta cizalla.

5. Bibliografía

1. May C. *Epoxy Resins-Chemistry and Technology*. 2nd Editio.; 1998.
2. de La Fuente J. Graphene Applications & Uses. Graphene Applications & Uses. <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.WRsQPdy1sdX>. Accessed May 2, 2017.
3. Li J, Zeng X, Ren T, Heide E Van Der. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. 2014:137-161. doi:10.3390/lubricants2030137.
4. Tang LC, Wan YJ, Yan D, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon N Y*. 2013;60:16-27. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.050.
5. Epoxy Resin. <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/epoxy-resins/>. Accessed May 22, 2017.
6. Billmeyer Jr FW. *Ciencia de Los Polímeros*. 2° edición. (REVERTÉ, ed.); 1975.
7. F. Mark H. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Tercera. (Wiley, ed.); 2013.
8. A.K. G, K.S. N. THE RISE OF GRAPHENE. :1-14.
9. de La Fuente Jesus. Graphene Applications & Uses – Graphenea. <https://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.WRX7jty1sdV>. Accessed May 12, 2017.
10. Okpala CC, Production I, Awka PMB. The benefits and applications of nanocomposites. 2006.
11. Ajayan PM, Schadler LS, Braun P V. *Nanocomposite Science and Technology*.; 2003. doi:10.1177/0954008312454310.
12. de La Fuente J. Graphene Oxide - What Is It? <https://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.WSPiw9y1sdU>. Accessed May 23, 2017.
13. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *Phys Chem B*. 1998.
14. Szabo T, Szeri A, De'ka'ny I. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer. *Carbon N Y*. 2005.
15. He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A. A new structure model for graphite oxide. *Chem Phys Lett*. 1998.
16. Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philos Trans R Soc L*. 1859.
17. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc*. 1958;80(6):1339-1339. doi:10.1021/ja01539a017.

18. Kovtyukhova NI, Ollivier PJ, Martin BR, et al. Layer-by-Layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem Mater*. 1999.
19. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010.
20. García Martínez V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. 2013.
21. Cik S, Kim M, Prakashan K, Jin H, Son Y, Park OO. A new approach to determine rheological percolation of carbon nanotubes in microstructured polymer matrices. *Carbon N Y*. 2013;67:64-71. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.056.
22. Al-saleh MH. Clay/Carbon Nanotube Hybrid Mixture to Reduce the Electrical Percolation Threshold of Polymer Nanocomposites. *Compos Sci Technol*. 2017. doi:10.1016/j.compscitech.2017.06.009.
23. Ma C-P, Kim J-K. *Carbon Nanotubes For Polymer Reinforcement*. CRC Press; 2011.
24. Republic C. Is electrical percolation in carbon- filled polymers reflected by rheological properties ? 2016;98:51-60. doi:10.1016/j.polymer.2016.05.042.
25. A.Skoog D, Holler FJ, A.Nieman T. *Principios de Análisis Instrumental*. 4ta Edició.; 2001.
26. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. *INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY*.
27. Dent G, Smith E. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*.; 2005.
28. Capítulo 1: Fundamentos de Espectroscopía RAMAN. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>. Accessed August 20, 2018.
29. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. (Springer, ed.); 2011.
30. Saenko NS. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites : experiment and theory. 2012;0(2011):102-105. doi:10.1016/j.phpro.2012.01.026.
31. Murphy DB. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
32. Schroder DK. *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*. Tercera Ed. John Wiley & Sons, Inc; 2006.
33. Menczel JD, Prime RB. *Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc; 2009.
34. Ghusels A, Waals FMTAM. Differential Scanning Calorimetry: A powerful tool for the characterization of thermoplastics. *Polym Test*. 1980;1:149-160.
35. Menard KP. *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. CRC Press; 199AD.
36. Zhang L, Ji B, Wang K, Song J. Synthesis of nitrogen-doped graphene via solid microwave method. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2014;185(1):129-133.

doi:10.1016/j.mseb.2014.02.019.

37. Sigma Aldrich - Graphite. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282863?lang=es®ion=MX>.
38. Fermont - Catálogo de reactivos. www.pqm.com.mx/assets/catalogo-pqm-2014-r3c-b.pdf. Accessed January 10, 2018.
39. Thermo Fisher Scientific. Microscopio Raman DXR™ 2. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGABFFAHCMAPB>. Accessed November 20, 2018.
40. Netzsch. SBA 458 Nemesis. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/seebeck-coefficient-electrical-conductivity/sba-458-nemesis/>. Accessed November 22, 2018.
41. Galpaya D, Wang M, George G, Motta N, Waclawik E, Yan C. Preparation of graphene oxide / epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. *J Appl Phys*. 2016;53518(2014). doi:10.1063/1.4892089.
42. Morales Mendoza J. Desarrollo de un material nanocompuesto de resina epóxica con óxido de grafeno funcionalizado, síntesis y caracterización. 2017.
43. Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD , TEM and electron spectroscopy methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 2014;195:145-154. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003.
44. Yasmin A, Daniel IM. Mechanical and thermal properties of graphite platelet / epoxy composites. 2004;45:8211-8219. doi:10.1016/j.polymer.2004.09.054.
45. Wan Y, Tang L, Gong L, Yan D, Li Y. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon N Y*. 2013;69:467-480. doi:10.1016/j.carbon.2013.12.050.
46. Svendsen EM. Graphene Oxide as Reinforcement in Epoxy Based Nanocomposites . 2014;(June).
47. Tang G, Jiang Z, Li X, Zhang H, Hong S, Yu Z. Electrically conductive rubbery epoxy / diamine-functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical properties. *Compos PART B*. 2014;67:564-570. doi:10.1016/j.compositesb.2014.08.013.
48. Wang Z, Shen X, Han NM, et al. Ultralow Electrical Percolation in Graphene Aerogel/Epoxy Composites. 2016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03206.
49. Khanam PN, Ponnamma D. Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites. doi:10.1007/978-3-319-13875-6.
50. Morimoto N, Kubo T, Nishina Y. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications. *Nat Publ Gr*. 2016:4-11. doi:10.1038/srep21715.
51. Torres Castillo CS. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL NYLON 6,6.

52. Castillo Castillo JF. Síntesis de óxido de grafeno y su efecto en las propiedades mecánicas del polipropileno, utilizando ácido esteárico como surfactante”.
53. Mancinelli P, Heid TF, Fabiani D, et al. Electrical Conductivity of Graphene-based Epoxy Nanodielectrics. 2013:772-775.