

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Estudio y síntesis del óxido de grafeno funcionalizado
con glicina y su posible aplicación electroquímica

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

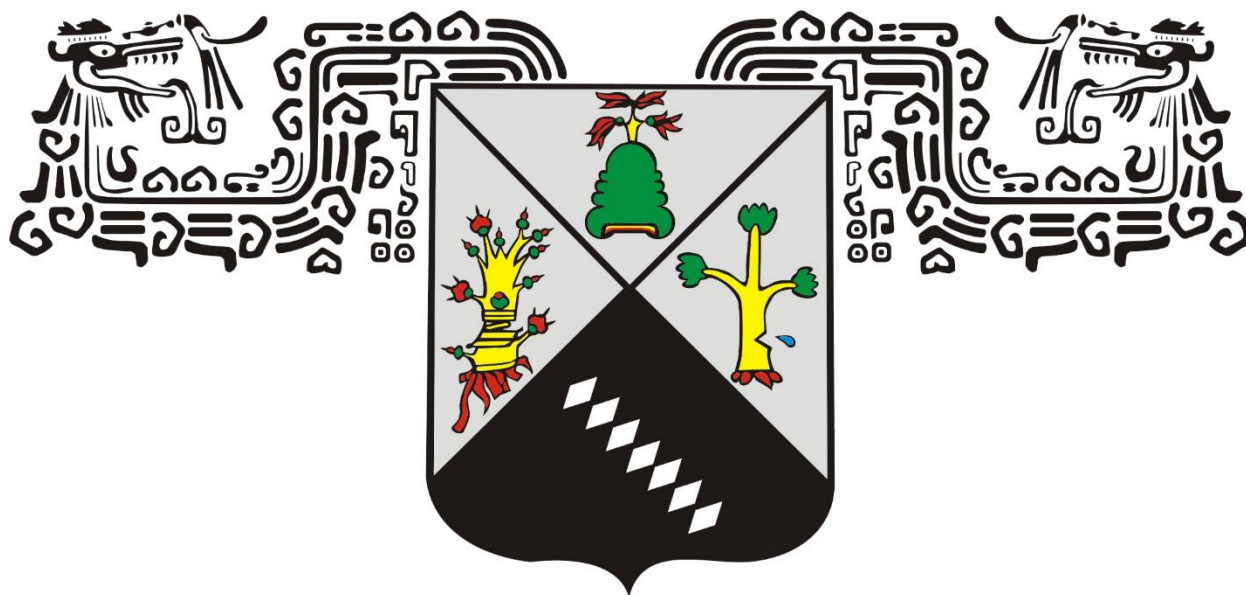
L.D.M.N.Q. JAINA MARIEL PEÑA GARCÍA

DIRECTORA: DRA. MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT

CUERNAVACA, MORELOS

Enero, 2025





El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Nanoquímica y Nanocarbono del Centro de Investigaciones Químicas del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (IICBA-UAEM), bajo la dirección de la Dra. María Luisa García Betancourt con el apoyo de la beca No. 1204055 otorgada por la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI).

Directora de tesis:

- Dra. María Luisa García Betancourt

Comité Tutorial:

- Dr. Arturo Galván Hernández,
- Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña

Jurado Revisor de tesis:

Dra. Carolina Godoy Alcántar

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado

Dra. Jeannette Ramírez Aparicio

Publicación del trabajo:

Gran parte de este proyecto de investigación se incluyó en el trabajo aceptado

Peña-García, JM., Terán-Salgado, E., García-Betancourt, ML. (2024). Physicochemical Characterizations of Functionalized Carbon Nanostructures. In: Barhoum, A., Deshmukh, K. (eds) Handbook of Functionalized Carbon Nanostructures. Springer Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-32150-4_37¹

Presentaciones en congresos:

- IV Forum: Nanotechnology Advances on Biomedicine and Environment and the 3rd International Symposium on Nanotechnology. (2022)
- Día del Químico (2022)
- The world conference on carbon. (2023)
- Seminario de Estudiantes de Ciencias de Morelos. (2023)
- Jornadas IICBA. (2023)
- 1er Congreso Estatal de Materiales de Morelos. (2024)
- 19 reunión de la AMQO (2024)

Agradecimientos

Agradezco a la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada durante mi maestría.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), en particular al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), por brindarme formación académica tanto en la licenciatura como en la maestría. Asimismo, extendo mi reconocimiento al Laboratorio 209 de este centro por su orientación y apoyo a lo largo de mi trayectoria profesional, y al Laboratorio 223, especialmente a la Dra. Carolina Godoy Alcántar, por su ayuda en la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible.

Al Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas (LANEM) del CIQ, en especial a la Dra. Paola Elizabeth Sánchez Portillo, por su valiosa colaboración en la caracterización por espectroscopia de infrarrojo, Dra. Perla Román Bravo por la caracterización por difracción de rayos X de polvos y la Dra. Diana Gabriela Vargas Pineda por la caracterización en análisis elemental.

A los Laboratorios de Biofísica 1 y 2, ubicados en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con un agradecimiento especial al Dr. Iván Ortega-Blake y al Dr. Arturo Galván Hernández por su apoyo y asesoría en la caracterización por microscopía de fuerza atómica.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología (IPICYT), donde agradezco al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por su apoyo en la caracterización por microscopía de electrónica de transmisión y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su colaboración en la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física (IF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con un agradecimiento especial a la Dra. María Cristina Zorrilla Cangas por su ayuda en la caracterización por espectroscopia Raman.

Dedicatoria

A mi abuelo,
mi guía, mi maestro y mi mayor inspiración.

Con todo mi cariño y amor, dedico esta tesis a la memoria de un hombre que siempre creyó en mí, que escuchaba con interés mis avances y dudas, incluso cuando parecían tan técnicas y extrañas. En nuestras conversaciones, encontré no solo comprensión, sino también la motivación para seguir adelante.

Aunque ya no se encuentre aquí para ver este trabajo terminado, sé que siempre me acompañaste en cada paso del camino. Este logro lleva tu esencia, tus enseñanzas y todo el cariño que me brindaste siempre.

Gracias por ser luz en los momentos difíciles y por enseñarme que los sueños se persiguen con constancia, humildad y pasión.

Índice

Índice de Figuras.....	8
Índice de Tablas.....	12
Abreviaturas	14
Resumen.....	16
Abstract.....	17
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	2
2.1 Materiales de carbono.....	2
2.2. Métodos de síntesis de grafeno	5
2.2.1. Métodos Bottom-up	5
2.2.2. Métodos Top-Down.....	7
2.3. Métodos de oxidación del grafito.....	7
2.3.1. Método de Brodie	8
2.3.2. Método de Staudenmaier	8
2.3.3. Método de Hummers-Offeman	8
2.3.4. Método de Hummers modificado.....	9
2.3.5. Química sostenible en la oxidación del grafito.....	14
2.4. Métodos de reducción de GO	16
2.4.1. Reducción térmica.....	16
2.4.2. Reducción química	17
2.4.3. Importancia de los agentes reductores eco amigables.....	18
2.4.4. Reducción mediante múltiples pasos	21
2.4.5. Factor decisivo en la reducción del GO	22
2.5. Técnicas de caracterización.....	23
2.5.1 Análisis elemental.....	23
2.5.2 Difracción de rayos X.....	23
2.5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	24
2.5.4 Espectroscopía Raman	25

2.5.5	Espectroscopía ultravioleta-visible	26
2.5.6	Microscopía electrónica de barrido	27
2.5.7	Microscopía electrónica de transmisión	28
2.5.8	Microscopía de fuerza atómica	29
2.5.9	Voltamperometría cíclica	30
2.6.	Aplicaciones del GO y rGO	36
2.6.1.	Aplicaciones del óxido de grafeno	36
2.6.2.	Aplicaciones del óxido de grafeno reducido	37
2.6.3.	Estudios de nanomateriales de carbono con glicina y sus posibles aplicaciones	38
3.	Planteamiento del problema	45
3.1.	Justificación	45
3.2.	Hipótesis	45
3.3.	Objetivo general	45
3.3.1.	Objetivos específicos	45
4.	Metodología	46
4.1.	Síntesis del óxido de grafeno	46
4.1.1	Primera síntesis	46
4.1.2	Segunda síntesis	46
4.1.3	Tercera síntesis	46
4.2.	Reducción del GO	49
4.3.	Funcionalización del GO	50
4.3.1.	Síntesis con reflujo 95-105 °C	50
4.3.2.	Síntesis sin reflujo a temperatura ambiente	51
4.4.	Caracterización	52
4.4.1.	Composición	52
4.4.2.	Cristalinidad y espaciado	53
4.4.3.	Identificación de grupos funcionales	53
4.4.4.	Hibridación del carbono y defectos	54
4.4.5.	Caracterización en UV-vis	55
4.4.6.	Morfología	56

4.4.7.	Voltamperometría cíclica	58
5.	Resultados y discusión.....	61
5.1.	Caracterización de la glicina	61
5.2.	Oxidación: Caracterización y análisis de GO 1, GO 2 y GO 3	63
5.2.1.	AFM, XRD, FT-IR y UV-vis	63
5.2.2.	Reproducibilidad del método propuesto para la oxidación del grafito.....	68
5.2.3.	Mecanismo de reacción y modificación del método de Hummers	72
5.2.4.	Eficiencia del método modificado y su alineación con los Principios de la Química Verde	74
5.3.	Funcionalización: Caracterización de grafito, glicina, GO y GO + glicina.....	75
5.3.1.	Morfología.....	75
5.3.2.	Cristalinidad.....	82
5.3.3.	Grupos funcionales.....	84
5.3.4.	Hibridación y defectos en el material.....	85
5.3.5.	Cambios estructurales	87
5.3.6.	Mecanismo de funcionalización de GO con glicina	89
5.3.7.	Factor decisivo en el análisis de reducción y/o funcionalización del GO ...	91
5.4.	Análisis de Voltamperometría cíclica.....	97
5.6.1.	Medio ácido (electrolito H ₂ SO ₄)	97
5.6.2.	Medio básico (electrolito KOH)	102
6.	Conclusiones.....	105
7.	Perspectivas.....	106
8.	Bibliografía	107
	Anexo	125

Índice de Figuras

Figura 1. Red hexagonal de grafito con apilamiento tipo a) ABABAB y b) romboédrico ABCABC	2
Figura 2. Estructura del óxido de grafito.....	3
Figura 3. Estructura del GO	4
Figura 4. Estructura del rGO	4
Figura 5. Voltamperograma tradicional en negro y un material capacitivo ideal en rojo	30
Figura 6. Voltamperograma indicando los parámetros más importantes	31
Figura 7. Voltamperograma indicando la zona de adsorción/ desorción de H ₂ y la zona de oxidación y reducción de oxígeno	32
Figura 8. Esquema del equipo empleado para una voltamperometría cíclica	33
Figura 9. Esquema representativo de la oxidación del electrodo	34
Figura 10. Esquema representativo de la reducción del electrodo.....	34
Figura 11. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno.	47
Figura 12. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno con adición de agua (1ml con pipeta Pasteur).	48
Figura 13. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno con adición de agua (1 ml con jeringa).....	49
Figura 14. Esquema del proceso empleado para la reducción del GO en reflujo	50
Figura 15. Esquema del proceso de reducción y funcionalización del GO en reflujo....	51
Figura 16. Esquema del proceso empleado para la reducción y funcionalización del GO en reflujo a temperatura ambiente	52
Figura 17. Analizador elemental THERMO SCIENTIFIC Flash 2000 series Lab Equipment	52
Figura 18. Difractómetro de rayos X de polvos	53

Figura 19. Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific NICOLET 6700	54
Figura 20. Espectrómetro Vía Raman	55
Figura 21. Espectrómetro Uv-vis	55
Figura 22. Microscopio de Electrónico de Barrido FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600	56
Figura 23. Microscopio Electrónico de Trasmisión TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI.....	57
Figura 24. Microscopio de Fuerza Atómica NT-MDT Spectrum Instruments SOLVER NANO	58
Figura 25. Celda electroquímica empleada para la prueba de Voltamperometría Cíclica, a) electrodo de referencia, b) flujo de nitrógeno), c) contra electrodo, d) electrodo de trabajo, e) reflujo, f) agitación magnética	59
Figura 26. Espectros a) infrarrojo, b) rayos X de polvos y c) espectroscopía Raman de la glicina	63
Figura 27. a) Imagen de GO 1 obtenida por AFM, b y c) perfiles topográficos de GO 164	
Figura 28. Imagen de GO 2 obtenida por AFM, b) perfil topográfico obtenido de GO 2 65	
Figura 29. a) Imagen de GO 3 obtenida por AFM, b) y c) perfiles topográficos obtenidos de la muestra de GO 3	65
Figura 30. Patrones de XRD de polvos con deconvolución para a) GO 1, b) GO 2, c) GO 3	66
Figura 31. Espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja de los distintos GO sintetizados	67
Figura 32. Espectros Uv-vis de los distintos GO sintetizados	68
Figura 33. Comparación de espectros de FT-IR de GO 3 y GO 4	70
Figura 34. Espectros obtenidos por difracción de rayos X de polvos para GO 3 y GO 4	70

Figura 35. Escisión oxidativa de un doble enlace C=C a través de un éster cíclico de manganeso que da como resultado dos enlaces carbonilo ¹²⁵	73
Figura 36. Escisión oxidativa de un doble enlace C=C que produce dos ácidos carboxilos ¹²⁵	73
Figura 37. Escisión oxidativa de una cetona formando un ácido carboxílico y una cetona ¹²⁵	73
Figura 38. Hidrólisis catalizada por ácido de un epóxido que produce dos enlaces hidroxilos ¹²⁵	74
Figura 39. Micrografía del grafito obtenida por SEM.....	75
Figura 40. Imágenes de SEM de a) GO y c) GO en reflujo + glicina e imágenes de TEM de b) GO y d) GO en reflujo + glicina	76
Figura 41. Imagen obtenida por TEM de la muestra de GO.....	78
Figura 42. Imágenes obtenidas por TEM de la muestra de GO en reflujo + glicina	79
Figura 43. a) Imagen de GO en reflujo obtenida por AFM, b) perfiles topográficos obtenidos de la muestra GO en reflujo.....	80
Figura 44. a) Imagen de GO en reflujo + glicina obtenida por AFM, b) perfiles topográficos obtenidos de la muestra GO en reflujo + glicina.....	80
Figura 45. a) Imagen de GO en reflujo obtenida por AFM, b) perfiles de potencial de superficie obtenidos de la muestra GO en reflujo	81
Figura 46. a) Imagen de GO en reflujo + glicina obtenida por AFM, b) perfiles de potencial de superficie obtenidos de la muestra GO en reflujo + glicina	82
Figura 47. Espectros de difracción de rayos X de polvos de a) grafito b) GO 3, c) GO en reflujo y d) GO en reflujo + glicina	83
Figura 48. FTR-IR de grafito, GO, glicina, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina	85
Figura 49. Espectros Raman de a) Glicina, b) Grafito, c) GO, d) GO en reflujo y e) GO en reflujo + glicina	87
Figura 50. Espectros Uv-vis de a) Glicina, b) Grafito, GO, GO en reflujo y GO en reflujo	

+ glicina.....	89
Figura 51. Posibles mecanismos de funcionalización de grupos hidroxilos, ácidos carboxílicos y epóxidos presentes el GO ¹⁰	90
Figura 52. Espectros FT-IR de a) GO, b) GO en reflujo y c) GO en reflujo + glicina.....	92
Figura 53. Espectros obtenidos por difracción de rayos X de a) GO 3, b) GO en reflujo y c) GO en reflujo + glicina.....	93
Figura 54. Espectros Uv-Vis de GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina.....	94
Figura 55. Espectros Raman de a) GO y b) GO en reflujo y c) GO en reflujo + glicina.	95
Figura 56. Ratio ID/IG y I2D/IG del GO	96
Figura 57. Ratio I _D /I _G y I _{2D} /I _G de GO en reflujo y GO en reflujo + glicina	96
Figura 58. Espectros obtenidos por infrarrojo de a) GO, b) GO sin reflujo + glicina y c) GO en reflujo + glicina.....	97
Figura 59. Voltamperograma obtenido para el análisis de la zona de adsorción / desorción de las especies de H ₂ y la zona de oxidación / reducción del oxígeno del GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina en medio ácido	98
Figura 60. Voltamperogramas comparativos de a) GO en reflujo + glicina, b) GO en reflujo y c) GO mostrando la intensidad de potencial de picos anódicos y catódicos en medio ácido.....	99
Figura 61. Voltamperogramas compartivos de a) GO en reflujo, b) GO en reflujo + glicina y c) GO mostrando la intensidad de potencial de picos anódicos y catódicos en medio básico.....	102

Índice de Tablas

Tabla 1. Distintos métodos de oxidación química del grafito.....	9
Tabla 2. Variantes en ácidos del método de Hummers	10
Tabla 3. Principios de la química verde y su descripción ⁴⁰	15
Tabla 4. Vitaminas eficaces en la reducción de GO.....	18
Tabla 5. Carbohidratos eficaces en la reducción de GO	19
Tabla 6. Aminoácidos eficaces en la reducción de GO	20
Tabla 7. Vibraciones FT-IR de algunos grupos funcionales que contiene oxígeno y de enlaces presentes en la glicina	25
Tabla 8. Tabla comparativa entre distintos modos de trabajo en AFM ⁸¹	29
Tabla 9. Hoja de seguridad de la glicina	39
Tabla 10. Investigaciones sobre nanomateriales de carbono con glicina y sus aplicaciones	40
Tabla 11. Soluciones empleadas en las pruebas de voltamperometría cíclica	59
Tabla 12. Parámetros empleados en las pruebas de voltamperometría cíclica para medio ácido y medio básico.....	60
Tabla 13. Comparación de la composición porcentual de la glicina calculado vs obtenido	61
Tabla 14. Análisis de espaciamiento entre capas y % de área obtenido para muestras de GO.....	67
Tabla 15. Parámetros analizados de GO 3 y GO 4 en difracción de rayos X.....	71
Tabla 16. Análisis elemental por EDS del grafito, GO y GO en reflujo + glicina	77
Tabla 17. Valores de intensidad de potencial de pico anódico y catódico y su comparativo con valores reportados en la literatura para medio ácido.....	99
Tabla 18. Capacitancia específica de los nanomateriales analizados en medio ácido	100

Tabla 19. Brecha energética calculada de los nanomateriales	101
Tabla 20. Valores de intensidad de potencial de pico anódico y catódico y su comparativo con valores reportados en la literatura para medio básico	102
Tabla 21. Capacitancia específica de los nanomateriales analizados en medio básico	104

Abreviaturas

GO (Óxido de grafeno): Siglas provenientes del inglés *Graphene Oxide*.

rGO (Óxido de grafeno reducido): Siglas provenientes del inglés *Reduced Graphene Oxide*.

NMC (Nanomateriales de carbono)

SWCNTs (Nanotubos de carbono de pared simple): Siglas provenientes del inglés *Single Walled Carbon Nanotubes*

MWCNTs (Nanotubos de carbono de pared múltiple): Siglas provenientes del inglés *multi walled carbon nanotubes*

CNTs (Nanotubos de carbono): Siglas provenientes del inglés *Carbon Nanotubes*

I_D/I_G (Intensidad del pico D entre intensidad del pico G)

I_{2D}/I_G (Intensidad del pico 2D entre intensidad del pico G)

DFT (Teoría del funcional de la densidad): Siglas provenientes del inglés *density functional theory*

FT-IR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier): Siglas provenientes del inglés *Fourier transform infrared spectroscopy*

XRD (Difracción de rayos X): Siglas provenientes del inglés *X-ray diffraction*

TGA (Análisis termogravimétrico): Siglas provenientes del inglés *thermo gravimetric analysis*

XPS (Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X): Siglas provenientes del inglés *x-ray photoelectron spectroscopy*

AFM (Microscopía de fuerza atómica): Siglas provenientes del inglés *atomic force microscope*

SEM (Microscopía electrónica de barrido): Siglas provenientes del inglés *scanning electron microscope*

TEM (Microscopía electrónica de transmisión): Siglas provenientes del inglés

transmission electron microscopy

DMF (N-N dimetil formamida): Siglas provenientes del inglés dimethylformamide

DMSO (dimetil sulfóxido)

NMP (N-metil-2 pirrolidona)

VC (Voltamperometría cíclica)

EDS (Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva): Siglas provenientes del inglés energy dispersive spectroscopy

EELS (Espectroscopia de pérdida de electrones): Siglas provenientes del inglés electron energy loss spectroscopy

CVD (Deposición química de vapor) Siglas provenientes del inglés chemical vapour deposition

E_{inicial} (Potencial inicial)

E_{final} (Potencial final)

E_{pa} (Potencial de pico anódico)

E_{pc} (Potencial de pico catódico)

SHE (Electrodo estándar de hidrógeno) Siglas provenientes del inglés Standard Hydrogen Electrode

C_{esp} (Capacitancia específica)

E_{Homo} (Orbital molecular ocupado más alto) Siglas provenientes del inglés Highest Occupied Molecular Orbital

E_{Lumo} (Orbital molecular desocupado más bajo) Siglas provenientes del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital

E_{ox} (Potencial de oxidación)

E_{red} (Potencial de reducción)

EDQ (Cuantificación por dispersión de energía) Siglas provenientes del inglés Energy Dispersive Quantification

Resumen

El óxido de grafeno (GO) es un compuesto que consiste en una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , similar al grafeno. La diferencia se debe a que la lámina de carbono en el GO está intercalada con átomos de oxígeno, incorporados tanto en los planos como en los bordes. Al reducir la cantidad de oxígeno presente en el GO, se obtiene el óxido de grafeno reducido (rGO) el cual promueve la conducción de electrones. GO y rGO son considerados nanomateriales debido a sus características dimensionales, su espesor de aproximadamente 0.34 nm por capa equivalente al grosor de un solo átomo de carbono y sus propiedades electrónicas únicas a escala nanométrica².

El GO se puede obtener de la delaminación del grafito a partir de diversos métodos físicos y químicos con el objetivo de obtener grafeno. Sin embargo, en el proceso, se ha encontrado que el GO también tiene un potencial muy alto para diversas aplicaciones al poder manipular sus propiedades a partir del control de su contenido de oxígeno y de la introducción de grupos funcionales. Para introducir grupos funcionales con oxígeno en la estructura de la lámina de grafeno, y obtener GO, se han descrito diversos métodos de oxidación del grafito, como la exfoliación mecánica, oxidación química, siendo esta última la más utilizada actualmente con el método de Hummers. También se han reportado diferentes procesos para la reducción del óxido de grafeno, como el uso de vitaminas, sacáridos, hormonas, proteínas, péptidos y aminoácidos.

En este proyecto de investigación, se sintetizaron tres materiales: óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido por reflujo y óxido de grafeno reducido y funcionalizado. Estos materiales fueron caracterizados mediante espectroscopía Uv-vis, Raman e infrarrojo, difracción de rayos x, microscopía de fuerza atómica, de barrido electrónico y de transmisión electrónica. Se comprobó la introducción de grupos funcionales con oxígeno en la lámina de grafeno del grafito, así como la reducción y finalmente su funcionalización con glicina, demostrando los parámetros críticos necesarios para lograr la reducción del material. Posteriormente, los materiales fueron analizados mediante voltamperometría cíclica (VC) para estudiar sus propiedades electroquímicas, revelando que tanto el GO en reflujo como el GO en reflujo funcionalizado con glicina poseen características que los hacen adecuados para su aplicación en supercapacitores.

Abstract

Graphene oxide (GO) is a compound consisting of a network of sp^2 -hybridized carbon atoms, similar to graphene. The difference is that the carbon sheet in GO is intercalated with oxygen atoms, incorporated both in the planes and at the edges. By reducing the amount of oxygen present in GO, reduced graphene oxide (rGO) is obtained, which promotes electron conduction. GO and rGO are considered nanomaterials due to their dimensional characteristics, their thickness of approximately 0.34 nm per layer equivalent to the thickness of a single carbon atom and their unique electronic properties at the nanometer scale.

GO can be obtained from the delamination of graphite from various physical and chemical methods with the goal of obtaining graphene. However, in the process, GO has also been found to have a very high potential for various applications by being able to manipulate its properties from the control of its oxygen content and the introduction of functional groups. To introduce functional groups with oxygen into the structure of the graphene sheet, and obtain GO, several methods of oxidation of graphite have been described, such as mechanical exfoliation, chemical oxidation, being last one the most used with the Hummers method. Different processes for the reduction of graphene oxide have also been reported, such as the use of vitamins, saccharides, hormones, proteins, peptides and amino acids.

In this research project, three materials were synthesized: graphene oxide, reflux-reduced graphene oxide and functionalized reduced graphene oxide. These materials were characterized by Raman, Uv-vis and infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Raman, atomic force, scanning electron and transmission electron microscopy. The introduction of functional groups with oxygen in the graphene sheet of the graphite was tested, as well as the reduction and finally its functionalization with glycine, demonstrating the critical parameters necessary to achieve the reduction of the material. Subsequently, the materials were analyzed by a cyclic voltammetry study their electrochemical properties, revealing that both the refluxed GO and the refluxed GO functionalized with glycine possess characteristics that make them suitable for application in supercapacitors.

1. Introducción

Las nanoestructuras de carbono son nanomateriales que cada día cobran una mayor importancia debido a los avances del control de sus propiedades y en su aplicación en diferentes campos. Algunos ejemplos de estas nanoestructuras son el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO).

En la actualidad el GO y el rGO han sido un foco de interés debido a su funcionalidad superficial, ya que la presencia de los grupos funcionales oxigenados aumentan la reactividad química³. El método para sintetizar óxido de grafeno es el de Hummers modificado⁴, debido a que su tiempo de oxidación es menor en comparación con otros métodos como el de Staudenmaier⁵ o Brodie⁶; no hay liberación de ClO_2 , lo cual es benéfico ya que es explosivo.

Existen diferentes métodos de reducción del GO como el tratamiento térmico⁷ y el de múltiples pasos⁸. Sin embargo, el método de reducción de GO que más utilizado es la reducción química; usualmente se empleaban reactivos químicos como la hidracina y sus derivados³, los cuales son tóxicos y de naturaleza explosiva. Debido a esto, se ha propuesto el uso de moléculas biológicas, como son los aminoácidos, para su reducción⁹. La glicina, el único aminoácido no quiral, es empleado en este estudio para la funcionalización del GO ya que su grupo amino, puede tener interacción covalente con el GO, es económico, fácil de emplear, y no presenta naturaleza explosiva¹⁰.

En este trabajo se propone la oxidación del grafito mediante el método de Hummers modificado, y la reducción/funcionalización utilizando reflujo con glicina. La caracterización de los materiales obtenidos se efectuó con análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía UV-vis, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica y voltamperometría cíclica.

2. Antecedentes

2.1 Materiales de carbono

El carbono es el elemento químico de número atómico seis que se encuentra representado en la tabla periódica con el símbolo C. Es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y debido a sus singulares propiedades juega un importante papel en la química, ya que es capaz de enlazarse y formar compuestos con casi todos los elementos¹¹.

El grafito es un alótropo del carbono con estructura laminar multicapa en la que cada una de las láminas es conocida como grafeno. Cada lámina está compuesta por átomos de carbono formando una red hexagonal plana con hibridación sp^2 . Cada átomo de carbono está hibridado trigonalmente, con tres enlaces σ , y uno π , dejando un electrón libre u orbital π deslocalizado perpendicular al plano, brindándole sus propiedades eléctricas. Estas capas se mantienen separadas por $3.37 \text{ \AA}$ ¹², pero unidas por fuerzas de van der Waals y por interacciones de los orbitales π , que son fuerzas débiles. El apilamiento de las capas puede tomar dos configuraciones, la hexagonal con la secuencia ABABAB o la romboedral con la secuencia ABCABC (Figura 1)¹².

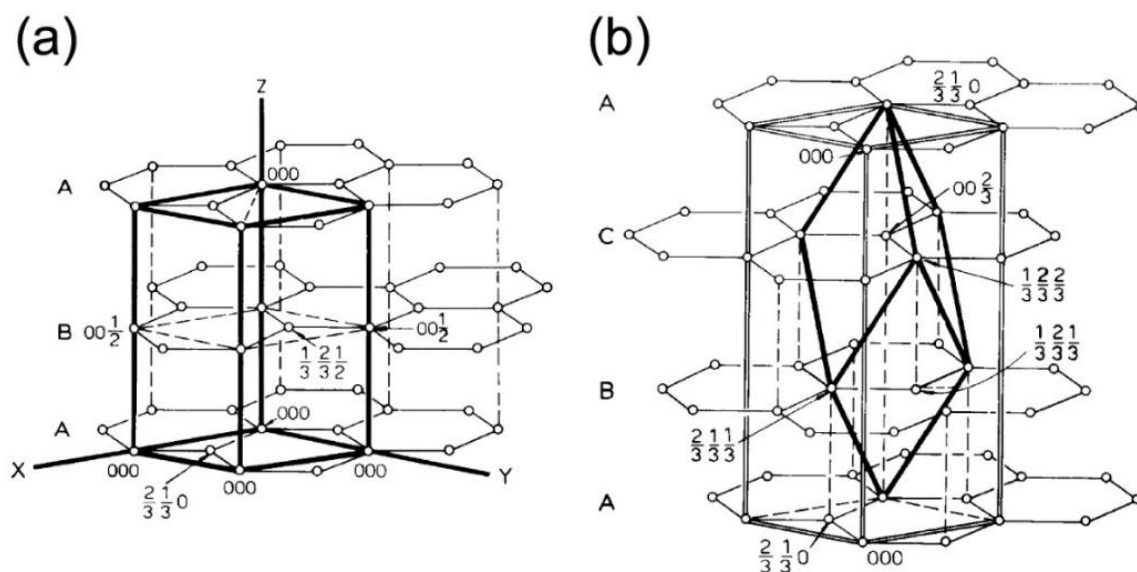


Figura 1. Red hexagonal de grafito con apilamiento tipo a) ABABAB y b) romboédrico ABCABC

El óxido de grafito es un material similar al grafito, el cual está formado por el apilamiento de láminas de átomos de carbono unidos de manera hexagonal, sin embargo, el óxido de grafito incluye en su estructura grupos funcionales que contienen oxígeno. Esta introducción separa las láminas del grafito y ayuda a su delaminación¹³.

El primer reporte de la síntesis de óxido de grafito fue del químico Brodie⁶ en 1859, para determinar el peso molecular del grafito al usar una mezcla de KClO_3 y HNO_3 , resultando en la oxidación del grafito junto con la intercalación de los grupos funcionales oxígeno en su estructura lo que solo inició el estudio de la oxidación del grafito bajo distintos métodos (Figura 2).

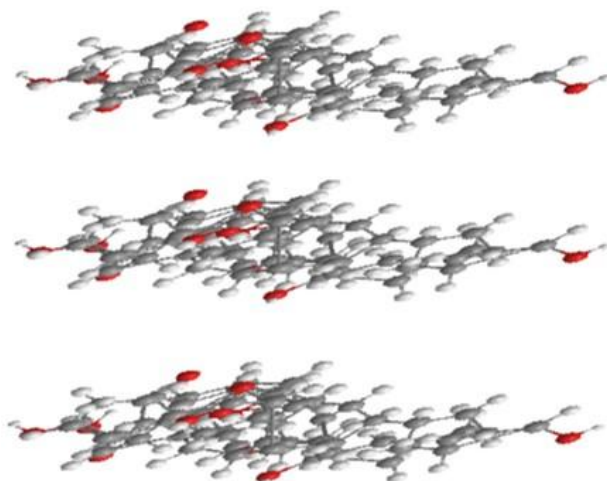


Figura 2. Estructura del óxido de grafito

El óxido de grafeno está formado por una red de átomos de carbono unidos con una hibridación sp^2 . Este no presenta estequiometría ya que no es una estructura única, incluye grupos funcionales que contienen oxígeno al igual que el óxido de grafito, pero la diferencia entre estos dos materiales se ve atribuida a la cantidad de láminas que conforman el material. En la literatura normalmente se considera al GO como un material de pocas capas (menos de 10 capas apiladas), más de 10 hasta 30 es multicapa, mientras que el óxido de grafito contiene más de 30 capas apiladas¹⁴⁻¹⁵. Se han generado distintos modelos representativos, identificado en su mayoría grupos hidroxilo y epoxi en el plano basal, así mismo se han identificado en los bordes de ésta en menores cantidades ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, entre otros (Figura 3)¹⁶.

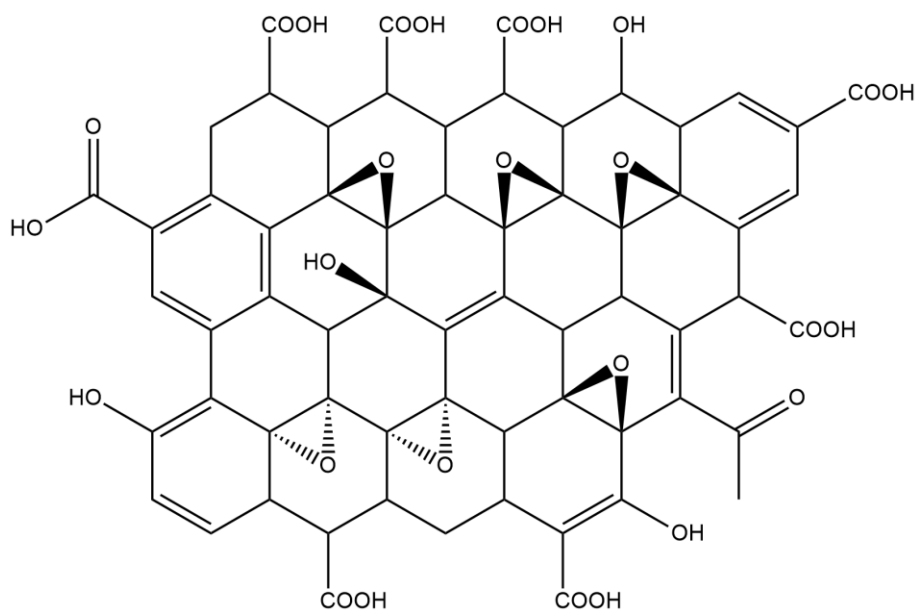


Figura 3. Estructura del GO

El óxido de grafeno reducido (rGO) tiene una estructura similar al grafeno, por lo que se considera como grafeno imperfecto (Figura 4). Gracias a la disminución de la cantidad de oxígeno presente en el material, posterior al proceso de reducción, se da la reestructuración de la lámina de grafeno promoviendo el paso de electrones libremente por el material, por lo cual el rGO puede conducir electricidad de mejor forma que el GO¹⁷. El rGO mostrado en la Figura 4, presenta una menor cantidad de oxígenos que el GO mostrado en la Figura 3. Tiene una disminución en la relación del número de átomos de oxígeno con respecto al de átomos de carbono en la estructura del GO¹⁸.

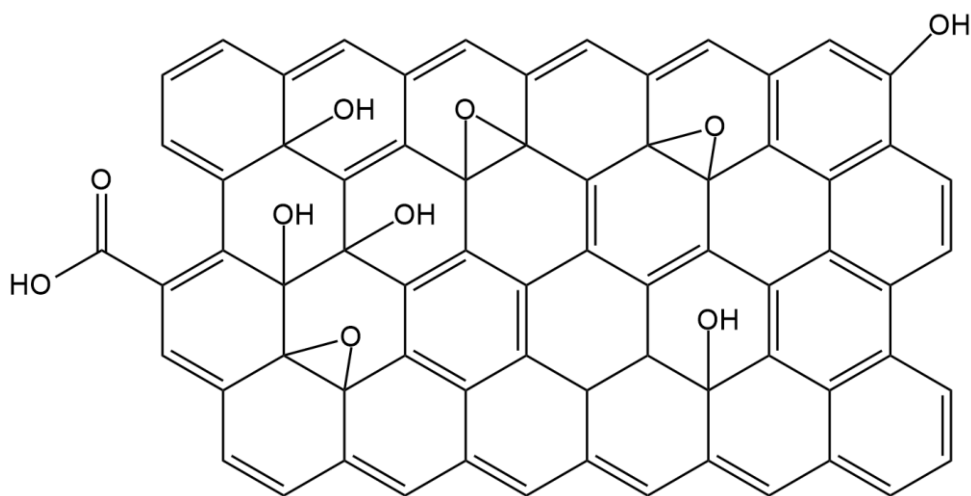


Figura 4. Estructura del rGO

La síntesis del rGO con reactivos químicos fue reportada por Stankovich¹⁹ en el 2003 con el uso de hidracina. Esta investigación inició una gran cantidad de estudios de distintos compuestos para poder reducir el GO a gran escala, lo cual colocó al rGO como un material estrella para la obtención de un derivado del grafeno. Posteriormente hubo más investigaciones para poder realizar otro tipo de reducciones del GO sustituyendo la hidracina debido a los potenciales peligros que presentaba⁹.

El rGO es más estable y menos reactivo que el GO debido a la pérdida de oxígeno, lo que le confiere mayor resistencia a la oxidación y a la corrosión²⁰. Convirtiéndolo en candidato ideal para producir recubrimientos, ya que puede formar películas muy delgadas que actúan como barreras físicas. Al ser un material hidrofóbico, previene la acumulación de agua, reduciendo las reacciones electroquímicas de la corrosión²⁰.

2.2. Métodos de síntesis de grafeno

Los métodos de síntesis de grafeno se clasifican de acuerdo con los enfoques Top-Down y Bottom-up. El enfoque Top-Down se basa en la pulverización del material a gran escala para lograr materiales estructurales de tamaño más pequeño. El enfoque Bottom-up involucra la elaboración de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula a través de un enlace covalente o interacciones supramoleculares²¹.

2.2.1. Métodos Bottom-up

Deposición química de vapor

La deposición química de vapor o CVD por sus siglas en inglés: (Chemical Vapor deposition), es un método por excelencia en la industria, ya que permite sintetizar láminas de grafeno, sin variantes de espesor, sin irregularidades y con control de la orientación para la producción a gran escala. El proceso de CVD consiste en la descomposición química de vapor de un hidrocarburo, por medio de altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) y su deposición en una superficie metálica (Pt, Co, Ir, Ru, Cu y Ni)²². Los átomos de carbono son provistos por el hidrocarburo precursor, luego se depositan en los sitios de nucleación del sustrato metálico y proceden a dispersarse sobre una superficie en condiciones de presiones bajas (10^{-3} – 10^{-4} atm). Esta técnica permite producir películas continuas de grafeno de alta pureza sobre grandes áreas²³.

Ablación Laser

La ablación laser es una técnica que comenzó a llamar la atención a finales de 1990, particularmente para la producción de nanomateriales, debido a su fácil manejo y proceso de síntesis a temperatura ambiente, convirtiéndose gradualmente en un método ecológico, sencillo y económico para la generación de nanomateriales de carbono ultrapuros. Gracias a este método se han fabricado diferentes formas alotrópicas del carbono como láminas de grafeno, nanotubos de carbono, puntos cuánticos, nano diamantes y nanopartículas metálicas encapsuladas en carbono²⁴.

En la ablación por láser se enfoca un rayo láser de alta potencia sobre la superficie de la muestra, el rayo láser convierte instantáneamente un volumen finito de la muestra sólida en sus constituyentes en fase vapor y así elimina capas del material mediante un proceso controlado²⁵.

Sol-gel

En el método sol-gel, se utiliza un alcóxido metálico como precursor molecular, el cual se disuelve en agua o alcohol y se convierte en gel calentándolo y agitando mediante hidrólisis/alcoholisis para obtener el gel. Este se debe secar utilizando métodos apropiados dependiendo de las propiedades deseadas y la aplicación del gel. Después de la etapa de secado, los geles producidos se pulverizan y por último son calcinados²⁶. Su síntesis presenta ventajas como obtención de materiales con altos grados de pureza, materiales moldeables, eficaz para producir recubrimientos de alta calidad, útil para la fabricación de composites y es un proceso que no requiere temperaturas tan elevadas (200-600° C). Este método ha se utilizado para la creación de composites a base rGO/silica los cuales mostraban conductividad eléctrica²⁷.

Método de descarga de arco

Este método promueve reacciones químicas dentro de una cámara de reacción con precursores en estado gaseoso que desencadenan la formación de los nanomateriales activándose a altas temperaturas (800 °C a 1000°C). Los precursores empleados en la reacción pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, siendo los hidrocarburos los más utilizados, aunque puede emplearse cualquier fuente de carbono²³. Este método ha

demostrado ser útil en la síntesis de grafeno de pocas capas con altos grados de pureza como lo reporta Gökçe_Borand y su equipo²⁸.

2.2.2. Métodos Top-Down

Exfoliación micromecánica

En 2010, Andre Geim y Konstantin Novoselov, dos físicos rusos demostraron que la estructura del grafeno (una sola capa de átomos de carbono densamente empaquetados en una estructura de anillo de benceno) era posible de aislar mediante el método de exfoliación mecánica, también llamado método “scotch tape” debido a que consiste en la separación de las láminas de grafeno que conforman al grafito mediante el rompimiento de las fuerzas de van der Waals que las mantienen unidas utilizando cinta adhesiva múltiples veces hasta lograr obtener una lámina de espesor atómico, denominándola grafeno de alta calidad, sin presencia de defectos y estudiaron el efecto del campo eléctrico para observar sus propiedades electrónicas²⁹.

Exfoliación química

Este método es considerado el más sencillo y eficaz para la síntesis de GO debido a su rentabilidad para su producción en altas cantidades. Consiste en la oxidación del grafito, seguido de su reducción, obteniendo rGO. Dependiendo del método de oxidación y reducción empleado, se obtienen GOs y rGOs con propiedades específicas. El principal desafío en este método es la aglomeración del material debido al apilamiento de las capas de grafeno. Una manera de evitar esto es utilizando un baño ultrasónico para poder dispersar las láminas de grafeno en una solución³⁰.

2.3. Métodos de oxidación del grafito

Desde hace dos siglos se conocen métodos químicos para la oxidación del grafito con diversas modificaciones, permitiendo la oxidación y daños a la estructura. Los métodos de oxidación del grafito más reconocidos son el método de Brodie, Staudenmaier, Hummers-Offerman y Hummers modificado. Todos tienen en común el uso de ácidos y agentes oxidantes fuertes, pero la finalidad es la misma, la introducción de grupos funcionales oxígeno a la estructura de la lámina de grafeno³¹.

2.3.1. Método de Brodie

Fue el primer método desarrollado para llevar a cabo la oxidación del grafito. En el año de 1859, Brodie un químico británico, reportó la síntesis de óxido de grafito mientras investigaba su estructura. Esto lo logró tratando al grafito con una mezcla de KClO_3 y HNO_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días, posteriormente se lavó la solución para eliminar las sales producidas en la reacción, se secó a vacío y posteriormente a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El aspecto del producto cambió, dando como resultado una sustancia con un color amarillo claro. Posteriormente, se mostró que el producto estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, con una fórmula molecular $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_1$. Después de calentar a una temperatura de $220\text{ }^\circ\text{C}$, la composición química de este material cambió a $\text{C}_{5.51}\text{H}_{0.48}\text{O}_{1.00}$. Debido a que el material era dispersable en agua pura o básica, pero no en medio ácido, Brodie⁶ denominó a este material "ácido gráfítico".

2.3.2. Método de Staudenmaier

Posterior a Brodie, en 1898, Staudenmaier modificó el trabajo realizado por éste, usando H_2SO_4 , con la finalidad de mejorar la acidez en la reacción agregando alícuotas de KClO_3 durante, modificando la estequiometría del óxido obtenido, siendo esta $\text{C}:\text{O} \sim 2:1$.³² Sin embargo, el método de Staudenmaier era tanto costoso como peligroso, pues la adición de KClO_3 dura típicamente más de una semana, y el ClO_2 generado debe ser removido por un gas inerte, con constante peligro de explosión^{5,31}.

2.3.3. Método de Hummers-Offeman

En 1958 Hummers y Offeman realizaron la síntesis de GO ³³. Con un nuevo método, se hace reaccionar grafito con una mezcla de KMnO_4 , NaNO_3 y H_2SO_4 . Aunque el KMnO_4 es un oxidante comúnmente empleado, la especie reactiva en realidad es el Mn_2O_7 , el cual se produce de la reacción del KMnO_4 con el H_2SO_4 . El Mn_2O_7 es explosivo cuando se eleva a una temperatura mayor a $55\text{ }^\circ\text{C}$, motivo por el cual este procedimiento se lleva a cabo en un baño de hielo a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante el tiempo de reacción.

Los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers son eficaces para oxidar grafito. Sin embargo, métodos como el de Brodie o el de Staudenmaier generan gas de dióxido de cloro (ClO_2), el cual debe manejarse con precaución debido a su alta toxicidad y

tendencia a descomponerse en el aire y producir explosiones. Este inconveniente es eliminado en el método de Hummers, aunque, existe la formación de iones de permanganato, los cuales son muy contaminantes. Por ello, es necesario el estudio y la modificación de los distintos métodos ya reportados para obtener un GO, con un menor tiempo de reacción, sin la liberación de gases tóxicos o explosivos y promover en la medida de lo posible, reducir la cantidad de oxidantes y solventes. La Tabla 1 muestra la comparación de los distintos métodos de oxidación química del grafito.

Tabla 1. Distintos métodos de oxidación química del grafito

Método	Oxidantes empleados	Ácido empleado	Tiempo de oxidación	Desventajas
Brodie	$KClO_3$	HNO_3	3-4 días (x3 repeticiones)	Tiempo lento de reacción y hay formación de ClO_2 .
Staudenmaier	$KClO_3$	H_2SO_4	4 días	Lento, costoso y hay formación de gas ClO_2 .
Hummers y Offerman	$KMnO_4$ y $NaNO_3$	H_2SO_4	3 horas	Produce iones de permanganato los cuales son contaminantes.

2.3.4. Método de Hummers modificado

Al igual que las modificaciones que se han dado para los distintos métodos, existe una subcategoría de modificaciones del método de Hummers. Este método es el más utilizado en la actualidad por su facilidad de procedimiento, tiempos cortos de síntesis y altos rendimientos, la principal modificación en este método es la eliminación del nitrato de sodio $NaNO_3$ y la combinación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con ácido fosfórico (H_3PO_4) en distintas proporciones. La Tabla 2 muestra las variantes del método de Hummers encontradas en la literatura, en donde se presentan las variaciones de dichos ácidos. En

la literatura se puede encontrar que el proceso de oxidación del grafito consta de 3 pasos principales, en los que se emplean oxidantes y ácidos que, según las proporciones utilizadas, se pueden introducir ciertos grupos funcionales con oxígeno y generar distintos espaciamientos entre capas, empleando el agua para promover la exfoliación y dispersión del material final³⁴.

Tabla 2. Variantes en ácidos del método de Hummers

Grafito (g)	Oxidante	Disolvente	Tiempo de oxidación	Conclusiones principales	Referencia
1	Na ₂ Cr ₂ O ₇ (4 g)	H ₂ SO ₄ (15 ml) H ₂ O (100 ml) H ₂ O ₂ (60 ml)	72 h	No se logra la oxidación total, solo se obtuvo grupos funcionales oxígeno (OH y C-O) Espaciamiento entre capas de 0.42 nm.	4
1	KMnO ₄ (3 g)	H ₂ SO ₄ (20 ml) HNO ₃ (15 ml) H ₂ O (100 ml) H ₂ O ₂ (60 ml)	24 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH). Espaciamiento entre capas de 0.78 nm.	4
1	KMnO ₄ (3 g) NaNO ₃ (3 g)	H ₂ SO ₄ (30 ml) H ₂ O (100 ml) H ₂ O ₂ (60 ml)	2 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH).	4

				Espaciamiento entre capas de 0.77 nm.	
1	NaNO ₃ (0.5 g) KMnO ₄ (3 g)	H ₂ SO ₄ (22.5 ml) H ₂ O (100 ml) H ₂ O ₂ (60 ml)	0.5 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O y OH). Espaciamiento entre capas de 0.72 nm.	4
4	P ₂ O ₅ (8 g) KMnO ₄ (12 g) NaNO ₃ (2 g)	H ₂ SO ₄ (12+92 ml) H ₂ O ₂ (3 ml) H ₂ O (560 ml)	6 h+6 h+2 h	Se realizó una pre-oxidación y luego una segunda oxidación. Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O y OH). Espaciamiento entre capas de 0.625 nm.	7
0.225	KMnO ₄ (1.32 g)	H ₂ SO ₄ (27 ml) H ₃ PO ₄ (3 ml) HCl (10 ml) H ₂ O (30 ml) H ₂ O ₂	6 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH). Espaciamiento entre capas de 0.75 nm.	31
3	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ y H ₃ PO ₄	72 h	Se logró la oxidación y se	34

	(1.5 g)	(4:1,9:1, 14:1) H ₂ O ₂ (3 ml) H ₂ O (26.6 ml) HCl		obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-OH, epoxy y peróxidos). Espaciamiento entre capas de (4:1) 0.33 nm. Espaciamiento entre capas de (9:1) 0.33 nm. Espaciamiento entre capas de (14:1) 0.84 nm.	
3	KMnO ₄ (9 g)	H ₂ SO ₄ (70ml) HCl (25 ml) H ₂ O (225 ml)	0.5 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH). Espaciamiento entre capas de 0.81 nm.	35
10	KMnO ₄ (30 g)	H ₂ SO ₄ (230 ml) H ₂ O (460 ml) H ₂ O ₂ (0,10,20,30,40,50 ml)	3 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C-OOH, C-O-C, C-O). Espaciamiento entre capas de (sin H₂O₂) 0.78 nm. Espaciamiento entre capas de (10ml de H₂O₂)	36

				0.72nm. Espaciamiento entre capas de (20ml de H₂O₂) 0.77 nm. Espaciamiento entre capas de (30ml de H₂O₂) 0.75 nm. Espaciamiento entre capas de (10ml de H₂O₂) 0.74 nm.	
N/M	KMnO ₄	H₂SO₄ con H₃PO₄ (9:1) H₂O (50+150 ml) H₂O₂ (20 ml) HCl	0.5 h, 1 h y 1.5 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH). No mencionan espaciamiento entre capas.	37
1	KMnO₄ (3 g) NaNO₃ (0.5 g)	H ₂ SO ₄ (23 ml)	6 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O, C-O, C-O-C y OH). Espaciamiento entre capas de 0.79-0.84 nm.	38
1	KMnO₄ (6 g) NaNO₃ (0.5 g)	H ₂ SO ₄ (46 ml)	6 h	Se logró la oxidación y se obtuvieron grupos funcionales oxígeno (C=O,	38

				C-O, C-O-C y OH). Espaciamento entre capas de 0.83-0.87 nm.	
1	NaNO ₃ (1 g) KMnO ₄ (6 g)	H ₂ SO ₄ (35 ml) HNO ₃ (15 ml) H ₂ O (100+200 ml) H ₂ O ₂ (6 ml) 2,5-Bis(ter-butylperoxi)-2,5-dimetilhexano	2 h	No se da una buena oxidación Espaciamento entre capas con H ₂ O ₂ es de 0.34 nm. Espaciamento entre capas con 2,5-Bis(ter-butylperoxi)-2,5-dimetilhexano de 0.39 nm.	39

2.3.5. Química sostenible en la oxidación del grafito

La química verde se originó por la Agencia de Protección Ambiental por sus siglas en inglés Environmental Protection Agency (EPA) de Estados Unidos de América en los inicios de los 1990 como una herramienta para la protección del medio ambiente ante la contaminación originada por la industria química, y fue expresada por medio de los 12 principios de Paul Anastas y John Warner⁴⁰, los cuales fueron adoptados por la química verde, intentando dar seguimiento a la mayoría de estos principios en el trabajo expuesto, puesto que son de suma importancia en cualquier proceso químico, ya que es importante tener en cuenta las implicaciones hacia las futuras generaciones, por lo cual, implementar estos principios es una tarea que concierne a todos. En la Tabla 3 se enlistan los 12 principios de la química verde junto con una pequeña explicación de su empleo.

Tabla 3. Principios de la química verde y su descripción⁴⁰

Número	Principio	Indicación
1	Prevenir la formación de residuos.	De ser posible eliminar o reducir los subproductos de la reacción.
2	Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.	Incorporar al máximo los reactivos en el producto para obtener la mínima cantidad de subproductos.
3	De ser posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.	Reducir el riesgo tanto para el ambiente como para la salud humana.
4	Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.	Es importante analizar el desempeño del producto sin olvidar el impacto en el ambiente y la salud.
5	Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.	Analizar si es posible que la reacción ocurra sin ayuda de disolventes.
6	Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación con sus impactos ambientales y económicos, y minimizadas. Los métodos sintéticos deben ser llevados a término a temperatura y presión ambiente.	Se deben analizar los procesos para minimizar su consumo energético.
7	Las materias de partida deben ser renovables y no extinguidos, en la medida que esto resulte viable y económico.	Estudiar si es posible que la reacción puede llevarse a cabo con un material renovable.
8	La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en cuanto sea posible.	Verificar que la reacción tenga una alta selectividad.
9	Los reactivos catalíticos (tan selectivos como	Considerar el uso de

	sea posible) son superiores a los estequiométricos.	catalizadores en la reacción para facilitar la reacción.
10	Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.	Diseñar productos químicos que al terminar su función puedan ser degradados fácilmente en el medio ambiente.
11	Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo en tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.	Monitoreo químico en todo el tiempo de la reacción.
12	Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes.	Prevenir en todo momento accidentes.

2.4. Métodos de reducción de GO

2.4.1. Reducción térmica

El GO puede ser reducido mediante un tratamiento de calor o reducción térmica. Durante el calentamiento ocurre una exfoliación donde el mecanismo sucede debido al desprendimiento de los gases CO o CO₂ que entraron entre las láminas de grafeno, durante un calentamiento rápido del óxido de grafeno. El cambio brusco de temperatura hace que los grupos funcionales insertados en el plano de carbono se descompongan en gases, creando una gran presión dentro de las láminas provocando la separación de las mismas⁴¹. Algunas subcategorías de este método se describen a continuación.

Microondas y foto reducción

La aplicación de un tratamiento de irradiación por microondas y foto irradiación presenta una ventaja sobre la reducción térmica convencional, ya que se puede calentar la sustancia de manera uniforme⁴².

Reducción mediante irradiación

La irradiación de infrarrojo es un proceso fototérmico en el que se ocupa una lámpara IR

como fuente de luz infrarroja para lograr la reducción térmica⁴³.

Reducción por reflujo

El GO se reduce en condiciones de reflujo para remover grupos hidroxilos y carbonilos a temperaturas superiores a los 155 °C, mientras que los grupos epóxidos solo pueden ser removidos con temperaturas superiores a los 200 °C, usando como disolventes N,N-dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metil-2-pirrolidona (NMP)⁴⁴.

2.4.2. Reducción química

La reducción química está basada en las reacciones químicas con el GO. Usualmente, puede ser realizada a condiciones de temperatura ambiente o utilizando calentamiento moderado. Algunas subcategorías se describen a continuación.

Reducción por fotocatalisis

Se lleva a cabo mediante reacciones fotoquímicas con la ayuda de un fotocatalizador. Ejemplos de esto es el TiO₂ usado para este propósito con UV-vis⁴⁵.

Reducción electroquímica

Este tipo de reducción se lleva a cabo en una celda electroquímica normal usando una disolución ácida o básica conocida a temperatura ambiente. La reducción normalmente no ocupa ningún agente químico y es principalmente causado por el intercambio de electrones entre el GO y el electrodo⁴⁶.

Reducción solvotérmica

Se realiza mediante un proceso térmico en un recipiente sellado de manera que el disolvente pueda ser llevado a una temperatura muy por encima de su punto de ebullición por el aumento de presión resultante del calentamiento. Se ha demostrado que este método disminuye el número de defectos y el contenido de oxígeno en las láminas de GO⁴⁷.

Reducción por reactivos químicos

Uno de los principales agentes químicos utilizados para la reducción del GO es la hidracina⁴⁸, sin embargo, es tóxica y de naturaleza explosiva. En estas subcategorías es necesario el uso de fotocatalizadores, equipo electroquímico, condiciones específicas de

reacción como control de presión, elevación a altas temperaturas y uso de químicos explosivos o tóxicos para reducir el GO, lo cual representa un alto costo y empleo de reactivos químicos peligrosos y altamente contaminantes. Por lo anterior se han realizado investigaciones en las cuales se presentan agentes reductores amigables con el medio ambiente, que presentan métodos económicos y sencillos para la reducción de GO.

2.4.3. Importancia de los agentes reductores eco amigables

La reducción del óxido de grafeno utilizando reactivos como vitaminas, carbohidratos y aminoácidos han atraído un gran interés científico por la producción a gran escala de rGO para sus aplicaciones comerciales, las cuales se describen a continuación⁹.

Vitaminas

Las vitaminas son micronutrientes orgánicos que no tienen valor energético, y son necesarios para el ser humano en pequeñas cantidades⁴⁹. Una de las principales aplicaciones de las vitaminas en la industria es para la conservación de alimentos. También se han empleado como métodos alternativos eficaces para la reducción de grupos funcionales de oxígeno presentes en el GO ya que no son tóxicas, no presentan peligro explosivo, ni riesgo al medio ambiente³. La Tabla 4 describe algunas de las vitaminas encontradas en la literatura mencionando las condiciones empleadas para la reducción de GO.

Tabla 4. Vitaminas eficaces en la reducción de GO

Vitamina	Condiciones	Conclusión	Ref.
C	GO 0.1 mg/ml y vitamina C 2 mM a 95 °C, pH=10, tiempo de reacción de 4 h.	Es un reductor altamente eficaz para el GO y tiene ventaja de no toxicidad.	50
B6	Se usaron dos formas de vitamina B6 (piridoxina 0.25 mM y diclorhidrato de piridoxamina 0.25 mM). GO 0.1 mg/ml a 95 °C, pH=10, con un tiempo de reacción de 8 h.	Ayuda a disminuir significativamente los grupos oxígenos presentes en el GO para obtener rGO.	51

B2	Se utilizaron dos formas de vitamina B2 (rivofablina 2 mM e hidrato de sal de riboflavina 5'-monofosfato 2 mM). Concentración de GO de 0.1 mg/ml a 95 °C, pH=10, tiempo de reacción de 8 h.	Ayuda a disminuir significativamente los grupos oxígenos presentes en el GO para obtener rGO.	51
----	--	---	----

Carbohidratos

Los carbohidratos, también conocidos como sacáridos, son compuestos esenciales de los organismos vivos y representan la clase más abundante de moléculas biológicas. Su nombre significa hidratos de carbono y los elementos que los conforman son el carbono, oxígeno e hidrógeno; se forman por cadenas largas de carbonos que tienen grupos aldehídos, cetonas e hidroxilos. La unidad más pequeña que forman es conocida como monosacárido, siendo la glucosa la más abundante. Cuando se unen de 2 a 10 sacáridos se conocen como oligosacáridos. Mientras que cuando se enlazan más de 10 se conoce como polisacáridos. Son macromoléculas con altos pesos moleculares y desempeñan papeles biológicos como almacenamiento de energía metabólica y otras funcionan como elementos estructurales de las células. La Tabla 5 describe algunos carbohidratos encontrados en la literatura, mencionando las condiciones empleadas para la reducción de GO.

Tabla 5. Carbohidratos eficaces en la reducción de GO

Carbohidrato	Condiciones	Conclusión	Ref.
Glucosa	Se hizo reaccionar una solución de glucosa con amoníaco y 0.1 mg/ml de GO a 95 °C, con un tiempo de reacción de 1 h.	Ayuda a disminuir significativamente los grupos oxígenos presentes en el GO.	52
D-Fructosa	Se empleó una solución de 0.1 mg/ml de GO con 1 g de D-fructosa con 20 µl de amoníaco, se sonicó por 30 min y se llevó a 95 °C por 2 h.	Lograron sintetizar rGO, este método demuestra mayor eficacia que con D-galactosa.	53

D-Galactosa	Se empleó una solución de 0.1 mg/ml de GO con 1 g de D-galactosa con 20 ul de amoníaco, se sónica por 30 min y se lleva a 95 °C por 2 h.	Lograron sintetizar rGO.	53
-------------	--	--------------------------	----

Aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas orgánicas que como su nombre lo menciona, están formados por un grupo amino en un extremo y un ácido carboxílico en el otro. Los aminoácidos pueden unirse mediante un enlace covalente que se establece entre el grupo α -carboxilo de un primer aminoácido y el grupo α -amino del siguiente. Este enlace es conocido como enlace peptídico y genera el desprendimiento de una molécula de agua en cada caso. La unión de dos aminoácidos da como lugar un dipéptido, si se une un tercer aminoácido este se conoce como tripéptido, y así sucesivamente, igualmente a la unión de más de 10 aminoácidos se conoce como polipéptido y cuando un polipéptido presenta una estructura tridimensional le denominan proteína⁴⁹.

De los 20 aminoácidos que se combinan para formar proteínas, algunos se denominan no esenciales porque pueden ser sintetizados por el organismo humano, siendo estos 11 (alanina, arginina, ácido aspártico, asparagina, cisteína, ácido glutámico, glutamina, glicina, prolina, serina y tirosina). Los otros 9 llamados esenciales son los que el ser humano no puede sintetizar por lo que deben de ser aportados en su dieta (histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina)⁴⁹. La Tabla 6 describe algunos aminoácidos empleados en la reducción de GO encontrados en la literatura.

Tabla 6. Aminoácidos eficaces en la reducción de GO

Aminoácido	Condiciones	Conclusión	Ref.
L-arginina	Se preparó una solución de 0.5 mg/ml de GO y 10 mM de L-arginina, se sónico por 30 min y se elevó su temperatura a 100 °C durante 4 h.	L-arginina es un aminoácido eficaz para disminuir los grupos funcionales oxígeno en el GO.	54

L-ácido glutámico	Se utilizaron 100 ml de agua destilada para dispersar 0.1 g de GO luego se agregó 0.4 g de L-ácido glutámico y se disolvieron 0.5 g de KOH en 20 ml de agua destilada. Se agitó durante 24 h a 70 °C. El producto fue precipitado en etanol, posteriormente centrifugado y lavado, finalmente fue secado en vacío a 50 °C durante la noche.	L-ácido glutámico ayuda a disminuir los grupos funcionales oxígeno en el GO como grupos epóxidos, sin embargo, continúan presentes grupos hidroxilo en gran cantidad.	55
L-histidina	GO 0.1 mg/ml y L-histidina 4 mM a 95 °C, pH=10, y tiempo de reacción de 8 h.	L-histidina reduce el GO para producir satisfactoriamente rGO.	51
L-glutamina	GO 0.1 mg/ml y L-glutamina 2 mg/ml se sónico por 1 h y posteriormente se calentó a 50 °C por 6 h, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se llevó a sonicar durante 1 h,	L-glutamina es eficaz para la disminución de grupos funcionales mostrando una disminución en la intensidad de bandas en IR de estos grupos.	56
L-triptófano	GO 0.1 mg/ml y L-triptófano 2 mM a 95 °C, pH=10, tiempo de reacción de 8 h.	L-triptófano reduce el GO para producir satisfactoriamente rGO.	51

Como se observa, en la literatura se han reportado gran cantidad de investigaciones en relación a la búsqueda de diferentes métodos de reducción del GO que incluyan moléculas sin peligro explosivo, baja toxicidad, facilidad de empleo, menor contaminación y con la posibilidad de funcionalizar el nanomaterial sintetizado. Por lo cual las investigaciones en este entorno abren un panorama grande en la reducción de nanomateriales con métodos más amigables al ambiente.

2.4.4. Reducción mediante múltiples pasos

Las estrategias de reducción se realizan principalmente en un solo paso. Sin embargo, para mejorar u optimizar el efecto de reducción para algunos fines especiales, se ha propuesto una reducción de múltiples pasos, la cual consiste en las aplicaciones de diferentes técnicas de reducción. Por ejemplo, al emplear una reducción química con hidracina y al finalizar el proceso con una reducción térmica a 200 °C, se produce una

película de rGO con mejor conductividad que la producida sólo mediante el tratamiento térmico a 550 °C⁸.

2.4.5. Factor decisivo en la reducción del GO

En esta revisión bibliográfica se mencionan distintos tipos de reducción para el óxido de grafeno, pero aún existe la controversia sobre cuál es el factor decisivo para la reducción. Esta controversia se debe a que múltiples investigaciones mencionan el uso de agentes químicos que contienen nitrógeno para la reducción del GO⁵⁷. Sin embargo, otras investigaciones reportan que el factor clave para que la reducción sea satisfactoria, no es el agente químico utilizado, si no el aumento de la temperatura en la reacción⁵⁸.

Previamente, se han realizado investigaciones utilizando el método de teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés: density functional theory) para analizar el mecanismo de reducción del GO con hidracina bajo tratamiento térmico y sin tratamiento térmico, enfocándose en la remoción de epóxidos, hidroxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos de la estructura del GO. Encontraron que, en la primera, la hidracina era capaz de promover la remoción de epóxidos en ausencia de calor y en vacío. Mientras que para remoción de hidróxidos se necesitaba emplear un tratamiento térmico puesto que no se encontró ninguna ruta de remoción de hidróxidos utilizando únicamente la hidracina como agente reductor. Mencionando que la remoción de hidróxidos es un proceso endotérmico por lo cual es necesario aplicar calor para que la reacción ocurra liberando dióxido de carbono en el proceso y creando una vacante en la estructura del GO⁵⁸.

Continuando con el análisis para la descarbonilación y descarboxilación, no se encontró ninguna ruta en la cual estos procesos pudieran concretarse únicamente con la interacción con hidracina, ya que ambos procesos, al igual que la remoción de hidróxidos eran endotérmicos, enfatizando que la descarboxilación se espera que suceda de manera lenta en temperaturas alrededor de 100 a 150 °C, así mismo mencionan que a mayores temperaturas ente 500 y 700 °C se pueden obtener mejor resultados en cuanto a la disminución de estos grupos funcionales⁵⁸.

En conclusión, se puede mencionar que para una reducción completa del GO, es decir remoción de grupos que contengan oxígeno como epóxidos, hidroxilos, carbonilos y

ácidos carboxílicos, es necesario emplear un aumento de temperatura a la reacción y no únicamente el uso de algún agente químico.

2.5. Técnicas de caracterización

2.5.1 *Análisis elemental*

El análisis elemental (CHONS): es una técnica destructiva, que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presente en una amplia variedad de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Este proceso permite descomponer completamente los compuestos presentes, transformándolos en gases simples que pueden ser analizados para cuantificar los elementos originales⁵⁹.

Ejemplos de esto lo podemos apreciar cuando el carbono se transforma en CO_2 , el nitrógeno en gas nitrógeno N_2 , el azufre en SO_2 y el nitrógeno en H_2O en estado gaseoso, así los datos obtenidos de los detectores se utilizan para calcular la composición porcentual de cada elemento en la muestra. Este cálculo se basa en las relaciones estequiométricas entre los productos gaseosos formados y los elementos originales.

2.5.2 *Difracción de rayos X*

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés: X-ray diffraction) es una técnica de caracterización básica para todo tipo de material. Es no destructiva, lo que permite la recuperación del material, y proporciona información sobre su cristalinidad⁶⁰. Esta técnica ofrece información detallada sobre aspectos como la estructura cristalina, el tamaño y la deformación de los cristales, la orientación y el espesor de las capas. Debido a su versatilidad, se emplea para analizar una amplia variedad de materiales, que van desde polvos y sólidos, hasta películas finas y nanomateriales⁶¹.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de longitud de onda de 0.1542 nm para el utilizado en este proyecto, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio⁶². El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se

da la interferencia constructiva entre haces de rayos X difractados por un cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Para los materiales de carbono, como el grafito y el grafeno y con una radiación de Cu K α $\lambda=1.5406$ Å, las principales señales características de difracción de rayos X de polvos se asocian con los planos cristalográficos de su sistema hexagonal. El más intenso aparece a un ángulo de 2θ de aproximadamente 26.59° y corresponde al plano cristalográfico (002), para una distancia interplanar d_{002} de 3.35 Å. Los picos entre 42° – 44° corresponden al orden hexagonal planar de los átomos de carbono con planos (100) o (101). Los que se encuentren entre 54° – 55° corresponden al doble valor de (002) o indican el orden de apilamiento a mayor distancia con plano (004)⁶³. Cuando los picos (002) son anchos y menos definidos, se debe a defectos en la estructura gráfica, a desorden y a una baja cristalinidad. Este tipo de carbón se llama amorfo o turbostrático. El pico también puede aparecer a un valor menor a 26.59° , lo cual indica un aumento en la distancia interplanar d_{002} . Este fenómeno ocurre debido a la introducción de grupos funcionales como en el GO, aumentando el espaciado interplanar d_{002} hasta 7 Å, ocasionando que el pico (002) aparezca alrededor de 11° ⁶⁴. También se puede deber a la reducción parcial del orden cristalino, como ocurre con el rGO; puede haber un ligero desplazamiento del pico (002), reflejando un aumento del espaciado interplanar por defectos o apilamiento desordenado.

2.5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés: Fourier transform infrared spectroscopy) se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja de las moléculas en vibración, una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja incidente cuando dicha energía sea igual para que se pueda lograr una vibración transicional de una molécula. En otras palabras, la molécula comienza a vibrar en un modo normal de vibración del estado basal debido a la energía que es suministrada mediante luz infrarroja. En la FT-IR se distinguen dos categorías de vibración, las cuales

son, de tensión (cambios de distancia) y de flexión (cambios de ángulos de enlace)⁶⁵. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única, ya que todas las moléculas, excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂, presentan vibraciones que generan la absorción de determinadas longitudes de onda en la región del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Por esta razón, el espectro obtenido de una molécula funciona como una “huella dactilar”, permitiendo la identificación de muestras desconocidas al compararlas con espectros de referencia o conocidos⁶⁶.

En la Tabla 7 se presentan el intervalo de frecuencias, los enlaces y los tipos de vibración correspondientes a algunas bandas características de los grupos funcionales con oxígeno y de la glicina. Además, se incluyen las asignaciones vibracionales más relevantes, como las tensiones y flexiones de los enlaces O-H, N-H y C-H, que son fundamentales para identificar las interacciones moleculares y la presencia de dichos grupos funcionales.

Tabla 7. Vibraciones FT-IR de algunos grupos funcionales que contiene oxígeno y de enlaces presentes en la glicina

Número de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Tipo de vibración
3600-3200	O-H	Tensión
3500-3200	N-H	Tensión
3000-2800	C-H	Tensión
1600-1700	O-H	Flexión
1640-1550	N-H	Flexión
1400-1200	C-H	Flexión

2.5.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución que en pocos segundos proporciona información estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico. El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de la luz con la muestra,

donde la radiación polariza temporalmente la nube de electrones de una molécula, creando un estado de excitación. Al regresar al estado original, la molécula dispersa un fotón en una dirección aleatoria. Si el fotón dispersado conserva la misma energía que la radiación incidente, ocurre el esparcimiento Rayleigh, en el cual no se modifica la posición del núcleo. Sin embargo, si el fotón dispersado tiene más o menos energía que el incidente, se da el esparcimiento Raman, lo que implica una transferencia de energía al modificar temporalmente la posición del núcleo. Cuando la energía del fotón dispersado es menor que la de la radiación incidente, se denomina dispersión Stokes, y si es mayor, se llama dispersión anti-Stokes⁶⁷.

Esta espectroscopía Raman se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesidad de alguna preparación especial de la muestra⁶⁸. Ha tenido gran importancia en el estudio y la caracterización de los alótropos de carbono durante las últimas décadas como grafito pirolítico, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, fullerenos, nanocintas de carbono, grafeno, entre otros⁶⁹; proporcionando información estructural de los materiales sin ser destructiva⁷⁰.

El espectro típico de Raman de materiales de carbono muestra 3 bandas principales⁷¹, la banda G, que está relacionada con la vibración de los enlaces C–C en la hibridación sp^2 y se localiza alrededor de 1580 cm^{-1} . La banda D, localizada cerca de 1350 cm^{-1} resultado de la presencia de carbono distinto al sp^2 en forma de defectos estructurales y topológicos como vacancias, defectos de borde, enlaces sueltos, dislocaciones, curvatura, pentágonos y heptágonos. También pueden ser defectos químicos como dopaje, funcionalización y adsorción de especies químicas⁷⁰. El pico que se relaciona con el número de capas de grafeno⁷², se le conoce como 2D o G' y se localiza cerca de 2700 cm^{-1} . Analizar las intensidades de los picos individuales y la relación entre éstos proporciona información sobre la estructura de los materiales de carbono. La relación I_D/I_G se utiliza para medir el grado de desorden y defectos. Y la relación I_{2D}/I_G indica información que se relaciona con el número de capas del material⁷⁰.

2.5.5 Espectroscopía ultravioleta-visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) se fundamenta en dirigir luz de una longitud de onda de intensidad conocidas entre 190 a 900 nm hacia la muestra. A medida

que la luz atraviesa la muestra, su intensidad se reduce, y la luz resultante es medida por un detector. Al comparar la intensidad de la radiación incidente con la de la radiación transmitida, se puede determinar cuánta luz ha sido absorbida por la muestra en esa longitud de onda específica. Este cálculo es crucial para obtener información sobre las propiedades ópticas y la concentración de los componentes presentes en la muestra, ya que la cantidad de luz absorbida está directamente relacionada con las características químicas y estructurales del material⁷³.

UV-vis también permite la identificación molecular de compuestos orgánicos e inorgánicos cuando presentan dobles ligaduras conjugadas y/o grupos cromóforos⁷⁴. Dependiendo del material, la muestra absorbe los rayos de luz que se registra como una función de la longitud de onda con ayuda de un detector adecuado, así produce un espectro UV-vis único de la muestra el cual es conocido como espectro de absorción⁷⁵.

2.5.6 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: scanning electron microscopy) es una técnica de caracterización textural ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio⁷⁶.

Un microscopio electrónico de barrido se encuentra compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una energía entre 200 keV y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (vacío de 10^{-4} Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra⁷⁷.

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo o FESEM, por sus siglas en inglés: field emission electron microscopy) obtiene su haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución nominal de 0.9 nm, mejor que para SEM. Este equipo trabaja en alto vacío, por lo que las muestras deben ser conductoras y sin humedad⁷⁷.

Además de la caracterización morfológica de muestras convencionalmente preparadas para el estudio de su superficie, la microscopía de barrido permite el análisis químico elemental semi cuantitativo de los componentes de la muestra, que se realiza mediante el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico. A este análisis se le conoce como espectroscopía de energía dispersiva o EDS por sus siglas en inglés: de energy-dispersive X-ray spectroscopy⁷⁸.

2.5.7 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés: transmission electron microscopy) es una técnica de caracterización de materiales que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada (<50 nm). Cuando los electrones colisionan con la muestra, dependiendo de su grosor y del tipo de átomos que la componen, parte de ellos son dispersados selectivamente. Es decir, puede haber electrones que la atraviesan directamente mientras que otros son totalmente desviados⁷⁹.

La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de contraste que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La caracterización en TEM ofrece información sobre la estructura cristalina de la muestra. En una muestra es cristalina, varias familias de planos cumplirán la condición de Bragg y difractarán de forma coherente la onda electrónica incidente. Generando un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes⁷⁹.

Además de la caracterización morfológica, TEM proporciona información sobre la pérdida de energía de los electrones correlacionada con la energía de ionización de la muestra conocida como EELS, espectroscopia de pérdida de energía de electrones por sus siglas en inglés electron energy loss spectroscopy. Cada energía es específica de cada elemento y proporciona información sobre la estructura electrónica, el enlace químico y la composición¹.

2.5.8 Microscopía de fuerza atómica

Desde su aparición en los 80's, la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés: atomic force microscopy), ha sido una técnica importante para la elucidación de la estructura de materiales basado en la interacción local entre la punta del microscopio y la superficie de una muestra. Proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, AFM es utilizado en la caracterización de materiales de carbono para determinar sus propiedades físicas. El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación tales como contacto, contacto intermitente y no contacto, para obtener la topografía de la superficie de la muestra.

Existen 3 tipos de modos de trabajo que un microscopio de fuerza atómica puede utilizar (contacto, contacto intermitente y no contacto) dependiendo de las características de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética⁸⁰. La Tabla 8 muestra las ventajas y desventajas de estos modos de operación⁸¹.

Esta técnica permite obtener información detallada sobre la morfología superficial del material, incluyendo la rugosidad, la altura de las capas en GO y la distribución de estas. También, es posible medir su espesor con precisión a escala nanométrica ya que es fundamental para confirmar el éxito de la síntesis de los materiales.

Tabla 8. Tabla comparativa entre distintos modos de trabajo en AFM⁸¹

Modo de trabajo	Ventajas	Desventajas
Contacto	Altas velocidades de barrido Resolución atómica	Fuerzas laterales pueden distorsionar la imagen Fuerzas normales fuertes Daño en muestras blandas
Contacto intermitente	Mayor resolución lateral Menor interacción con la muestra	Menor velocidad de barrido
No contacto	No se aplica fuerza sobre la muestra Útil para muestras hidrofóbicas	Menor resolución lateral Menor velocidad de barrido

2.5.9 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica para estudiar los procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas e intermediarios de reacción. Es el método electroquímico más versátil para el estudio de especies electroactivas es conocido como “espectroscopía electroquímica”, ya que el registro de la intensidad de corriente del sistema recogido por el potenciostato en función del potencial aplicado se denomina voltamperograma, el cual es característico para cada material y proporciona información sobre las propiedades electroquímicas⁸². Un voltamperograma con una forma perfectamente rectangular, como el marcado en rojo en la Figura 5, representa el comportamiento de un material capacitivo ideal. Sin embargo, en la práctica, no existen materiales completamente libres de resistencia. La desviación de la forma ideal, como se observa en la curva negra en la misma figura, se debe a la resistencia intrínseca del del material y del electrolito utilizado⁸².

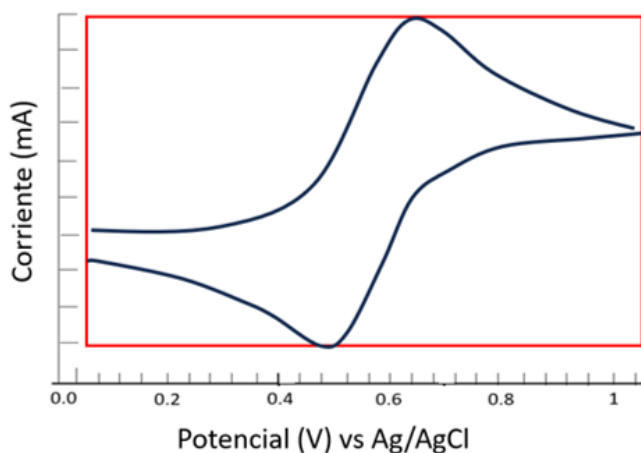


Figura 5. Voltamperograma tradicional en negro y un material capacitivo ideal en rojo

Para obtener el voltamperograma, se genera un ciclo del potencial de un electrodo, partiendo de un potencial inicial (E_{inicial}) donde no ocurre ningún proceso electroquímico, hasta uno final (E_{final}) a una velocidad de barrido fija (mV/s), donde se invierte el sentido del barrido mientras se mide la corriente resultante (mA). Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son los potenciales de pico anódico ($E_{\text{p.a.}}$) y catódico ($E_{\text{p.c.}}$), y las intensidades de corriente del pico anódico y catódico. La Figura 6 muestra un voltamperograma donde se muestran estos parámetros más importantes. Cuando un

compuesto electroquímicamente activo está presente en la fase de solución, se detecta un ($E_{p.a.}$) e intensidad anódica. Cuando se invierte el sentido del barrido se puede observar un ($E_{p.c.}$) y a cierta intensidad catódica. En general el voltamperograma se puede dividir de la siguiente manera: corriente anódica <0 zona donde ocurren los procesos de oxidación, corriente catódica >0 , donde se llevan a cabo los procesos de reducción⁸³.

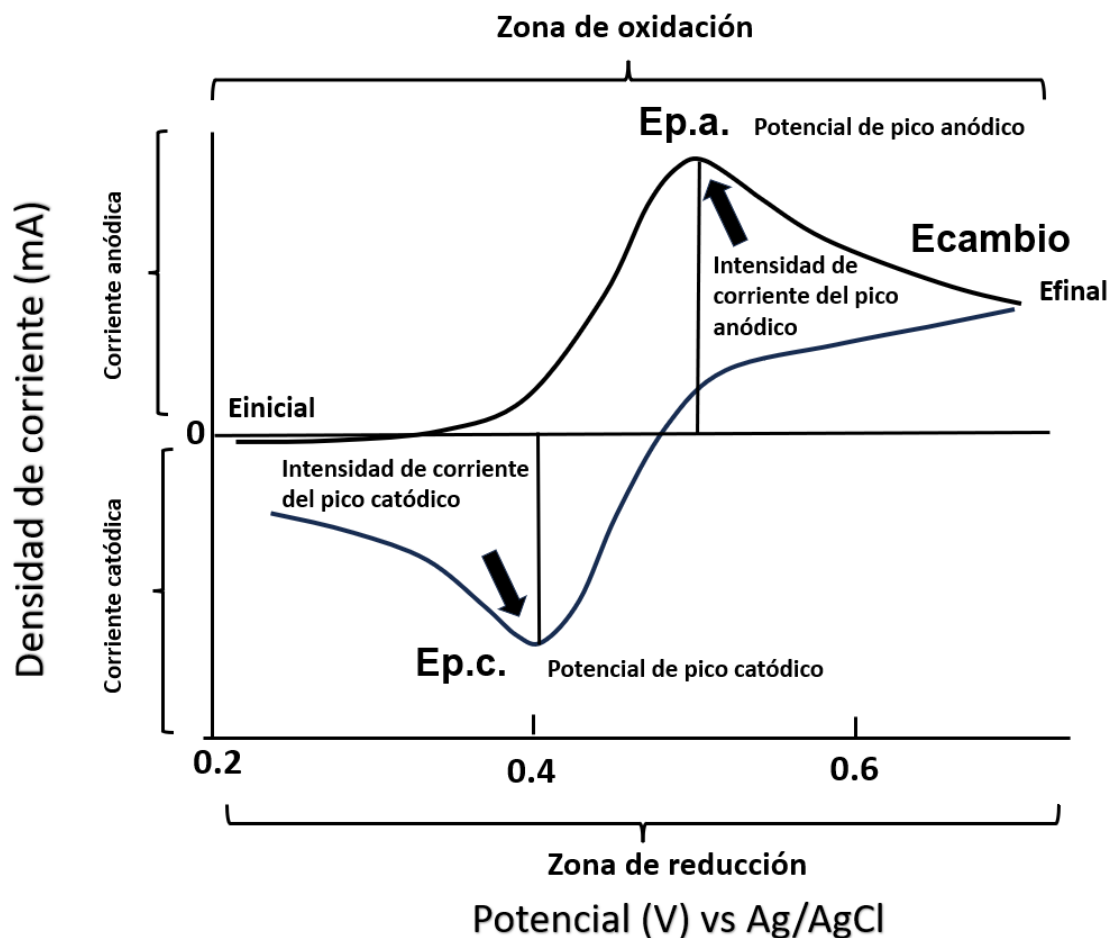


Figura 6. Voltamperograma indicando los parámetros más importantes

Así mismo se pueden encontrar zonas importantes dentro del voltamperograma, por ejemplo, potenciales menores que 0.4 V, donde se encuentra la zona de adsorción y desorción de las especies de H_2 y a potenciales mayores que 0.5 V está la zona de oxidación y reducción del oxígeno, Figura 7.

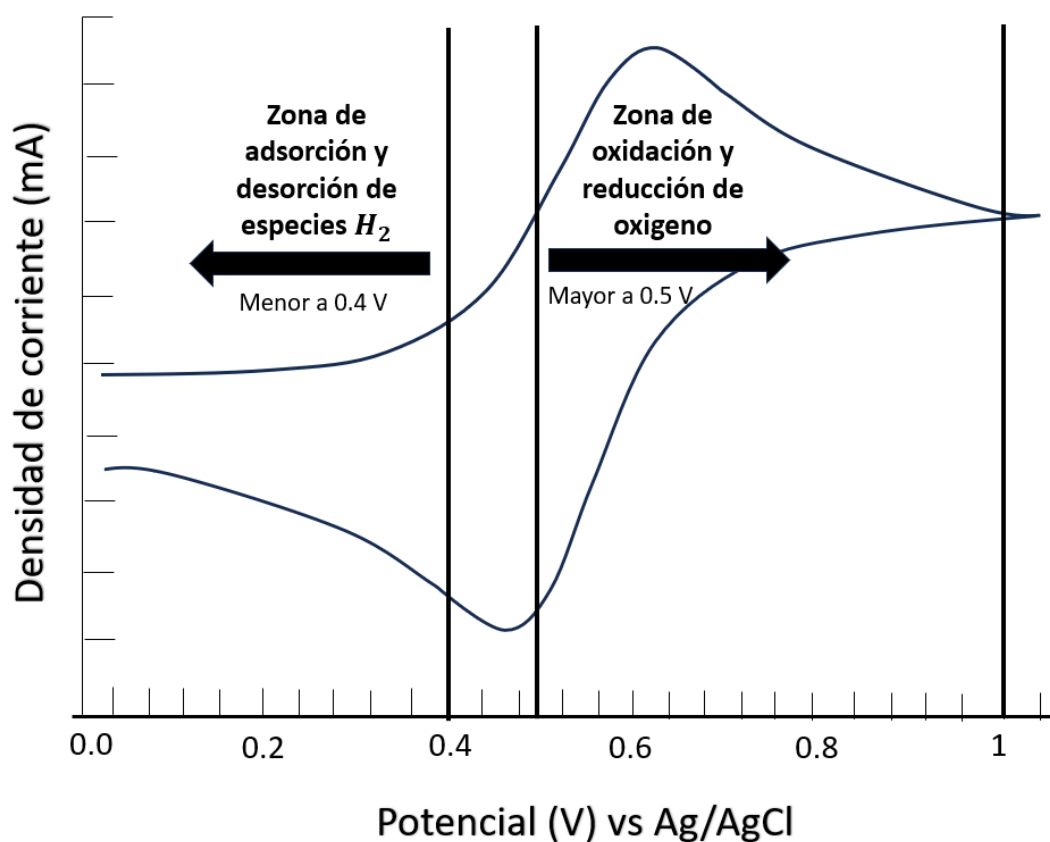


Figura 7. Voltamperograma indicando la zona de adsorción/ desorción de H_2 y la zona de oxidación y reducción de oxígeno

El arreglo experimental usado en esta técnica se compone de una celda electroquímica, que es el dispositivo donde se llevan a cabo las reacciones redox. Consta de 3 electrodos: el de trabajo, donde se llevan a cabo las reacciones de interés. El de referencia que tiene un potencial conocido y puede ser de calomel, Ag/AgCl o SHE. Y el contraelectrodo que se utiliza para cerrar el circuito de corriente en la celda electroquímica. Además, se coloca un electrolito que puede ser un ácido o base y un potenciostato que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante. La Figura 8 describe el arreglo experimental necesario para poder realizar una voltamperometría cíclica, recalando sus principales componentes.

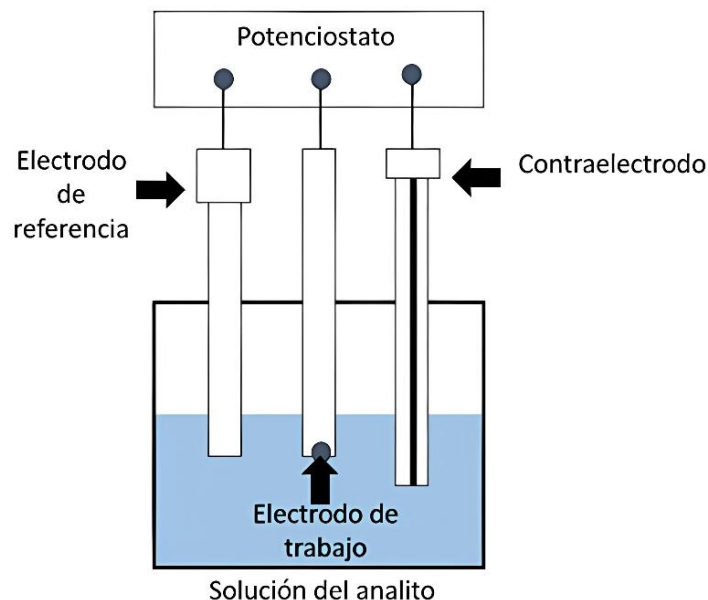


Figura 8. Esquema del equipo empleado para una voltamperometría cíclica

En el experimento pueden ocurrir dos procesos, si el analito es activo redox, podrá intercambiar un electrón con un electrodo al alcanzar cierto potencial, en este intercambio aceptará un electrón del electrodo, por lo que se reducirá cuando la energía potencial de los electrones en el electrodo sea mayor que la energía potencial del orbital molecular vacío en el analito y el analito sea energéticamente favorable para reducirse. La Figura 9 muestra un esquema que explica la reducción del analito al aceptar el electrón del electrodo.

Por el contrario, si el analito se oxida, perderá un electrón hacia el electrodo porque habrá una mayor energía potencial en el orbital molecular del analito. En este caso el analito se volverá energéticamente favorable para oxidarse. La Figura 10 esquematiza el proceso descrito para la oxidación del analito.

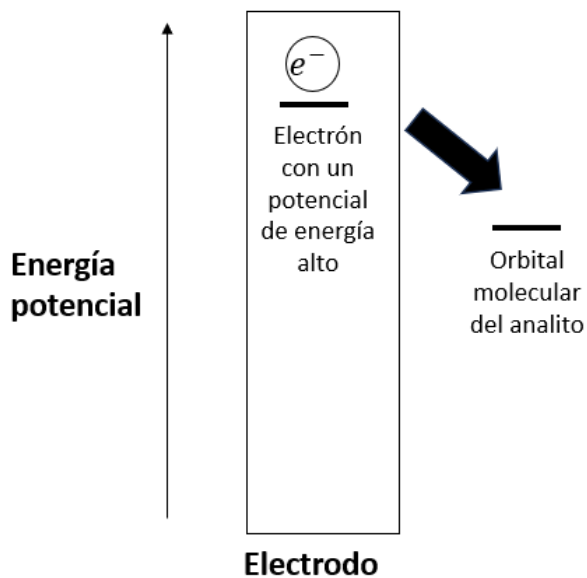


Figura 9. Esquema representativo de la oxidación del electrodo

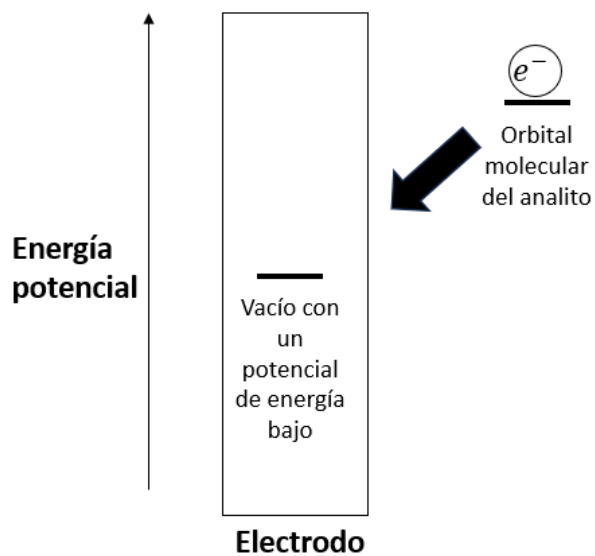


Figura 10. Esquema representativo de la reducción del electrodo

Dentro del estudio de la voltamperometría cíclica, es posible determinar la capacitancia específica de un material, una propiedad que mide su capacidad para almacenar carga eléctrica. Esta medida es fundamental en diversas aplicaciones, especialmente en dispositivos electroquímicos y de almacenamiento de energía. La capacitancia específica se puede expresar de dos maneras principales⁸⁴.

La capacitancia específica gravimétrica medida en Faradios sobre gramo (F/g) evalúa la

capacidad de almacenamiento por unidad de masa del material y se calcula mediante la ecuación.

$$C_{esp} = \frac{A}{2mk\Delta v}. \quad (2)$$

La Capacitancia total medida en Faradios (F) representa la capacidad total del material y se obtiene mediante la ecuación.

$$C_{esp} = \frac{A}{2k\Delta v}. \quad (3)$$

Siendo A el área obtenida del voltamperograma, k la velocidad de escaneo, Δv es la ventana de potencial y m la masa del material depositado en el electrodo de trabajo⁸⁴.

Otra propiedad de los materiales que podemos obtener por voltamperometría cíclica es el "band gap", también conocido brecha de energía (E_{gap}) y se refiere a la diferencia de energía entre el nivel más alto de la banda de valencia (HOMO, por sus siglas en inglés: highest occupied molecular orbital) y el nivel más bajo de la banda de conducción (LUMO, por sus siglas en inglés: lowest unoccupied molecular orbital). Es decir, representa la energía requerida para que un electrón pase desde el nivel más alto ocupado de la banda de valencia al nivel más bajo de la banda de conducción. En voltamperometría cíclica, esta brecha energética se puede calcular mediante la estimación de las energías de los orbitales frontera E_{HOMO} y E_{LUMO} con las siguientes ecuaciones. Donde E_{ox} es el potencial de oxidación inicial y E_{red} es el potencial de reducción inicial⁸⁵.

$$E_{HOMO} = [E_{ox} + 4.71] \quad (4)$$

$$E_{LUMO} = [E_{red} + 4.71] \quad (5)$$

$$E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO}. \quad (6)$$

2.6. Aplicaciones del GO y rGO

2.6.1. Aplicaciones del óxido de grafeno

Como se ha descrito anteriormente el GO es una estructura formada por átomos de carbono unidos unos con otros que asemejan un panal de abeja con varios grupos funcionales oxigenados, como epóxidos, hidroxilos, carboxilos y carbonilos. Estas características únicas hacen que el óxido de grafeno sea un material extremadamente versátil con una amplia gama de aplicaciones en diversos campos. A continuación, se mencionan algunas de las principales aplicaciones del GO.

Aplicación en fotocatalisis

Creación de fotocatalizadores basados en GO altamente eficientes, ejemplo de esto son fotocatalizadores de GO con TiO_2 para la degradación de colorantes y pesticidas⁸⁶.

Aplicación en biosensores

GO presenta grupos funcionales con oxígeno que actúan como sitios reactivos para el anclaje de proteínas, ADN y ARN brindando oportunidades en el desarrollo de nuevas plataformas para la detección biológica. Un ejemplo es un sensor de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de platino y ácido fólico para la detección colorimétrica de células cancerígenas⁸⁷.

Aplicación en dispositivos electrónicos

Una de las principales áreas donde se usa el GO es en la producción de películas conductoras transparentes que pueden ser depositadas sobre cualquier sustrato⁸⁷.

Aplicación en acarreo de fármacos

El GO ha sido ampliamente explorado para aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades únicas: estructura plana bidimensional, gran área de superficial, estabilidad química y mecánica y buena biocompatibilidad. Estas propiedades dan lugar a aplicaciones prometedoras para el diseño de sistemas avanzados de administración de fármacos anticancerígenos incluyendo cisplatino, carboplatino, oxaliplatino y eptaplatino⁸⁸⁻⁸⁹.

Aplicación como agente antimicrobiano

GO ha atraído gran atención gracias a sus propiedades ventajosas y mecanismos únicos de acción hacia microbios. Inhibe el crecimiento bacteriano y destruye las células a través de mecanismos complejos como la disrupción de la membrana de las bacterias por estrés oxidativo. Gracias a esto se ha estudiado como un agente antimicrobiano prometedor por su facilidad de producción y funcionalización, alta dispensabilidad en medios acuosos y biocompatibilidad prometedora⁹⁰.

2.6.2. Aplicaciones del óxido de grafeno reducido

El rGO posee excelentes propiedades electroquímicas debido a la disminución de los grupos con oxígeno que contiene. A diferencia del grafito, el rGO puede ser funcionalizado con un gran número de materiales, como nanopartículas, enzimas y otros agentes biológicos de reconocimiento molecular, haciendo a éste un nanomaterial con múltiples aplicaciones. Ejemplos de las principales aplicaciones que el rGO puede tener, se describen a continuación⁹¹.

Aplicación en biosensores

El rGO ha sido utilizado con éxito en biosensores fluorescentes para la detección de ADN y proteínas debido a la interacción entre los oxígenos remanentes en la estructura del rGO con las moléculas de ADN, atribuido principalmente a la formación de puentes de hidrógeno e interacciones de apilamiento π , lo cual plantea una promesa de mejores diagnósticos para el VIH⁹².

Aplicación en tratamientos de agua

Debido a las propiedades de hidrofobicidad/oleofiliidad para la absorción de aceite en contacto con el agua se ha creado una plataforma impresa 3D absorbente compuesta por rGO y una esponja de melamina para limpieza de petróleo crudo *in situ*⁹³.

Aplicación en tratamiento anticancerígeno

Se ha estudiado el efecto terapéutico del rGO, sugiriendo que éste, combinado con láser infrarrojo de 980 nm en el tratamiento del cáncer de páncreas de ratón, puede obtener un efecto térmico ideal al elevar la temperatura en el sitio de irradiación lo cual ocasiona

un crecimiento tumoral más lento⁹⁴.

Aplicación en análisis de fármacos

Se desarrolló un nuevo nanocompuesto basado en dendritas de oro soportadas con óxido de grafeno reducido y se aplicó para la detección amperométrica de paracetamol, el cual es prometedor en el análisis farmacéutico para la seguridad significativa del medicamento probada en tabletas y muestras de orina⁹⁵.

Aplicación en almacenamiento de energía

El rGO puede alcanzar grandes superficies, y debido a su estructura con hibridación sp^2 permite conducir electricidad; por lo tanto, este material se considera para baterías, las cuales son dispositivos que generan energía eléctrica a través de una reacción electroquímica⁹⁶.

Supercapacitores

También se ha probado en supercapacitores, siendo estos dispositivos los que pueden almacenar más energía por unidad de área que un capacitor normal. Se clasifican en dos tipos, dependiendo de su mecanismo de almacenamiento y descarga. Pueden ser de doble capa, donde el almacenamiento y la liberación de energía se producen como resultado de la separación de la carga entre el electrodo y el electrolito. O de pseudocapacitancia, que funcionan como sistemas de almacenamiento de carga a través de las reacciones de oxidación/reducción (redox) o por atracción electrostática en la interfaz electrodo/electrolito⁹⁷.

Electrodos

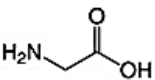
Otra posible aplicación es como electrodos, los cuales juegan un papel clave en los sistemas electroquímicos, ya que proporcionan los centros activos donde tienen lugar las reacciones electroquímicas responsables de su funcionamiento⁹⁸.

2.6.3. Estudios de nanomateriales de carbono con glicina y sus posibles aplicaciones

La glicina es el aminoácido más simple y el único no quiral, lo que significa que no tiene un centro de asimetría o elementos de simetría que lo hagan no superponible con su

imagen especular, con átomos de hidrógeno como su cadena lateral, estos átomos de hidrógeno le confieren que sea no polar debido a que la polaridad de un aminoácido se determina exclusivamente por la naturaleza de su cadena lateral. Al igual que todos los aminoácidos está formado por un grupo amino y un ácido carboxílico⁹⁹. Es un aminoácido no polar, que no es ópticamente activo siendo el único aminoácido que no desvía el plano de polarización cuando un rayo de luz atraviesa la muestra y pertenece a la familia de los aminoácidos no esenciales (aquellos que nuestro organismo produce). La Tabla 9 muestra las especificaciones de seguridad de la glicina enlista algunas de sus propiedades físicas y químicas, al igual que su estructura y su código NFPA (National Fire Protection Association, en inglés). Esta hoja de seguridad también conocidas como Hojas de Datos de Seguridad de Materiales o MSDS por sus siglas en inglés: Material Safety Data Sheets, las proporciona el fabricante¹⁰⁰.

Tabla 9. Hoja de seguridad de la glicina

Nombre del compuesto:	Glicina		
Estructura:		Punto de fusión:	240°C
Número CAS:	56-40-6	Punto de ebullición:	450°C
Peso molecular:	75.05 g/mol	Densidad	1.16 kg/m ³
Fórmula:	C ₂ H ₅ NO ₂	Solubilidad:	En agua 100 mg/ml
Estado físico:	Polvo cristalino	pH:	5.9-6.4
Color:	Blanco	Toxicidad:	DL50 Oral-Rata- 7930 mg/kg
Olor:	Inodoro	Pictograma:	
Control de exposición:	Se debe ocupar lentes, bata y ser manipulado con guantes, así mismo utilizar protección respiratoria y no debe ser desechado en el alcantarillado.		

La caracterización y las aplicaciones de las nanoestructuras de carbono con el aminoácido glicina se muestran en la Tabla 10. Esta tabla sintetiza investigaciones sobre la funcionalización y reducción de nanomateriales de carbono (NMC) mediante glicina, explorando su doble papel como agente reductor y funcionalizador. Los estudios abarcan

desde enfoques experimentales, como la síntesis y caracterización de óxidos de grafeno reducidos (rGO), nanotubos de carbono (CNTs), y puntos cuánticos funcionalizados, hasta análisis teóricos de interacciones moleculares usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se emplean diversas técnicas de caracterización, como FTIR, Raman, SEM, TEM, y XRD, para evaluar propiedades estructurales, químicas y electrónicas. La glicina demuestra versatilidad al mejorar la funcionalidad de los NMC en aplicaciones como sensores, cito detección, y administración de fármacos, consolidándose como un compuesto clave en la ingeniería de nanomateriales para fines ambientales y biomédicos.

Tabla 10. Investigaciones sobre nanomateriales de carbono con glicina y sus aplicaciones

Ref.	Título	Principales resultados	Métodos de caracterización empleados	Importancia en el proyecto
10	Doble actividad de la glicina como funcionalizador químico y agente reductor en la preparación de rGO.	Informan de un enfoque simple, eficiente y respetuoso con el medio ambiente hacia la reducción de óxido de grafito al utilizar glicina para la eliminación exitosa de oxígeno.	Análisis espectroscópico de fotoelectrones, rayos X, FT-IR, UV-vis, XRD, TEM, AFM y Raman.	Reducción de nanomateriales de carbono (NMC) con glicina.
101	Explorando el impacto de diferentes reductores blandos en la síntesis de rGO.	El ácido L-ascórbico y la glicina reducen el GO de manera efectiva, dependiendo del tipo de reductor, las propiedades morfológicas del rGO obtenido son diferentes.	FTIR, XRD, Raman, SEM, TEM.	Reducción de GO con glicina.
102	Estudio teórico de la adsorción de aminoácidos sobre GO.	Los resultados obtenidos apoyan el hecho de que la glicina se puede unir a grupos epoxi de	IR teórico.	Unión de la glicina en planos basales y en los bordes de una lámina de

		planos basales del GO, además del anclaje en grupos de oxidación de borde. Se concluye que la glicina se puede utilizar como agente reductor, así como un funcionalizador de las hojas de GO.		carbono y su uso como reductor y/o funcionalizador.
103	Preparación y caracterización de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) oxidados y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) funcionalizados con glicina.	Se sintetizaron y caracterizaron MWCNTs, SWCNTs y se funcionalizaron con glicina.	Resonancia paramagnética, FTIR, UV-vis, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.	Funcionalización de NMC con glicina.
104	SWCNTs funcionalizados interactuando con el aminoácido glicina: estudio por Teoría del funcional de la densidad. (DFT).	Encontraron que el sistema de SWCNTs con glicina tiene un valor de energía de unión elevado y la distancia corta entre la glicina y la superficie de los nanotubos de carbono indican un fuerte proceso de fisisorción para la adsorción de glicina.	DFT.	Proceso de fisisorción para la adsorción de glicina en un nanotubo de carbono (CNTs).
105	Captura celular efectiva con SWCNTs funcionalizados con tetra péptidos y amplificación de señal dual para la cito detección y evaluación de	Se diseñó una nueva estrategia electroquímica de cito detección basada en el reconocimiento específico de los receptores de integrina en la superficie de una	SEM, FTIR, Raman, voltamperometría de pulso diferencial.	Funcionalización de NMC con aminoácidos.

	carbohidratos.	célula a los SWCNTs funcionalizados con aminoácidos.		
106	Estudios de interacción de glicina, acetato y metilamina en nano cintas de β - tellureno.	Investigaron la estabilidad estructural de la nanocinta de β -telureno (b-TeNR) y exploraron el comportamiento de adsorción de las moléculas de glicina, acetato y metilamina.	DFT.	Adsorción de distintos aminoácidos con NMC.
107	Síntesis de puntos cuánticos de grafeno funcionalizado con glicina como sensor fluorescente sensible y selectivo del ácido ascórbico en suero humano.	Se sintetizaron puntos cuánticos de grafeno funcionalizados con glicina altamente fotoluminiscentes y se aplicaron con éxito para la detección de ácido ascórbico en muestras de suero lo que sigue el potencial de estos.	TEM; XPS, espectrometría fluorescente, Uv-vis.	Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.
108	DFT de la interacción del ácido aspártico-arginina-glicina con el grafeno, el grafeno defectuoso y el GO.	Los resultados proporcionan una guía útil en el diseño de superficies óptimas de nanomateriales de carbono con características específicas que podrían satisfacer la demanda de diversas aplicaciones de NMC en campos biomédicos.	DFT.	Interacción de NMC con aminoácidos para futuras aplicaciones.
109	Análisis termo gravimétrico para el estudio de la estabilidad de nanocompuestos de GO-glicina.	Se sintetizó el nanocompuesto de GO-glicina.	FTIR, SEM, TGA.	Aplicación de GO con glicina.

110	Adsorción de glicina en SWCNTs.	Se presentó una comparación de las energías de adsorción para cuatro modelos de adsorción, mostrando que la glicina en su forma zwitteriónica generalmente está unida más fuerte a la pared lateral del CNTs en comparación con sus contrapartes no iónicas.	Cálculo de energía total y cinética.	Adsorción de glicina en NMC.
111	Nano cuernos de carbono/electrodo de carbono vítreo modificado poli(glicina).	Se informó de un nuevo sensor basado en nano cuernos de carbono / poli (glicina) fabricado con éxito mediante electro polimerización de glicina en nano cintas de carbono.	Voltamperometría cíclica, SEM, voltamperometría de pulso diferencial.	Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.
112	Puntos cuánticos de carbono funcionalizados con glicina como sensibilización a la quimioluminiscencia para la detección de m-fenilendiamina.	Se diseñó un nuevo sistema de detección de m-fenilendiamina basado en puntos cuánticos de carbono mejorados en quimioluminiscencia, sintetizados mediante pirolización de una mezcla de ácido cítrico y glicina.	TEM, UV-vis, espectrometría fluorescente.	Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.
113	Síntesis de puntos cuánticos de grafeno funcionalizados con glicina para un sensor de fluorescencia sensible y selectivo de iones de mercurio.	Se desarrolló un método fácil para la síntesis de puntos cuánticos de grafeno funcionalizados con glicina a través de la post-modificación de puntos cuánticos de grafeno con glicina en condiciones alcalinas.	XPS, TEM, FTIR, Uv-vis.	Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.

114	Estudios computacionales sobre las interacciones del aminoácido glicina con monocapas de grafeno, h-BN y h-SiC.	Se encontró que el tipo de interacción entre glicina y grafeno es de naturaleza no covalente y que estos materiales presentan potencial uso en la administración de fármacos, la biofuncionalización de mono capas nanoestructuradas, dispositivos electrónicos y nanosensores.	DFT.	Estudio del tipo de interacción entre grafeno y glicina. Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.
115	Electrodo modificado compuesto de GO/ glicina reducida electroquímicamente para la determinación sensible de l-dopa.	Se desarrolló una estrategia de preparación fácil basada en la técnica electroquímica para la fabricación de electrodos modificados compuestos de glicina y GO reducido electroquímicamente.	FTIR, espectroscopía de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica.	Aplicación de NMC funcionalizados con glicina.
116	Elucidación teórica de la interacción de aminoácidos con el grafeno y las nano láminas de grafeno.	Los resultados del estudio demuestran que el movimiento de los aminoácidos hacia los portadores es espontáneo y forma complejos estables.	DFT	Interacción de la glicina con NMC.

3. Planteamiento del problema

3.1. Justificación

Actualmente se han reportado múltiples investigaciones en torno al rGO debido a las propiedades que presenta como alta conductividad y resistencia a la corrosión, volviéndolo un material versátil y de interés en el estudio dentro de la nanotecnología y la síntesis de nuevos materiales. Tomando en cuenta investigaciones que han demostrado el potencial del rGO en supercapacitores, se propone utilizar el método de Hummers para la oxidación, destacando la importancia de la adición de agua en el proceso de oxidación. Posteriormente la reducción, donde el reflujo se presenta como un factor decisivo y finalmente, se sugiere la funcionalización con glicina como una alternativa amigable con el medio ambiente, todo dentro de un proceso de un solo paso.

3.2. Hipótesis

Se puede mejorar el proceso de oxidación del grafito al utilizar el método de Hummers modificado con adición de agua en el proceso de oxidación, para posteriormente reducirse mediante reflujo y funcionalizarse con glicina, obteniendo así, un producto con posibles aplicaciones electrónicas.

3.3. Objetivo general

Sintetizar el óxido de grafeno (GO) con el método de Hummers modificado para su posterior funcionalización y/o reducción con glicina y su estudio como material con posibles aplicaciones en el área de electroquímica.

3.3.1. Objetivos específicos

- Caracterizar el grafito que se empleará en la síntesis de GO.
- Sintetizar y confirmar la formación del GO utilizando el método de Hummers modificado propuesto y su caracterización.
- Caracterizar la glicina que se empleará en la reducción y/o funcionalización del rGO.
- Confirmar la reducción y funcionalización del GO a través de un proceso de reflujo con glicina.

- Estudiar las posibles aplicaciones de los nanomateriales sintetizados en el área de electroquímica.

4. Metodología

4.1. Síntesis del óxido de grafeno

4.1.1 Primera síntesis

El óxido de grafeno fue sintetizado mediante el método de Hummers modificado. La Figura 11 presenta un esquema de la metodología empleada. Se utilizaron 0.5 g de grafito previamente pulverizado, a los cuales se les añadieron 12 ml de ácido sulfúrico en un matraz Erlenmeyer con agitación magnética. Posteriormente, se añadieron lentamente 1.5 g de permanganato de potasio. Esta solución se mantuvo en un baño de hielo debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Después, la temperatura se incrementó a 70 °C durante 30 min, continuando con agitación magnética. Transcurrido este tiempo, la solución fue retirada del calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se añadieron 77 ml de agua desionizada y la mezcla se calentó a 98 °C durante 15 min bajo agitación continua. Finalmente, se retiró del calentamiento y se agregaron 0.7 ml de peróxido de hidrógeno. Para eliminar el exceso de ácido en la muestra, la solución fue sometida a lavados por centrifugación hasta alcanzar un pH de 5. Posteriormente, se colocó en una estufa de calentamiento para secarla durante al menos un día (nombre de la muestra GO 1).

4.1.2 Segunda síntesis

Se realizó una segunda síntesis con el propósito de analizar la importancia del agua en el método de Hummers tradicional. En este caso, se añadió 1 ml de agua con una pipeta Pasteur después de incorporar el permanganato de potasio, específicamente en el paso 5 del procedimiento marcado con un rectángulo azul. La Figura 12 presenta éste esquema (nombre de la muestra GO 2).

4.1.3 Tercera síntesis

Con el propósito de estudiar de manera controlada el efecto del agua sobre la síntesis, se llevó a cabo una tercera síntesis en la que se agregó 1 ml de agua con una jeringa

durante el paso 5 marcado con un rectángulo azul, como se muestra en la Figura 13. (nombre de la muestra GO 3).

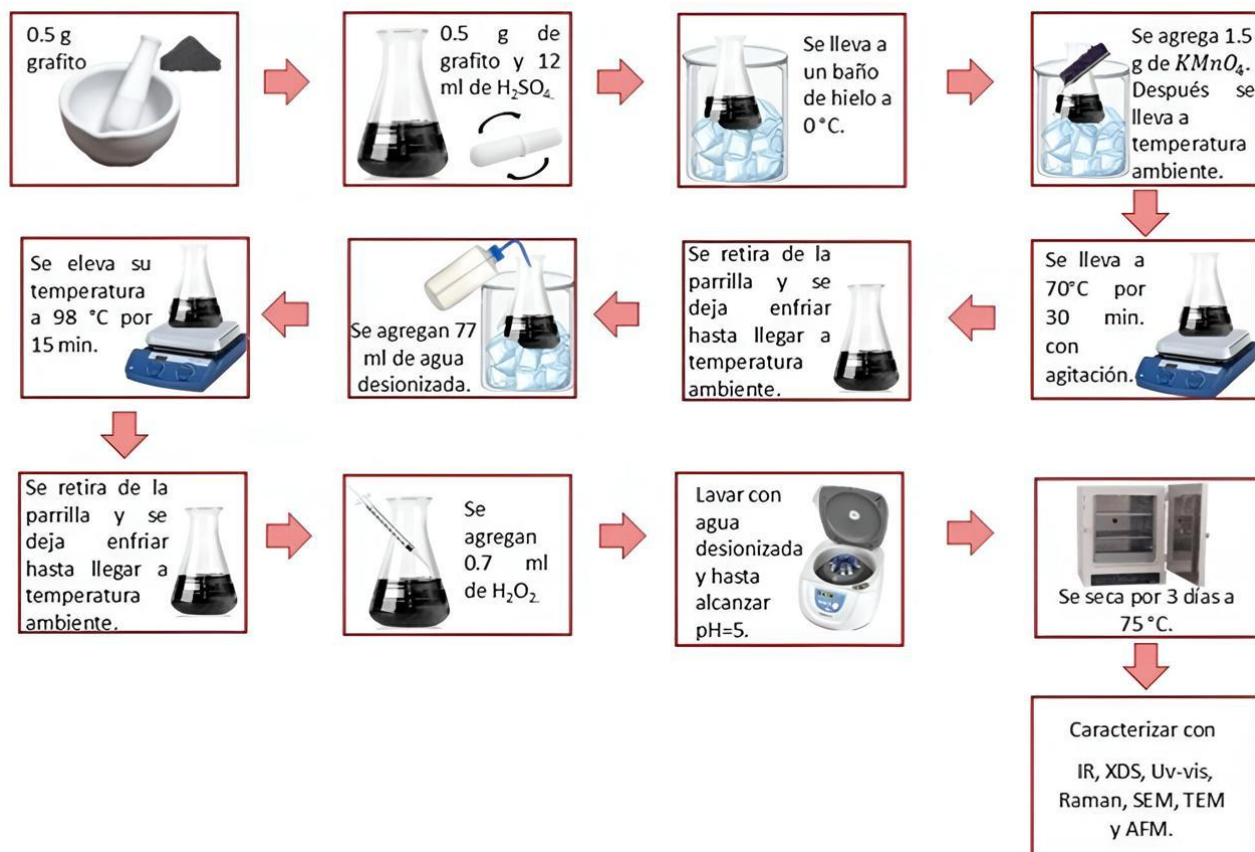


Figura 11. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno.

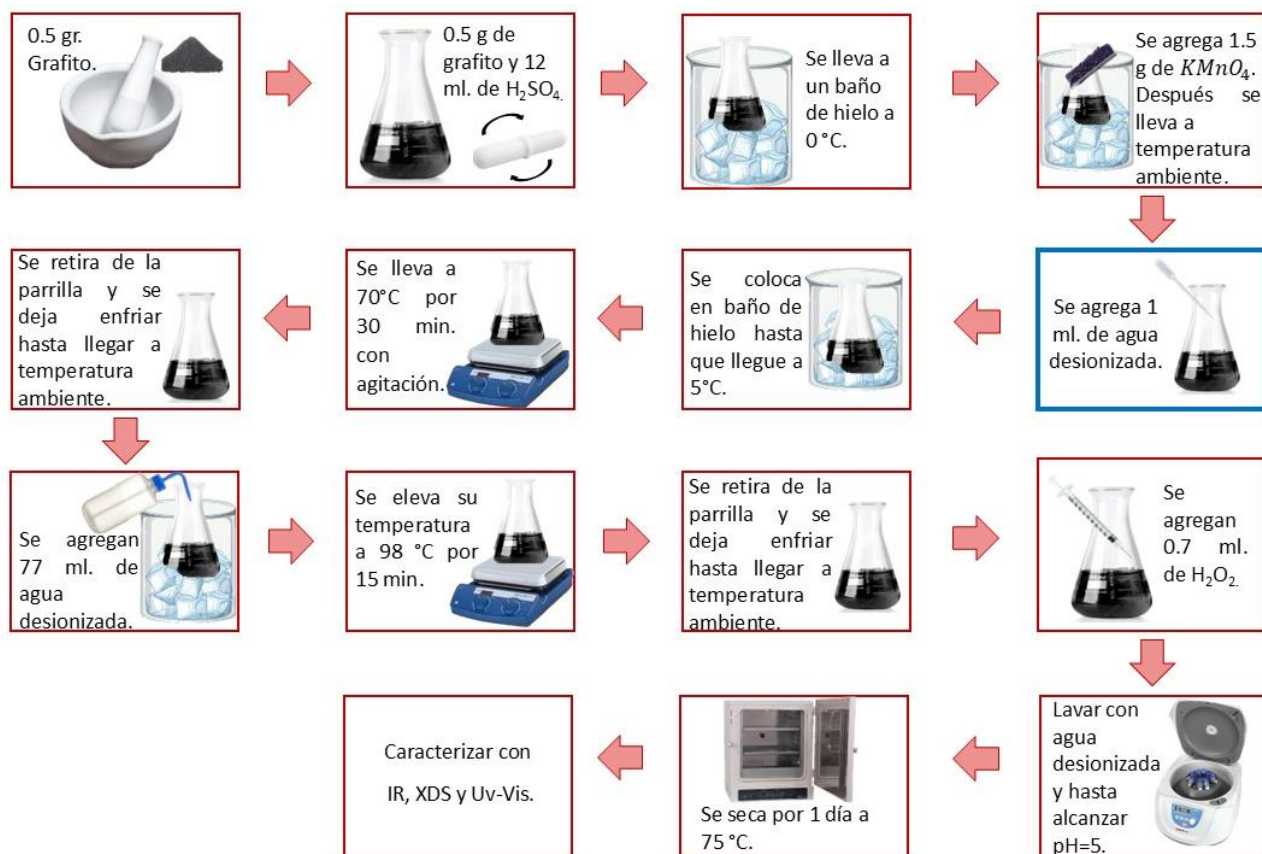


Figura 12. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno con adición de agua (1ml con pipeta Pasteur).

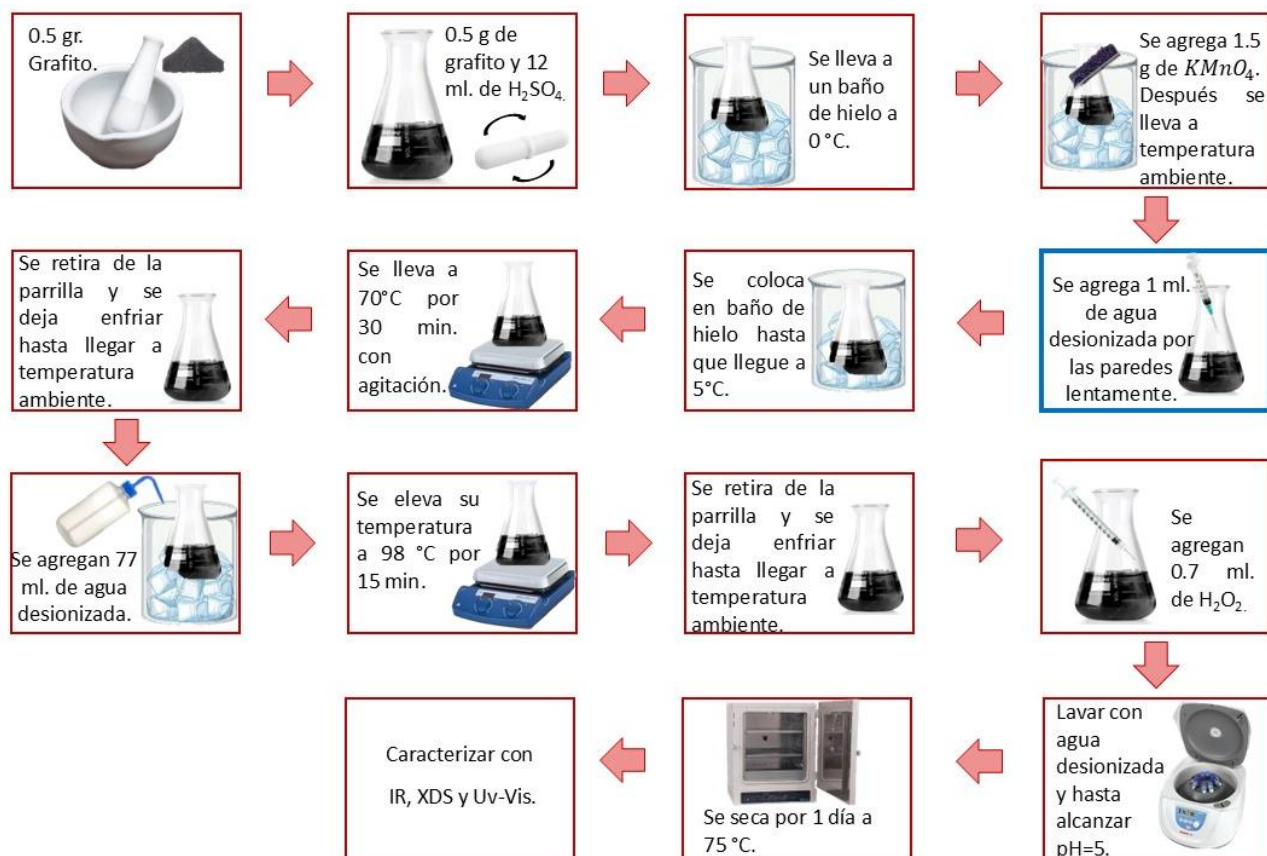


Figura 13. Esquema de la metodología empleada para la síntesis de óxido de grafeno con adición de agua (1 ml con jeringa).

4.2. Reducción del GO

Para llevar a cabo la reducción del óxido de grafeno, se utilizó una solución compuesta por 12 mg de GO y 48 ml de agua desionizada. Esta solución fue sometida a agitación magnética durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se colocó en un baño ultrasónico durante 30 min. Posteriormente, la solución fue transferida a un sistema de reflujo con baño de aceite mineral en un intervalo de temperatura de 95-105 °C, donde permaneció por 24 h bajo agitación magnética. Una vez finalizado el proceso, la muestra nombrada GO en reflujo, fue centrifugada y caracterizada. La Figura 14 muestra un esquema del procedimiento empleado para la reducción de GO.

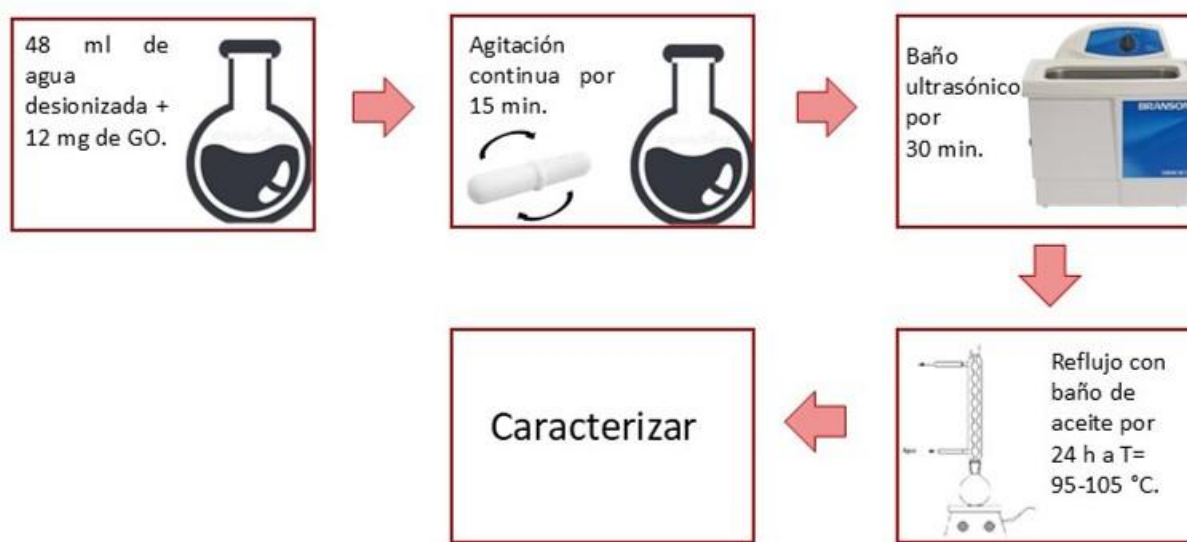


Figura 14. Esquema del proceso empleado para la reducción del GO en reflujo

4.3. Funcionalización del GO

4.3.1. Síntesis con reflujo 95-105 °C

Para la reducción y funcionalización del óxido de grafeno, se preparó una solución compuesta por 12 mg de GO, 60 mg de glicina y 48 ml de agua desionizada. Esta solución fue sometida a agitación magnética durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se colocó en un baño ultrasónico durante 30 min. Posteriormente, la solución se transfirió a un sistema de reflujo con baño de aceite mineral por 24 h en un intervalo de temperatura de 95-105 °C bajo agitación magnética. Finalizado el proceso, se eliminó el exceso de glicina mediante lavados con agua desionizada en un embudo Büchner conectado a vacío. La Figura 15 muestra un esquema del procedimiento empleado para la reducción y funcionalización de GO utilizando glicina en condiciones de reflujo. La muestra se nombró como GO en reflujo + glicina para su identificación.

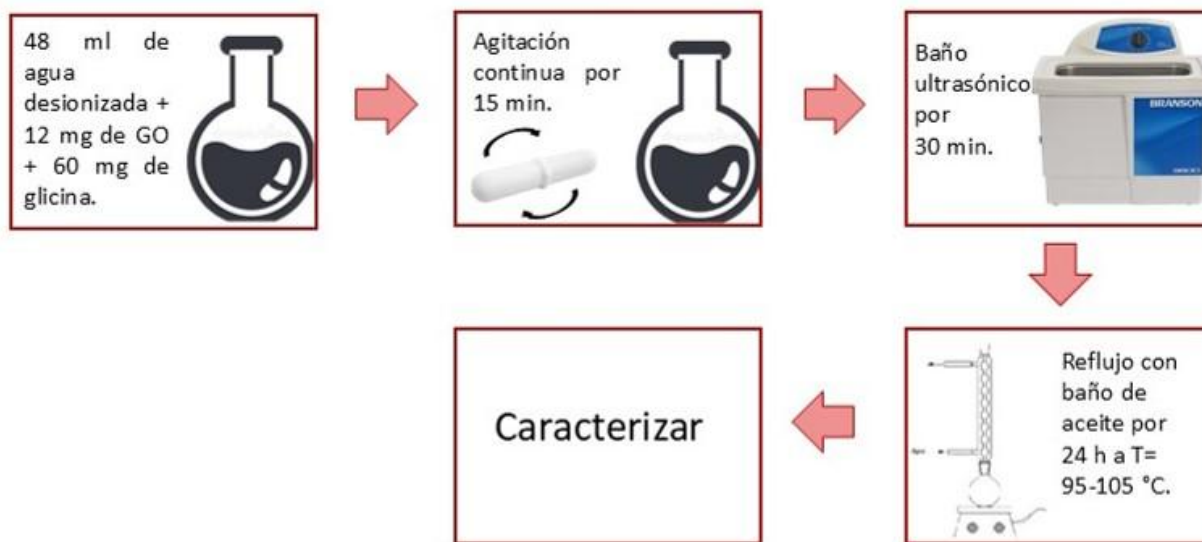


Figura 15. Esquema del proceso de reducción y funcionalización del GO en reflujo

4.3.2. Síntesis sin reflujo a temperatura ambiente

Para analizar cuáles eran los parámetros críticos en la reducción del óxido de grafeno, ya sea el reflujo o el uso de glicina, se preparó una solución compuesta por 12 mg de GO, 48 ml de agua desionizada y 60 mg de glicina. Esta solución se mantuvo a temperatura ambiente y se sometió a agitación magnética durante 15 min. Posteriormente, se colocó en un baño ultrasónico por 30 min y, al finalizar este tiempo, se dejó nuevamente en agitación magnética durante 24 h. Este procedimiento permitió evaluar si la glicina, sin la necesidad de calentamiento, era eficaz para la reducción del GO o si la mayor contribución a la reducción era atribuida al reflujo. La Figura 16 presenta un esquema del procedimiento empleado para la síntesis realizada a temperatura ambiente (nombre de la muestra GO sin reflujo + glicina).

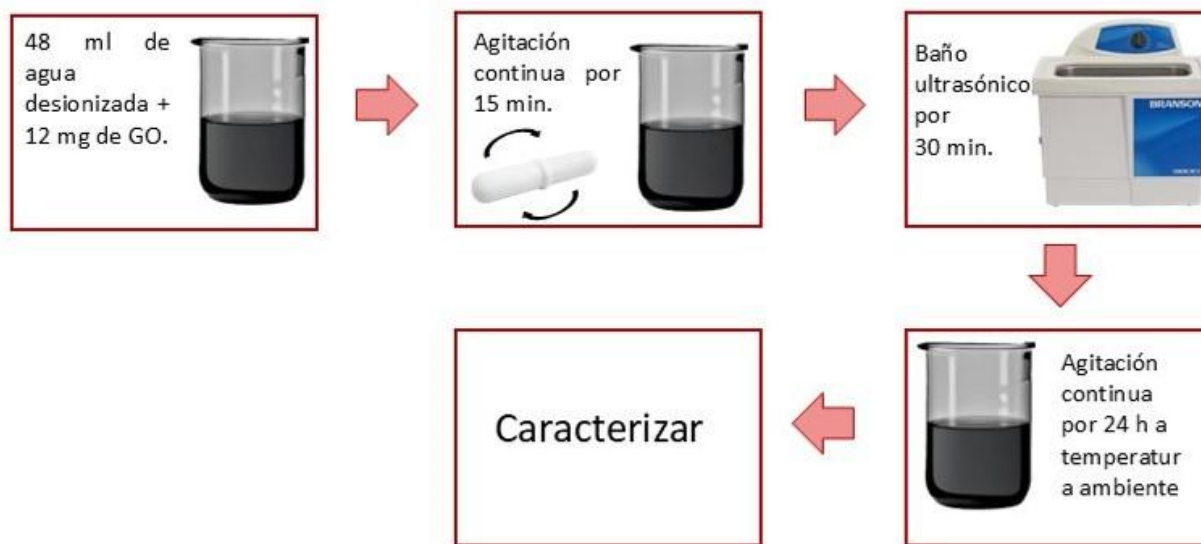


Figura 16. Esquema del proceso empleado para la reducción y funcionalización del GO en reflujo a temperatura ambiente

4.4. Caracterización

4.4.1. Composición

La composición elemental de la muestra se realizó en un Thermo Scientific Flash 2000 series Lab Equipment, situado en el laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas del Centro de Investigaciones Químicas en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, cuya imagen se muestra en la Figura 17. En este equipo se analizó la composición elemental (C, N, S), sin ningún tratamiento adicional.



Figura 17. Analizador elemental THERMO SCIENTIFIC Flash 2000 series Lab Equipment

4.4.2. Cristalinidad y espaciamento

Para medir la cristalinidad y el espaciamento entre capas, se utilizó un difractómetro de rayos X para polvos, Bruker AXS D-8 Advance, equipado con un detector rápido LYNXEYE cuya longitud de onda es de 0.1542 nm, ubicado en el laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas del Centro de Investigaciones Químicas en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. En la Figura 18 se muestra una imagen del difractómetro. Las muestras se analizaron en polvo, con aproximadamente 50 mg de cada una. Los parámetros empleados fueron un intervalo de análisis de 5° a 60°, con un tiempo de medición de 2 h por muestra.

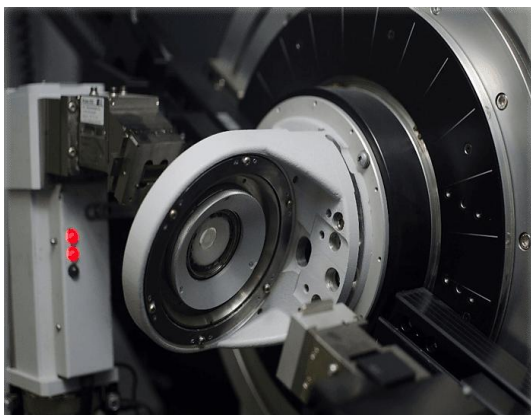


Figura 18. Difractómetro de rayos X de polvos

Para los resultados de difracción de rayos X de polvos, se utilizó un software de código abierto, Fitik, para el análisis de datos y ajuste de curvas no lineales en cada pico. Para la determinación de los porcentajes de cada pico se utilizó el área bajo la curva, siendo el 100 % la suma del área de todos los picos en cada espectro de difracción de rayos X de polvos. Este software está especializado en ajustar una suma de funciones y permite el refinamiento de los datos de difracción de polvos, así como el análisis tamaño-deformación¹¹⁷. El programa permite descomponer el espectro obtenido en las distintas funciones que lo componen, lo que facilita el cálculo de los espaciamentos presentados por el material.

4.4.3. Identificación de grupos funcionales

Para la identificación de grupos funcionales se utilizó un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific NICOLET 6700, con fuente láser de

He/Ne, detector DTGS KBr y rango espectral de 525 a 4000 cm^{-1} , este equipo se localiza en el laboratorio 207 del Centro de Investigaciones Químicas en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. En la Figura 19 se aprecia dicho espectrómetro. Las muestras fueron caracterizadas en polvo, sin tratamiento adicional. El espectro se ajustó en un rango de 3500 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , ya que en este rango se encontraban los grupos funcionales de la glicina.



Figura 19. Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific NICOLET 6700

4.4.4. Hibridación del carbono y defectos

Para la identificación de la hibridación del carbono y la presencia de defectos, se realizó un análisis en el espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR Renishaw in Via, ubicado en el laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física en la Universidad Nacional Autónoma de México (Figura 20), con láser de longitud de onda de 514.5 nm. Las muestras fueron colocadas en un portaobjetos con cinta de doble cara para su posterior análisis.



Figura 20. Espectrómetro Vía Raman

4.4.5. Caracterización en UV-vis

Para la caracterización en espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) de las muestras, se empleó un espectrómetro Uv-vis Agilent 8453, este equipo se encuentra en el laboratorio 223 del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. En la Figura 21 se puede observar una imagen de este. Para la preparación de las muestras se prepararon 6 disoluciones, (glicina, GO 1, GO 2, GO 3, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina) las cuales se describen en el Anexo.



Figura 21. Espectrómetro Uv-vis

4.4.6. Morfología

Para el estudio de la morfología, se utilizaron SEM, TEM y AFM. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con un FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600, equipado con emisión de campo para la obtención del haz de electrones localizado en el laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. La preparación de las muestras consistió en una suspensión de óxido de grafeno en agua y otra de óxido de grafeno con glicina en agua las cuales fueron sometidas a tratamiento ultrasónico durante 3 minutos y posteriormente fue goteada sobre una rejilla de cobre. En la Figura 22 se muestra este equipo.



Figura 22. Microscopio de Electrónico de Barrido FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600

La microscopía electrónica de transmisión se realizó en un microscopio TEM TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI el cual se encuentra en el laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica mostrado en la Figura 23¹¹⁸. La preparación de las muestras consistió en una suspensión de óxido de grafeno en isopropanol y otra de óxido de grafeno reducido con glicina en isopropanol las cuales fueron sometidas a tratamiento ultrasónico durante 3 min y posteriormente fue goteada sobre una rejilla de cobre.



Figura 23. Microscopio Electrónico de Trasmisión TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizó en un microscopio NT-MDT Spectrum Instruments SOLVER NANO, el cual está equipado con un escáner profesional de piezo tubos CL de circuito cerrado de 100 micras con sensores de capacitancia de bajo ruido y con una resolución de 0.01 nm, localizado en el laboratorio de Biofísica 1 del Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. (Figura 24). Cada muestra se colocó sobre una placa metálica circular para AFM, sobre la cual se situó una mica circular. Luego, se añadió la solución de cada muestra diluida en agua desionizada, y se dejó secar en una parrilla de calentamiento. La caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) permitió analizar la estructura en capas, evaluar la topografía y el grosor de cada lámina en las muestras.

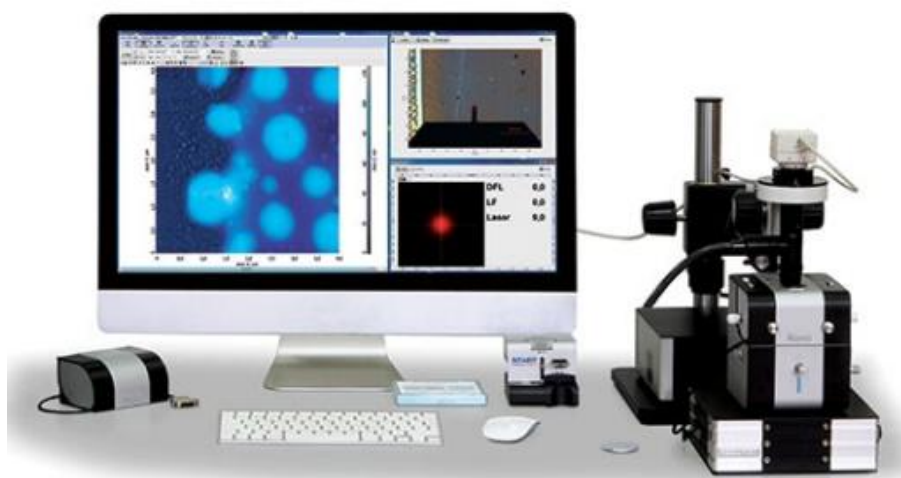


Figura 24. Microscopio de Fuerza Atómica NT-MDT Spectrum Instruments SOLVER NANO

4.4.7. Voltamperometría cíclica

En las pruebas de voltamperometría cíclica se empleó un potenciostato marca Gamry modelo 600. El armado de la celda electroquímica se presenta la Figura 25, donde se utilizó un electrodo de referencia Ag/ AgCl comercial, como contraelectrodo, un alambre de platino y un electrodo de carbón vítreo de 4 mm de diámetro (0.125 cm^2 de área), previamente pulido a espejo con alúmina de $0.05 \text{ }\mu\text{m}$. Se añadió una gota de $10 \text{ }\mu\text{l}$ de las soluciones de GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina. La celda electroquímica estuvo conectada a un flujo de nitrógeno y un reflujo de agua. El flujo de nitrógeno se utilizó para retirar el oxígeno presente en la celda electroquímica, y el reflujo se empleó para mantener la temperatura constante. Además, se utilizó una barra de agitación magnética para mantener la solución mezclada durante todo el tiempo. Este equipo reside en el laboratorio 223 del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

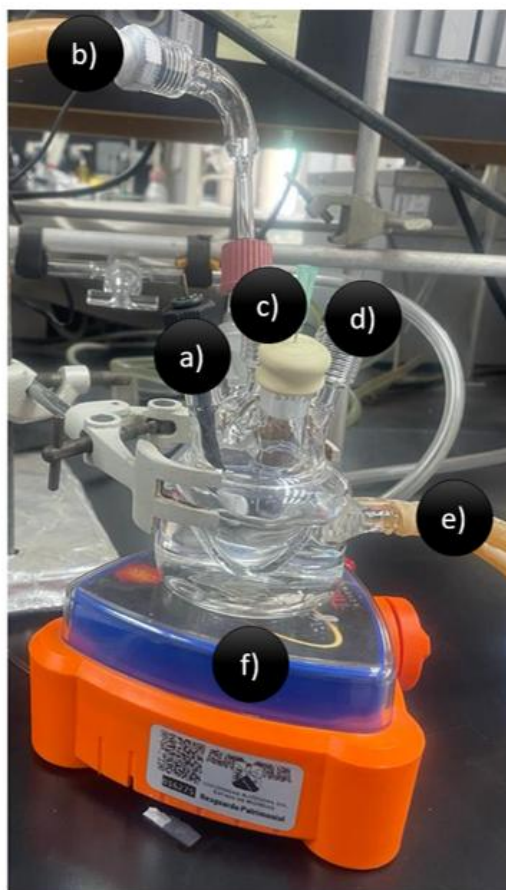


Figura 25. Celda electroquímica empleada para la prueba de Voltamperometría Cíclica, a) electrodo de referencia, b) flujo de nitrógeno, c) contra electrodo, d) electrodo de trabajo, e) reflujo, f) agitación magnética

Las soluciones mencionadas de los nanomateriales analizados se describen en la Tabla 11. Estas soluciones se depositaron sobre el electrodo de carbón vitreo, cubriendo toda el área, y secaron a temperatura ambiente.

Tabla 11. Soluciones empleadas en las pruebas de voltamperometría cíclica

GO	GO en reflujo	GO en reflujo + glicina
2 mg de GO	2 mg de GO en reflujo	2 mg de GO en reflujo + glicina
200 μ l de isopropanol	200 μ l de isopropanol	200 μ l de isopropanol
4 μ l de nafión en solución	4 μ l de nafión en solución	4 μ l de nafión en solución
600 μ l de agua desionizada	600 μ l de agua desionizada	600 μ l de agua desionizada

Para los analitos se utilizaron dos soluciones, una para medio ácido (0.5 M de H_2SO_4) y otra para medio básico (0.5 M de KOH). Los parámetros para la voltamperometría cíclica en medio ácido y medio básico para los 3 materiales se describen en la Tabla 12. Se emplearon dos soluciones para los analitos, una en medio ácido (0.5 M de H_2SO_4) y otra en medio básico (0.5 M de KOH). Los parámetros utilizados para realizar la voltamperometría cíclica en medio ácido y básico con los tres materiales analizados se presentan en la Tabla 12. Los cálculos correspondientes para preparar estas soluciones se incluyeron en el Anexo.

Tabla 12. Parámetros empleados en las pruebas de voltamperometría cíclica para medio ácido y medio básico

Medio	Ácido	Básico
Voltaje inicial (V)	0.0	0.0
Límite de escaneo 1	0 V	-1.1 V
Límite de escaneo	1.2 V	0.2 V
Voltaje final	0 V	0 V
Taza de escaneo	50 mV/s	50 mv/s
Ciclos	20 ciclos	20 ciclos

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de la glicina

La Tabla 13 muestra el análisis elemental de la glicina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, donde se observa la comparación entre los datos del análisis elemental y los calculados estequiométricamente.

Para comprobar los valores obtenidos experimentalmente y los calculados se determinó las diferencias significativas mediante el cálculo del error experimental y utilizamos una t-student¹¹⁹ para evaluar las medias de los 2 grupos.

Tabla 13. Comparación de la composición porcentual de la glicina calculado vs obtenido

Elemento	Calculado (%)	Obtenido (%)	Diferencia absoluta	Error Porcentual (%)
Carbono	32.00	31.87	0.13	$\frac{0.13}{31.87} \times 100 = 0.39$
Nitrógeno	18.65	18.56	0.09	$\frac{0.10}{18.56} \times 100 = 0.51$
Hidrógeno	6.71	6.16	0.55	$\frac{0.55}{6.16} \times 100 = 8.20$
Oxígeno	42.62	43.39	0.77	$\frac{0.77}{43.39} \times 100 = 1.80$

Los errores porcentuales obtenidos son bajos, lo que refleja una alta consistencia entre los valores calculados y los obtenidos experimentalmente. Además, se observó una desviación estándar de 0.33, un error estándar de 0.163 y una t-student de 6.09×10^{-7} . Estos resultados confirman que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre ambos conjuntos de datos, indicando que los valores calculados son coherentes y se encuentran dentro de un margen razonable de error experimental.

En la Figura 26 a) se aprecia el espectro de infrarrojo de la glicina, en el cual se pueden encontrar bandas en 3100 cm^{-1} , 1569.78 cm^{-1} y 888.12 cm^{-1} que pertenecen al enlace N-H, de tipo de vibración por estiramiento, de tijeras y de giro. Igualmente se ven bandas en 2980 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} y 1489 cm^{-1} , que muestran la presencia del enlace C-H del tipo

estiramiento y flexión respectivamente. Continuando en 1700 cm^{-1} una pequeña banda por presencia de carbonilos y por último otra banda en 683 cm^{-1} correspondiente al ácido carboxílico.

En la Figura 26 b) se muestra el espectro de difracción de rayos X de polvos; la aparición de picos agudos e intensos confirma la cristalinidad de la muestra. Los valores observados concuerdan con los datos disponibles encontrados en la bibliografía consultada¹²⁰, mostrando picos intensos en 30° y 25° que pertenecen a los planos cristalográficos (200) y (110) así como picos menos intensos en 22° y 14° pertenecientes a los planos cristalográficos (101) y (100) respectivamente.

Por último, en la Figura 26 c) se muestra el espectro obtenido por espectroscopía Raman de la glicina. En 502 cm^{-1} aparece un pico que corresponde a la presencia de ácidos carboxílicos, la banda de 892 cm^{-1} marca la presencia de grupos N-H de giro y flexión, el pico en 1047 cm^{-1} exhibe enlaces C-N de estiramiento en la muestra, en 1336 cm^{-1} la banda indica el enlace N-H de giro, el enlace C-H de flexión en 1578 cm^{-1} , en 1676 cm^{-1} de un grupo carbonilo y los últimos en 2998 cm^{-1} y 3099 cm^{-1} corresponden al enlace C-H de estiramiento de tipo asimétrico y simétrico respectivamente.

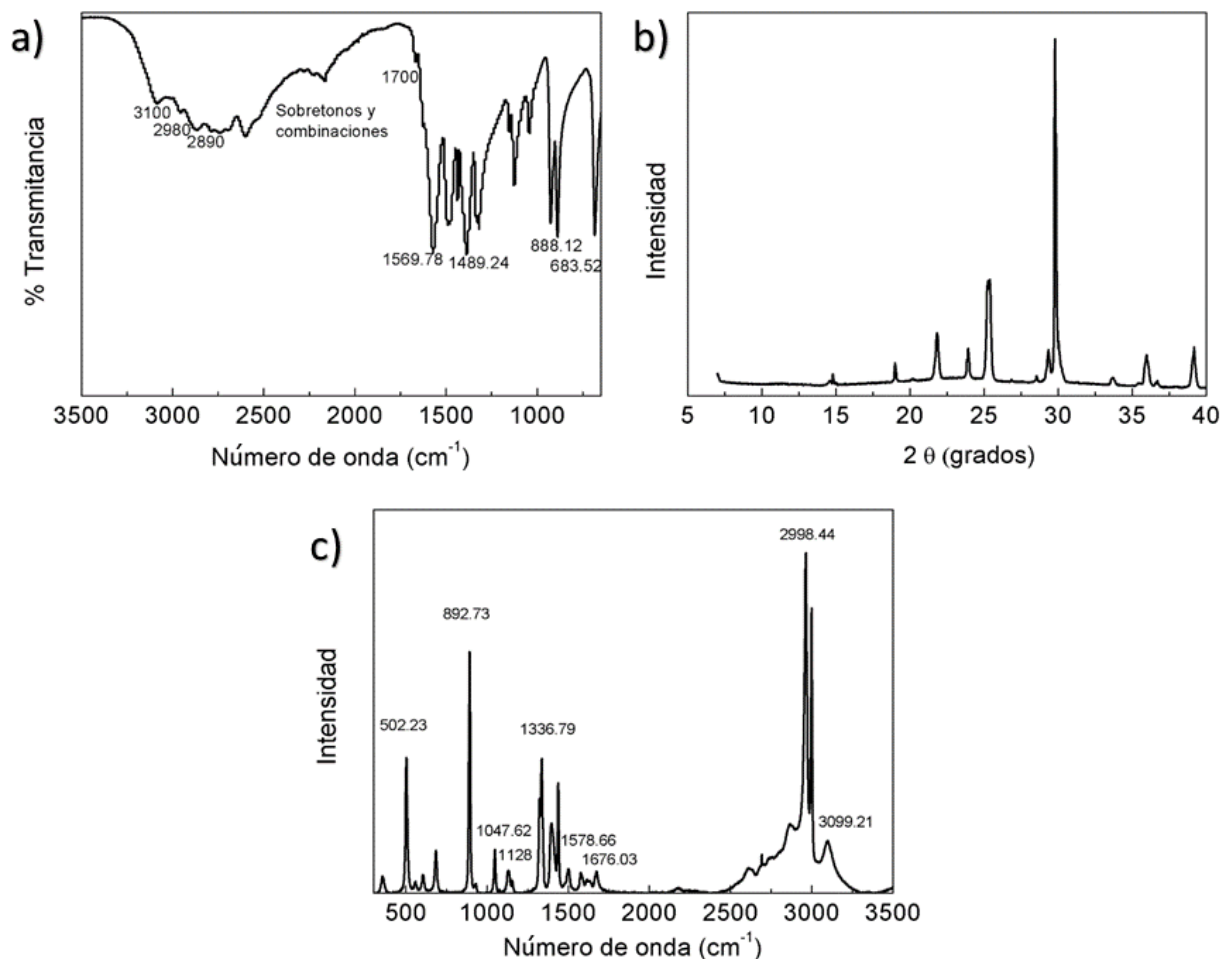


Figura 26. Espectros a) infrarrojo, b) rayos X de polvos y c) espectroscopía Raman de la glicina

5.2. Oxidación: Caracterización y análisis de GO 1, GO 2 y GO 3

5.2.1. AFM, XRD, FT-IR y UV-vis

En la Figura 27 a) se observa la imagen topográfica tomada con AFM de la muestra de GO 1. Las Figura 27 b) y c) muestran sus respectivos perfiles, obtenidos con espesores que varía entre 0.7 nm a 37 nm. Estos valores tan elevados indican que el material contiene bloques de láminas apiladas, los cuales pueden variar desde 3 hasta más de 100 capas. Esto se debe a que el proceso de oxidación fue muy ligero y la delaminación resultó ser muy heterogénea, presentando aún bloques de grafito. De acuerdo con la clasificación estructural de materiales basados en grafeno, aquellos con más de 30 capas

se consideran grafito; entre 10 y 30 capas, grafeno multicapa; entre 3 y 10 capas, grafeno de pocas capas; dos capas, grafeno bicapa; y una capa, grafeno monocapa¹⁵. Se observa la presencia de óxido de grafeno de pocas capas, grafeno multicapa y grafito, consistente con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

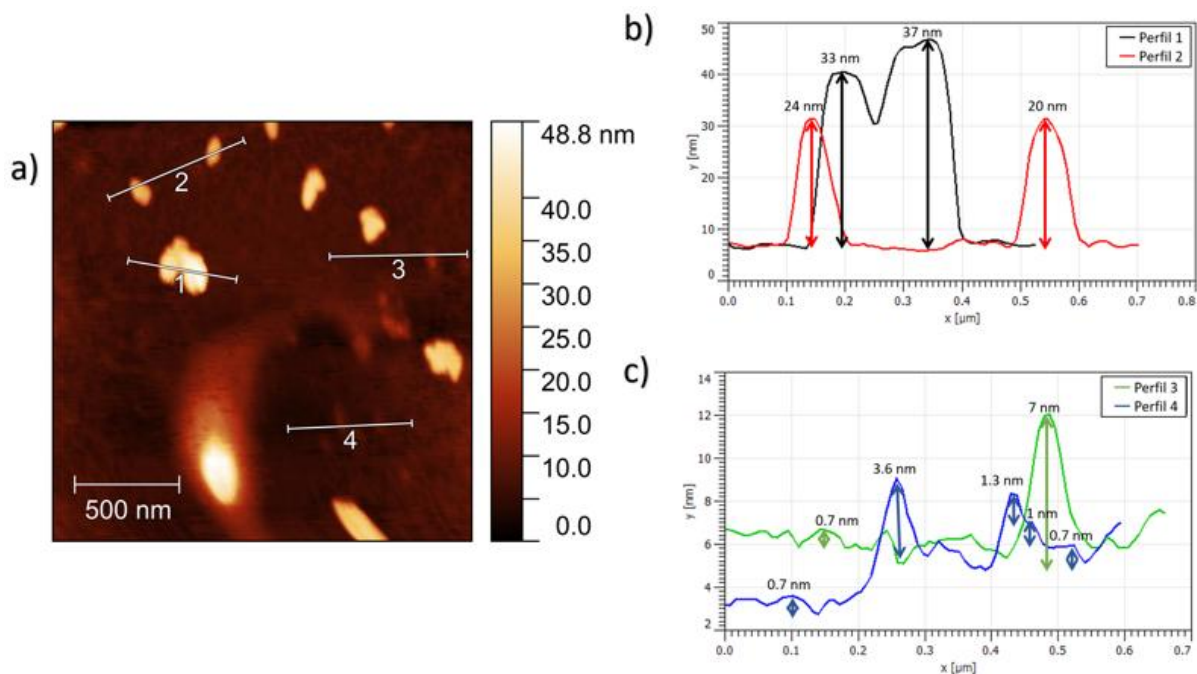


Figura 27. a) Imagen de GO 1 obtenida por AFM, b y c) perfiles topográficos de GO 1

La Figura 28 a) muestra la imagen de AFM de GO 2, y la Figura 28 b) muestra su respectivo perfil, en el cual se aprecian espesores que varían entre 1 nm y 24 nm. Estos valores sugieren que el material está compuesto por grandes bloques de láminas apiladas, así como por pequeñas regiones con apilamientos menores, lo que indica que el material contiene mayor porcentaje de óxido de grafeno que de óxido de grafito, lo cual es consistente con lo observado en difracción de rayos X de polvos.

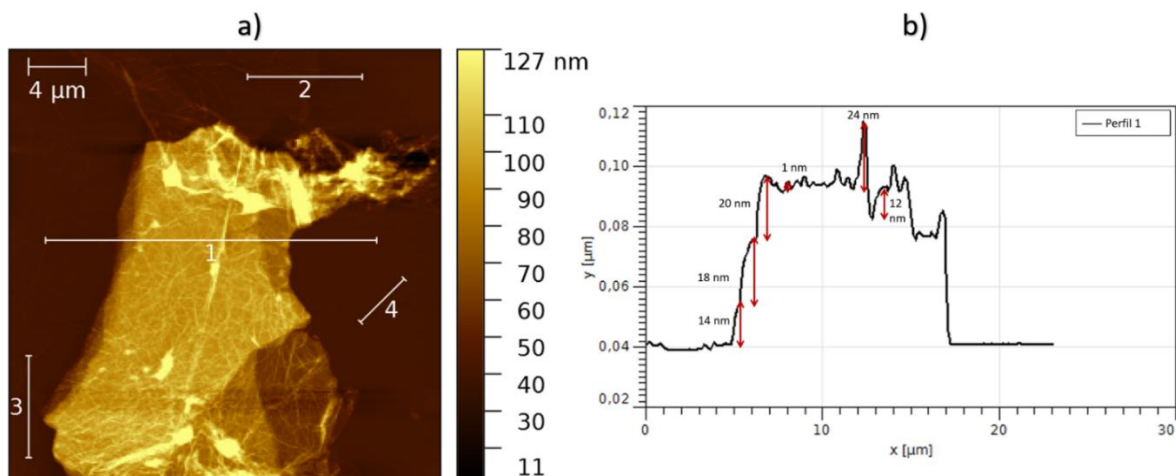


Figura 28. Imagen de GO 2 obtenida por AFM, b) perfil topográfico obtenido de GO 2

En la Figura 29 a) se aprecia la imagen topográfica obtenida mediante AFM de GO 3, mientras que las Figura 29 b) y c) presentan sus perfiles, donde se registraron espesores que oscilan entre 0.7 nm y 2 nm. Estos valores sugieren que el material está compuesto regiones con muy pocas capas apiladas.

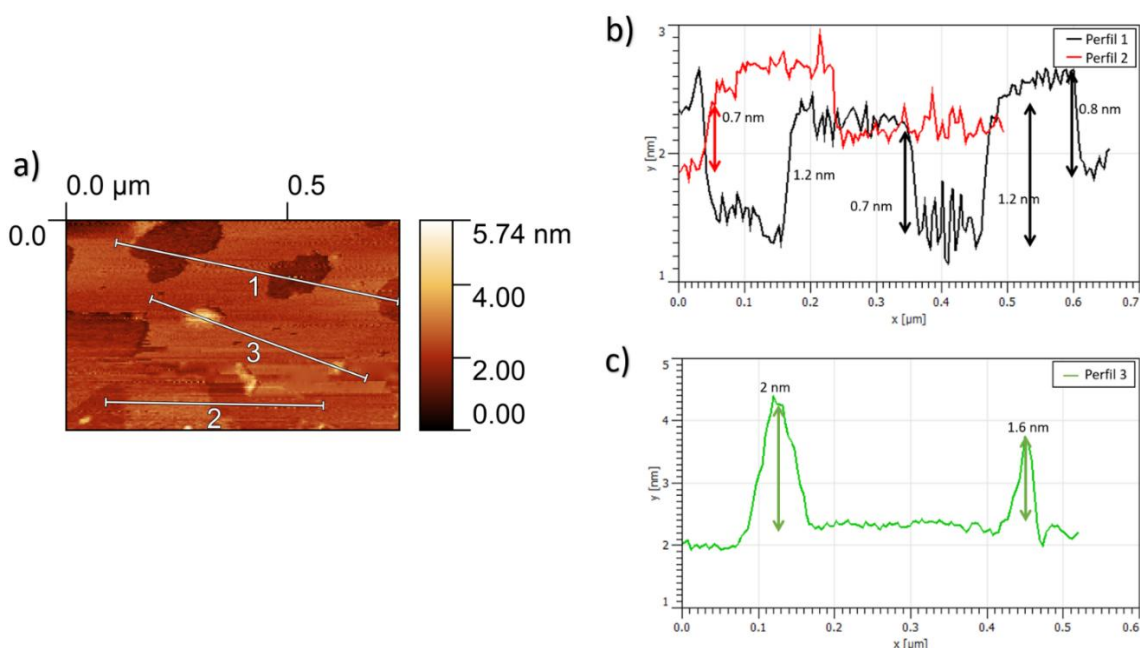


Figura 29. a) Imagen de GO 3 obtenida por AFM, b) y c) perfiles topográficos obtenidos de la muestra de GO 3

La Figura 30 muestra los patrones de difracción de rayos x de polvos correspondientes a GO 1, GO 2 y GO 3, junto con las curvas obtenidas mediante un proceso de deconvolución utilizando el programa Fityk. En la Figura 30 a) se presenta el espectro de

GO 1, el cual exhibió un único pico centrado en 26.1° . Figura 30 b) muestra el espectro de GO 2, compuesto por tres picos ubicados en 11.29° , 20.37° y 23.63° , respectivamente, lo que representa el mejor ajuste obtenido tras la deconvolución. Finalmente, la Figura 30 c) corresponde al espectro de GO 3, que mostró dos picos centrados en 11.8° y 26.3° .

En estos resultados, los picos alrededor de 11.0° indican un mayor espaciamiento entre capas, de aproximadamente $7 \text{ \AA}$, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura para materiales obtenidos mediante el método de Hummers⁶⁴. Este incremento en la distancia interplanar se atribuye a la introducción de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de oxidación, que separan las capas de grafeno. El segundo pico, alrededor de 26.5° , sugiere la presencia de regiones con menor oxidación o la existencia de estructuras similares al grafito, donde las capas están más cercanas entre sí y con valor de espaciamiento de $3.35 \text{ \AA}$ para el espaciamiento entre capas¹².

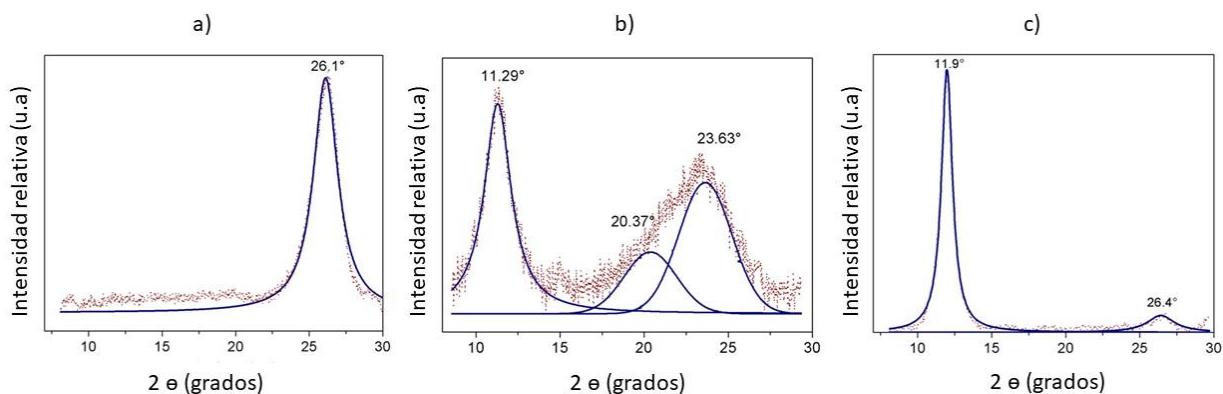


Figura 30. Patrones de XRD de polvos con deconvolución para a) GO 1, b) GO 2, c) GO 3

La Tabla 14 presenta los valores de espaciamiento interplanar para cada muestra de GO sintetizada, calculados mediante la ley de Bragg (ecuación 1), así como los respectivos porcentajes de área asociados a cada pico. Se observa que los valores de espaciamiento entre capas varían entre las muestras GO 1, GO 2 y GO 3. Además, se destaca una mejora en el porcentaje de GO oxidado, alcanzando un 86.2% en la muestra GO 3, en comparación con el 45.89% obtenido en la muestra GO 2.

Tabla 14. Análisis de espaciamento entre capas y % de área obtenido para muestras de GO

Parámetros analizados	GO 1	GO 2			GO 3	
2 θ (°)	26.1	11.29	20.37	23.63	11.9	26.3
Espaciamiento (Å)	3.41	7.83	4.35	3.76	7.49	3.38
% de Área	100	45.89	17.14	36.97	86.2	13.8

En la Figura 31 se muestra el espectro de FT-IR de GO 1, GO 2 y GO 3 junto con las bandas características de los grupos funcionales con oxígeno, siendo estos OH de fenoles o alcoholes, C=O de carbonilos, C-O de ácidos carboxílicos, C-OH de alcoholes, que aparecen alrededor de 3200 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} respectivamente. Esta caracterización junto con difracción de rayos X revelaron que la introducción de grupos funcionales oxigenados y el espaciamento entre capas mejoraron para GO 3 en comparación con la primera síntesis de GO 1.

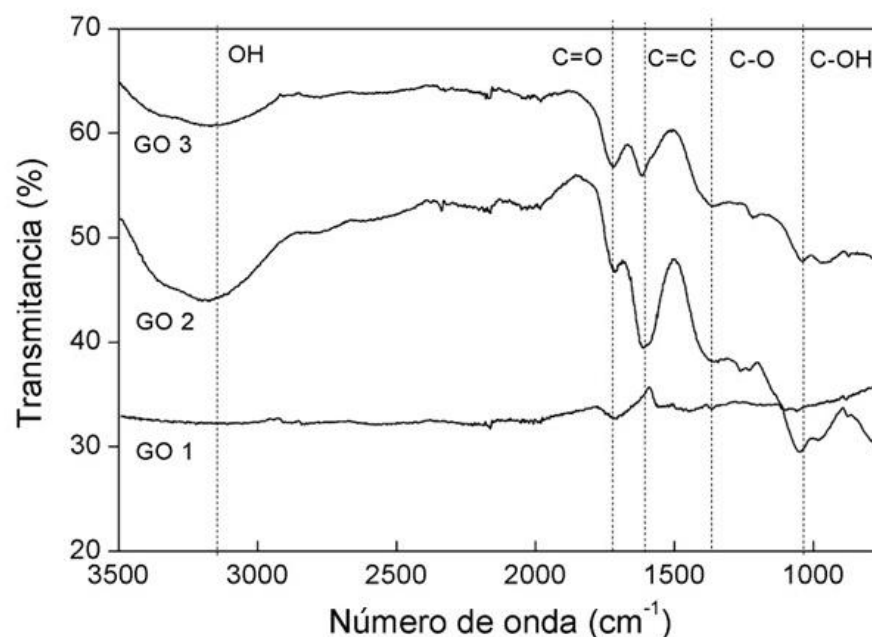


Figura 31. Espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja de los distintos GO sintetizados

La Figura 32 presenta los espectros de Uv-vis de los distintos GO sintetizados. Las bandas de absorción alrededor de 290 nm y 237 nm corresponden a la formación de GO; la primera se asocia a la formación de C=O, mientras que la segunda indica formación

de enlaces aromáticos C=C. Por otro lado, las bandas en 207 nm y 196 nm sugieren un menor porcentaje de oxidación, indicando la presencia de óxido de grafito. Estas observaciones son consistentes con estudios previos que analizan las características estructurales del óxido de grafito sintetizado por métodos similares¹²¹.

El GO 1 presenta una banda absorción a 196 nm, indicando que está compuesto principalmente por óxido de grafito. El GO 2 exhibe una banda ancha centrada en 237 nm, posiblemente debido al solapamiento de dos bandas, una asociada al óxido de grafito y otra a enlaces aromáticos C=C. Además, muestra un hombro en 290 nm, atribuida a la presencia de enlaces C=O. Por último, el GO3 muestra dos hombros marcados en 207 nm y 237 nm además de una menos definida en 290 nm. En esta muestra el porcentaje de óxido de grafito disminuyó, evitando el solapamiento con la banda de enlaces aromáticos C=C, y confirmando la presencia de enlaces carbonilos¹²².

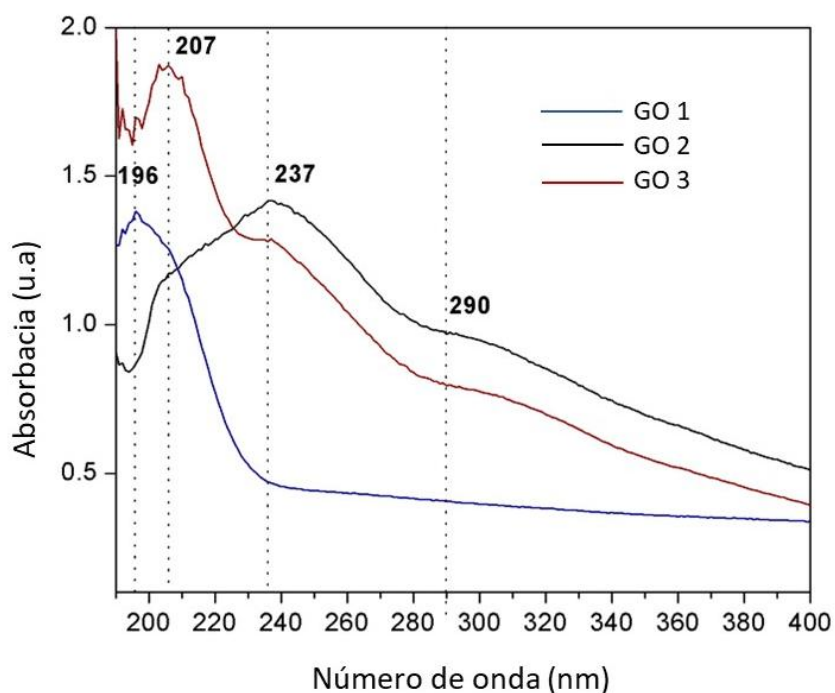


Figura 32. Espectros Uv-vis de los distintos GO sintetizados

5.2.2. Reproducibilidad del método propuesto para la oxidación del grafito

Como se ha mencionado, existen diversos métodos de síntesis propuestos para la oxidación del grafito. Este proyecto se centró en un método de Hummers modificado en

el cual el agua juega un papel crítico para mejorar la oxidación, además de evitar el uso de distintos ácidos y oxidantes, siendo una síntesis sencilla, económica, con gran porcentaje de oxidación que genera grandes espaciamientos entre capas. Añadir agua en alguno de los pasos en el proceso de oxidación ha sido reportada en la literatura.

Cervantes Cuevas y Barrera Pascual utilizaron agua en la dispersión previa a la funcionalización¹²³. Ya que la incorporación de agua tiene algunos beneficios. Entre ellos que facilita la dispersión de los reactivos y brinda un mejor control de la temperatura, permitiendo una oxidación más eficiente. También reduce el uso de ácidos y oxidantes, reduciendo el riesgo y haciendo un proceso mucho más económico. Y además ayuda en la oxidación efectiva, aumentando la exfoliación, la delaminación y mayor espaciamiento entre capas.

Debido a que la adición de agua en el paso 5 de la Figura 13 no había sido reportada, es recomendable realizar experimentos de reproducibilidad para confirmar la eficacia y consistencia del método propuesto, por lo que se repitió el proceso para verificar su reproducibilidad en el procedimiento de adición de 1 ml de agua desionizada, como se describe en la metodología y así validar los resultados obtenidos y asegurar la confiabilidad del proceso.

En este sentido, la Figura 33 muestra la comparación entre los espectros de FT-IR para GO 3 y su reproducción bajo las mismas condiciones, nombrándolo GO 4. Ambas muestras presentan las principales bandas de los grupos funcionales oxigenados, destacándose los enlaces OH, C=O, C-O, C-OH, confirmando la formación de los mismos enlaces en GO 3 y GO 4.

Para analizar el espaciamiento entre las capas de los GO sintetizados, se realizó una comparación entre los espectros obtenidos por difracción de rayos X de polvos. La Figura 34 a) muestra el espectro obtenido para el GO 3, el cual presenta un pico intenso y alargado a 11.9° y un pico de menor intensidad en 26.4° . Por su parte, el patrón de difracción de rayos X de polvos del GO 4 se muestra en la Figura 34 b), donde también presenta un pico intenso, desplazado a la izquierda a 11.5° y otro pequeño a 26.4° .

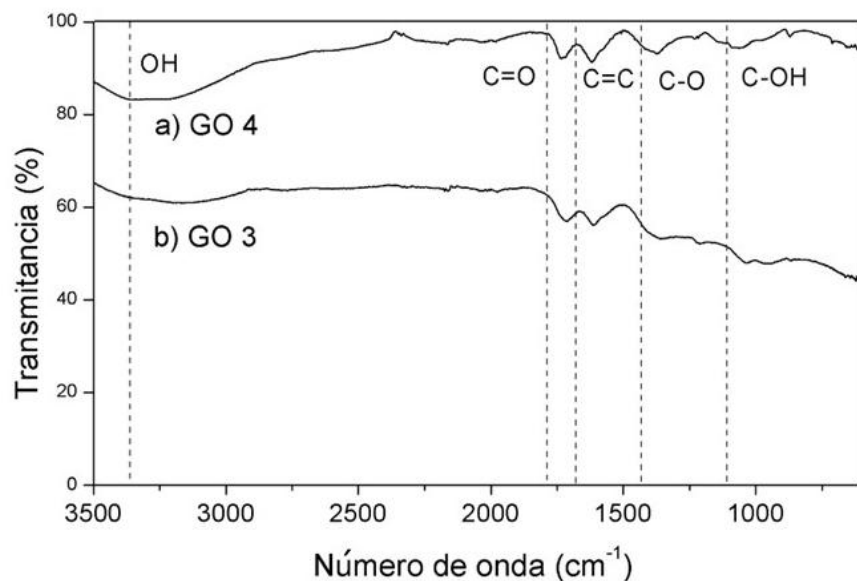


Figura 33. Comparación de espectros de FT-IR de GO 3 y GO 4

Los picos en 11.9° (GO 3) y en 11.5° (GO 4) indican el espaciado entre las capas de óxido de grafeno, mientras que el pico en 26.3° es característico del apilamiento de las capas en el grafito. Su presencia en el óxido de grafeno sugiere que aún existen regiones con cierto orden estructural, a pesar de la oxidación y la presencia de grupos funcionales. La aparición de estos picos tan similares en ambos GO confirma que el método empleado es reproducible.

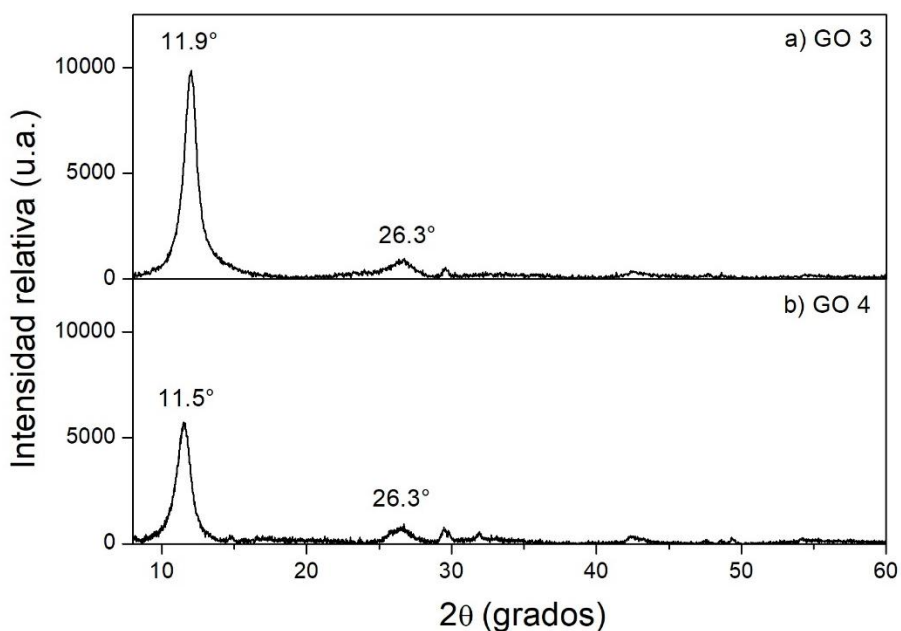


Figura 34. Espectros obtenidos por difracción de rayos X de polvos para GO 3 y GO 4

En la Tabla 15 se presentan los parámetros analizados de los GO 3 y GO 4 obtenidos mediante difracción de rayos X. La posición de los picos a 26.3° son coincidentes en ambas muestras, lo que indica que ambos materiales mantienen una estructura ordenada similar en cuanto a las capas de grafeno o grafito.

Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento en el pico a 11.9° en GO 3 y a 11.5° en GO 4. Este pequeño cambio puede reflejar una variación en el espaciamiento interlaminar entre las dos muestras, posiblemente relacionado con diferencias en el grado de oxidación o en el contenido de oxígeno. A pesar de la ligera diferencia, ambos picos se encuentran dentro de un rango típico para el óxido de grafeno, lo que sugiere que ambos materiales conservan una estructura semejante. Los valores de espaciamiento, calculados con la ecuación (1), entre las capas de grafeno son similares en ambas muestras. GO 3 presenta un espaciamiento de $7.43 \text{ \AA}$ y $3.37 \text{ \AA}$, mientras que GO 4 muestra $7.67 \text{ \AA}$ y $3.376 \text{ \AA}$.

Aunque existen ligeras variaciones, las diferencias son pequeñas y podrían atribuirse a las variaciones en el grado de oxidación o reducción del óxido de grafeno. Sin embargo, los valores generales indican que ambas muestras mantienen un espaciamiento interlaminar comparable.

En conclusión, las pequeñas diferencias observadas en los valores de 2θ , espaciamiento y porcentaje de área entre GO 3 y GO 4 son mínimas y dentro de un margen esperado para las variaciones en el proceso de síntesis. Los resultados sugieren que el método empleado es reproducible y produce materiales con una estructura similar, lo que respalda la consistencia y fiabilidad de los experimentos.

Tabla 15. Parámetros analizados de GO 3 y GO 4 en difracción de rayos X

Parámetros analizados	GO 3		GO 4	
2θ ($^\circ$)	11.9	26.4	11.5	26.4
Espaciamiento ($\text{\AA}$)	7.4	3.3	7.6	3.3
% de Área	86.1	13.9	86.0	13.9

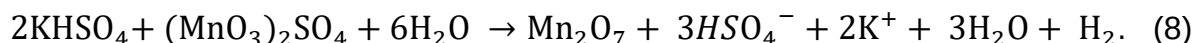
5.2.3. Mecanismo de reacción y modificación del método de Hummers

En esta sección se describe el mecanismo de reacción para el método modificado propuesto en este trabajo, el cual incorpora la adición controlada de agua en etapas clave del proceso. Este ajuste no solo introdujo cambios en el mecanismo de reacción, sino que también facilitó la generación de especies reactivas de oxígeno y la formación de grupos funcionales específicos en la superficie del GO. Los pasos detallados y los mecanismos de reacción asociados se presentan a continuación como se describe en la bibliografía¹²⁴.

- **Paso 1:** Se hizo reaccionar 0.5 g de grafito, junto con 1.5 g de KMnO_4 y 12 ml de H_2SO_4 , dando lugar a la formación de sulfato de permanganilo $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ ¹²⁴, tal como se muestra en la siguiente reacción



- **Paso 2:** Se adicionó 1 ml de agua desionizada cuidadosamente por las paredes, ya que se podría producir una reacción exotérmica. Esta fue la modificación novedosa o diferente de este proyecto. Posteriormente se elevó la temperatura a 70 °C, la reacción permaneció a esa temperatura por 30 min y se retiró de la parrilla de calentamiento, se dejó en reposo hasta que alcanzara temperatura ambiente y se adicionaron 77 ml de agua para obtener Mn_2O_7 , en ese momento la reacción fue la siguiente



El Mn_2O_7 es un compuesto de color verde formado por la reacción química del H_2SO_4 con el KMnO_4 . Este compuesto al calentarse generó las especies reactivas del oxígeno en el GO, el anión permanganato y el óxido de manganeso IV (MnO_4^- y MnO_2)¹²⁵.

En ese momento, en la superficie del GO se podían encontrar enlaces dobles, los cuales en medio ácido junto a la especie reactiva MnO_4^- generaron un éster cíclico de manganeso, que posteriormente con exceso de agua se produjo la formación de MnO_2 , dando lugar a dos enlaces carbonilos producto de la escisión dada¹²⁵. Esta secuencia de reacciones se muestra en la Figura 35. En los bordes del GO con dobles enlaces, que

junto la especie reactiva MnO_4^- produjeron dos ácidos carboxílicos debido a la reacción de oxidación típica de un aldehído a un ácido carboxílico. La Figura 36 muestra la secuencia de reacciones propuesta¹²⁵. En los bordes del GO la oxidación por Mn_2O_7 generó cetonas que, en medio ácido, reaccionaron mediante la apertura oxidativa para formar carboxilatos los cuales se protonaron, dando lugar a ácidos carboxílicos y cetonas residuales. La Figura 37 muestra la secuencia de reacciones propuestas¹²⁵.

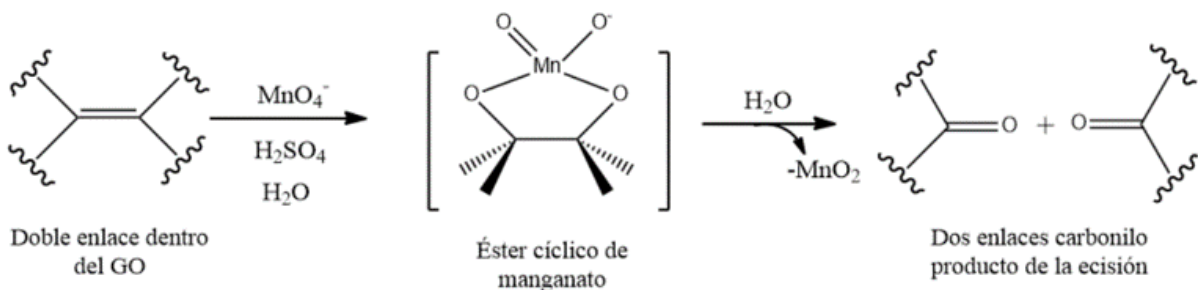


Figura 35. Escisión oxidativa de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ a través de un éster cíclico de manganeso que da como resultado dos enlaces carbonilo¹²⁵

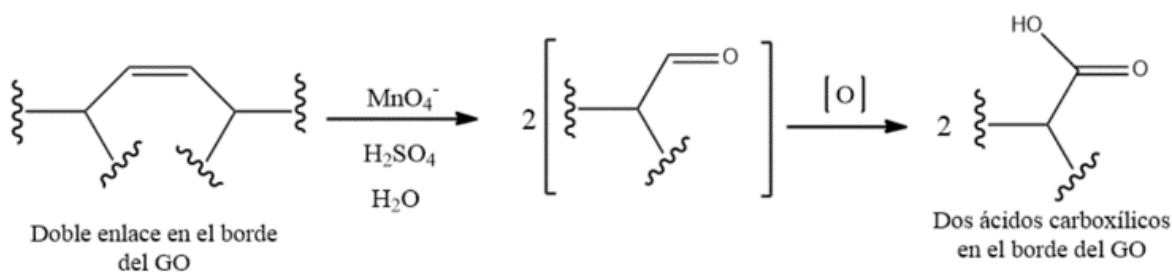


Figura 36. Escisión oxidativa de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ que produce dos ácidos carboxílicos¹²⁵

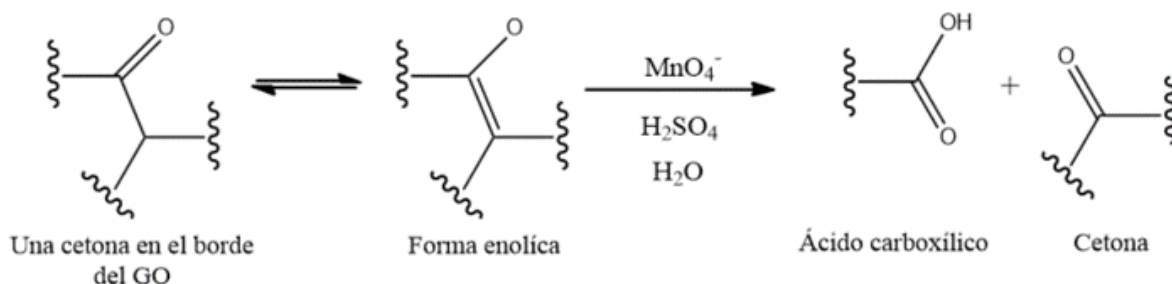


Figura 37. Escisión oxidativa de una cetona formando un ácido carboxílico y una cetona¹²⁵

En la superficie del GO también podrían encontrarse epóxidos, los cuales posiblemente se formaron por la especie reactiva Mn_2O_7 , estos en medio ácido se abrieron y protonaron generando hidroxilos¹²⁵. La Figura 38 muestra la secuencia de reacciones propuestas.

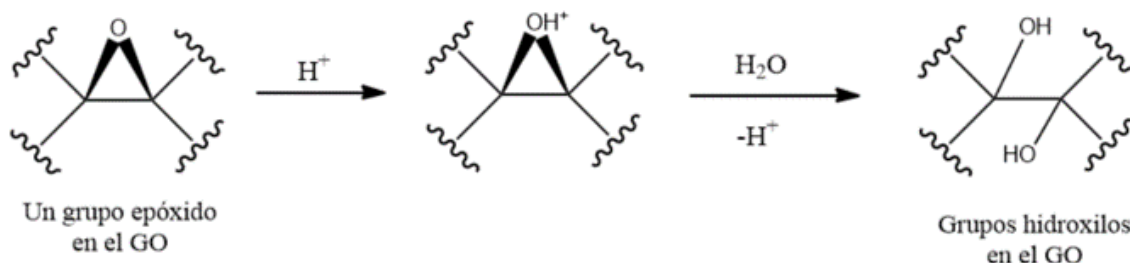


Figura 38. Hidrólisis catalizada por ácido de un epóxido que produce dos enlaces hidroxilos¹²⁵

- **Paso 3:** Se adicionaron 0.7 ml de H_2O_2 . En este paso el MnO_4^- y MnO_2 generaron sulfato de manganeso MnSO_4 con el remanente del H_2SO_4 en solución que se disoció en iones Mn^{+2} y SO_4^{-2} , estos al ser solubles en agua, permiten que se eliminen con lavados con agua destilada ya que, si quedaran como MnO_2 , un compuesto insoluble en agua sería más complicado separarlo del GO.

5.2.4. Eficiencia del método modificado y su alineación con los Principios de la Química Verde

Este método propuesto para la oxidación del grafito ha demostrado ser eficaz. El uso de 1 ml de agua permitió obtener un alto porcentaje de oxidación en el material sin recurrir a mezclas de ácidos u oxidantes adicionales. Esta estrategia es significativa, ya que se alinea con los principios de la química verde, recalcando lo siguientes principios:

Principio 4: Se usa un oxidante, KMnO_4 , en lugar de dos como en el método de Hummers-Offeman.

Principio 5: Se emplea un disolvente, el H_2SO_4 , en vez de mezcla de ácidos como en otros métodos de Hummers modificados.

Principio 7: La materia usada para síntesis de GO es el grafito, el cual puede ser generado a partir de cualquier materia orgánica e inorgánica al ser elevada a altas temperaturas. Debido a esto nuestra materia prima es prácticamente inextinguible debido al gran porcentaje de carbono en la superficie terrestre.

Principio 10: Los subproductos de reacción se disocian en iones de K^+ , Mn^{+2} , SO_4^{-2} .

Principio 12: Al hacer uso del $KMnO_4$, en lugar de $KClO_3$ se evita en riesgo de la generación de ClO_2 el cual es un gas nocivo para la salud.

5.3. Funcionalización: Caracterización de grafito, glicina, GO y GO + glicina

5.3.1. Morfología

En la Figura 39 se muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido del grafito, el cual presenta escamas que se esparcen con distintos tamaños irregulares, así se comprueba que la materia prima se conformaba por el apilamiento de capas las cuales asemejan las escamas mencionadas.

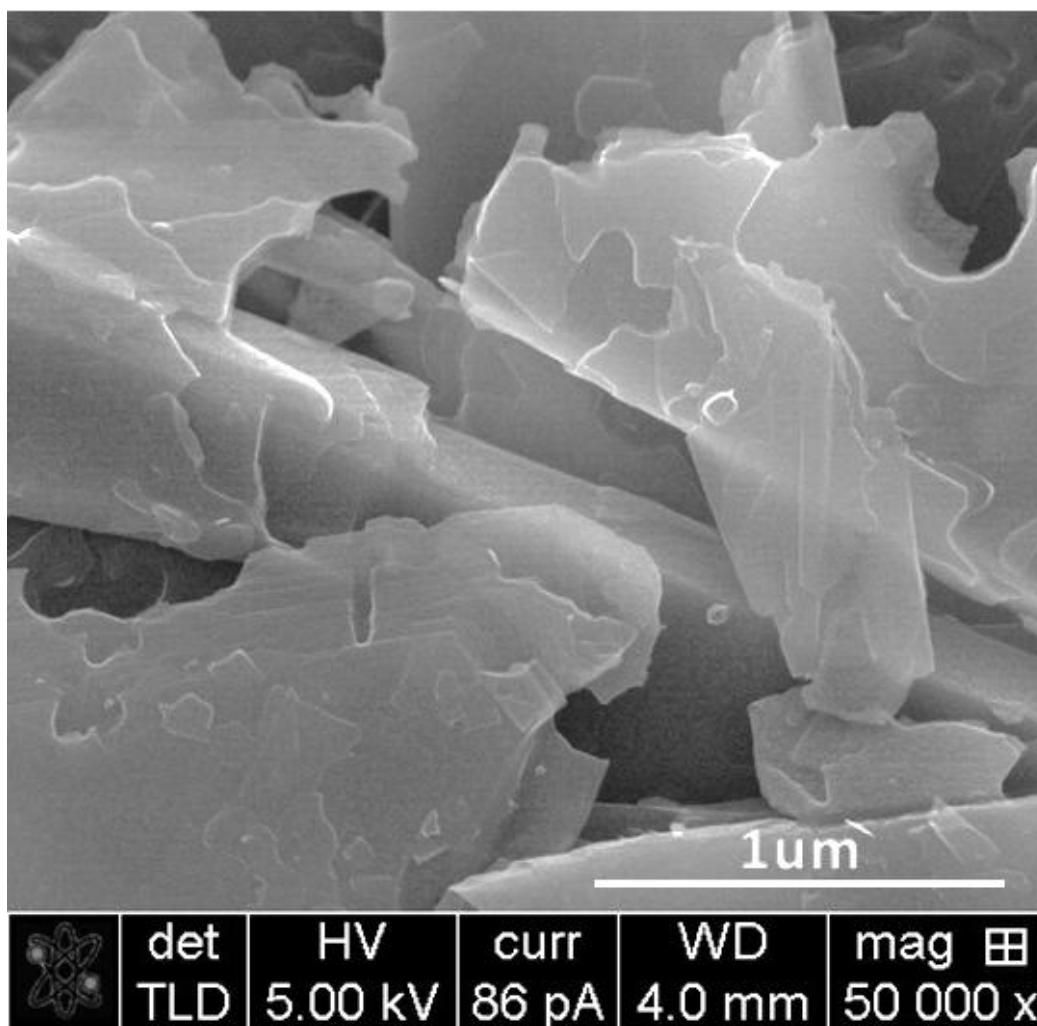


Figura 39. Micrografía del grafito obtenida por SEM

La Figura 40 a) muestra una micrografía de GO 3, donde se puede ver que su morfología cambia, presentando un material en capas delaminadas. Sin embargo, aún es posible apreciar que el espesor involucra muchas capas de grafeno. La Figura 40 b) muestra una imagen de microscopía de transmisión del GO con la morfología tipo sábana con algunas corrugaciones, característica del GO¹²⁶. En la Figura 40 c) se puede apreciar la muestra de GO en reflujo + glicina obtenida por SEM, esta presenta diferencias al GO ya que su morfología tiene transparencias y ondulaciones marcadas en círculos rojos, indicando un material delaminado resultado del proceso de reducción obtenido mediante el uso del reflujo y funcionalización con glicina al cual fue sometido el grafito. Por último, la Figura 40 d) muestra una imagen de TEM del GO en reflujo + glicina. Las ondulaciones y transparencias son características de estructuras gráficas con algún dopaje con nitrógeno¹²⁷.

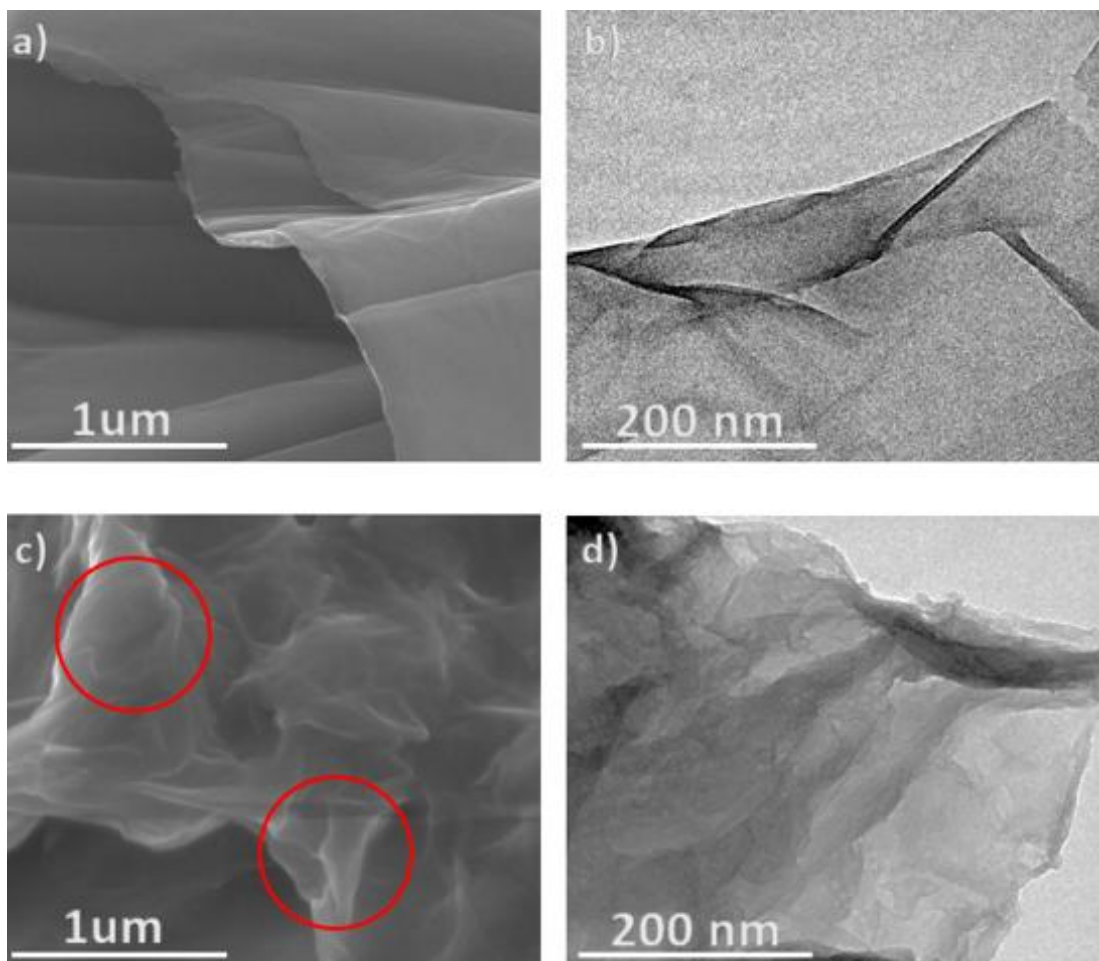


Figura 40. Imágenes de SEM de a) GO y c) GO en reflujo + glicina e imágenes de TEM de b) GO y d) GO en reflujo + glicina

La Tabla 16 muestra el análisis elemental por EDS del grafito, GO en solución, GO en polvo y GO en reflujo + glicina. Se presentan los porcentajes atómicos de C, O y N presentes en las muestras. Los porcentajes obtenidos concuerdan con lo esperado, inicialmente el grafito estaba conformado en su totalidad por átomos de carbono, posterior al proceso de oxidación encontramos un nuevo porcentaje de otro elemento, el oxígeno, para este proceso se realizaron 4 mediciones, dos para GO en solución y dos para GO en polvo, se obtuvo un promedio de 84.95% de carbono y 15.05 % de oxígeno para el GO en solución mientras que para el GO en polvo se obtuvo 82.45% de carbono y 17.55% de oxígeno.

Por último, se realizó el análisis del GO en reflujo + glicina, este presenta átomos de nitrógeno los cuales fueron introducidos en la matriz del grafeno al funcionalizarlo con el aminoácido glicina, aquí obtuvimos un promedio de 86.75 % de carbono, 9.00 % de oxígeno y 4.25 % de nitrógeno.

Con este análisis comprobamos de manera semi-cuantitativa la introducción de oxígeno a las láminas de grafeno en el proceso de oxidación, mientras que, para la reducción y funcionalización, vemos que hubo una disminución del porcentaje de oxígeno en la muestra en comparación del obtenido en el proceso de oxidación y la presencia de nitrógeno en la estructura del material.

Tabla 16. Análisis elemental por EDS del grafito, GO y GO en reflujo + glicina

	Grafito			GO en solución			GO en polvo			GO en reflujo + glicina		
	EDQ 1 (%)	EDQ 2 (%)	Prom (%)	EDQ 1 (%)	EDQ 2 (%)	Prom (%)	EDQ 1 (%)	EDQ 2 (%)	Prom (%)	EDQ 1 (%)	EDQ 2 (%)	Prom (%)
Carbono	100	100	100	88.4	81.5	84.95	82.2	82.7	82.45	87.5	86	86.75
Oxígeno	0	0	0	11.6	18.5	15.05	17.8	17.3	17.55	8	10	9
Nitrógeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.5	4	4.25

Para el análisis de TEM, la Figura 41 a) es la imagen obtenida de la muestra de GO 3, la Figura 41 b) muestra un aumento de la línea trazada para obtener el perfil de la zona marcada con un rectángulo rojo, mostrando un material delgado el cual está formado por dos capas de óxidos de grafeno superpuestas. Estas capas presentan un espaciamiento de $3.7 \text{ \AA}$. Finalmente la Figura 41 c) es el perfil obtenido indicando el espaciamiento entre las capas. El valor obtenido del espaciamiento entre capas es similar al que se presenta en el grafito de $3.36 \text{ \AA}$, lo cual indica muy poco espaciamiento entre capas en la zona donde se encuentra el material bicapa.

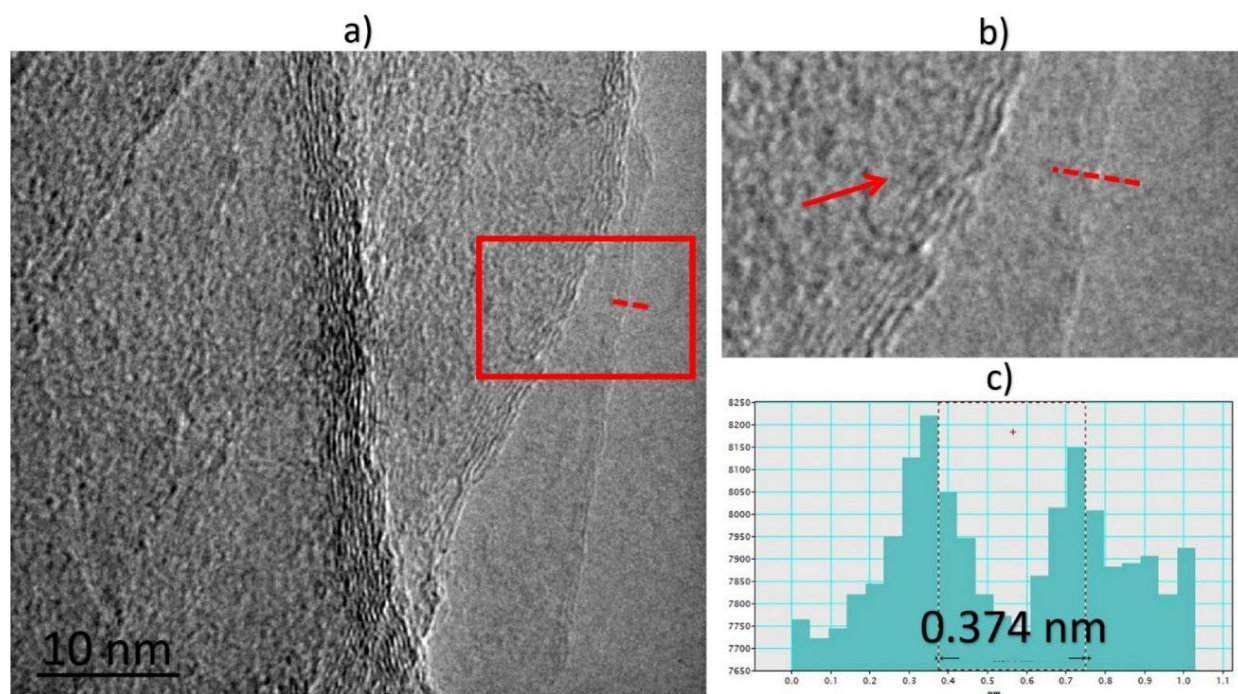


Figura 41. Imagen obtenida por TEM de la muestra de GO

Posteriormente, se obtuvo una imagen de TEM para el óxido de grafeno en reflujo + glicina (Figura 42), en donde se aprecia que la transparencia es mayor y asemeja una estructura con tipo lazo, lo cual es común en los bordes de los nanomateriales laminares de grafeno¹²⁸. La Figura 42 muestra a) con la imagen obtenida, la Figura 42 b) corresponde a un aumento de la zona donde se tomó el perfil marcado en un rectángulo rojo y la Figura 42 c) con el perfil mostrando un espaciamiento de $7 \text{ \AA}$, valor similar al obtenido por difracción de rayos x de polvos.

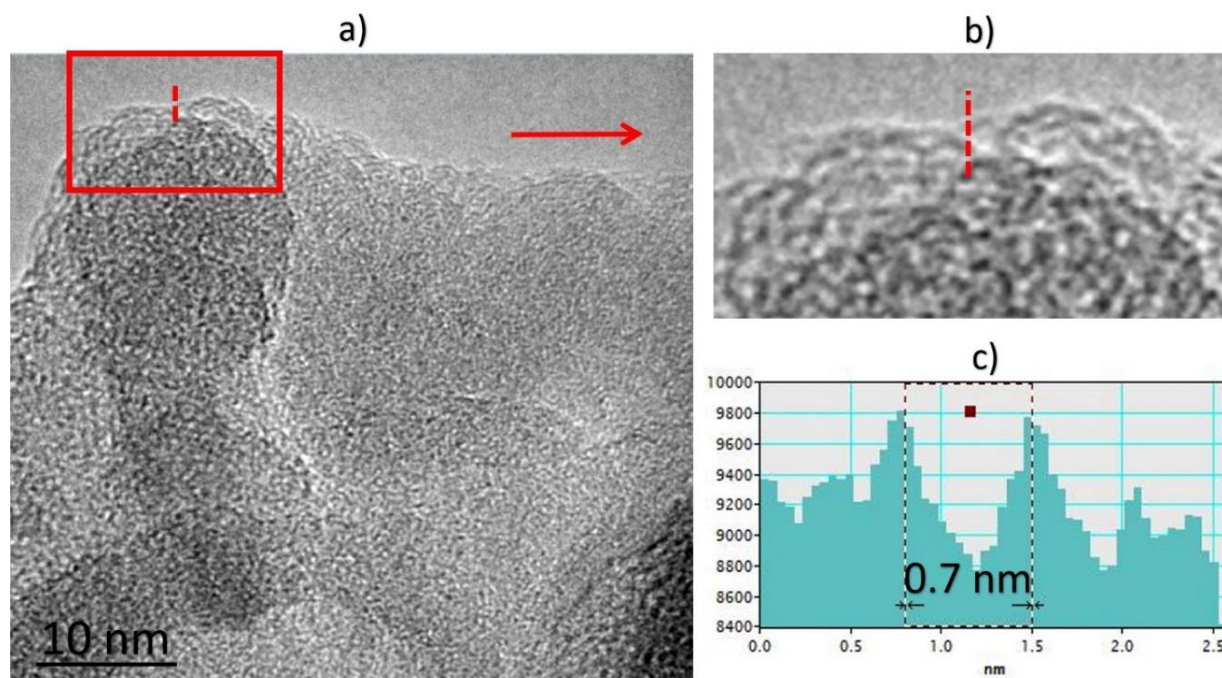


Figura 42. Imágenes obtenidas por TEM de la muestra de GO en reflujo + glicina

Al continuar con el análisis mediante AFM, se obtuvo la imagen del GO en reflujo (Figura 43 a), junto con sus respectivos perfiles (Figura 43 b). Se observaron espesores menores que los encontrados para el GO inicial; tras el proceso de reducción, el material disminuyó su espesor, presentando valores entre 0.48 nm hasta 0.92 nm. Esta disminución en el espesor se debe a la eliminación de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de reducción, lo que provoca la dispersión de la muestra y la separación de las capas. Este fenómeno ha sido reportado en estudios previos, donde se observa que la reducción del óxido de grafeno conduce a una disminución en el espesor de las láminas debido a la eliminación de oxígenos funcionales y la restauración parcial de la estructura de grafeno.

En la Figura 44 a) se muestra la imagen de GO en reflujo con glicina, mientras que la Figura 44 b) presenta los perfiles correspondientes, donde se observan espesores que varían entre 0.3 nm a 0.95 nm. Es interesante notar que la glicina tiende a aglomerarse en ciertas regiones, lo que se manifiesta en la aparición de puntos o franjas blancas en la imagen.

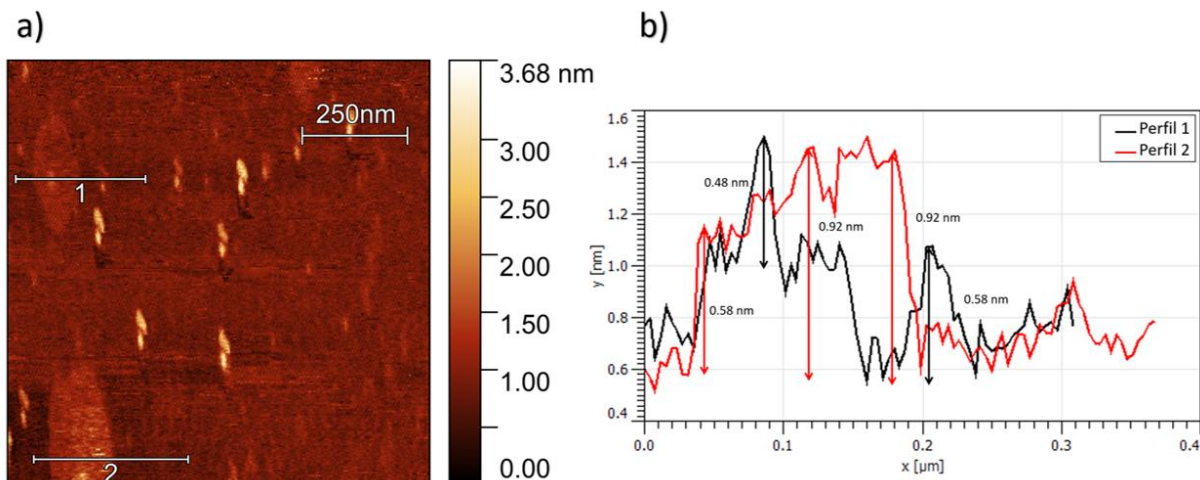


Figura 43. a) Imagen de GO en reflujo obtenida por AFM, b) perfiles topográficos obtenidos de la muestra GO en reflujo

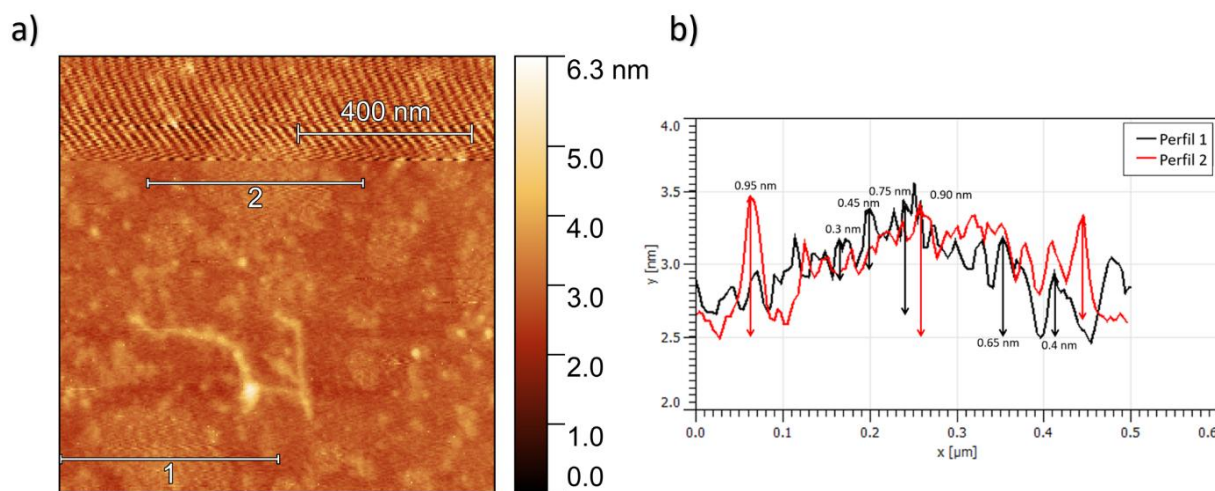


Figura 44. a) Imagen de GO en reflujo + glicina obtenida por AFM, b) perfiles topográficos obtenidos de la muestra GO en reflujo + glicina

AFM cuenta con distintos modos de uso, en uno de ellos se puede visualizar las propiedades eléctricas de la superficie de un material, esto se logra al tomar una imagen y analizar las zonas o dominios que presentan diferentes valores de voltajes. Este análisis asegura la presencia de un material de pocas capas y se puede obtener una aproximación de su potencial de superficie. La Figura 45 a) presenta un mapa de carga superficial de la muestra de GO 3 con distintos dominios. Al analizar los perfiles en la Figura 45 b), se registran voltajes que oscilan entre 90 mV y 150 mV. Según la literatura, los voltajes para rGO suelen ser superiores a 140 mV; por lo tanto, los valores inferiores a 140 mV pueden asociarse con la mica utilizada en la prueba¹²⁹.

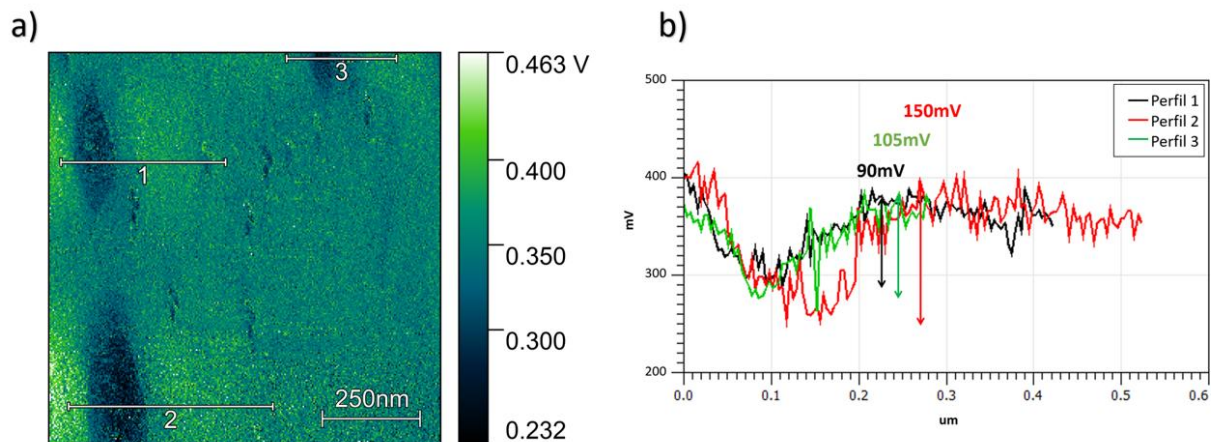


Figura 45. a) Imagen de GO en reflujo obtenida por AFM, b) perfiles de potencial de superficie obtenidos de la muestra GO en reflujo

En la Figura 46 a) se presenta la imagen del óxido de grafeno en reflujo funcionalizado con glicina (GO en reflujo + glicina), donde se observan distintos dominios con variaciones de potencial. Los perfiles analizados, mostrados en la Figura 46 b), revelan potenciales de superficie que oscilan entre 260 y 290 mV estos reflejan las variaciones en la distribución de carga superficial del material donde los dominios con mayor densidad de electrones o mayor exposición de grupos funcionales pueden presentar potenciales más altos¹³⁰.

La funcionalización con glicina puede haber introducido grupos adicionales que modifican la distribución de carga, lo que resulta en estos potenciales elevados en comparación con los valores típicos de rGO. La variación en los potenciales también sugiere que el material tiene una estructura menos apilada y podría considerarse un grafeno de pocas capas, lo que es consistente con los reportes en la literatura sobre materiales funcionalizados. Estos resultados permiten inferir que la funcionalización con glicina no solo reduce el espesor del material, sino que también altera su comportamiento eléctrico de manera significativa¹³¹.

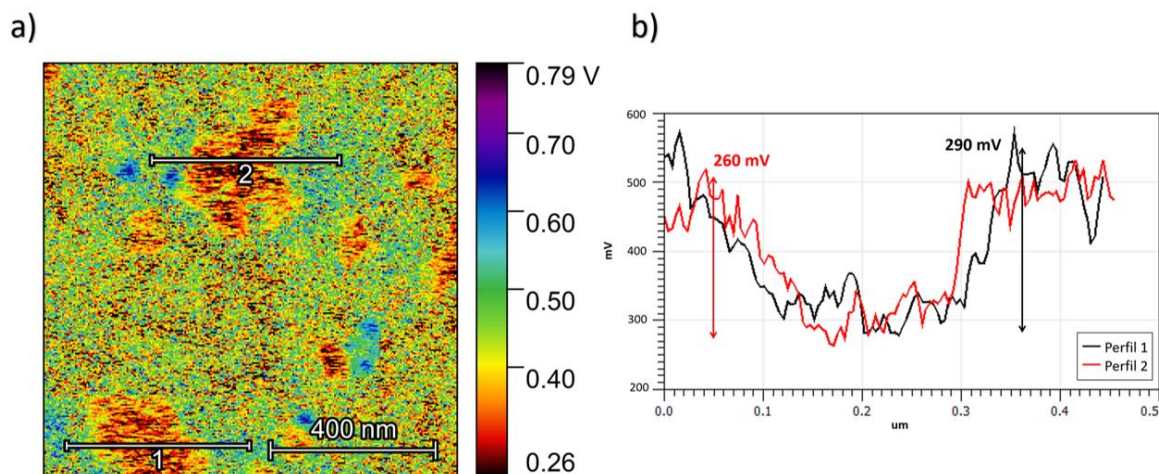


Figura 46. a) Imagen de GO en reflujo + glicina obtenida por AFM, b) perfiles de potencial de superficie obtenidos de la muestra GO en reflujo + glicina

5.3.2. Cristalinidad

En la Figura 47 a) se observa un pico de difracción a 26.59° , característico del grafito, que corresponde al plano cristalográfico (002), según marca la literatura^{34,132}. Este valor es indicativo de la estructura ordenada de las capas de grafito, donde los átomos de carbono están dispuestos en capas hexagonales apiladas.

En la Figura 47 b), se presenta el espectro de difracción de rayos X del material resultante de la tercera síntesis de GO, etiquetado como GO 3. El pico principal aparece en 11.9° , presentando un aumento en el espaciamiento interplanar, este incremento se debe a la incorporación de grupos funcionales oxigenados entre las capas de grafito, que separa las láminas de carbono. Igualmente, se observa un segundo pico de menor tamaño en 26.3° , lo que sugiere que una pequeña fracción del material mantiene la estructura característica del grafito sin completar el proceso de oxidación.

La Figura 47 c) muestra el espectro de difracción de rayos X del GO sometido a reflujo, utilizando como material base el GO 3, tratado en reflujo durante 24 horas con el objetivo de disminuir la cantidad de oxígeno en su estructura. En el espectro se observan dos picos: el primero a 13.22° , que indica una leve disminución en el espaciamiento entre capas debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados remanentes, mientras el segundo pico a 26.31° , pertenece al material que completó el proceso de reducción, en el que se disminuyó la cantidad de grupos oxigenados en la estructura comprobado por

un mayor número de grados lo que se traduce como una disminución en la separación interplanar.

Finalmente, la Figura 47 d) presenta el espectro de GO tratado en reflujo con glicina. En este procedimiento, el GO 3 se sometió a un reflujo de 24 horas en presencia de glicina, con el objetivo de reducir y funcionalizar el material. Este espectro también presenta dos picos: uno en 13.4° , que indica una leve disminución en el espaciamiento entre capas, señalando la presencia de grupos funcionales oxigenados remantes; y un segundo pico en 26.31° , asociado a la disminución de grupos funcionales oxigenados. La presencia de glicina sugiere que además de la reducción, el material pudo haber sido funcionalizado, lo cual es consistente con el comportamiento observado en el espectro de un pico intenso en 26.31° . Ambos tratamientos reflejan una modificación en el espaciamiento entre capas debido a la presencia y reducción de grupos funcionales, con el pico en 26.31° como indicativo.

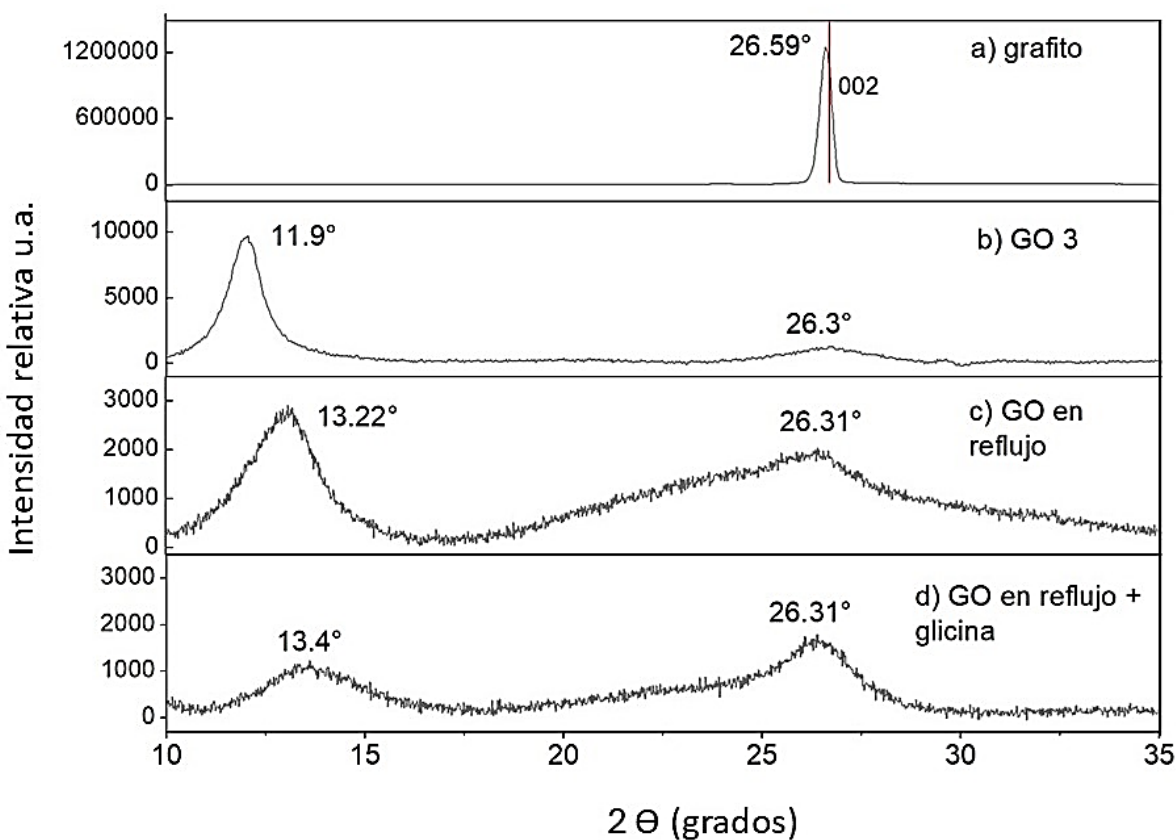


Figura 47. Espectros de difracción de rayos X de polvos de a) grafito b) GO 3, c) GO en reflujo y d) GO en reflujo + glicina

5.3.3. Grupos funcionales

La Figura 48 muestra los espectros infrarrojo del grafito, glicina, GO 3, óxido de grafeno en reflujo y óxido de grafeno en reflujo con glicina. En el grafito (negro), la ausencia de bandas es clave, ya que confirma que el material de partida no contiene grupos funcionales como se menciona en la literatura¹³³.

Para el espectro del GO 3 (azul) se aprecian los grupos funcionales, una banda de absorción ancha en 3182 cm^{-1} característica de grupos OH, otra en 1710 cm^{-1} de grupos carbonilos, una en 1608 cm^{-1} perteneciente a grupos C=C, otra en 1255 cm^{-1} del enlace C-O, y finalmente una banda en 1042 cm^{-1} que muestra presencia del enlace C-OH. Todas estas bandas pertenecen a la categoría de vibración de tensión confirmando la oxidación completa del material y marcando una modificación en la estructura del grafito, correspondiente a lo reportado para distintos GOs sintetizados¹³⁴.

Continuando, el espectro de la glicina marcado en rojo oscuro con bandas en 3100 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , que pertenecen a los enlaces N-H, C-H y C=O respectivamente, estas bandas son características de una vibración producida por tensión, también podemos notar dos bandas en 1569 cm^{-1} y 1489 cm^{-1} , características de enlaces N-H, C-H de una vibración de flexión y por último la banda en 683 cm^{-1} característica de grupos carboxílicos de flexión. La presencia de estos enlaces confirma la identidad del material¹³⁵, lo cual es fundamental para evaluar la interacción de la glicina con el GO en el proceso de reflujo.

En el espectro marcado en rosa perteneciente al GO en reflujo vemos dos ligeras bandas que corresponden a la formación del enlace C=O y C=C en 1700 cm^{-1} y 1583 cm^{-1} respectivamente, estas son las únicas dos bandas presentes después de la reducción del material al igual que lo mencionado en la literatura de distintos GOs reducidos térmicamente¹³⁴.

Por último, el espectro del óxido de grafeno en reflujo + glicina, marcado en verde, muestra como las bandas de absorción que se presentan en el GO desaparecen al igual que en el GO en reflujo, conservando la banda en 1700 cm^{-1} del enlace C=O y una ligera banda en 1552 cm^{-1} que ha sido reportada para el enlace N-H en GOs funcionalizados con distintas aminas¹³⁶.

Las bandas restantes después de la reducción del material en el GO en reflujo y el GO en reflujo + glicina sugieren la eliminación de distintos grupos funcionales oxigenados, indicando una reestructuración de la lámina de grafeno similar a las presentes en el grafito. Esta reducción puede ser clave para aplicaciones que requieren propiedades eléctricas mejoradas o una menor presencia de oxígeno en la superficie del material.

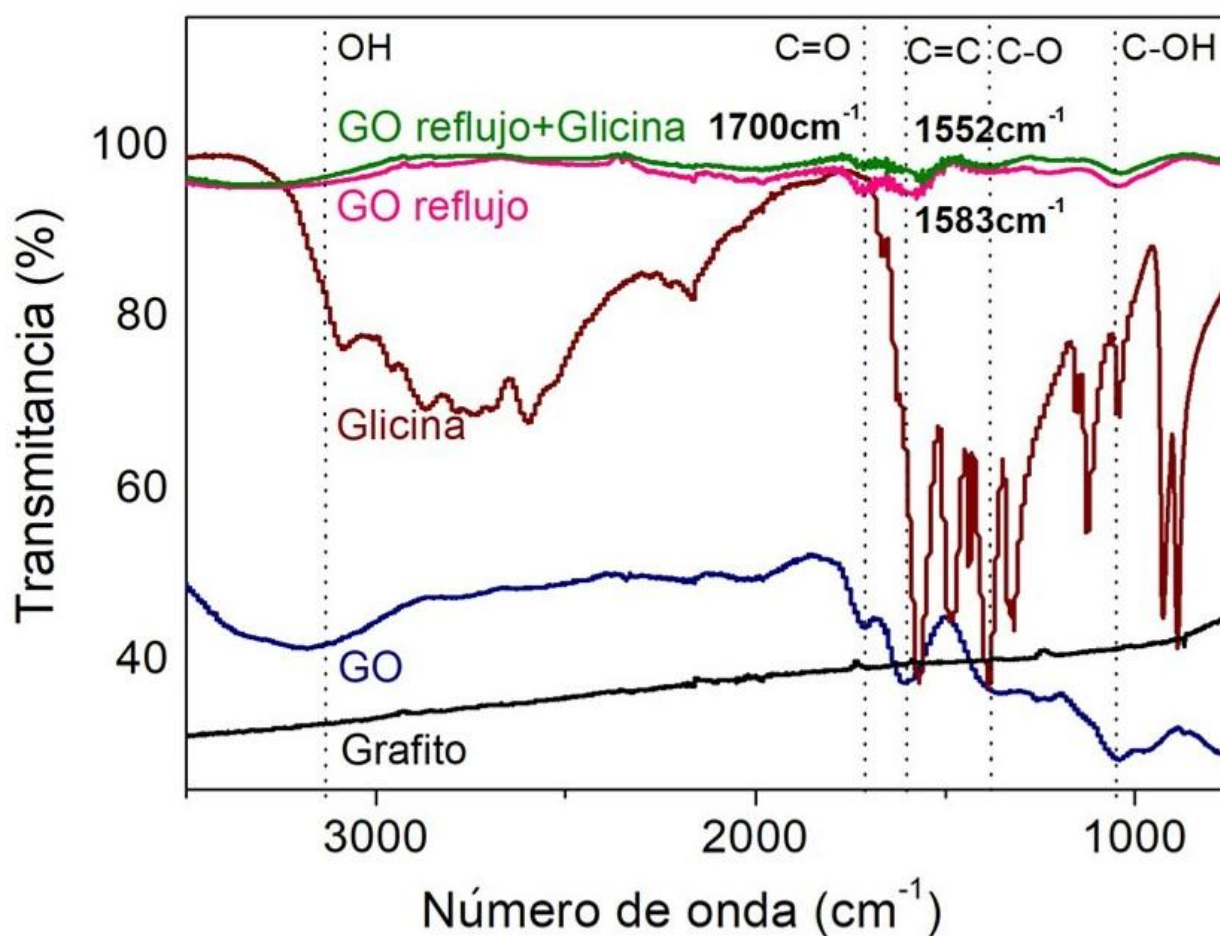


Figura 48. FTR-IR de grafito, GO, glicina, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina

5.3.4. Hibridación y defectos en el material

En la Figura 49 a) se muestra el espectro de glicina en el cual resaltan varias bandas debido a la presencia de los distintos enlaces en este aminoácido. La Figura 49 b) presenta un espectro típico de grafito con sus bandas en 1586 cm^{-1} y 2731 cm^{-1} , siendo la primera la banda G asociada con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y la segunda nombrada como banda 2D, que refleja la estructura multicapa del grafito¹³⁷. Estas bandas caracterizan la estructura de grafito sin modificaciones, permitiendo

evaluar los cambios ocurridos tras la oxidación y el tratamiento en reflujo del grafito para obtener rGO.

Posteriormente se muestra el espectro del GO en la Figura 49 c) donde se observa la aparición de las tres bandas, la banda D en 1347 cm^{-1} , la banda G en 1587 cm^{-1} y la banda 2D en 2682 cm^{-1} . La banda D muestra que el material tiene presencia de dislocaciones o vacantes en las capas y en los bordes de las láminas de grafeno del material que suelen aparecer posterior a la oxidación debido a la interrupción de la estructura cristalina del grafito, mientras que la banda G nos confirma la presencia de hibridación sp^2 de los átomos de carbono, por último, la banda 2D nos indica que el material aun contiene una estructura multicapa ya que muestra curvaturas alrededor de 2700 cm^{-1} , la presencia de las bandas D,G y 2D del material confirman la síntesis exitosa de GO como lo reportado en la caracterización de distintos GOs por Rokšana Muzyka⁷⁰.

Finalmente, las Figura 49 d) del GO en reflujo y Figura 49 e) del GO en reflujo + glicina, presentan semejanzas con el GO, sin embargo, al disminuir la intensidad de la banda D en ambos casos, se sugiere que el tratamiento en reflujo y la interacción con glicina han reducido la cantidad de defectos en el material, lo cual puede deberse a una reducción parcial del GO durante el reflujo, reestableciendo los enlaces sp^2 en la estructura. La reducción de defectos es especialmente significativa en el GO tratado con glicina, indicando que la glicina podría estar ayudando a reparar o estabilizar la estructura del material⁷⁰.

La intensidad del pico D, G y 2D para el GO fue 91, 99 y 9.1 respectivamente, para el GO en reflujo fue 178,284 y 58 mientras que para el GO en reflujo + glicina fue de 179, 284 y 56.

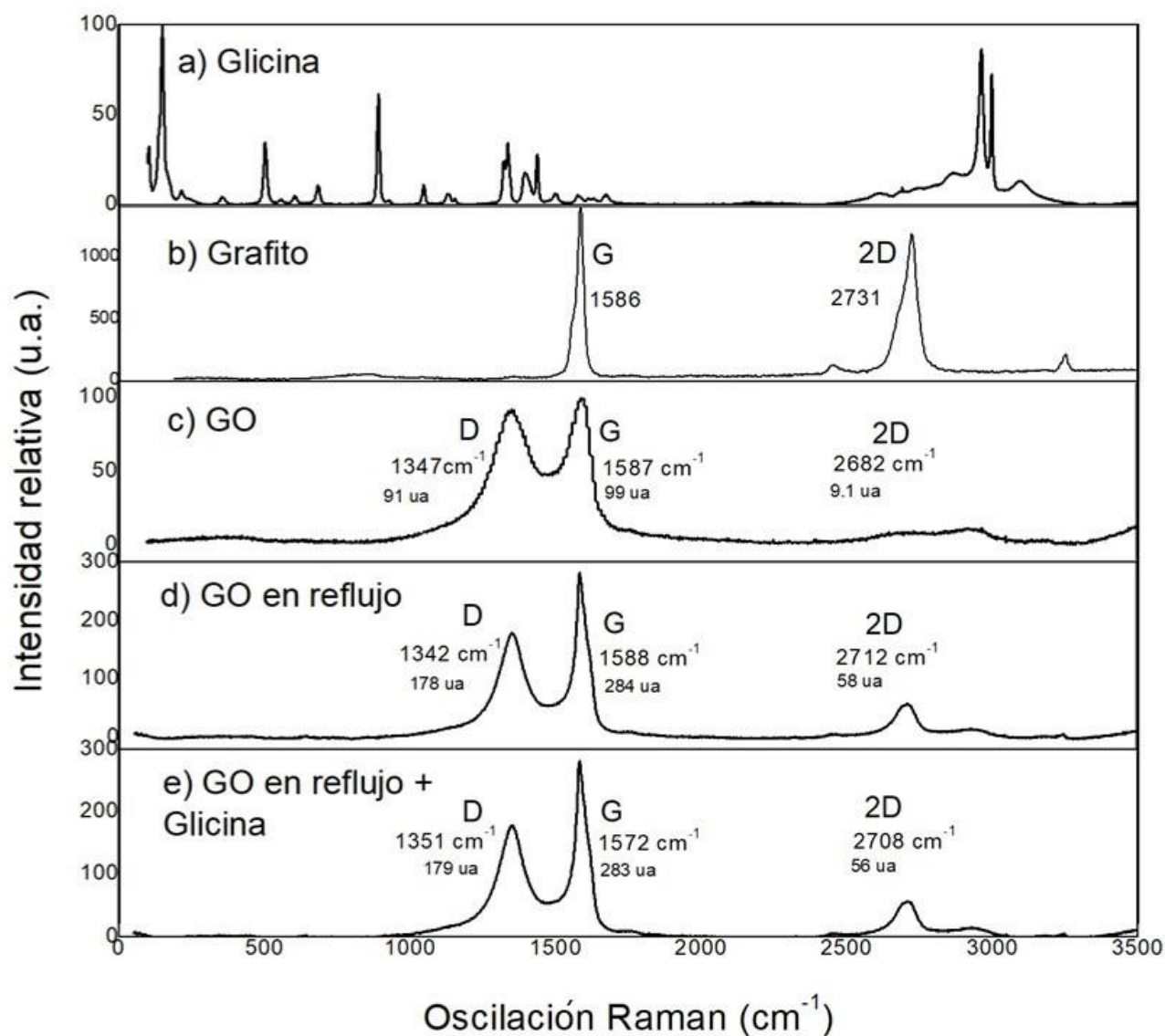


Figura 49. Espectros Raman de a) Glicina, b) Grafito, c) GO, d) GO en reflujo y e) GO en reflujo + glicina

5.3.5. Cambios estructurales

La Figura 50 presenta los espectros UV-vis de la glicina, grafito, el GO y GO en reflujo y GO en reflujo+ glicina, en cuanto a los primeros dos espectros a) y b) no se encuentran señales ya que el grafito y la glicina no muestran absorciones en la región de UV-vis^{138,120}. El espectro de GO en la Figura 50 c) muestra un máximo en 207 nm y 2 hombros en 237 nm y 290 nm, el primer pico aparece ya que el material está formado por el apilamiento de láminas de grafeno similar a un tipo de grafito sin oxidar, la segunda banda aparece en 237 nm correspondiente a la transición π - π^* de enlaces aromáticos

C=C y la última banda localizada en 290 nm corresponde a la transición $n - \pi^*$ de los enlaces C=O¹²¹.

Para el espectro de GO en reflujo en la Figura 50 d) se muestra una ligera banda casi imperceptible alrededor de 267 nm, esta banda es muy pequeña y presenta mucho ruido, de igual forma el que la línea base se eleve muestra que el material presenta dispersión, ya que las láminas de rGO tienden a agregarse o a formar redes debido a interacciones intermoleculares, lo que provoca fluctuaciones en la absorbancia y dispersión de la luz. Esta agregación afecta la señal y puede causar un espectro inconsistente y difícil de interpretar¹⁰.

En el espectro de GO en reflujo + glicina en la Figura 50 e) tiene un pico en 267 nm, este es el pico desplazado de 237 nm que aparecía en GO, mientras que el pico en 290 nm desapareció, esto ocurre debido a que en el GO existen grupos carbonilo C=O donde los electrones no enlazantes del oxígeno pueden realizar una transición a un orbital enlazante π^* , pero cuando se reduce el material como en el GO en reflujo y el GO en reflujo + glicina los grupos funcionales carbonilo pueden desaparecer, donde ya no hay electrones n disponibles reestructurando la conjugación sp^2 de la red favoreciendo las transiciones $\pi-\pi^*$ en lugar de la $n-\pi^*$ ¹⁰.

Cuando se funcionaliza con una amina, el rGO incorpora nuevos grupos como pueden ser amidas o iminas estos pueden participar en interacciones electrónicas adicionales debido a que las aminas tienden a donar electrones al sistema del grafeno y puede ocurrir una donación de densidad electrónica y un aumento en la conjugación, esto puede resultar en un desplazamiento de la absorción hacia el visible y en una señal más intensa y detectable en UV-vis¹⁰.

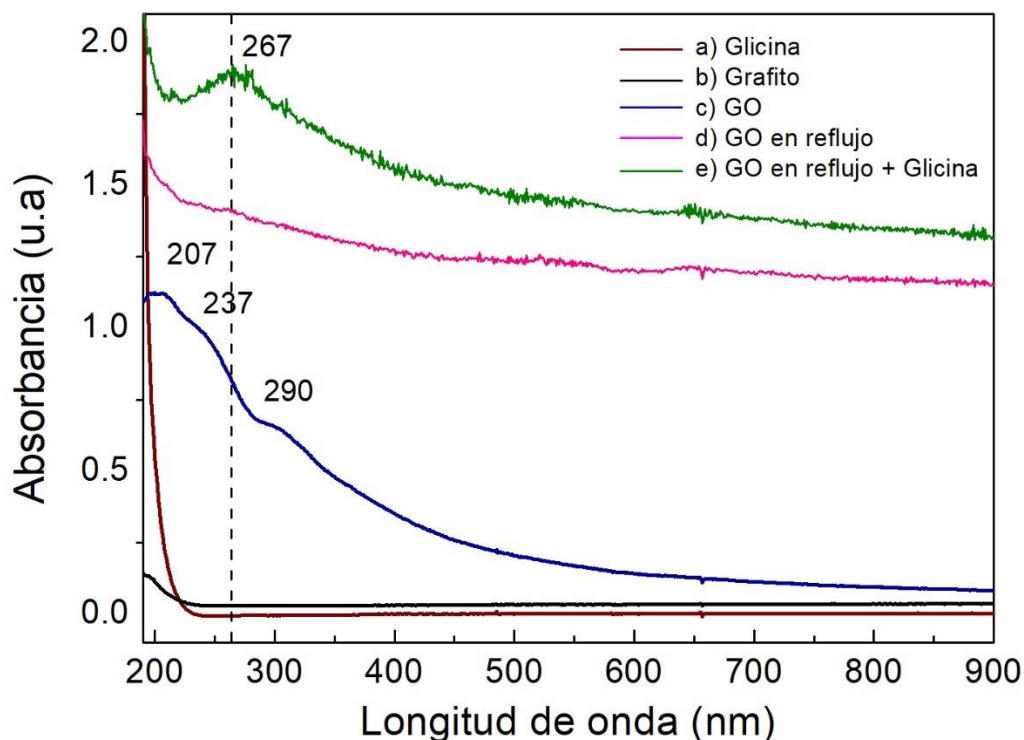


Figura 50. Espectros Uv-vis de a) Glicina, b) Grafito, GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina

5.3.6. Mecanismo de funcionalización de GO con glicina

Para explicar la funcionalización de GO con glicina, según Bose et al¹⁰, sugieren tres mecanismos de reacción para tres grupos funcionales presentes en la estructura del GO, los grupos hidroxilo, grupos ácidos carboxílicos y grupos epóxidos¹⁶. En la Figura 51 se muestra el posible mecanismo de reacción para que el proceso de reducción de GO (disminución en la relación de átomos de carbono presentes en el material) que se llevó a cabo, junto con su funcionalización (introducción de grupos amino a la estructura laminar del óxido de grafeno).

El mecanismo 1 describe como el grupo amino de la glicina ataca al carbono- β del grupo hidroxilo dentro del GO, posteriormente el hidroxilo se protona al entrar un par de electrones formando un doble enlace y liberando agua, probablemente el protón se puede adquirir del grupo amino¹⁰.

El mecanismo 2 muestra una reacción de acoplamiento entre el grupo amino de la glicina y el ácido carboxílico que se encuentra en el borde del GO, dando lugar a la formación

de un enlace amida uniéndose al GO¹⁰.

El mecanismo 3 indica como el grupo amino lleva a cabo un ataque nucleofílico al grupo epóxido dentro del GO, aperturando el anillo donde se encuentra éste, igualmente se lleva a cabo una adición al GO como en el mecanismo 2¹⁰.

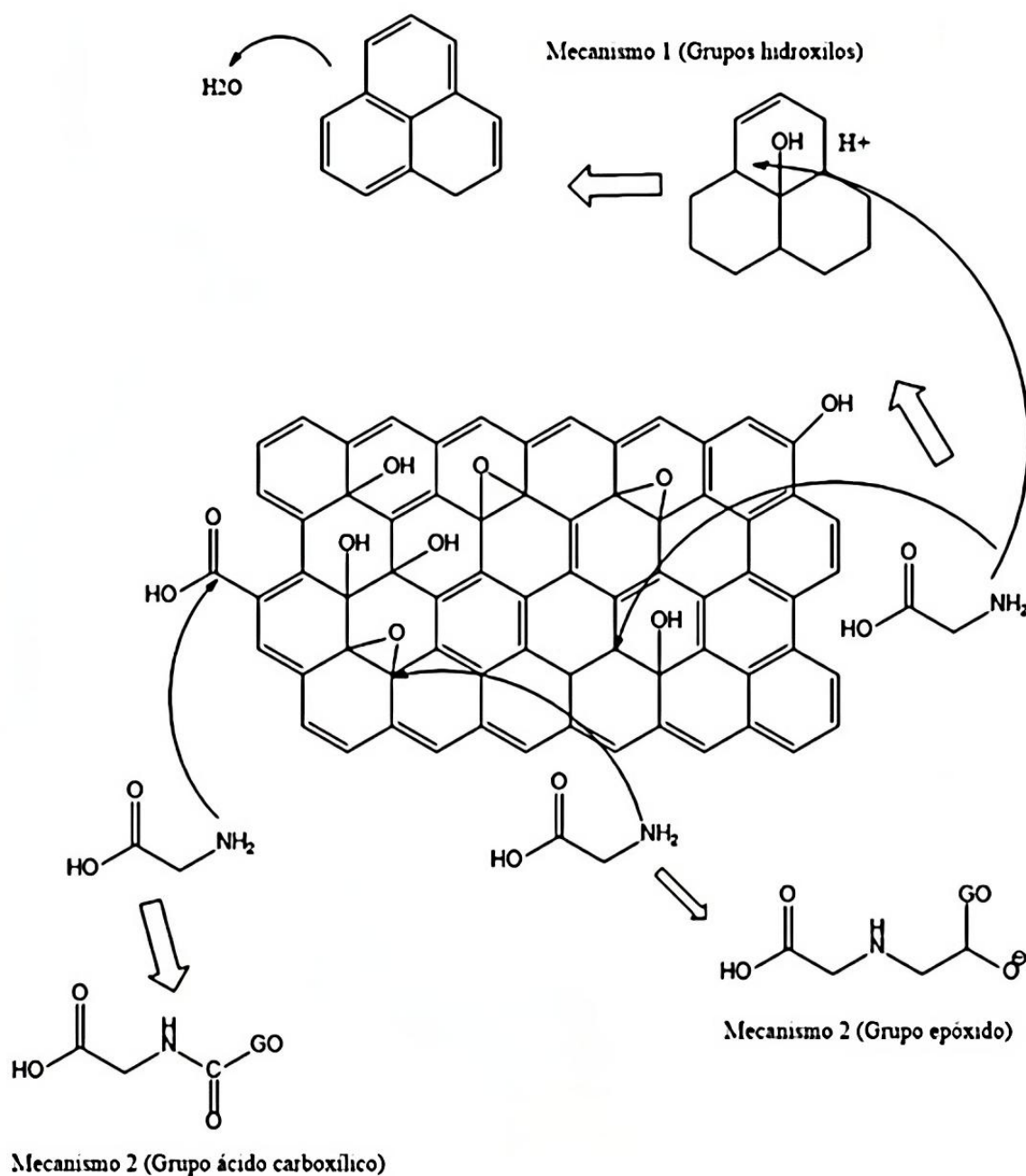


Figura 51. Posibles mecanismos de funcionalización de grupos hidroxilos, ácidos carboxílicos y epóxidos presentes el GO¹⁰

5.3.7. Factor decisivo en el análisis de reducción y/o funcionalización del GO

Para comprobar el proceso de reducción se muestra el análisis mediante FT-IR, XRD, UV-vis y espectroscopía Raman. FT-IR permitió observar la disminución de la intensidad en las bandas presentes en el espectro de GO 3 de la Figura 52 c); estas bandas, que pertenecen a grupos funcionales oxigenados (C=O, C-O y C-OH), se redujeron en los espectros de GO en reflujo + glicina y GO en reflujo, mostrados en las Figura 52 c) y b), respectivamente.

La Figura 52 a) presenta el espectro del óxido de grafeno en reflujo + glicina, donde las bandas de absorción presentes en el GO disminuyen. Se observa una banda alrededor de 1700 cm^{-1} , atribuida a la presencia de grupos carbonilos en el GO reducido, y otra en 1552 cm^{-1} , correspondiente al enlace N-H de una amina, esto se fundamenta ya que una banda situada alrededor de 1150 cm^{-1} puede corresponder al enlace N-H, como lo reportado en GOs funcionalizados con quitosano¹³⁶ demostrando que para la funcionalización, el reflujo es necesario, mientras la glicina es el factor adicional clave que hace posible la funcionalización. La Figura 52 b) corresponde al GO en reflujo. En este espectro se aprecian dos ligeras bandas que corresponden a la formación del enlace C=O a 1707 cm^{-1} y C=C a 1583 cm^{-1} . Estas son las únicas dos bandas presentes después de someter el material a reflujo. Las bandas cercanas a 1700 cm^{-1} y 1589 cm^{-1} han sido reportadas en la literatura como correspondientes a los enlaces C=O y C-C, respectivamente, en distintos GO reducidos térmicamente¹³⁴, esto confirma que el reflujo es el factor decisivo para llevar a cabo la reducción, ya que proporciona las condiciones térmicas necesarias para descomponer los grupos oxigenados del GO.

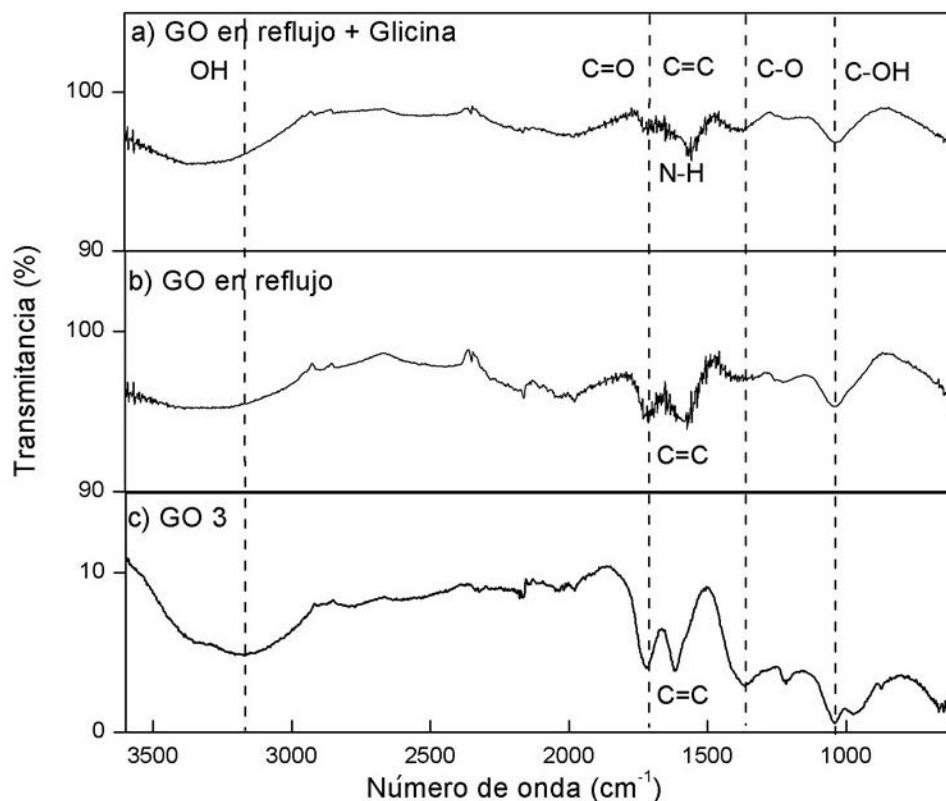


Figura 52. Espectros FT-IR de a) GO, b) GO en refluxo y c) GO en refluxo + glicina

Con la difracción de rayos X se comprobó la disminución de grupos funcionales oxigenados en el material. En la Figura 53 a), se observa el espectro del GO 3, el cual presenta un pico intenso a un menor número de grados, lo que indica un mayor espaciamiento entre capas. Por otro lado, en los espectros de Figura 53 b) (GO en refluxo + glicina) y Figura 53 c) (GO en refluxo), se observan picos pequeños en 13.4° para el GO en refluxo + glicina y a 13.22° para el GO en refluxo. Estos picos están asociados a la intercalación de grupos funcionales oxigenados o moléculas de agua entre las capas. Así mismo, los picos ensanchados desplazados hacia un mayor número de grados en 26.31° para el GO en refluxo + glicina y en 26.06° para el GO en refluxo indican la presencia de dominios multicapa en el material reducido.

Este comportamiento coincide con lo reportado por Gupta et al., quienes explican que al reducir el GO (como en el GO en refluxo y el GO en refluxo + glicina), la eliminación parcial de los grupos funcionales provoca que los picos se desplacen hacia mayor número de grados, lo que resulta en un menor espaciamiento entre las capas¹³¹.

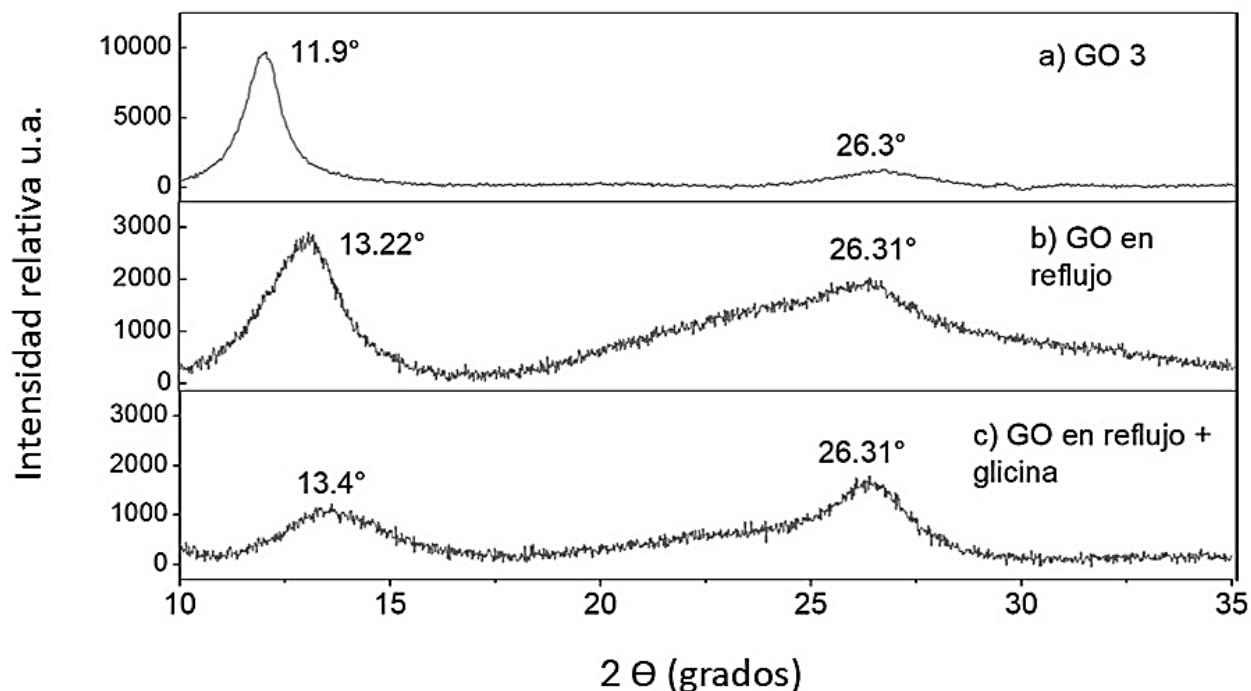


Figura 53. Espectros obtenidos por difracción de rayos X de a) GO 3, b) GO en reflujo y c) GO en reflujo + glicina

Con espectroscopía UV-vis, la Figura 54 a) corresponde al espectro de GO. En este caso, se analiza el GO 3 debido a que presenta la mejor oxidación. Este espectro muestra tres picos, uno a 207 nm, otro a 230 nm y el último a 290 nm. El primer pico aparece porque el material está formado por óxido de grafeno, que no ha completado su proceso de oxidación, lo que da lugar a esta banda, a diferencia de un espectro de GO puro, lo cual concuerda con lo reportado por Avilés¹²¹. La segunda banda aparece en 237 nm y corresponde a la transición π - π^* de enlaces aromáticos C=C, mientras que la última banda, localizada a 290 nm, corresponde a la transición n - π^* de los enlaces C=O.

En la Figura 54 b) se presenta el espectro de GO en reflujo, y muestra una ligera señal, casi imperceptible, alrededor de 267 nm. Esta señal es muy débil debido a la dispersión que presenta el GO en reflujo. Esta dispersión también se puede corroborar porque la línea base sube bruscamente.

Por último, la Figura 54 c) muestra el espectro del GO en reflujo + glicina. Este material al estar funcionalizado con glicina, presenta una señal más intensa a comparación con el GO en reflujo. El pico, presente alrededor de 267 nm, corresponde a una transición similar a la del GO en reflujo, que también muestra una señal en esa misma longitud de

onda. Sin embargo, el pico que antes aparecía a 237 nm en el GO se ha desplazado a 267 nm después de la reducción, lo que corrobora un aumento en la densidad de electrones π . Además, la desaparición del pico a 290 nm indica la reducción exitosa del GO con glicina, sugiriendo la restauración de los enlaces aromáticos en la estructura del material, tal como lo reportado previamente¹⁰.

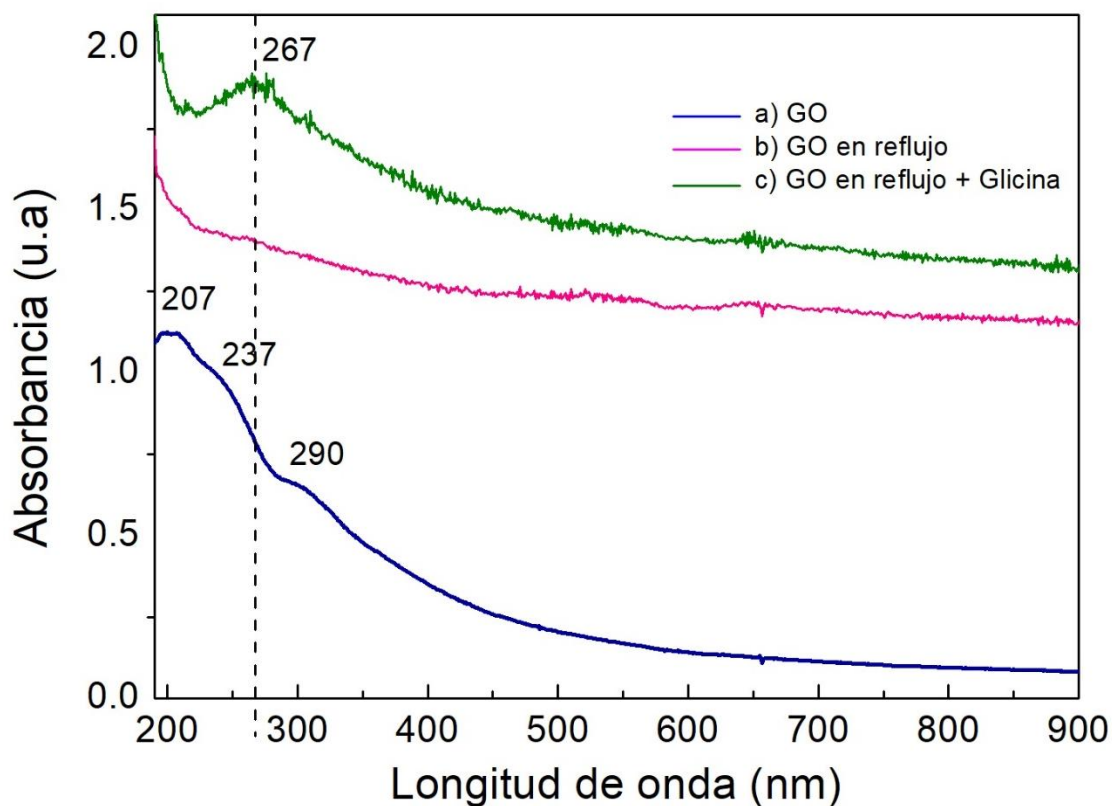


Figura 54. Espectros Uv-Vis de GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina

La Figura 55 muestra una comparación entre los espectros obtenidos para el GO, GO en reflujo y el GO en reflujo + glicina. En el GO (Figura 55 a), se observan dos bandas, la D y la G, con la misma intensidad. En cambio, en los espectros del GO en reflujo y el GO en reflujo + glicina (Figura 55 b y c), la banda D aparece con una menor intensidad. Esto se debe a que el material obtenido contiene menor cantidad de defectos, ya que, en ambos casos, después del proceso de reducción, se han perdido los grupos funcionales oxigenados introducidos durante el proceso de oxidación, y la estructura del material se ha regenerado hacia una hibridación sp^2 .

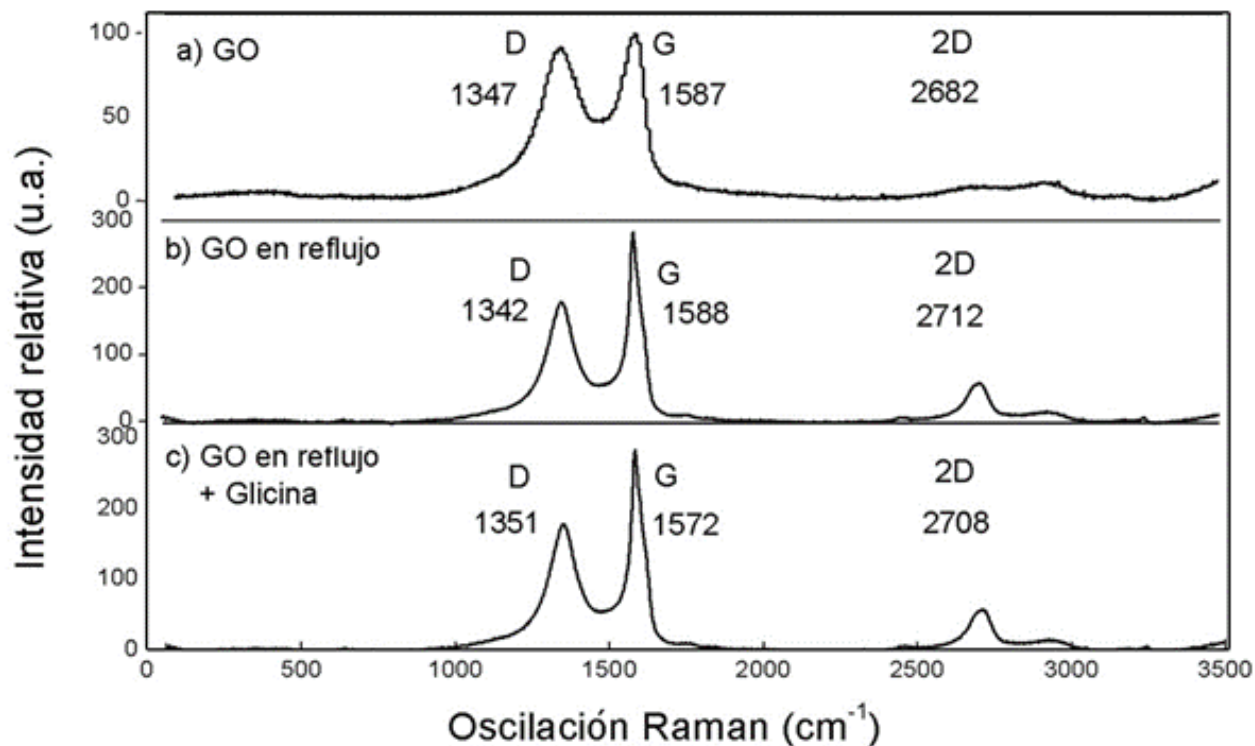


Figura 55. Espectros Raman de a) GO y b) GO en reflujo y c) GO en reflujo + glicina

La intensidad del pico D entre la intensidad del pico G, (I_D/I_G), informó sobre la cantidad de defectos presentes en el material. La razón (I_{2D}/I_G), que es la intensidad del pico 2D entre intensidad del pico G se asocia con el número de capas presentes en el material. Para el GO la razón I_D/I_G fue de 0.9, un valor cercano a 1, indicando que el material presenta una gran cantidad de defectos, como lo reportado en la literatura donde se han obtenido ratios $I_D/I_G=0.95$ para un GO por el método de Hummers¹³⁹, mientras la relación I_{2D}/I_G resultó ser 0.09, un valor muy pequeño, mostrando que el material contiene aun varias capas como se observa en la literatura para un GO comprado $I_{2D}/I_G=0.16$ ¹⁴⁰, esta relación corrobora lo obtenido a partir del análisis en difracción de rayos X de polvos, en donde se observó una muestra con grafeno multicapa y material gráfítico (Figura 56).

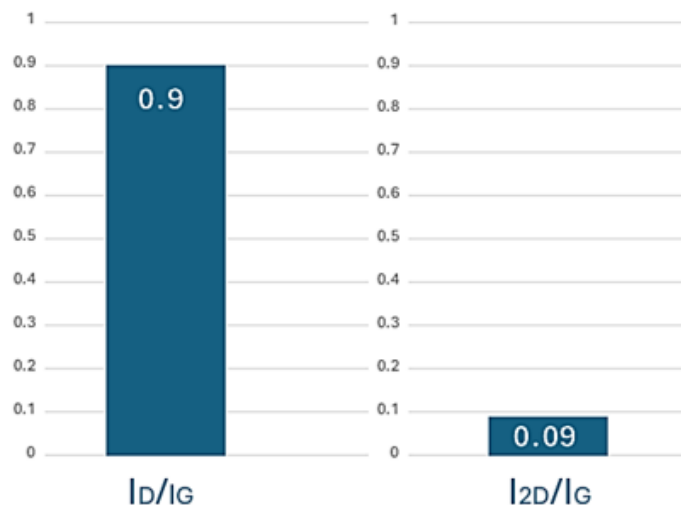


Figura 56. Ratio I_D/I_G y I_{2D}/I_G del GO

El análisis de relación entre intensidad del GO en reflujo y el GO en reflujo + glicina se presenta en la Figura 57. El valor del ratio I_D/I_G fue de 0.63 para GO en reflujo y GO en reflujo + glicina, indicando que ambas muestras presentan menor cantidad de defectos en comparación con el GO, lo cual corresponde con la disminución de los grupos funcionales oxigenados. Por otro lado, el ratio I_{2D}/I_G mostró un valor de 0.2 tanto para el GO en reflujo como para el GO en reflujo + glicina, valores superiores al del GO original, lo que sugiere que ambos materiales contienen menos láminas en su estructura¹³⁹.



Figura 57. Ratio I_D/I_G y I_{2D}/I_G de GO en reflujo y GO en reflujo + glicina

Para evaluar los parámetros críticos involucrados en la reducción del GO (reflujo o glicina), se realizó una síntesis a temperatura ambiente. La Figura 58 a) muestra el

espectro del GO, la Figura 58 b) corresponde al espectro del GO sintetizado a temperatura ambiente bajo agitación con glicina, y la Figura 58 c) presenta el espectro del GO en reflujo. En cada caso, se identifican las bandas asociadas a los grupos funcionales del oxígeno. Se observa que el GO en reflujo presenta señales menos intensas en comparación con el GO sintetizado con glicina sin reflujo y que el GO 3. Estos resultados confirman que el proceso de reflujo es el principal responsable de la reducción del GO, mientras que la glicina contribuye únicamente a la funcionalización del material.

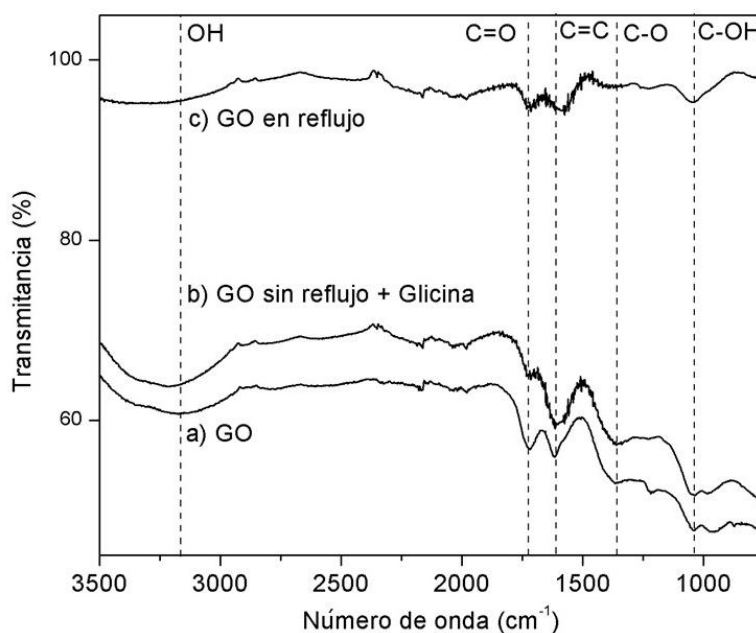


Figura 58. Espectros obtenidos por infrarrojo de a) GO, b) GO sin reflujo + glicina y c) GO en reflujo + glicina

5.4. Análisis de Voltamperometría cíclica

5.6.1. Medio ácido (electrolito H_2SO_4)

La Figura 59 presenta los voltamperogramas obtenidos para cada material. El GO en reflujo + glicina exhibe una zona de adsorción/desorción de H_2 alrededor de 0.4 V con respecto al blanco (muestra sin sustancia activa). En contraste, las muestras GO en reflujo y GO no muestran esta tendencia bajo las mismas condiciones. Esta zona de adsorción/desorción de H_2 es un parámetro relevante en aplicaciones como las celdas

de combustible de hidrógeno, lo que sugiere que el GO en reflujo + glicina podría tener un gran potencial en estas tecnologías.

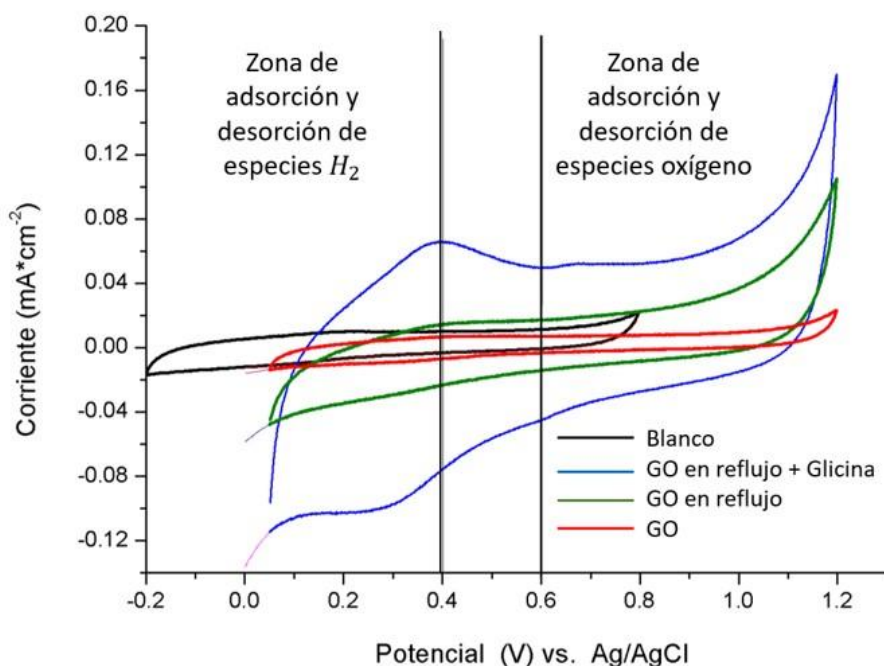


Figura 59. Voltamperograma obtenido para el análisis de la zona de adsorción / desorción de las especies de H₂ y la zona de oxidación / reducción del oxígeno del GO, GO en reflujo y GO en reflujo + glicina en medio ácido

Para la segunda parte del análisis, se evaluaron las intensidades de los potenciales de pico anódico y catódico. En la Figura 60 a), correspondiente al GO en reflujo + glicina, se observa una corriente capacitiva elevada (mayor intensidad de potencial de los picos anódico y catódico), atribuida a la introducción de grupos nitrógeno durante la funcionalización. En contraste, la Figura 60 b), que muestra el GO, y la Figura 60 c), correspondiente al GO en reflujo, presentan una diferencia de corriente capacitiva significativamente menor (menor intensidad de los picos anódico y catódico).

Como se describe en la Tabla 17, el GO en reflujo + glicina presenta los valores más altos de intensidad de potencial de pico anódico y catódico, seguido por el GO en reflujo y, por último, el GO. Sin embargo, los valores obtenidos para el GO en reflujo + glicina son menores a los reportados en la literatura para un GO funcionalizado con fenilendiamina¹⁴¹. Por otro lado, el GO en reflujo muestra valores superiores a los reportados para un GO reducido a 100 °C¹⁴². Mientras que el GO presenta valores más altos en comparación con otro GO sintetizado con el método de Hummers, utilizando

NaNO_3 y KMnO_4 como agentes oxidantes¹⁴².

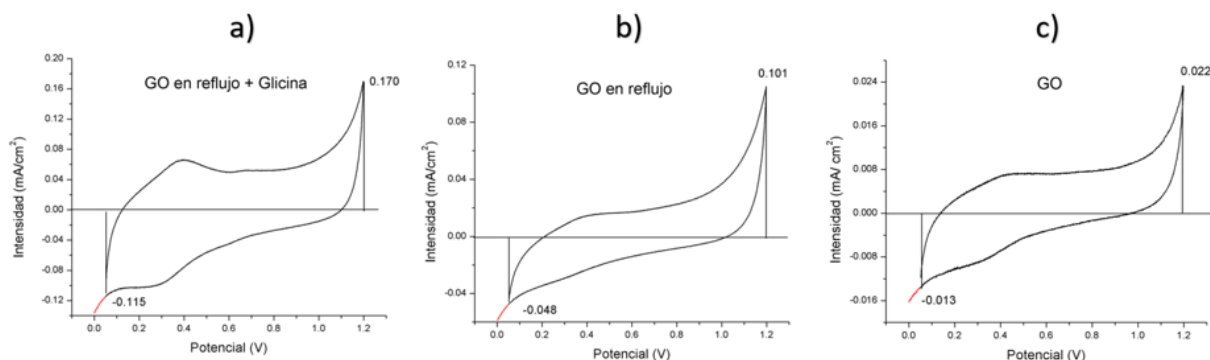


Figura 60. Voltamperogramas comparativos de a) GO en refluxo + glicina, b) GO en refluxo y c) GO mostrando la intensidad de potencial de picos anódicos y catódicos en medio ácido

Los valores obtenidos para el GO en refluxo + glicina son aproximadamente 10 veces menores que los reportados para otros GOs funcionalizados con grupos amino, lo que indica que el material presenta una actividad de oxidación limitada. Esto sugiere que el material no se oxida fácilmente y que la cantidad de carga transferida durante la reacción de oxidación es restringida. Por lo tanto, una posible mejora en los resultados podría lograrse mediante la modificación de la cantidad de analito utilizado.

Tabla 17. Valores de intensidad de potencial de pico anódico y catódico y su comparativo con valores reportados en la literatura para medio ácido

Nanomaterial	Intensidad de potencial de pico anódico obtenido (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico anódico reportado (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico catódico obtenido (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico catódico reportado (mA/cm^2)	Referencia
GO	0.022	0.0063	-0.013	-0.0075	142
GO en refluxo	0.101	0.01	-0.048	-0.012	142
GO en refluxo + glicina	0.170	1	-0.115	-1	141

En aplicaciones para capacitores, es deseable que los materiales presenten una alta corriente capacitiva, ya que esta característica permite un mayor almacenamiento de carga eléctrica. En este proyecto, el nanomaterial sintetizado que mostró esta propiedad fue el GO en reflujo + glicina. Por lo tanto, se propone que el uso de este nanomaterial en medio ácido sería el más eficiente de los nanomateriales sintetizados. Continuando con el análisis, se determinaron las capacitancias específicas de los nanomateriales, ya que estas proporcionan información sobre la capacidad del material para almacenar carga eléctrica en la interfaz electrodo-electrolito. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Capacitancia específica de los nanomateriales analizados en medio ácido

Nanomaterial	Área (V*A)	Velocidad de Barrido (V/S)	Ventana de potencial (V)	Masa del electrodo (g)	Cesp (F/g)	Cesp (F)
GO	1.83×10^{-6}	0.05	1.2	0.000024	0.636	1.53×10^{-5}
GO en reflujo	6.38×10^{-6}	0.05	1.2	0.000024	2.22	5.32×10^{-5}
GO en reflujo + glicina	1.6×10^{-5}	0.05	1.2	0.000024	5.57	1.34×10^{-4}

Acorde con los resultados, el GO en reflujo + glicina presenta nitrógeno debido a su funcionalización con la glicina y una menor cantidad de grupos oxígeno en comparación con el GO. El nitrógeno actúa como un nucleófilo, es decir, tiene la capacidad de ceder un par de electrones. Por esta razón, en un medio ácido, el GO en reflujo + glicina presenta una corriente capacitiva alta denle contraste con el GO en reflujo y el GO. Esto ocurre porque los ácidos, al ser electrófilos (sustancias capaces de aceptar un par de electrones), aceptan los electrones provenientes del nitrógeno, lo que resulta en una mayor capacitancia específica.

Con este análisis se confirma que, en medio ácido, el GO en reflujo + glicina es el material con mayor capacidad para almacenar energía, seguido del GO en reflujo y, por último, del GO. Sin embargo, los valores de la capacitancia específica obtenidos podrían

mejorarse al probar los nanomateriales en distintas condiciones, como la variación en las concentraciones de analito, la velocidad de barrido y el aumento de la superficie del contraelectrodo utilizado. Actualmente, los valores de capacitancia específica son significativamente más bajos comparados con los reportados para otros GOs reducidos térmicamente (intervalo de 75-175 F/g)¹⁴² y funcionalizados con nitrógeno (intervalo de 99-166 F/g)^{134,31}. Por lo tanto, la optimización de estas condiciones podría abrir nuevas perspectivas de investigación en el campo de almacenamiento de energía para estos nanomateriales.

Por último, para estimar la brecha energética (ecuación 6) de los nanomateriales, se amplió la ventana de potencial desde -1 V hasta 2 V utilizando las soluciones previamente usadas. Se obtuvo una brecha energética de 1.08 eV para el GO en reflujo + glicina, 1.11 eV para el GO en reflujo y 1.3 eV para el GO, valores similares a los reportados para distintos rGOs funcionalizados con aminas (0.2-1.2 eV) y reducidos térmicamente (0.6-1.2 eV)¹⁴³⁻¹⁴⁴. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Brecha energética calculada de los nanomateriales

Nanomaterial	E _{ox}	E _{red}	HOMO - LUMO	Brecha energética (eV)
GO	-0.08	1.22	-4.63 – (-5.93)	1.3
GO en reflujo	-0.05	1.06	-4.66 – (-5.77)	1.11
GO en reflujo + glicina	-0.02	1.06	-4.69 – (-5.77)	1.08

En la literatura, se establece que un material con una brecha energética pequeña, inferior a 3 eV, se considera un semiconductor, ya que los electrones pueden moverse libremente desde la banda de valencia hacia la banda de conducción¹⁴⁵. En el caso de los materiales estudiados en este trabajo, los valores obtenidos de la brecha energética, basados en la estimación de los orbitales frontera, sugieren que estos materiales pueden ser de gran utilidad en el diseño y fabricación de dispositivos electrónicos como supercapacitores, baterías y sensores.

5.6.2. Medio básico (electrolito KOH)

Las muestras fueron estudiadas en un electrolito básico con el objetivo de explorar otras zonas reactivas que no fueron posibles de observar en el electrolito ácido. En la Figura 61 a), se observa que el GO en reflujo presenta una corriente capacitiva más alta en comparación con los otros dos materiales, el GO en reflujo + glicina (Figura 61 b) y el GO (Figura 61 c). Por lo tanto, en aplicaciones como supercapacitores, el GO en reflujo en medio básico sería la mejor opción. La Tabla 20 muestra los valores obtenidos para los nanomateriales en medio básico y sus comparativos reportados en la literatura.

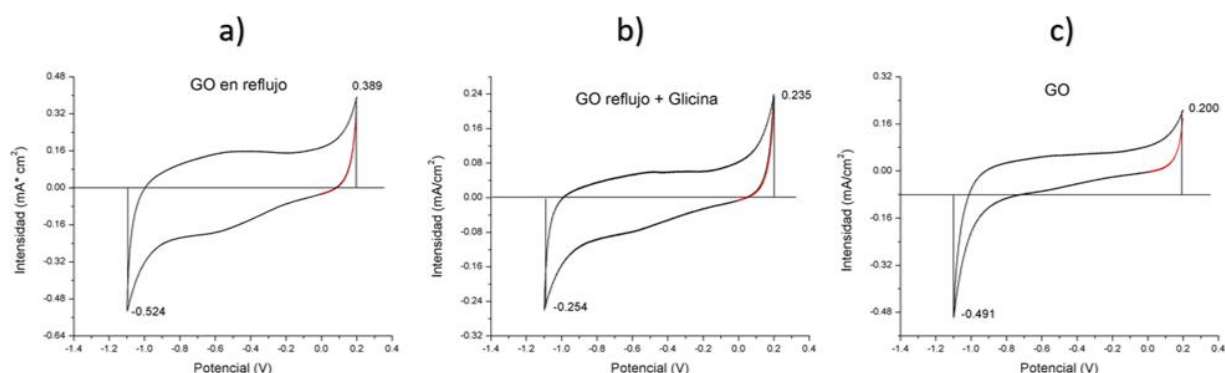


Figura 61. Voltamperogramas compartivos de a) GO en reflujo, b) GO en reflujo + glicina y c) GO mostrando la intensidad de potencial de picos anódicos y catódicos en medio básico

Tabla 20. Valores de intensidad de potencial de pico anódico y catódico y su comparativo con valores reportados en la literatura para medio básico

Nanomaterial	Intensidad de potencial de pico anódico obtenido (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico anódico reportado (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico catódico obtenido (mA/cm^2)	Intensidad de potencial de pico catódico reportado (mA/cm^2)	Referencia
GO	0.200	0.46	-0.491	-0.58	142
GO en reflujo	0.389	0.80	-0.524	-0.70	142
GO en reflujo + glicina	0.235	0.22	-0.254	-0.40	146

De acuerdo a los valores en la tabla anterior, el GO en reflujo es el que presenta los valores más altos intensidad de potencial de pico anódico y catódico, seguido del GO y GO en reflujo + glicina. Para el GO en reflujo, los valores obtenidos tanto para la intensidad de pico anódico como catódico fueron menores a los esperados al compararlos con un GO reducido a 100 °C. En el caso del GO en reflujo + glicina, los valores de intensidad de pico anódico son ligeramente mayores que los reportados para un GO reducido con amoníaco e hidracina¹⁴⁶, mientras que los valores de intensidad de pico catódico son menos negativos. Por último, el GO presentó los valores más bajos de intensidad de pico catódico y anódico, comparados con los reportados para otro GO sintetizado mediante el método de Hummers, utilizando $NaNO_3$ y $KMnO_4$ como oxidantes¹⁴².

En el óxido de grafeno en reflujo, la presencia de grupos funcionales residuales como carbonilos puede permitir la pseudocapacitancia. En un medio básico, los iones OH^- del KOH pueden interactuar con los grupos funcionales del material, lo que provoca una reducción del material¹⁴⁷.

En este medio, el agua se disocia en H^+ y OH^- , pero debido a que los OH^- predominan la pequeña cantidad de H^+ disponible es la que puede protonar los grupos carbonilo remanes en el GO, transformándolos en hidroxilos en la superficie.

Durante el proceso de descarga, ocurre una oxidación del material, lo que permite que regrese a la estructura inicial del óxido de grafeno en reflujo, con sus carbonilos correspondientes como se describe en la literatura para algunas quinonas en estudios de voltamperometría cíclica en medio básico.

Este proceso redox mejora la capacitancia específica del material en comparación con el GO y el GO en reflujo + glicina, estos valores son resumidos en la Tabla 21. Con este análisis se comprueba que, en medio básico, el GO en reflujo es el material con mayor capacidad de almacenamiento de energía, seguido del GO y, por último, del GO en reflujo + glicina.

Tabla 21. Capacitancia específica de los nanomateriales analizados en medio básico

Nanomaterial	Área (V*A)	Velocidad de Barrido (V/S)	Ventana de potencial (V)	Masa del electrodo (g)	Cesp (F/g)	Cesp (F)
GO	2.4×10^{-5}	0.05	1.5	0.000024	6.68	1.6×10^{-4}
GO en reflujo	4.98×10^{-5}	0.05	1.5	0.000024	13.8	3.32×10^{-4}
GO en reflujo + glicina	2.19×10^{-5}	0.05	1.5	0.000024	6.07	1.46×10^{-4}

6. Conclusiones

Con los datos obtenidos del proyecto de investigación, se concluye que el método de Hummers modificado propuesto resultó efectivo gracias a la adición de 1 ml de agua. Este ajuste mejoró la oxidación del grafito, utilizando únicamente un oxidante y un ácido en un tiempo de reacción corto de 30 min. Este método es económico, sencillo y adecuado para la producción a gran escala de GO con grupos funcionales del oxígeno, tales como hidroxilos, carbonilos.

Los parámetros críticos para la reducción y funcionalización del GO fueron identificados, logrando evitar el uso de agentes químicos tóxicos o explosivos permitiendo la obtención de dos nanomateriales: GO en reflujo y GO en reflujo con glicina. Las caracterizaciones confirmaron la presencia de los grupos funcionales esperados y la incorporación de nitrógeno en el GO funcionalizado con glicina.

Los estudios electroquímicos revelaron que los materiales sintetizados, tanto el GO en reflujo como el GO en reflujo + glicina, tienen aplicaciones potenciales en dispositivos de almacenamiento de energía, como capacitores. En medio ácido, el GO en reflujo + glicina mostró un mayor potencial para aplicaciones prometedoras en almacenamiento de energía debido a su funcionalización con nitrógeno, gracias a su interacción con el electrolito. En medio básico, el GO en reflujo demostró ser el más adecuado para aplicaciones electroquímicas, superando al GO en reflujo + glicina y al GO.

Estos hallazgos no solo confirman el cumplimiento del objetivo general del proyecto, sino que también abren nuevas oportunidades para futuras investigaciones para optimizar las propiedades electroquímicas de estos nanomateriales.

7. Perspectivas

Oxidación del grafito

Variar los tiempos de oxidación del grafito con el método de Hummers con adición de 1 ml de agua.

Reducción del GO

Probar distintos tiempos del reflujo y comprobar la reducción del material

Funcionalización del GO

Probar distintos tiempos de reflujo con la adición de glicina y verificar el porcentaje de nitrógeno funcionalizado en rGO con glicina resultante

Voltamperometría cíclica

Variar las concentraciones de analito, la velocidad de barrido y aumento en la superficie del contraelectrodo utilizado

8. Bibliografía

- (1) Peña-García, J.-M.; Terán-Salgado, E.; García-Betancourt, M.-L. Physicochemical Characterizations of Functionalized Carbon Nanostructures. In *Handbook of Functionalized Carbon Nanostructures*; 2024; pp 1–48. https://doi.org/10.1007/978-3-031-14955-9_37-1.
- (2) Malas, A.; Bharati, A.; Verkinderen, O.; Goderis, B.; Moldenaers, P.; Cardinaels, R. Effect of the GO Reduction Method on the Dielectric Properties, Electrical Conductivity and Crystalline Behavior of PEO/RGO Nanocomposites. *Polymers*. **2017**, 9 (11), 1–21. <https://doi.org/10.3390/polym9110613>.
- (3) A, A. C.; A, S. S. Obtención de Grafeno Mediante La Reducción Química Del Óxido de Grafito. *Ingenierías* **2011**, 14 (52), 34–42.
- (4) Roksana Muzyka, Monika Kwoka, Łukasz Smęadowski, Noel Díez. Oxidation of Graphite by Different Modified Hummers Methods. *New Carbon Mater.* **2017**, 32 (1), 15–20. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- (5) Staudenmaier, L. Verfahren Zur Darstellung Der Graphitslure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1898**, 31 (2), 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>.
- (6) Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **1859**, 149, 249–256. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- (7) Alam, S. N.; Sharma, N.; Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene* **2017**, 6, 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>.
- (8) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3 (5), 270–274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>.
- (9) Thakur, S.; Karak, N. Alternative Methods and Nature-Based Reagents for the Reduction of Graphene Oxide: A Review. *Carbon*. **2015**, 94, 224–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.030>.
- (10) Bose, S.; Kuila, T.; Mishra, A. K.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Dual Role of Glycine as a

- Chemical Functionalizer and a Reducing Agent in the Preparation of Graphene: An Environmentally Friendly Method. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (19), 9696–9703. <https://doi.org/10.1039/c2jm00011c>.
- (11) Fernandez, P. S. Modificación Superficial de Material de Carbono: Grafito y Grafeno, Universidad de Oviedo., 2011.
 - (12) Kwiecińska, B.; Petersen, H. I. Graphite, Semi-Graphite, Natural Coke, and Natural Char Classification-ICCP System. *Int. J. Coal Geol.* **2004**, 57 (2), 99–116. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.09.003>.
 - (13) Iakunkov, A.; Alexandr Talyzin. Swelling Properties of Graphite Oxides and Graphene Oxide Multilayered Materials. *Nanoscale* **2020**, 12 (41), 21060–21093. <https://doi.org/10.1039/D0NR04931J>.
 - (14) Rivera, G. G. A. Desarrollo de Materiales de Cambio de Fase a Base de Cera Candelilla y Nanopartículas de Grafeno y Nitruro de Boro: Estudio de Las Propiedades Térmicas Bajo Condiciones Cíclicas, Instituto tecnologico nacional de Tuxtla Gutierrez Chiapas, 2022.
 - (15) Info, G. *Graphene: structure and shape*. <https://www.graphene-info.com/graphene-structure-and-shape> (accessed 2025-01-07).
 - (16) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
 - (17) Bhuyan, M. S. A.; Uddin, M. N.; Islam, M. M.; Bipasha, F. A.; Hossain, S. S. Synthesis of Graphene. *Int. Nano Lett.* **2016**, 6 (2), 65–83. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>.
 - (18) Zhang, C.; Chen, M.; Xu, X.; Zhang, L.; Zhang, L.; Xia, F.; Li, X.; Liu, Y.; Hu, W.; Gao, J. Graphene Oxide Reduced and Modified by Environmentally Friendly Glycylglycine and Its Excellent Catalytic Performance. *Nanotechnology* **2014**, 25 (13). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135707>.
 - (19) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets

- via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*. **2007**, 45 (7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- (20) Bagherzadeh, M.; Ghahfarokhi, S.; Ghiamati, E. Electrochemical and Surface Evaluation of the Anti- Corrosion Properties of Reduced Graphene Oxide. *RSC Adv*. **2016**, 6, 22007–22015. <https://doi.org/10.1039/c5ra26948b>.
- (21) Iqbal, P.; Preece, J. A.; Mendes, P. M. *Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches*, 1st ed.; Wiley, J., Ed.; Wiley Online library, 2012. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc195>.
- (22) Manawi, Y. M.; Ihsanullah; Samara, A.; Al-Ansari, T.; Atieh, M. A. A Review of Carbon Nanomaterials’ Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. *Materials*. **2018**, 11 (5), 1–36. <https://doi.org/10.3390/ma11050822>.
- (23) Ruiz Hernández, A. R.; Gutiérrez Cruz, A.; Luna, D.; Vega, J. F.; Patiño Guillén, G.; Arceta Lozano, A.; Campos-Delgado, J. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono Mediante La Técnica de Deposición Química de Vapores: Una Revisión General. *Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas* **2021**, 24, 1–10. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2021.323>.
- (24) Yogesh, G. K.; Shukla, S.; Sastikumar, D.; Koinkar, P. *Progress in Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) Technique for the Synthesis of Carbon Nanomaterials: A Review*; 2021; Vol. 127. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04951-6>.
- (25) Russo, R. E.; Mao, X.; Gonzalez, J. J.; Zorba, V.; Yoo, J. Laser Ablation in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.* **2013**, 85 (13), 6162–6177. <https://doi.org/10.1021/ac4005327>.
- (26) Bokov, D.; Turki Jalil, A.; Chupradit, S.; Suksatan, W.; Javed Ansari, M.; Shewael, I. H.; Valiev, G. H.; Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2021**, 2021 (5201024), 1–21. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.
- (27) Hintze, C.; Morita, K.; Riedel, R.; Ionescu, E.; Mera, G. Facile Sol-Gel Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Silica Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36 (12), 2923–2930. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.033>.

- (28) Borand, G.; Akçamlı, N.; Uzunsoy, D. Structural Characterization of Graphene Nanostructures Produced via Arc Discharge Method. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (6), 8044–8052. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.158>.
- (29) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80). **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (30) Gebreegziabher, G. G.; Asemahegne, A. S.; Ayele, D. W.; Dhakshnamoorthy, M.; Kumar, A. One-Step Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Using Chemical Exfoliation Method. *Mater. Today Chem.* **2019**, *12*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.003>.
- (31) Tovar Martínez, E. Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido y Dopado Con N Mediante Un Proceso Solvotérmico, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2017.
- (32) Botas Velasco, C. Síntesis y Caracterización de Materiales Grafénicos. Aplicación En Almacenamiento de Energía, Universidad de Oviedo, 2013.
- (33) Hummers, W. S.; Offeman, R.; E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
- (34) Fathy, M.; Gomaa, A.; Taher, F. A.; El-Fass, M. M.; Kashyout, A. E. H. B. Optimizing the Preparation Parameters of GO and RGO for Large-Scale Production. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (12), 5664–5675. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9869-8>.
- (35) Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon.* **2013**, *64* (1), 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- (36) Myung Jin Yoo, H. B. P. Effect of Hydrogen Peroxide on Properties of Graphene Oxide in Hummers Method. *Carbon.* **2019**, *141*, 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.009>.
- (37) Alkhouzaam, A.; Qiblawey, H.; Khraisheh, M.; Atieh, M. Synthesis of Graphene

- Oxides Particle of High Oxidation Degree Using a Modified Hummers Method. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (15), 23997–24007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>.
- (38) Hou, Y.; Lv, S.; Liu, L.; Liu, X. High-Quality Preparation of Graphene Oxide via the Hummers ' Method : Understanding the Roles of the Intercalator , Oxidant , and Graphite Particle Size. *Ceram. Int.* **2019**, *46* (2), 2392–2402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>.
- (39) Khatmi, N. Z.; Ali, M.; Shervin, S. The Effect of Temperature and Type of Peroxide on Graphene Synthesized by Improved Hummers Method. *Int. Nano Lett.* **2016**, *6* (4), 211–214. <https://doi.org/10.1007/s40089-016-0179-6>.
- (40) Mestres, R. Química Sostenible: Naturaleza, Fines y Ámbito. *Educ. Química* **2013**, *24*, 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72503-5](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72503-5).
- (41) McAllister, M. J.; Li, J.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-alonso, O. M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud, R. K.; Aksay, I. A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4396–4404. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm0630800>.
- (42) Cote, L. J.; Cruz-silva, R.; Huang, J. Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 11027–11032. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja902348k>.
- (43) Guo, H.; Peng, M.; Zhu, Z.; Sun, L. Preparation of Reduced Graphene Oxide by Infrared Irradiation Induced Photothermal Reduction. *Nanoscale* **2013**, *5* (19), 9040–9048. <https://doi.org/10.1039/c3nr02805d>.
- (44) Compton, O. C.; Jain, B.; Dikin, D. A.; Abouimrane, A.; Amine, K.; Nguyen, S. T. Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios. *ACS Nano* **2011**, *5* (6), 4380–4391. <https://doi.org/10.1021/nn1030725>.
- (45) Kamat, P. V.; Radtkbn. Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 267–300.

- (46) Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., & Dong, S. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (25), 6116–6120. <https://doi.org/10.1002/chem.200900596>.
- (47) Wang, H.; Robinson, J. T.; Li, X.; Dai, H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (29), 9910–9911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja904251p>.
- (48) Rojas Taboada, M. Síntesis y Bibliometría de Óxido de Grafeno, Su Reducción Por Irradiación Gamma y Aplicaciones En Almacenamiento de Energía, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2021.
- (49) Salaza, S. F. M. Aminoácidos y Proteínas. In *Temas Selectos de Bioquímica General*; pp 70–88.
- (50) M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. T. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *Phys. Chem.* **2010**, *114* (14), 6426–6432. <https://doi.org/10.1021/jp100603h>.
- (51) M.J. Fernandez-Merino, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, P. Solis-Fernandez, L. Guardia, R. Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M. D. T. Identifying Efficient Natural Bio-reductants for the Preparation of Graphene and Graphene-Metal Nanoparticle Hybrids with Enhanced Catalytic Activity from Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2013**, *63*, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.034>.
- (52) Chengzhou Zhu, Shaojun Guo, Youxing Fang, and S. D. Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 2429–2437. <https://doi.org/10.1021/nn1002387> or.
- (53) Xu, C.; Shi, L.; Ji, A.; Shi, X.; Wang, X.; Wang, X. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide with D-Fructose and D-Galactose as Reductants. *Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 9914–9918. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13075>.
- (54) Al Nafiey, A., Subramanian, P., Addad, A., Sieber, B., Szunerits, S., & Boukherroub,

- R. Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanoparticles Using Environmentally Friendly L-Arginine for H₂O₂ Detection. *Solid State Sci. Technol.* **2016**, 5 (8), M3060–M3066. <https://doi.org/10.1149/2.0121608jss>.
- (55) Ge, H.; Zou, W. Preparation and Characterization of L-Glutamic Acid-Functionalized Graphene Oxide for Adsorption of Pb (II). *Dispers. Sci. Technol.* **2016**, 38 (2), 241–247. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1160323>.
- (56) Anh, T.; Sik, J.; Su, J.; Tae, Y. One-Step Reduction of Graphene Oxide with L-Glutathione. *Colloids Surfaces A* **2011**, 384 (1–3), 543–548. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.019>.
- (57) Pumera*, C. K. C. and M. Chemical Reduction of Graphene Oxide: A Synthetic Chemistry Viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (1), 291–312. <https://doi.org/10.1039/c3cs60303b>.
- (58) Xingfa Gao, Joonkyung Jang, and S. N. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *Phys. Chem. C* **2010**, 114 (2), 832–842. <https://doi.org/10.1021/jp909284g>.
- (59) (LANEM), L. N. de E. de M. *Laboratorio de Análisis Elemental*. https://www.lanem.mx/analisis_elemental (accessed 2025-01-08).
- (60) Fernández, M. P. C. *Difracción de Rayos X de Polvo (DRX-P)*. <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p> (accessed 2025-01-08).
- (61) Panalytical, M. *Difracción de rayos X (XRD)*. [https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction#:~:text=La%20difracci%C3%B3n%20de%20rayos%20X%20\(XRD\)%20es%20la%20%C3%BAnica%20t%C3%A9cnica,el%20espesor%20de%20las%20capas](https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction#:~:text=La%20difracci%C3%B3n%20de%20rayos%20X%20(XRD)%20es%20la%20%C3%BAnica%20t%C3%A9cnica,el%20espesor%20de%20las%20capas).
- (62) Instituto de Química-Física ‘Rocasolano’, Departamento de Cristalografía, C. *Curso sobre difracción de rayos X*. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/> (accessed 2025-01-08).

- (63) Peña-Consuegra, J. M.; Useche, J.; Pagnola, M.; Algoberro, R.; Bauer, J. Fabricación de Sensores de Grafeno Para Mediciones de Esfuerzo/Fuerza En Unidades Mecatrónicas/Robóticas. *Proyecciones* **2021**, *1* (19), 1–13.
- (64) Shahriary, L.; Athawale, A. a. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, *02* (01), 58–63.
- (65) Seyferth, D. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156* (2), C47–C48. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)93553-8](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)93553-8).
- (66) Serrano, J. L. Espectroscopía Infrarroja 1-Fundamentos. *Instrum. y métodos análisis Quim.* **2009**, 35.
- (67) Hernández Vidales, K. Espectroscopía Raman Para Caracterizar e Identificar Biomarcadores, Universidad Autonoma de San Luis Potosi, 2021.
- (68) Sala, O. Fundamentos de Espectroscopía Raman. In *Fundamentos de espectroscopía Raman*; 1996; pp 10–34.
- (69) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2010**, *10* (3), 751–758. <https://doi.org/10.1021/nl904286r>.
- (70) Muzyka, R.; Drewniak, S.; Pustelny, T.; Chrubasik, M.; Gryglewicz, G. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*. **2018**, *11* (7), 1050. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>.
- (71) Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.; Shen, Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. *Nano Res.* **2008**, *1* (4), 273–291. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>.
- (72) Beams, R.; Gustavo Cançado, L.; Novotny, L. Raman Characterization of Defects and Dopants in Graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27* (8), 083002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/8/083002>.
- (73) CSIC Instituto de Catálisis y petroleoquímica. *Espectroscopía UV-Vis-NIR*. Espectroscopía Uv-vis-nir.

https://icp.csic.es/archivos/uapoyo/Castellano/Descripcion_tecnicas/Descripcion UV-Vis2019.pdf.

- (74) Franco, Q. M. G. *Espectroscopía de Infrarrojo y UV-Visible*. México, Universidad Nacional Autónoma de. <https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/espectroscopia-de-infrarrojo-y-uv-visible/#:~:text=La técnica de UV%2FVis,conjugadas y%2Fo grupos cromóforos>. (accessed 2025-01-08).
- (75) *Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos*. https://www.mt.com/mx/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html (accessed 2025-01-08).
- (76) Clavijo, J. Caracterización de Materiales a Través de Medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). *Elementos* **2013**, 3, 133–146.
- (77) LINAN-IPICYT. *Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM)*. http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html.
- (78) Renau-piqueras, J.; Faura, M. Principios Básicos Del Microscopio Electrónico de Barrido. In *Técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen.*; 1994; pp 133–146.
- (79) *Microscopia electrónica de transmisión*. <https://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html> (accessed 2025-01-08).
- (80) Mary Cruz Reséndiz González, J. C.-U. *Microscopio de Fuerza Atómica*. Encuentro de Investigacion en ingenieria electrica. <https://www.yumpu.com/es/document/view/15255828/microscopio-de-fuerza-atmica-universidad-autonoma-de-zacatecas> (accessed 2025-01-08).
- (81) Crespo, G. R. *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) modos de operación y aplicaciones*. http://www.ictp.csic.es/ICTP2/sites/default/files/Gema_23072013.pdf (accessed 2025-01-08).
- (82) Morata, S. V.; Instituto. Diseño y Caracterización de Supercondensadores de Alta

Energía Basados En Materiales Carbonosos Memoria, Instituto Madrileño de estudios evanzados en limentación de energía, 2015.

- (83) Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Sofer, Z.; Cross, J. S.; Pumera, M. Electrochemistry at Chemically Modified Graphenes. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (38), 10763–10770. <https://doi.org/10.1002/chem.201101117>.
- (84) López, J. M. B. Síntesis y Caracterización de Un Material Hibrido Triple a Base de Óxido de Grafeno Para Su Aplicacion En Capacitores Electroquímicos, Centro de Investigación Cientifica de Yucatán, 2015.
- (85) Bora, C.; Pegu, R.; Saikia, B. J.; Dolui, S. K. Synthesis of Polythiophene/Graphene Oxide Composites by Interfacial Polymerization and Evaluation of Their Electrical and Electrochemical Properties. *Polym. Int.* **2014**, *63* (12), 2061–2067. <https://doi.org/10.1002/pi.4739>.
- (86) Castillo, S. L. Fotocatalizadores Basados En Oxido de Gafeno y TiO2 Para La Degradación de Contaminantes Energentes Mediante Procesos Avanzados de Oxidacion Basados En La Radacion UV, Universidad de Jaén, 2019.
- (87) Singh, D. P.; Herrera, C. E.; Singh, B.; Singh, S.; Singh, R. K.; Kumar, R. Graphene Oxide: An Efficient Material and Recent Approach for Biotechnological and Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *86*, 173–197. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.004>.
- (88) Liu, J.; Cui, L.; Losic, D. Graphene and Graphene Oxide as New Nano-Carriers for Drug Delivery Applications. *Acta Biomater.* **2013**, *9* (12), 9243–9257. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.016>.
- (89) Wei, L.; Li, G.; Lu, T.; Wei, Y.; Nong, Z.; Wei, M.; Pan, X.; Qin, Q.; Meng, F.; Li, X. Functionalized Graphene Oxide as Drug Delivery Systems for Platinum Anticancer Drugs. *J. Pharm. Sci.* **2021**, *110* (11), 3631–3638. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2021.07.009>.
- (90) Anand, A., Unnikrishnan, B., Wei, S. C., Chou, C. P., Zhang, L. Z., & H. Graphene Oxide and Carbon Dots as Broad-Spectrum Antimicrobial Agents: A Minireview. *Nanoscale Horizons* **2018**, *4* (1), 117–137. <https://doi.org/10.1039/C8NH00174J>.

- (91) Rodriguez, J. R. Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido Funcionalizado Con Nanopartículas Metálicas. Aplicación En El Desarrollo de Sensores Amperométricos Basados En Materiales Nanoestructurados, Universidad Autónoma de Barcelona, 2021.
- (92) Wang, Y.; Li, Z.; Hu, D.; Lin, C.; Li, J.; Lin, Y. Aptamer/Graphene Oxide Nanocomplex for in Situ Molecular Probing in Living Cells. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (27), 9274–9276. <https://doi.org/10.1021/ja103169v>.
- (93) Wang, X.; Peng, G.; Chen, M.; Zhao, M.; He, Y.; Jiang, Y.; Zhang, X.; Qin, Y.; Lin, S. Reduced Graphene Oxide Composites and Its Real-Life Application Potential for in-Situ Crude Oil Removal. *Chemosphere* **2020**, *249*, 126141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126141>.
- (94) Wu, J.; Li, Z.; Li, Y. Photothermal Effects of Reduced Graphene Oxide on Pancreatic Cancer. *Technol. Cancer Res. Treat.* **2018**, *17*, 1533034618768637. <https://doi.org/10.1177/1533034618768637>.
- (95) Yu, S.; Li, H.; Li, G.; Niu, L.; Liu, W.; Di, X. Reduced Graphene Oxide-Supported Gold Dendrite for Electrochemical Sensing of Acetaminophen. *Talanta* **2018**, *184*, 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.011>.
- (96) Valenzuela, L.; Iglesias-juez, A. Biocide Mechanism of Highly Efficient and Stable Antimicrobial Surfaces Based on Zinc Oxide – Reduced Graphene Oxide Photocatalytic Coatings. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8* (36), 8294–8304. <https://doi.org/10.1039/D0TB01428A>.
- (97) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- (98) Abbas, A.; Eng, X. E.; Ee, N.; Saleem, F.; Wu, D.; Chen, W.; Handayani, M.; Tabish, T. A.; Wai, N.; Lim, T. M. Development of Reduced Graphene Oxide from Biowaste as an Electrode Material for Vanadium Redox Flow Battery. *J. Energy Storage* **2021**, *41*, 102848. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102848>.
- (99) Pubmed-National Library of Medicine. *Glycine*.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycine#section=JECFA-Number>
(accessed 2025-01-09).

- (100) Sigma Aldrich. *Ficha de datos de seguridad glycine*.
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/sds/usp/1295800?userType=anonymous>
(accessed 2025-01-07).
- (101) Kichukova, D.; Staneva, A.; Kovacheva, D.; Tzoneva, I. Exploring the Impact of Different Soft Reducers in Reduced Graphene Oxide Synthesis. *J. Chem. Technol. Metall.* **2019**, *54* (4), 845–854.
- (102) Rossi-Fernández, A. C.; Villegas-Escobar, N.; Guzmán-Angel, D.; Gutiérrez-Oliva, S.; Ferullo, R. M.; Castellani, N. J.; Toro-Labbé, A. Theoretical Study of Glycine Amino Acid Adsorption on Graphene Oxide. *J. Mol. Model.* **2020**, *26* (2).
<https://doi.org/10.1007/s00894-020-4297-8>.
- (103) Deborah, M.; Jawahar, A.; Mathavan, T.; Dhas, M. K.; Benial, A. M. F. Preparation and Characterization of Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Glycine Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2015**, *23* (7), 583–590.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.899212>.
- (104) Ganji, M. D.; Bakhshandeh, A. Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes Interacting with Glycine Amino Acid : DFT Study. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **2011**, *406* (23), 4453–4459. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.006>.
- (105) Cheng, W.; Ding, L.; Lei, J.; Ding, S.; Ju, H. Effective Cell Capture with Tetrapeptide-Functionalized Carbon Nanotubes and Dual Signal Amplification for Cytosensing and Evaluation of Cell Surface Carbohydrate. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *80* (10), 3867–3872. <https://doi.org/10.1021/ac800199t> CCC:
- (106) Nagarajan, V.; Chandiramouli, R. Interaction Studies of Glycine, Acetate and Methylamine on β -Tellurene Nanoribbon—A First-Principles Analysis. *J. Mol. Graph. Model.* **2021**, *105*, 107895. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.107895>.
- (107) Liu, R.; Yang, R.; Qu, C.; Mao, H.; Hu, Y.; Li, J.; Qu, L. Synthesis of Glycine-Functionalized Graphene Quantum Dots as Highly Sensitive and Selective

- Fluorescent Sensor of Ascorbic Acid in Human Serum. *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *241*, 644–651. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.096>.
- (108) Guo, Y.; Lu, X.; Weng, J.; Leng, Y. Density Functional Theory Study of the Interaction of Arginine- Glycine-Aspartic Acid with Graphene , Defective Graphene , and Graphene Oxide. *Phys. Chem.* **2013**.
- (109) Rajabi, F. N. M. Thermal Gravity Analysis for the Study of Stability of Graphene Oxide–Glycine Nanocomposites. *Int. Nano Lett.* **2015**, *5*, 187–190. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0154-7>.
- (110) Roman, T., Diño, W. A., Nakanishi, H., & Kasai, H. Glycine Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Thin Solid Films* **2006**, *509* (1–2), 218–222. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.181>.
- (111) Zhang, G.; He, P.; Feng, W.; Ding, S.; Chen, J.; Li, L.; He, H. Carbon Nanohorns/Poly (Glycine) Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation, Characterization and Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid, Dopamine and Ascorbic Acid. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *760*, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.11.035>.
- (112) Yan, Z.; Yu, Y.; Chen, J. Glycine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Chemiluminescence Sensitization for Detection of m-Phenylenediamine. *Anal. Methods.* **2015**, *7* (3), 1133–1139. <https://doi.org/10.1039/C4AY02124J>.
- (113) Zhu, Q.; Mao, H.; Li, J.; Hua, J.; Wang, J.; Yang, R.; Li, Z. A Glycine-Functionalized Graphene Quantum Dots Synthesized by a Facile Post-Modification Strategy for a Sensitive and Selective Fluorescence Sensor of Mercury Ions. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *247*, 119090. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119090>.
- (114) Larijani, H. T., Jahanshahi, M., Ganji, M. D., & Kiani, M. H. Computational Studies on the Interactions of Glycine Amino Acid with Graphene, h-BN and h-SiC Monolayers. *R. Soc. Chem.* **2017**, *19* (3), 1896–1908. <https://doi.org/10.1039/C6CP06672K>.
- (115) Palakollu, V. N.; Thapliyal, N.; Chiwunze, T. E.; Karpoomath, R.; Karunanidhi, S.;

- Cherukupalli, S. Electrochemically Reduced Graphene Oxide/Poly-Glycine Composite Modified Electrode for Sensitive Determination of L- Dopa. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, 77, 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.173>.
- (116) Kamel, M.; Raissi, H.; Hashemzadeh, H.; Mohammadifard, K. Theoretical Elucidation of the Amino Acid Interaction with Graphene and Functionalized Graphene Nanosheets: Insights from DFT Calculation and MD Simulation. *Amino Acids* **2020**, 52 (10), 1465–1478. <https://doi.org/10.1007/s00726-020-02905-5>.
- (117) Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43 (5), 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- (118) IPICYT. *Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM)*. https://linan.ipicyt.edu.mx/Microscopio_HR-TEM.html (accessed 2025-01-09).
- (119) Rivera, S. M. Tratamiento de Errores. In *Breve introducción a la teoría de errores y la graficación*; Universidad Autónoma de Aguascalientes: Aguascalientes, 2017; pp 27–56.
- (120) Bhat, M. N.; Dharmaprakash, S. M. Growth of Nonlinear Optical γ -Glycine Crystals. *J. Cryst. Growth* **2002**, 236 (1–3), 376–380. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02094-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02094-2).
- (121) Avilés, J. Síntesis de Óxido de Grafeno Por Medio de Mecano-Química Con Potenciales Aplicaciones Electrónica, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, 2017.
- (122) Yang, S.; Yue, W.; Huang, D.; Chen, C.; Lin, H.; Yang, X. A Facile Green Strategy for Rapid Reduction of Graphene Oxide by Metallic Zinc. *RSC Adv.* **2012**, 2 (23), 8827–8832. <https://doi.org/10.1039/c2ra20746j>.
- (123) Barrera, M. V. Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafito Funcionalizado Con Derivados y Análogos de O-Fenilendiamina. Obtención de Bencimidazoles. *Tendencias en Docencia e Investig. en Química* **2016**, 2, 240–245.
- (124) Curia, M. *Manganeso Generalidades*. https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/II__Manganeso._Generali

dades.pdf?sequence=6 (accessed 2025-01-09).

- (125) Kang, J. H.; Kim, T.; Choi, J.; Park, J.; Kim, Y. S.; Chang, M. S.; Jung, H.; Park, K. T.; Yang, S. J.; Park, C. R. Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (3), 756–764. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03700>.
- (126) Long, W. J.; Lin, C.; Tan, X. W.; Tao, J. L.; Ye, T. H.; Luo, Q. L. Structural Applications of Thermal Insulation Alkali Activated Materials with Reduced Graphene Oxide. *Materials*. **2020**, *13* (1052), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ma13051052>.
- (127) Ouyang, W.; Zeng, D.; Yu, X.; Xie, F.; Zhang, W.; Chen, J.; Yan, J.; Xie, F.; Wang, L.; Meng, H.; Yuan, D. Exploring the Active Sites of Nitrogen-Doped Graphene as Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (28), 15996–16005. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.045>.
- (128) Ortiz-Medina, J.; García-Betancourt, M. L.; Jia, X.; Martínez-Gordillo, R.; Pelagio-Flores, M. A.; Swanson, D.; Elías, A. L.; Gutiérrez, H. R.; Gracia-Espino, E.; Meunier, V.; Owens, J.; Sumpter, B. G.; Cruz-Silva, E.; Rodríguez-Macías, F. J.; López-Urías, F.; Muñoz-Sandoval, E.; Dresselhaus, M. S.; Terrones, H.; Terrones, M. Nitrogen-Doped Graphitic Nanoribbons: Synthesis, Characterization, and Transport. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (30), 3755–3762. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202947>.
- (129) Slobodian, O. M.; Lytvyn, P. M.; Nikolenko, A. S.; Naseka, V. M.; Khyzhun, O. Y.; Vasin, A. V.; Sevostianov, S. V.; Nazarov, A. N. Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (139). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2536-z>.
- (130) Negishi, R.; Takashima, K.; Kobayashi, Y. Investigation of Surface Potentials in Reduced Graphene Oxide Flake by Kelvin Probe Force Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 06HD02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.06HD02>.
- (131) Gupta, B.; Kumar, N.; Panda, K.; Kanan, V.; Joshi, S.; Visoly-Fisher, I. Role of

- Oxygen Functional Groups in Reduced Graphene Oxide for Lubrication. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 45030. <https://doi.org/10.1038/srep45030>.
- (132) Howe, J. Y.; Rawn, C. J.; Jones, L.; Ow, H. Improved Crystallographic Data for Graphite. *Powder Diffr.* **2003**, 180 (2), 150–154. <https://doi.org/10.1154/1.1536926>.
- (133) Batra, K.; Nayak, S.; Behura, S. K.; Jani, O. Optimizing Performance Parameters of Chemically-Derived Graphene/p -Si Heterojunction Solar Cell. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 15 (7), 4877–4882. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9818>.
- (134) Gong, Y.; Li, D.; Fu, Q.; Pan, C. Influence of Graphene Microstructures on Electrochemical Performance for Supercapacitors. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2015**, 25 (5), 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.004>.
- (135) Kumar, S.; Rai, A. K.; Singh, V. B.; Rai, S. B. Vibrational Spectrum of Glycine Molecule. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, 61 (11–12), 2741–2746. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.09.029>.
- (136) Nainggolan, I.; Saisa; Agusnar, H.; Alfian, Z.; Alva, S.; Nasution, T. I.; Rahman, R.; Sembiring, A. Sensitivity of Chitosan Film Based Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide (rGO) For formaldehyde Detection Using Cyclic Voltammetry. *South African J. Chem. Eng.* **2024**, 48, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.02.001>.
- (137) Zólyomi, V.; Koltai, J.; Kürti, J. Resonance Raman Spectroscopy of Graphite and Graphene. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2011**, 248 (11), 2435–2444. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100295>.
- (138) Senthil, R. A.; Selvi, A.; Arunachalam, P.; Amudha, L. S.; Madhavan, J.; Al-Mayouf, A. M. A Sensitive Electrochemical Detection of Hydroquinone Using Newly Synthesized α -Fe₂O₃-Graphene Oxide Nanocomposite as an Electrode Material. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, 28, 10081–10091. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6769-x>.
- (139) Kubesa, O.; Horackova, V.; Moravec, Z.; Farka, Z.; Skladal, P. Graphene and Graphene Oxide for Biosensing. *Monatshefte fur Chemie* **2017**, 148 (11), 1937–1944. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2019-4>.

- (140) López, J. I. B. Elucidating the Role of Graphene Oxide on the Methanogenic Activity of Anaerobic Consortia, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2020.
- (141) Caliman, C. C.; Mesquita, A. F.; Cipriano, D. F.; Freitas, J. C. C.; Cotta, A. A. C.; Macedo, W. A. A.; Porto, A. O. One-Pot Synthesis of Amine-Functionalized Graphene Oxide by Microwave-Assisted Reactions: An Outstanding Alternative for Supporting Materials in Supercapacitors. *RSC Adv.* **2018**, *8* (11), 6136–6145. <https://doi.org/10.1039/c7ra13514a>.
- (142) Kar, T.; Devivaraprasad, R.; Singh, R. K.; Bera, B.; Neergat, M. Reduction of Graphene Oxide-a Comprehensive Electrochemical Investigation in Alkaline and Acidic Electrolytes. *RSC Adv.* **2014**, *4* (101), 57781–57790. <https://doi.org/10.1039/c4ra10794b>.
- (143) Méndez-Romero, U. A.; Pérez-García, S. A.; Xu, X.; Wang, E.; Licea-Jiménez, L. Functionalized Reduced Graphene Oxide with Tunable Band Gap and Good Solubility in Organic Solvents. *Carbon.* **2019**, *146*, 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.023>.
- (144) Abid; Sehwat, P.; Islam, S. S.; Mishra, P.; Ahmad, S. Reduced Graphene Oxide (RGO) Based Wideband Optical Sensor and the Role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 3537. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21686-2>.
- (145) Nandee, R.; Chowdhury, M. A.; Shahid, A.; Hossain, N.; Rana, M. Band Gap Formation of 2D Material in Graphene: Future Prospect and Challenges. *Results Eng.* **2022**, *15*, 100474. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100474>.
- (146) Navaee, A.; Salimi, A. Efficient Amine Functionalization of Graphene Oxide through the Bucherer Reaction: An Extraordinary Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59874–59880. <https://doi.org/10.1039/c5ra07892j>.
- (147) Bailey, S. I., & Ritchie, I. M. A Cyclic Voltammetric Study of the Aqueous Electrochemistry of Some Quinones. *Electrochim. Acta* **1985**, *30* (1), 3–12.

[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80051-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80051-7).

Anexo

Soluciones de Uv-vis

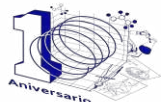
Solución	Preparación
Glicina	Se preparo una solución 0.4 mM
GO 1	Se prepararon dos soluciones, para la primera con una proporción 1:50 de GO 1 en agua desionizada y para la segunda con una proporción 1:1 de la primera solución de GO 1 en agua desionizada.
GO 2	Se prepararon 2 soluciones, para la primera con una proporción 1:60 de GO 2 en agua desionizada, para la segunda disolución se utilizó una proporción 1:1 de la primera solución de GO 2 en agua desionizada.
GO 3	Se prepararon 2 soluciones, para la primera solución se utilizó una proporción 1:60 de GO 3 en agua desionizada, para la segunda una proporción de 2:1 de GO 3 en agua desionizada
GO en reflujo	Se prepararon 6 soluciones, sin embargo, no fue posible registrar el espectro debido a que el material era muy disperso.
GO en reflujo +glicina	Se preparó una solución 1:50 de GO en reflujo + glicina en agua desionizada

Preparación de soluciones en medio ácido y básico de la primera prueba de
voltamperometría cíclica

Solución para medio ácido	Solución para medio básico
Se preparó una solución 0.5 M de H_2SO_4	Se preparó una solución 0.5 M de KOH
$n = M \cdot v$	$n = M \cdot v$
M= 0.5 M	M= 0.5 M
v= 100 ml	v= 100 ml
$n = (0.5 \text{ M}) (0.1 \text{ L}) = 0.05$	$n = (0.5 \text{ M}) (0.1 \text{ L}) = 0.05$
n=0.05 moles	n=0.05 moles
$g = n \cdot PM$	$g = n \cdot PM$
n= 0.05	n= 0.05
PM= 98.079 g/mol	PM= 56.1 g/mol
$g = (0.05 \text{ moles}) (98.079 \text{ g/mol}) = 4.9 \text{ g}$	$g = (0.05 \text{ moles}) (56.1 \text{ g/mol}) = 2.8 \text{ g}$
g=4.9 g	g= 2.8 g
$v = \frac{g}{\rho}$	
$\rho = 1.83 \text{ g/cm}^3$	
$v = \frac{4.9 \text{ g}}{1.83} = 2.6 \text{ ml}$	
v= 2.6 ml	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

POSGRADO EN CIENCIAS

Cuernavaca, Mor., a _31_ de _____ Enero _____ de 2025

DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS

PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada: Estudio y síntesis del óxido de grafeno funcionalizado con glicina y su posible aplicación electroquímica, que presenta la L.D.M.N.Q. Jaina Mariel Peña García para obtener el título de Maestría en Ciencias.

Dirección de tesis: Dra. María Luisa García Betancourt

Unidad Académica: Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA)

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN
Dra. Carolina Godoy Alcántar CIQ-UAEM	APROBADO
Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña CIQ-UAEM	APROBADO
Dr. Arturo Galván Hernández ICF-UNAM	APROBADO
Dra. Gladis Judith Labrada Delgado LINAN - IPICYT	APROBADO
Dra. Jeannete Ramírez Aparicio CIICAp - UAEM	APROBADO





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento con firma electrónica UAEM, soportada por el certificado vigente a la fecha de su elaboración y con efectos plenos de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS PUBLICADOS en el ÓRGANO INFORMATIVO UNIVERSITARIO "ADOLFO MENÉNDEZ SAMARÁ" número 117 de fecha 20 de abril de 2021.

Sello electrónico

ARTURO GALVAN HERNANDEZ | Fecha:2025-01-31 12:11:37 | FIRMANTE

khhum0INbxWdiZkqCuoO+iAUQ4zs8tLq7QZzUUuUqfYxZSt+IVhQyZH6kizGWnVs4tBH2IZx3YawOooUcYzxiju9mZhxEU00cmHxulMm0oaHSVKs1OQM9A71QgNdtq3qOkr/LhvHNa7fRQc4I4exZCQ4ufOarw7y6JafTFoza2LYyIRgpRB8gHxKEc9eLl0QUYO7L+SsU4K2kU/vmWpvpLp9xu93/t3WvTgkOnvFh01gDeZ2Xv9KYsj1idodzQA9Zxm5MOAK5jNMGuiOvJ/fenq1c8lqOcOucnmVc8ZKT3Mas74EyAyAQpzhJzwuBgHUI3rq2Lb1VAJ78uONZedUQ==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2025-01-31 14:23:33 | FIRMANTE

I7tQsxu+4BbM2WAWq7S45C4E0kg2Ov8gddVX9hhl0VsYvd4ZxBSxjheT6AXqlOfgd5WJ6AlBiWGL0SBpv0DclbSc4QjzLzy4kDWdNL CyiU9pU8786zPE0cOAnjgEnkuznCQv+VjGIMu3cW7senUvLKxCTdVEHIEbOrVh42/4Ny2axgtXnMHEzjl3DCSiLG0hl34Vve31LhLgohCci7r7dmwwoy630D24lms6jWDcCLCjFyX8uDjA0DmwYL2DqmNxis5R4ytW/SJYUHQpgmgJFmjlN8qa8SMRPGskqzaLEpUh6SsSrrhqUmPSOb2h4tSERWtAEcTSN2owb/mC9lrUaQ==

CAROLINA GODOY ALCANTAR | Fecha:2025-01-31 17:16:30 | FIRMANTE

fo1oQeRmkiXwtsolGYh7aGoyOZOQ/As6HE/8AwqCxZFiSPg1rB3T++IrrRobdkx1zrSCpLYPpfFwUOJcUPFD8Tqpb5NMIUEm3zYYTWUHXGero8GXNf/ELDj9fRTJQHplpCAR1i+LbmEz9TKmuH2w6ZiilNZYxtsyfMGn+s5JGHTvBlkThCfthoj/7E9X3Rq35eDhE1W50Ft8GqVC/1toSA1UzSDY268Vvtgw67xBKcuS3M0jtkGQKliH8ORhNn9vrrqF9vHY7EPi74ZrMw9a+Nyknv3uzA6iTin4RAZ0US8VMDf51pktAUJdMKk4EI7oJwsFTZF5zbxNMYkRoASWipg==

GLADIS JUDITH LABRADA DELGADO | Fecha:2025-01-31 19:05:17 | FIRMANTE

kx6nG4ISbUqvfdlBvVwFwBs20kPKZJk6kHCBP6xtoDgR1FNt0vH68LFRrvpsymjKHSxm+nXfk3eOgHoU2AO/xfTqOzkrZZbf6WJB8aqlsnaUX4lml9fnpnzOCFCbgelxT7ewV0t7P6kmdjuk4BPLecIj9WN1pKYJxtr1ITxuJSH0fuEH62k87gm3b3p38ASOTH2CuGBW8EEHWadGmNOvZJCGrZeg6AoweedfiyYojhNC5+WXAYQEs/VSnzyOIqk73RJaD2rKoZyL8eFK/3O2+Lw7TNJcyyoYIFiOca5vRpGDDpZ5XzJSSk7dsT/KnSe0DcMADZxQREVS6GbMtw==

JEANNETE RAMÍREZ APARICIO | Fecha:2025-02-04 09:37:41 | FIRMANTE

ebNhRUXVrbh+g14exNyUf/TJVKX/32/SiICcWLQpXILELxnDePphkGmzcjBD0te17+7/XFOQcyexdvotKViswO3ciZMly1JALBwjP0GZOHJIUeV1YFmFk4xWqL/7twL4/UAYOVBiFJa1CqQpwxesj2Br971/HHD2Wmd1wNiOIJlygaGuvpYlvC7V86TgDBhxupTcAejV+Dguwgf/Do/G300tffmjahoxLHYuUd1gYH+dphcnOOxBicha5jt7FCzfy4QakH24FqJ42XLLuuW0Qin0Q5j9yZhZrZnZxdkX+a24diRfDvR40ZkUq8quJvsz8HFRR09M4UoGD8nFBMnKQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



24fednkTJ

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/dlic25RhqrYxSbyRI9BaeH8cov1D1ZPC>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029