



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE EXFOLIACIÓN EN FASE
LÍQUIDA Y OPTIMIZACIÓN DE LA FASE EXPERIMENTAL A
TRAVÉS DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTORES: MAYRA ELIZABETH CAYAMBE GUAMÁN

CARLOS ANDRES ZAMBRANO VERA

TUTOR: Ph.D. ROBERT CAZAR RAMÍREZ

Riobamba-Ecuador

2018

©2018, Mayra Elizabeth Cayambe Guamán; Carlos Andrés Zambrano Vera

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

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal de trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo Proyecto de Investigación **“OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE EXFOLIACIÓN EN FASE LÍQUIDA Y OPTIMIZACIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL A TRAVÉS DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO”**, de responsabilidad de los señores Mayra Elizabeth Cayambe Guamán y Carlos Andrés Zambrano Vera, ha sido minuciosamente revisado por los miembros del tribunal del trabajo de titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Robert Cazar Ramírez

**DIRECTOR DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

Dr. Cristian Vacacela Gómez

**MIEMBRO DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

Nosotros, **Mayra Elizabeth Cayambe Guamán y Carlos Andrés Zambrano Vera** somos responsables de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en esta Tesis y el patrimonio intelectual de la Tesis de grado pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Mayra Elizabeth Cayambe Guamán

Carlos Andrés Zambrano Vera

Nosotros, **Mayra Elizabeth Cayambe Guamán** y **Carlos Andrés Zambrano Vera**, declaramos que el presente trabajo de titulación es de nuestra autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autores, asumimos la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 12 de julio de 2018

MAYRA ELIZABETH CAYAMBE GUAMAN

CI: 060413050-0

CARLOS ANDRES ZAMBRANO VERA

CI: 0803820356

DEDICATORIA

A mis padres Luis y Magdalena mi fuerza y mi debilidad, ejemplo de lucha, dedicación y esfuerzo contantes, la razón por la cual me levanto cada día. A mis hermanos José Luis, Janeth y Javier por estar a mi lado, apoyarme y ayudarme, a lograr todo lo que me propongo.

Mayra

Decirte infinitas gracias es una idea pequeña en comparación de todo lo que me has ayudado, querido y guiado en este largo camino, además que ser un fantástico amigo y extraordinario padre, eres el mejor ejemplo a seguir del cual me da orgullo aprender, gracias por llegar a mi vida. “*Gustavo*”.

Si tener una madre es grandioso, tener cuatro es simplemente indescriptible, las enseñanzas de cada una forjo mis ideales, son la inspiración más grande que he podido tener para superar obstáculos y alcanzar mis metas, son la mejor definición de esfuerzo, disciplina, entrega y amor que pude encontrar, por ustedes he llegado a ser lo que soy, individualmente son los seres más extraordinarios que tuve la bendición de conocer, juntas son la sublime perfección de mi felicidad, las amo infinitamente, solo me resta decirles gracias por existir: “*María, Rosa, Margarita y Evita*”.

Carlos

AGRADECIMIENTO

A Dios, familiares, amigos y seres queridos, quienes gracias a su apoyo incondicional se convirtieron en la fuerza que nos llevó a perseverar y superar cada desafío que se nos presentó a lo largo del tiempo en la vida universitaria.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, a los docentes de la Facultad de Ciencias quienes nos adocrinaron de conocimientos los cuales formaron una parte importante en nuestra formación académica, en especial a la Dra. Jenny Moreno, Dr. Marcelo Ramos y la Ing. Mónica Andrade catedráticos de calidad quienes además de formar ingenieros para el futuro se preocuparon de moldear mejores seres humanos.

Al Dr. Robert Cazar Ramírez tutor de nuestra tesis quien fue de un apoyo fundamental para la realización de este proyecto.

Al Dr. Cristian Vacacela Gómez quien además de ser el asesor de este proyecto fue nuestro mentor, quien con su indeleble conocimiento nos guio para poder desarrollar de la mejor manera esta idea llamada grafeno.

A la Dra. Talía Tene quien nos otorgó su apoyo, tiempo y conocimientos factores los cuales fueron de gran relevancia para desarrollar este proyecto.

A la Dra. Diana Coello docente de la Universidad Técnica de Ambato por su contribución en este trabajo.

Carlos & Mayra

TABLA DE CONTENIDOS

| | |
|--------------------|-------|
| RESUMEN | xvi |
| ABSTRACT..... | xvii |
| INTRODUCCION | xviii |

CAPITULO I

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | MARCO TEORICO..... | 6 |
| 1.1. | Antecedentes de la Investigación | 6 |
| 1.2 | Marco Conceptual | 8 |
| 1.2.1 | <i>Grafeno</i> | 8 |
| 1.2.2 | <i>Grafito</i> | 9 |
| 1.2.3 | <i>Disolvente</i> | 10 |
| 1.2.4 | <i>Dimetilformamida</i> | 10 |
| 1.2.5 | <i>Etanol</i> | 10 |
| 1.2.6 | <i>Campana de extracción de gases</i> | 10 |
| 1.2.7 | <i>Sonicación</i> | 11 |
| 1.2.8 | <i>Centrifugación</i> | 11 |
| 1.2.9 | <i>Concentración</i> | 11 |
| 1.2.10 | <i>Microscopia electrónica de barrido</i> | 11 |
| 1.2.11 | <i>Morfología</i> | 12 |
| 1.2.12 | <i>Tensión Superficial</i> | 12 |
| 1.2.13 | <i>Fuerzas de Van der Waals</i> | 12 |
| 1.2.14 | <i>Exfoliación en fase líquida de grafito</i> | 13 |

CAPÍTULO II

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 2. | MARCO METODOLÓGICO | 14 |
| 2.1 | Hipótesis y especificación de las variables | 14 |
| 2.1.1 | <i>Hipótesis General</i> | <i>14</i> |
| 2.1.2 | <i>Hipótesis Específica.....</i> | <i>14</i> |
| 2.1.3 | <i>Identificación de Variables.....</i> | <i>15</i> |
| 2.1.4 | <i>Operacionalización de variables</i> | <i>16</i> |
| 2.1.5 | <i>Matriz de consistencia</i> | <i>17</i> |
| 2.2 | Tipo y Diseño de Investigación | 19 |
| 2.2.1 | <i>Tipo de investigación: Experimental.....</i> | <i>19</i> |
| 2.2.2 | <i>Diseño de Investigación: Factorial</i> | <i>19</i> |
| 2.3 | Unidad de Análisis..... | 21 |
| 2.4 | Población de Estudio | 22 |
| 2.5 | Tamaño de Muestra | 22 |
| 2.6 | Selección de muestra | 22 |
| 2.7 | Preparación de muestras | 22 |
| 2.7.1 | <i>Sonicación de grafito en disolvente.....</i> | <i>22</i> |
| 2.7.2 | <i>Centrifugación de muestras de grafeno en etanol o DMF</i> | <i>23</i> |
| 2.8 | Técnicas de Recolección de Datos..... | 23 |
| 2.8.1 | <i>Determinación de absorbancias de las suspensiones de grafeno</i> | <i>23</i> |
| 2.8.2 | <i>Determinación de la concentración de grafeno en la suspensión</i> | <i>24</i> |
| 2.8.3 | <i>Determinación de los grupos funcionales presentes en la suspensión de grafeno.....</i> | <i>25</i> |
| 2.8.4 | <i>Microscopia electrónica de barrido.....</i> | <i>25</i> |
| 2.9 | Optimización de la fase experimental mediante tratamiento hidrotermico | 26 |

CAPITULO III

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3. | MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 27 |
| 3.1. | Dispersión de grafeno..... | 27 |
| 3.2 | UV-Visible..... | 27 |
| 3.3 | Concentración..... | 32 |
| 3.3.1 | <i>Efectos del tiempo de sonicación.....</i> | 33 |
| 3.3.2 | <i>Efectos del tiempo de centrifugación</i> | 35 |
| 3.3.3 | <i>Efectos proporción soluto-solvente</i> | 40 |
| 3.4 | Infrarrojo..... | 42 |
| 3.5 | Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 43 |
| 3.6 | Optimización..... | 46 |
| 3.7 | Discusión | 46 |
| | CONCLUSIONES..... | 48 |
| | RECOMENDACIONES | 50 |
| | BIBLIOGRAFÍA | |
| | ANEXOS | |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1-2: Variables dependientes e independientes para la obtención de grafeno | 15 |
| Tabla 2-2: Variables dependientes e independientes para la optimización del proceso | 15 |
| Tabla 3-2: Numero de experimentos | 19 |
| Tabla 4-2: Factores y niveles de cada experimentos. | 19 |
| Tabla 5-2 Combinaciones de Tratamientos del Diseño Experimental 3^k | 20 |
| Tabla 6-2: Modelo factorial de tres factores | 21 |
| | |
| Tabla 1-3: Parámetros de solubilidad de disolventes utilizados en este estudio. | 27 |
| Tabla 2-3: Tabla de resultados | 42 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1-2: Grafeno de una sola lamina. | 9 |
| FIGURA 2-2: Grafito..... | 9 |
| FIGURA 1-3: Microscopia Electrónica de Barrido del precipitado de la suspensión en DMF..... | 44 |
| FIGURA 2-3: Microscopia Electrónica de Barrido de la suspensión en DMF | 45 |
| FIGURA 3-3: Microscopia Electrónica de Barrido del precipitado de la suspensión en Etanol..... | 45 |

ÍNDICE DE GRAFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 28 |
| Gráfico 2-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 28 |
| Gráfico 3-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 29 |
| Gráfico 4-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 29 |
| Gráfico 5-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 30 |
| Gráfico 6-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 30 |
| Gráfico 7-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 31 |
| Gráfico 8-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 31 |
| Gráfico 9-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol. | 32 |
| Gráfico 10-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido..... | 33 |
| Gráfico 11-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido..... | 34 |
| Gráfico 12-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido..... | 35 |
| Gráfico 13-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración..... | 36 |
| Gráfico 14-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración..... | 37 |
| Gráfico 15-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración..... | 38 |
| Gráfico 16-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración..... | 39 |
| Gráfico 17-3: Niveles de concentración influenciados por la proporción entre soluto y solvente. ... | 40 |
| Gráfico 18-3: Niveles de concentración influenciados por la proporción entre soluto y solvente. ... | 41 |
| Gráfico 19-3: Comparación del espectro IR entre solvente, grafito y la suspensión..... | 42 |
| Gráfico 20-3: Comparación del espectro IR entre solvente, grafito y la suspensión..... | 43 |

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. Preparación de muestras previas al proceso de sonicación.

ANEXO B. Sonicación de grafito en presencia de Etanol y DMF respectivamente.

ANEXO C. Centrifugación de las suspensiones Grafeno-DMF y Grafeno-Etanol.

ANEXO D. Medición de la Absorbancia para determinar el pico característico del grafeno.

ANEXO E. Determinación de grupos funcionales mediante Espectrofotometría Infrarroja.

ANEXO F: Imágenes tomadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

ANEXO G: Datos recopilados durante el proceso experimental.

ANEXO H: Diseño experimental para la obtención de grafeno.

ANEXO I: Muestras obtenidas después de ejecutar el diseño experimental.

ANEXO J: Equipos utilizados durante el proceso de obtención y optimización de grafeno.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

| | |
|------------|---|
| SCA | suma de cuadrados de la sonicación |
| SCB | suma de cuadrados de la centrifugación |
| SCC | suma de cuadrados de revoluciones por minuto |
| SC(AB) | suma de cuadrados de sonicación mas centrifugación |
| SC(AC) | suma de cuadrados de sonicación mas revoluciones por minuto |
| SC(BC) | suma de cuadrados de centrifugación más revoluciones por minuto |
| SC(ABC) | suma de cuadrados de sonicación, centrifugación y revoluciones por minuto |
| SCR | suma de cuadrados de residual |
| SCT | suma de cuadrados total |
| GL | grados de libertad |
| CM | media cuadrática |
| CMA | media cuadrática de sonicación |
| CMB | media cuadrática de centrifugación |
| CMC | media cuadrática de revoluciones por minuto |
| CM(AB) | media cuadrática de sonicación y centrifugación |
| CM(AC) | media cuadrática de sonicación y revoluciones por minuto |
| CM(BC) | media cuadrática de centrifugación y revoluciones por minuto |
| CM(ABC) | media cuadrática de sonicación, centrifugación y revoluciones por minuto |
| CMR | media cuadrática del residual |
| CMT | media cuadrática del total |
| CMA/CMR | media cuadrática de sonicación sobre la media cuadrática del residual |
| CMB/CMR | media cuadrática de centrifugación sobre la media cuadrática del residual |
| CMC/CMR | media cuadrática de revoluciones por minuto sobre la media cuadrática del residual |
| CM(AB)/CMR | media cuadrática de sonicación y centrifugación sobre la media cuadrática del residual |
| CM(AC)/CMR | media cuadrática de sonicación y revoluciones por minuto sobre la media cuadrática del residual |
| CM(BC)/CMR | media cuadrática de centrifugación y revoluciones por minuto sobre la media cuadrática del residual |

| | |
|-------------|---|
| CM(ABC)/CMR | media cuadrática de sonicación, centrifugación y revoluciones por minuto sobre la media cuadrática del residual |
| DMF | dimetilformamida |
| SEM | Microscopia Electrónica de Barrido |
| RPM | revoluciones por minuto |
| min | minutos |
| ml | mililitros |
| h | horas |
| mg | miligramos |
| µg | microgramos |
| µm | micrometros |
| kV | kilovoltios |

RESUMEN

El objetivo fue obtener grafeno mediante exfoliación de grafito en fase líquida y la caracterización del grafeno obtenido mediante Espectroscopia Ultravioleta (UV), Infrarroja (IR) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Se estudió la influencia del tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugado, utilizando dos disolventes con diferente punto de ebullición y distinto coeficiente dispersivo, i.e., etanol y dimetilformamida manteniendo un volumen constante de 10 ml, para el diseño experimental se definieron 3 relaciones soluto-disolvente (0.5:1; 1:1 y 2:1) Cada relación fue sometida a tres tiempos de sonicación (2, 5 y 7 horas). Las muestras sonicadas se centrifugaron durante 5, 10 y 20 minutos a una velocidad angular de 500 y 1000 rpm, respectivamente. Se generaron partículas de grafeno en cada suspensión, en las cuales se constató que la velocidad de centrifugación causaba una mayor incidencia sobre la concentración de grafeno. Mediante espectroscopia UV se determinó el pico característico en torno a los 280 nm que corresponde a la transición π - π^* característica del grafeno. La concentración alcanzada es de 60 $\mu\text{g/ml}$ en etanol, y 40 $\mu\text{g/ml}$ para el Dimetil-formamida (DMF) El espectro infrarrojo de las suspensiones en etanol mostró la presencia de grupos hidroxilos mayoritariamente en torno a los 3200 cm^{-1} , mientras que en DMF se detectaron grupos aminos, carbonilos y nitrocompuestos en rangos de 1000-1500 cm^{-1} . La caracterización morfológica se determinó mediante SEM, la cual muestra laminas transparentes que presentan superficies lisas con bordes irregulares de dimensiones del orden de 2 μm . No es factible realizar choque térmico para optimizar el proceso, debido a que los resultados presentados por este método no sufren una mejoría relevante en comparación al proceso normal.

PALABRAS CLAVES

<TECNOLOGÍA E INGENIERÍA QUÍMICA>, <TECNOLOGÍA DE MATERIALES>, <GRAFITO>, <GRAFENO>, <DISOLVENTES ORGÁNICOS>, <EXFOLIACIÓN DE GRAFITO>, <MICROSCOPIA>, <ESPECTROSCOPIA>

ABSTRACT

The objective was to obtain graphene by exfoliation of graphite in liquid phase and its characterization obtained by Ultraviolet Spectroscopy (UV), Infrared (IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The influence of sonication time, time and spin speed was studied using two different solvents with different boiling point and coefficient dispersive, i.e., ethanol and dimethyl formamide maintaining a constant volume of 10 ml, for the experimental design 3 solute-solvent were defined (0.5: 1, 1: 1 and 2: 1). Each ratio was subjected to sonication three times (2, 5 and 7 hours). The sonicated samples were centrifuged for 5, 10 and 20 minutes at an angular speed of 500 rpm and 1000, respectively. Graphene particles were generated in each suspension, in which it was found that the centrifugation speed caused a greater impact on the concentration of graphene. Through the UV spectroscopy it was determined the characteristic peak around 280 nm corresponding to π - π^* transition, the one which is characteristic of graphene. The concentration achieved is 60 $\mu\text{g/ml}$ in ethanol, and 40 $\mu\text{g/ml}$ for Dimethyl-formamide (DMF). The infrared spectrum of the suspensions in ethanol showed the presence of hydroxyl groups mainly around 3200 cm^{-1} , whereas in DMF were detected amino groups, carbonyls and nitro compounds in ranges 1000 to 1500 cm^{-1} . Morphological characterization was determined by SEM, which shows transparent sheets having smooth surfaces with jagged edges of dimensions of the order of 2 μm . A thermal shock is not feasible to optimize the process, because the results presented by this method does not suffer a significant improvement compared to the normal process.

KEYWORDS

<TECHNOLOGY AND CHEMICAL ENGINEERING>, <MATERIALS TECHNOLOGY>, <GRAPHITE>, <GRAPHENE>, <ORGANIC SOLVENTS>, EXFOLIATION OF GRAPHITE, MICROSCOPY>, <SPECTROSCOPY>.

INTRODUCCIÓN

El grafeno es una capa bidimensional, que unidas mediante fuerzas de Van der Waals conforman la estructura tridimensional del grafito (Li *et al.*, 2015). Su estructura está formada por anillos hexagonales de carbono unidos por enlaces covalentes, similar a un panal de abejas. Esta estructura presenta una hibridación tipo sp_2 , en la cual, tres orbitales σ se distribuyen de forma trigonal plana separados por ángulos de 120° (Parvez *et al.*, 2014). El electrón restante del orbital $2p_x$, forma enlaces π (perpendiculares) con otros átomos (Hu *et al.*, 2015). Su conformación estructural es cuasi-plana como consecuencia de imperfecciones e impurezas. Sin embargo, de estas imperfecciones derivan las excelentes propiedades físicas, mecánicas, electrónicas y químicas del grafeno (Yagüe, 2015).

En 2004, el método de exfoliación micro-mecánica “scotch tape” de Geim y Novoselov, les permitió aislar grafeno de calidad desde el grafito, y posteriormente el Premio Nobel de Física en 2010 (Ferrari *et al.*, 2015). Sin embargo, este método no puede ser explotado a escala industrial debido al tiempo-costado del proceso, lo cual lo convierte en un método adecuado para muestras de laboratorio. Por tal motivo, se han propuesto diferentes enfoques y metodologías de obtención de grafeno, llamados comúnmente, *bottom-up* and *top-down* (Nicolosi *et al.*, 2013).

Métodos *Bottom-up*: consisten en la obtención de grafeno a partir de entes menores, como moléculas. Dentro de estos métodos está el crecimiento epitaxial: CVD (chemical vapor deposition) sobre sustratos metálicos y cerámicos (Mayora, Cremades y Fabregas, 2015), la descomposición térmica de SiC, la síntesis química (síntesis orgánica). Otro tipo de grafeno, el producido por la técnica CVD sobre sustrato (principalmente, cobre) produce láminas de grafeno de grandes dimensiones (micrómetros) (Avouris y Dimitrakopoulos, 2012, p 86-97), de elevada pureza y calidad cristalina, y muy selectivo en mono-capa, sin embargo, el tamaño de las muestras de grafeno obtenidas depende de la superficie de las láminas de cobre lo que impide la producción en masa.

Métodos *Top-down*: consisten en la obtención de grafeno a partir de un ente que lo contenga, como por ejemplo grafito. Dentro de estos métodos está la exfoliación micro-mecánica de grafito (Warner *et al.*, 2013), la exfoliación de grafito en fase líquida y la exfoliación química de materiales grafiticos (Bae *et al.*, 2010), basados en la intercalación entre las capas, posterior oxidación (no siempre) y finalmente su exfoliación. El resultado de estos métodos de producción son grafenos con distintas

calidades, tamaños y número de capas apiladas, por tanto, con distintas propiedades. Así, cada método implica un orden de magnitud distinto en la posibilidad de producción industrial, lo que lleva a una variedad en precios también de órdenes de magnitud.

Por otra parte, oxidación química (Park y Ruoff, 2009,p 217-224) (por ejemplo, óxido de grafeno) permite el escalado industrial. De esta forma, habrá distintos tipos de grafeno en función de la aplicación para la que se necesite y, por tanto, muy distintos precios.

En este trabajo de titulación se presenta un método viable para obtener grafeno de pocas capas con una calidad y cantidad razonable, mediante exfoliación en fase líquida utilizando 2 disolventes: etanol, debido a su bajo punto de ebullición que conlleva a su fácil eliminación de la suspensión final de grafeno, y DMF (dimetilformamida) que posee una tensión superficial similar a la del grafito lo que resulta en un proceso más eficiente de laminación en sus capas, el grafito en dilución con los disolventes se somete a un baño ultrasónico seguido de una centrifugación y finalmente un lavado de la suspensión final en donde se procede a remover el solvente utilizado.

En el primer capítulo se detalla la identificación del problema y la justificación del mismo culminando con el planteamiento de los objetivos a lograr en el proyecto. En el segundo capítulo se plantean los antecedentes de la investigación y los términos que se utilizarán en la investigación para una mayor comprensión de la misma. En el tercer capítulo se plantea la hipótesis a comprobar y se especifican las variables relacionadas con el desarrollo del proyecto y concluyendo en el último capítulo se denotan los análisis realizados las suspensiones obtenidas para la afirmación o no de la hipótesis explicada a través de los resultados.

IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Según varios estudios locales, existen algunos factores que favorecen la innovación tecnológica nacional a través de la cooperación del sistema educativo, las líneas de investigación de los Institutos Superiores de Educación, el financiamiento, desgravámenes fiscales, subvenciones económicas y cooperación entre sector público y privado.

Es loable destacar los esfuerzos que ha realizado el Estado Ecuatoriano para financiar la generación, desarrollo e innovación en el área de la Ciencia de Materiales, sin embargo, aún existe cierta divergencia entre los problemas de los sectores productivos locales y la academia.

El “Plan de Investigación ESPOCH 2017-2021” contempla 8 líneas macro de investigación: 1 gestión sustentable de los recursos naturales, 2 arte, cultura y patrimonio, 3 energías alternativas, renovable y protección ambiental; 4 seguridad y soberanía alimentaria, 5 tecnologías de la información, comunicación y procesos industriales, 6 salud y nutrición, 7 administración y economía, 8 movilidad y transporte.

Dentro de la línea de investigación 5, la Facultad de Ciencias de la ESPOCH, está comprometida con el desarrollo de la investigación e innovación de procesos y/o nuevos materiales. Para cumplir con este objetivo, La Facultad de Ciencias con los grupos de Investigación: Physics Research Group - ESPOCH (PRG) y el Grupo de Investigación en Ambiente y Desarrollo – ESPOCH (GIADE), han realizado alianzas estratégicas con la Universidad Técnica de Ambato y la División de Nanotecnología del Instituto Nacional de Física Nuclear de Italia.

Esto ha permitido a la ESPOCH incursionar en el vasto mundo de la Nanotecnología y la producción de grafeno con viables aplicaciones como: el mejoramiento de materiales en la industria automotriz y construcción, funcionalización de polímeros para revestimiento de fármacos, desarrollo de portadores de biomoléculas, remoción de contaminantes (metales pesados, colorantes, gases) y polímeros transparentes con propiedades eléctricas.

JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

En los últimos años se han desarrollado distintas tecnologías para la producción de grafeno, cuyos productos presentan diferencias tanto en composición, como en tamaño y número de capas. Actualmente, hay muchos métodos, pero ninguno es perfecto ya que, generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable. Por otro lado, los que sí permiten una elevada producción de mono-láminas, dan lugar a partículas gráficas con más defectos, por lo tanto, con peores propiedades eléctricas. Esto no es necesariamente negativo, ya que no todas las aplicaciones requieren el mismo grado de perfección estructural.

Debido a la carencia nacional de investigación y producción sobre temas relacionados al grafeno el cual es considerado un material revolucionario y prodigioso debido a sus propiedades físicas, químicas y eléctricas que superan ampliamente a los materiales actualmente utilizados en las distintas industrias en las cuales se visualiza empezar a utilizar grafeno a partir del 2025, por lo cual en este proyecto se plantea una forma alternativa a las ya antes mencionadas para obtener grafeno con un método estandarizado y generar una relación costo/beneficio razonable para su implementación en futuras aplicaciones.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo General

- Obtener grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimizar la fase experimental a través de un tratamiento hidrotérmico.

Objetivos Específicos

- Obtener suspensiones de grafeno mediante exfoliación en fase líquida variando parámetros en el proceso como: concentración de grafito, tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación.
- Determinar la concentración y presencia de grupos funcionales en el grafeno mediante espectroscopia Infrarrojo y UV-Visible respectivamente.
- Describir los efectos del tratamiento hidrotérmico en la obtención de suspensiones de grafeno.
- Analizar los resultados obtenidos mediante técnicas estadísticas y software especializado.
- Determinar la morfología del grafeno obtenido mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

CAPITULO I

1. MARCO TEORICO

1.1. Antecedentes de la Investigación

La obtención de nano-materiales como el grafeno el cual presenta un sin número de propiedades estructurales que permiten la producción de nano-compuestos poliméricos los mismos que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas de dimensión nanométrica como grafeno u óxido de grafeno (Li *et al.*, 2009). Además se han fabricado distintos tipos de sensores (dispositivos nano-electrónicos) para la detección de vapor de gas y agua, iones de metales pesados y biomoléculas (Kuilla *et al.*, 2010).

El grafeno considerado como la unidad básica estructural de algunos alótropos de carbono como: nanotubos de carbono, fullerenos y grafito (Georgakilas *et al.*, 2015). Debido a sus propiedades mecánicas químicas y eléctricas, han sido considerados en varios campos de aplicación entre los cuales tenemos: medicina (Zheng *et al.*, 2015), electrónica, espintrónica, detecciones, conversión y almacenamiento de energía y revestimientos inteligentes (Nika, Yan y Balandin, 2015). Debido a su interés industrial y académico se han propuesto métodos químicos y físicos para su obtención.

Hummers y Offerman en 1958 plantearon un método para la preparación de óxido de grafeno (OG) tratando grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sodio ($NaNO_3$) y permanganato de potasio ($KMnO_4$), este proceso lleva menos de dos horas a temperaturas inferiores a 45 °C. El OG posee una baja conductividad debido a los grupos funcionales oxigenados adheridos a su estructura los mismos que son eliminados mediante la reducción de OG por hidracina en presencia de amoníaco ayudando a la dispersión de hojas de grafeno en agua debido a un mecanismo de repulsión electrostática (Li *et al.*, 2009).

Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004 aislaron las primeras láminas de grafeno de una sola capa mediante exfoliación mecánica utilizando cinta adhesiva y grafito. Las cantidades de grafeno obtenido por este método son mínimas lo cual lo hace ineficiente para una producción a nivel industrial.

Hou et al, en 2009 realizaron exfoliación asistida por solvoterapia de grafito en acetonitrilo. Se ha propuesto que las interacciones de dipolo inducidas por dipolo entre grafeno y acetonitrilo facilitan la exfoliación y dispersión de grafeno. El proceso de exfoliación asistido por solvoterapia dio como resultado un rendimiento de aprox. 10% en peso de grafeno.

Daniele Nuvoli (2010) obtuvo grafeno mediante sonicación de grafito en hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIH). Las mezclas con distintas cantidades de grafito y HMIH se pusieron a tierra en un mortero durante 10 minutos. Luego se colocó en un baño ultrasónico durante 0,5; 6,5; 14,5 y 24 h. Finalmente, se centrifugaron durante 30 min a 4000 rpm y se recuperó la fase líquida que contenía grafeno. Se determinó que la concentración inicial de grafito que permite obtener la mejor concentración de grafeno es 5% en peso de grafito durante 24 h de sonicación.

Feringa et al, en (2010) informaron que la dispersión de grafeno podría obtenerse en etanol utilizando el intercambio de disolventes de NMP. Aproximadamente 200 mg de grafito en 200 ml de NMP se sonicaron durante 2 h y se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min para eliminar las partículas suspendidas. El sobrenadante de grafeno en NMP se decantó y luego se filtró a través de una membrana de poli-tetrafluoroetileno (PTFE).

La torta de filtración obtenida se dispersó en etanol con sonicación suave y se filtró este proceso se repitió cinco veces y finalmente la torta de filtración se volvió a dispersar en etanol. La suspensión se centrifugó a 1000 rpm durante 30 minutos y se decantó el sobrenadante. Los pasos de lavado repetidos producen una dispersión estable de grafeno en etanol de 0,04 mg/ml que contiene aprox. 0,3% en volumen de NMP.

Coleman (2012) preparo dispersiones de grafito en N-metil-pirrolidona para después sonicarlas durante periodos de 0,5 a 270 horas, las dispersiones se centrifugaron a 500 rpm durante 45 minutos

obteniendo dispersiones más oscuras para tiempos de sonicación prolongados. La concentración aumento notablemente con el tiempo de sonicación de 0,06 mg/mL después de 0,5 horas a 1,2 mg/mL después de 270 horas. Es importante acotar que la sonicación extendida disminuye las dimensiones de las escamas de grafeno.

Artur Ciesielski y Paolo Samori (2013) obtuvieron grafeno a través de la exfoliación en fase líquida asistida por sonicación. El proceso implica, dispersión del grafito, sonicación de 30 minutos a 24 horas y centrifugación en la cual se eliminan los residuos de grafito no exfoliado durante 30 minutos a 2000 rpm. Teniendo en cuenta la caída durante la sedimentación, obtuvieron un rendimiento de 4% con respecto a la masa inicial de grafito.

Sendecki et al, en 2014 realizaron exfoliación de grafito en fase líquida con hidróxido de sodio NaOH, para lo cual sonicaron 100 mg de grafito en 20 mL de una solución de hidróxido de sodio NaOH obteniendo una suspensión negra que posteriormente fue centrifugada para conseguir un sobrenadante grisáceo que contenía escamas de grafeno multicapa. Mediante espectrofotometría UV-Vis se encontró un pico a 268 nm. La concentración de grafeno obtenida oscila entre 0,002mg/mL y 0,02 mg/mL. El rendimiento total de grafito a grafeno suspendido puede ser de 2,5%.

1.2 Marco Conceptual

1.2.1 Grafeno

Estructura bidimensional formada por átomos de carbono de hibridación sp^2 ordenado en forma hexagonal plana unida por enlaces π (Lim *et al.*, 2018), no presenta más de 10 capas en su estructura, aunque lo ideal es que esté constituido por una sola capa. Es transparente, extremadamente delgado, muy liviano, impermeable, elástico, flexible, resistente y un excelente conductor de electricidad (Tubon *et al.*, 2016).

Se ha comprobado que nano-compuestos formados por grafeno tiene la capacidad de “auto-repararse”. Es decir, si la estructura de una lámina de este material se quiebra, el grafeno atrae de su alrededor los átomos de carbono que necesita y lo repara cubriendo los vacíos de forma adecuada (kim *et al.*, 2013).

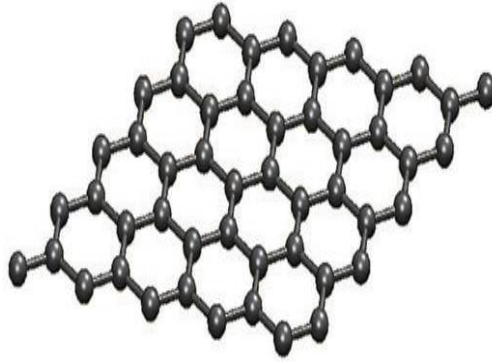


FIGURA 1-2: Grafeno de una sola lamina.

Fuente: (Miró, Audiffred y Heine, 2014)

1.2.2 Grafito

Su estructura está compuesta por átomos de carbono que forman celdas hexagonales con enlaces covalentes de 1.42 \AA , una gran cantidad de capas de grafeno superpuestas una a continuación de otra unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Presenta un color negro metalizado, se caracteriza por su baja conductividad, por eso se lo conoce como semiconductor (Coleman, 2013).

Existen tres tipos de grafito; cristalino en escamas, cristalino de vela y amorfo. Sus propiedades a la fricción son bajas únicamente en un entorno de aire o humedad, en vacío es abrasivo y un mal lubricante. A diferencia de otros materiales, la resistencia, rigidez y conductividad se incrementan con la temperatura (Nemala *et al.*, 2017).

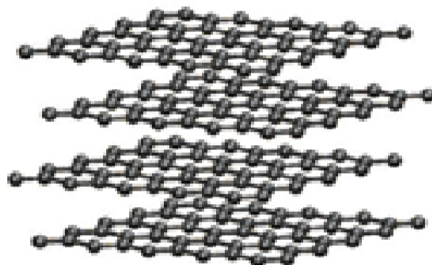


FIGURA 2-2: Grafito

Fuente: (Miró, Audiffred y Heine, 2014)

1.2.3 Disolvente

Son compuestos químicos utilizados para extraer, dispersar o suspender otros materiales a nivel molecular o iónico, generalmente se encuentra en una relación superior al soluto en una disolución. Se clasifican en disolventes polares como el agua y alcoholes de bajo punto de ebullición utilizados para sustancias polares y disolventes apolares tales como: cloroformo, benceno, tolueno, xileno, entre otros, capaces de disolver sustancias no hidrosolubles (Weichenberger *et al.*, 2015).

1.2.4 Dimetilformamida

Representado por la fórmula C_3H_7NO con una pureza de 99,8%, es un líquido casi incoloro, de olor desagradable, presenta un punto de ebullición de 153°C, inflamable, fuertemente polar e higroscópico, con un leve olor a amoníaco, miscible en agua y en varios disolventes orgánicos. Es ampliamente utilizada como disolvente de síntesis, en la fabricación de resinas, polímeros, disolvente de refuerzo en recubrimientos protectores, adhesivos y tintas de impresión, en la industria electrónica, en absorciones selectivas de gases, como disolvente de extracción y en la formulación de plaguicidas (ScienceLab, 2013).

1.2.5 Etanol

Es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante, representado químicamente por C_2H_6O con una pureza del 99,5 %. Se conoce como alcohol etílico, presenta un punto de ebullición de 72.3°C, inflamable, miscible en agua, éter, metanol, cloroformo y acetona. Se utiliza industrialmente para la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, cloruro de etilo y nitrocelulosa, entre otros. Actúa como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes y cosméticos (NCPALCOHOLS, 2016).

1.2.6 Campana de extracción de gases.

Equipo constituido por un sistema de aireación mediante ventiladores y ductos, usado para proteger al usuario contra la exposición a vapores químicos, gases, polvo y aerosoles. Es una barrera física entre los reactivos y el laboratorio, ofreciendo protección contra inhalaciones, derrames de sustancias tóxicas, reacciones y fuego. Presenta la forma de una caja con una ventana que se desplaza de arriba

hacia abajo. Los vapores resultantes de ensayos son extraídos y diluidos en la atmosfera volviéndolos inofensivos (Solano and Perez, 2014) .

1.2.7 Sonicación

Se logra a través de un sonicador que transforma la energía eléctrica en energía mecánica. Este equipo genera ondas ultrasónicas por la oscilación de los transductores piezoeléctricos con una frecuencia aproximada de 40 kHz. En general, un aparato de ultrasonidos incluye un recipiente, lleno de agua, que pueden transmitir las ondas que se emiten por los transductores.

Se utilizan en muchos campos, por ejemplo, para romper las paredes celulares (fragmentación subcelular) o en la limpieza de material de laboratorio químico para eliminar las partículas depositadas sobre los objetos de vidrio o cerámica. Otras aplicaciones típicas incluyen los procesos de mezcla, homogeneización, desintegración y sonoquímica (Ayala, 2015).

1.2.8 Centrifugación

Este proceso nos permite sedimentar partículas de una suspensión a través de fuerzas centrífuga o fuerza hacia abajo y fuerzas de flotación y arrastre o fuerzas hacia arriba las cuales depende de la densidad de la partícula, diámetro de la partícula, densidad del líquido y viscosidad del líquido. Las partículas flotarán si la fuerza centrífuga es menor que las fuerzas de arrastre y flotación, y sedimentan si la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de arrastre y flotación (Salim, Sabri y Fouad, 2017).

1.2.9 Concentración

Es una magnitud que expresa la relación que existe entre la cantidad de soluto y disolvente, es directamente proporcional a la cantidad de soluto en la disolución. Se puede expresar en las siguientes unidades: molaridad (M), normalidad (N), partes por millón(ppm), términos usados en la industria de elaboración de productos y en investigación científica (Lou *et al.*, 2015).

1.2.10 Microscopia electrónica de barrido

Es una técnica que proporciona imágenes superficiales mediante la interacción electrón–materia. La muestra a ser analizada debe cumplir dos requisitos: estar completamente seca y ser conductiva a la electricidad. Para el último requisito la muestra se introduce en un metalizador por sputtering donde

aplicamos vacío dentro de la cámara, se introduce una pequeña corriente de argón, después es sometida a una diferencia de potencial de 300 V aproximadamente para crear un ambiente de plasma, los átomos excitados de argón chocaran con una placa de oro ubicada en la parte superior, esto hará que los átomos de oro se desprendan y caigan sobre las muestras (Shin *et al.*, 2017).

1.2.11 Morfología

Es la ciencia que nos permite describir la forma y estructura externa que presentan los diferentes materiales además de estudiar las modificaciones y transformaciones que experimenta después de haber sido sometido a un proceso físico o químico, para esto se utiliza en el caso de nano-materiales Microscopio Electrónico de Barrido este equipo nos proporciona una imagen superficial del material analizado (Varrla *et al.*, 2014).

1.2.12 Tensión Superficial

Se produce en toda la interfaz entre dos medios distintos un líquido y un sólido. Es la energía necesaria para ampliar la superficie de un líquido se produce por las fuerzas que actúan cohesionando las moléculas del mismo y dependen de la naturaleza del líquido, el entorno y la temperatura. Su unidad de medida es el newton por metro (N/m), julios por metro cuadrado (J/m^2) y dina por centímetro (dyn/cm) (Ciesielski and Samorì, 2014).

1.2.13 Fuerzas de Van der Waals

Interacciones atractivas o repulsivas que estabilizan las uniones entre moléculas y definen su carácter químico, son débiles por lo que no se consideran un enlace, pero si una atracción. De estas interacciones dependen algunas propiedades como: viscosidad, tensión superficial, difusión, rozamiento y adhesión. Se puede diferenciar tres tipos de interacciones: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo instantáneo- dipolo inducido (Vasu *et al.*, 2016).

1.2.14 Exfoliación en fase líquida de grafito

Consiste en desprender las capas de grafeno que forman parte del grafito disminuyendo las fuerzas de atracción de van der Waals mediante fuerzas de cizallamiento y cavitación producidas por la sonicación de grafito en presencia de un disolvente orgánico, los más utilizados para este proceso son N-metil-2-pirrolidona (NMP- 40 mJm), N, N-dimetilformamida (DMF-37,1 mJm) y ortodichlorobenceno - 37 mJ m) (Ciesielski and Samorì, 2014).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1 Hipótesis y especificación de las variables

2.1.1 *Hipótesis General*

Se puede obtener grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimizar el proceso experimental mediante tratamiento hidrotérmico.

2.1.2 *Hipótesis Específica*

- La variación de parámetros como cantidad de grafito, tiempo de sonicación, tiempo de centrifugación permite encontrar un método adecuado para obtener grafeno en mayor cantidad.
- Los grupos funcionales adheridos al grafeno son mínimos y se determinan mediante espectroscopia infrarroja. El espectro de absorbancia se obtendrá en un rango de 260 a 270 nm.
- El tratamiento hidrotérmico ayuda a optimizar el proceso de obtención de grafeno considerando el tiempo y temperatura.
- Mediante Microscopia Electrónica de Barrido se observará que el grafeno obtenido tiene una superficie extensa y regular.

2.1.3 Identificación de Variables

Tabla 1-2: Variables dependientes e independientes para la obtención de grafeno

| VARIABLES PARA LA OBTENCIÓN DE GRAFENO | |
|---|--------------------------|
| Dependiente | Independientes |
| Cantidad de grafeno obtenido | Tiempo de Sonicación |
| | Cantidad de Grafito |
| | Tiempo de centrifugación |
| | Velocidad Angular |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

Tabla 2-2: Variables dependientes e independientes para la optimización del proceso

| VARIABLES PARA LA OPTIMIZACION DEL PROCESO | |
|---|-------------------------------|
| Dependiente | Independientes |
| Cantidad de grafeno obtenido | Temperatura |
| | Tiempo de exposición al calor |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

2.1.4 Operacionalización de variables

Tabla 3-2: Operacionalización de las variables del proceso

| VARIABLE | CONCEPTO | UNIDAD DE MEDIDA | INDICADOR | INSTRUMENTO |
|-------------------------------|---|--------------------|-----------------------------|-------------------|
| Dependiente | | | | |
| Cantidad de grafeno | Grafeno obtenido después de la exfoliación en presencia de disolvente. | Gramos | Cantidad de grafeno | Balanza analítica |
| Independiente | | | | |
| Cantidad de grafito | Grafito que será suspendido en un disolvente. | Gramos | peso de grafito. | Balanza analítica |
| Tiempo de sonicación | Magnitud física que indica el intervalo en cuál se realizará la interacción entre una onda mecánica y la solución. | Horas | Disolución de la muestra | Reloj y Sonicador |
| Tiempo de centrifugación | Magnitud física que indica el intervalo en cuál se realizará la separación de las láminas de grafeno mediante movimiento de centrifugación. | Minutos | Precipitación de la muestra | Cronómetro |
| Velocidad Angular | Revoluciones por minuto del equipo de centrifugación. | Rpm | Precipitación de la muestra | Centrífuga |
| Temperatura | Magnitud que mide el nivel térmico o calor que se le aplicará al grafito en presencia de agua. | Grados centígrados | Expansión del grafito | Mufla |
| Tiempo de exposición al calor | Magnitud que mide el periodo en el cual se expone la muestra al calor. | Segundos | Eliminación del agua | Cronómetro |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

2.1.5 Matriz de consistencia

Tabla 4-2: Matriz de consistencia

| ASPECTOS GENERALES | | | | |
|--|--|---|---|--|
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | OBJETIVO | HIPÒTESIS | VARIABLE DEPENDIENTE | TÈCNICAS |
| ¿Qué método se podría usar para obtener grafeno y que proceso tendremos que implementar para optimizar dicho método? | Obtener grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimizar la fase experimental a través de un tratamiento hidrotérmico. | El grafeno se obtendrá mediante exfoliación en fase líquida y se optimizará la fase experimental mediante un proceso hidrotérmico. | Cantidad de grafeno | Sonicación Centrifugación Tratamiento Hidrotérmico |
| PROBLEMAS ESPECÌFICOS | OBJETIVOS ESPECIFICOS | HIPÒTESIS ESPECÌFICAS | VARIABLES INDEPENDIENTES | TECNICA |
| ¿La variación de parámetros como frecuencia, tiempo y cantidad nos permitirán establecer el método adecuado para obtener grafeno de alta calidad en altas concentraciones? | Obtener suspensiones de grafeno mediante exfoliación en fase líquida variando parámetros en el proceso como: concentración de grafito, tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación. | La variación de parámetros como cantidad de grafito, tiempo de sonicación y tiempo de centrifugación permite encontrar un método adecuado para obtener grafeno en mayor cantidad. | Cantidad de grafito Tiempo de sonicación Tiempo de centrifugación | Sonicación |
| ¿Mediante espectroscopia UV-Visible e Infrarroja comprobaremos la presencia de grafeno y de grupos funcionales respectivamente? | Determinar la concentración y presencia de grupos funcionales en el grafeno mediante espectroscopia Infrarrojo y UV-Visible respectivamente. | Los grupos funcionales adheridos al grafeno son mínimos y se determinan mediante espectroscopia infrarroja. El espectro de absorbancia se obtendrá en un rango de 260 a 270 nm. | | Espectrofotómetro UV-visible Espectroscopia Infrarroja |

| | | | | |
|--|--|--|--|------------------------------------|
| ¿Será posible optimizar la obtención de grafeno adicionando un tratamiento hidrotérmico? | Describir los efectos del tratamiento hidrotérmico en la obtención de suspensiones de grafeno. | El tratamiento hidrotérmico ayuda a optimizar el proceso de obtención de grafeno considerando el tiempo y temperatura. | | Tratamiento hidrotérmico |
| ¿Se visualizará la morfología de grafeno? | Determinar la morfología del grafeno obtenido mediante Microscopia Electrónica de Barrido. | Mediante Microscopia Electrónica de Barrido se observará que el grafeno obtenido tiene una superficie extensa y regular. | | Microscopio Electrónico de Barrido |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

2.2 Tipo y Diseño de Investigación

2.2.1 Tipo de investigación: Experimental

El desarrollo de esta investigación se describe como experimental ya que para la corroboración positiva o adversa de las hipótesis, se recolectan datos y resultados obtenidos en la exfoliación, centrifugación y lectura espectrofotométrica durante el proceso de obtención de grafeno.

2.2.2 Diseño de Investigación: Factorial

El presente estudio se divide en 6 experimentos (E_m) de Tipo Factorial, tal como se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 3-2: Numero de experimentos

| Solvente | Cantidad de grafito | Experimento (e_m) |
|-----------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 10 ml de Etanol | 5 mg de Grafito | E_1 |
| | 10 mg de Grafito | E_2 |
| | 20 mg de Grafito | E_3 |
| 10 ml de DMF | 5 mg de Grafito | E_4 |
| | 10 mg de Grafito | E_5 |
| | 20 mg de Grafito | E_6 |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

La cantidad de disolvente es constante para cada experimento, lo que caracteriza los caracteriza es la cantidad de grafito y el tipo de solvente. Cada uno de los 6 experimentos propuestos es de tipo 3K factorial. Tres factores con los siguientes niveles cada uno y una respuesta en común:

Tabla 4-2: Factores y niveles de cada experimentos

| Factores | Niveles |
|-----------------------------|----------------|
| A. Tiempo de sonicación | a1 2 horas |
| | a2 5 horas |
| | a3 7 horas |
| B. Tiempo de centrifugación | b1 5 minutos |
| | b2 10 minutos |
| | b3 20 minutos |
| C. Revoluciones por minuto | c1 500 |
| | c2 1000 |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

RESPUESTA: la Respuesta para cada experimento es la concentración de Grafeno en micro gramos por mili litro de disolvente.

Cada experimento presenta un diseño experimental, que tiene el siguiente detalle:

Tabla 5-2 Combinaciones de Tratamientos del Diseño Experimental 3^k

| Corrida Experimental | Diseño | | | Combinación de tratamientos | Respuesta | No. de Réplicas |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|--|------------------|-----------------|
| | A _i | B _j | C _k | | | |
| 1 | a ₁ | b ₁ | c ₁ | a ₁ b ₁ c ₁ | Y ₁₁₁ | 3 |
| 2 | a ₂ | b ₁ | c ₁ | a ₂ b ₁ c ₁ | Y ₂₁₁ | 3 |
| 3 | a ₃ | b ₁ | c ₁ | a ₃ b ₁ c ₁ | Y ₃₂₁ | 3 |
| 4 | a ₁ | b ₂ | c ₁ | a ₁ b ₂ c ₁ | Y ₁₂₁ | 3 |
| 5 | a ₂ | b ₂ | c ₁ | a ₂ b ₂ c ₁ | Y ₂₂₁ | 3 |
| 6 | a ₃ | b ₂ | c ₁ | a ₃ b ₂ c ₁ | Y ₃₂₁ | 3 |
| 7 | a ₁ | b ₃ | c ₁ | a ₁ b ₃ c ₁ | Y ₁₃₁ | 3 |
| 8 | a ₂ | b ₃ | c ₁ | a ₂ b ₃ c ₁ | Y ₂₃₁ | 3 |
| 9 | a ₃ | b ₃ | c ₁ | a ₃ b ₃ c ₁ | Y ₃₃₁ | 3 |
| 10 | a ₁ | b ₁ | c ₂ | a ₁ b ₁ c ₂ | Y ₁₁₂ | 3 |
| 11 | a ₂ | b ₁ | c ₂ | a ₂ b ₁ c ₂ | Y ₂₁₂ | 3 |
| 12 | a ₃ | b ₁ | c ₂ | a ₃ b ₁ c ₂ | Y ₃₁₂ | 3 |
| 13 | a ₁ | b ₂ | c ₂ | a ₁ b ₂ c ₂ | Y ₁₂₂ | 3 |
| 14 | a ₂ | b ₂ | c ₂ | a ₂ b ₂ c ₂ | Y ₂₂₂ | 3 |
| 15 | a ₃ | b ₂ | c ₂ | a ₃ b ₂ c ₂ | Y ₃₂₂ | 3 |
| 16 | a ₁ | b ₃ | c ₂ | a ₁ b ₃ c ₂ | Y ₁₃₂ | 3 |
| 17 | a ₂ | b ₃ | c ₂ | a ₂ b ₃ c ₂ | Y ₂₃₂ | 3 |
| 18 | a ₃ | b ₃ | c ₂ | a ₃ b ₃ c ₂ | Y ₃₃₂ | 3 |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

Cada una de las 18 filas de la Tabla 5.2 es una corrida experimental. La segunda, tercera y cuarta columnas constituyen las variables controlables. La quinta columna es una representación simbólica de cada combinación de niveles de los cuatro factores. Cada uno de sus elementos es una combinación de tratamientos. La sexta columna es la concentración de grafeno, como resultado de cada corrida experimental y la última columna representa el número de réplicas de cada tratamiento.

El modelo estadístico para este diseño es:

$$Y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + (AB)_{ij} + (AC)_{ik} + (BC)_{jk} + (ABC)_{ijk} + u_{ijkl}$$

$$i = 1,2,3; j = 1,2,3; k = 1,2,3; l = 1,2,3$$

- A_i, B_j y C_k son los efectos producidos por el nivel i-ésimo del factor A, ($\sum_i A_i = 0$), por el nivel j-ésimo del del factor B, ($\sum_j B_j = 0$), y por el nivel k-ésimo del factor C, ($\sum_k C_k = 0$), respectivamente.
- $(AB)_{ij}, (AC)_{ik}, (BC)_{jk}$ y $(ABC)_{ijk}$ son los efectos producidos por las interacciones entre $AxB, Ax C, BxC$ y $AxBxC$ respectivamente.

Para el diagnóstico y validación del método se construirá la siguiente tabla ANOVA

Tabla 6-2: Modelo factorial de tres factores

| F.V | S.C | G.L | C.M | F_{exp} |
|------------|------------|-------------------|------------|------------------------|
| Factor A | SCA | a-1 | CMA | CMA/CMR |
| Factor B | SCB | b-1 | CMB | CMB/CMR |
| Factor C | SCC | c-1 | CMC | CMC/CMR |
| AxB | SC(AB) | (a-1) (b-1) | CM(AB) | CM(AB)/CMR |
| AxC | SC(AC) | (a-1) (c-1) | CM(AC) | CM(AC)/CMR |
| BxC | SC(BC) | (b-1) (c-1) | CM(BC) | CM(BC)/CMR |
| AxBxC | SC(ABC) | (a-1) (b-1) (c-1) | CM(ABC) | CM(ABC)/CMR |
| Residual | SCR | abc(r-1) | CMR | |
| Total | SCT | abc(r-1) | CMT | |

Fuente: (Diseño estadístico de experimentos,2009).

2.3 Unidad de Análisis

El grafeno se obtuvo a partir del grafito. La cantidad de grafeno obtenido se determinará mediante la concentración de grafeno que es proporcional a la absorbancia medida con el Espectrómetro UV-visible. Además, la morfología del grafeno obtenido será determinado mediante el Microscópico Electrónico de Barrido.

2.4 Población de Estudio

El conjunto de combinaciones válidas mediante las cuáles se pueden obtener grafeno son infinitas, por lo tanto, la población es infinita.

2.5 Tamaño de Muestra

Por razones de tiempo, recursos, uso de los laboratorios y principalmente tomando como referente a los resultados positivos reportados en literatura se prepararon 360 muestras.

2.6 Selección de muestra

El tipo de muestreo aplicado es de tipo no aleatorio de juicio, el cual se basa en un criterio específico y experiencia de los investigadores y tutores. Para cada cambio en la variable se analizarán 3 muestras, cuando la dispersión de los datos sea pequeña, si la dispersión es grande se analizarán 1 muestras adicionales con el fin de determinar si este fenómeno se debe al investigador o a las variables de medición.

2.7 Preparación de muestras

Se utilizó grafito en escamas (94.11 % de carbón fijo y 4.69 % de ceniza,) adquiridos de Pingdu Huadong (Fiallos *et al.*, 2015), etanol al 99,5 % de pureza y DMF al 99,8% de pureza estos últimos adquiridos de Labdin Instruments. Se preparan 54 muestras para cada disolvente en las siguientes relaciones 0,5:1 – 1:1 y 2:1 soluto-disolvente en cada una de las muestras se varia el tiempo de sonicación, centrifugación y rpm.

2.7.1 Sonicación de grafito en disolvente.

Los copos de grafito se exfolian gracias al crecimiento y colapso de vacíos de tamaño micrométrico debido a fluctuaciones de presión, de esta forma aumenta el área superficial del grafito para deslaminarlo y obtener grafeno de pocas capas. Es importante recalcar que la sonicación excesiva puede causar daños a la estructura del grafeno (Ou *et al.*, 2013).

1. En el sonicador (Branson modelo M8800, serie BGQ011704460B con una frecuencia de 40 kHz) se coloca agua destilada hasta el nivel de trabajo indicado (aproximadamente 20 litros).
2. Ubicamos dos gradillas una con 36 tubos de ensayo que tiene como disolvente DMF y la otra con 36 tubos de ensayo cuyo disolvente es etanol.
3. Según el diseño experimental propuesto cada 2, 5 y 7 horas se retiran del sonicador 12 muestras, 6 que contengan DMF y 6 etanol.
4. Cambiar el agua utilizada para la sonicación una vez que esta se vuelva turbia y verificar el nivel de agua asegurara el óptimo funcionamiento del equipo.

2.7.2 Centrifugación de muestras de grafeno en etanol o DMF

Después de la sonicación la dispersión presenta partículas gruesas de grafito las cuales precipitan gracias a la fuerza centrífuga que actúa sobre ella y se obtendrá de esta forma un medio uniforme.

1. Una vez que las muestras estén sonicadas las trasvasamos a tubos Hach
2. Etiquetar las muestras dependiendo de las condiciones a las que serán expuestas.
3. Programar la centrifuga con la cantidad de rpm y tiempo de sonicación es decir 5, 10 y 20 min a 500 rpm y 5, 10 y 20 min a 1000 rpm.
4. Una vez terminado el proceso, con una pipeta volumétrica de 5 ml recolectar el sobrenadante, en tubos de ensayo de 10 ml (aproximadamente 85% en todas las soluciones) se almacena para análisis posteriores.

2.8 Técnicas de Recolección de Datos

Las muestras obtenidas después del diseño experimental son sometidas a una serie de análisis tales como: Espectroscopia UV-Visible, Espectroscopia Infrarroja y Microscopia Electrónica de Barrido los cuales nos proporcionarán una serie de datos que serán analizados mediante técnicas estadísticas y así se establecer los parámetros óptimos para la obtención de grafeno.

2.8.1 Determinación de absorbancias de las suspensiones de grafeno mediante espectroscopia UV-Visible

El grafeno presenta un pico característico que se encuentra en un rango de 260 y 270 nm región ultravioleta. Una vez que las muestras fueron sonicadas y centrifugadas estarán listas para leerse en el espectrofotómetro HDM (modelo: G10S, serie: 2L5S286229), utilizando una celda de vidrio de 1

cm, espacio por el cual es atravesada el haz de luz. Las absorbancias obtenidas de este análisis nos permitirán conocer la concentración de grafeno y seleccionar las condiciones adecuadas para su obtención (Shin *et al.*, 2017).

1. Seleccionamos BARRIDO en la interface del equipo, llenamos los campos que se solicitan por ejemplo nombre del análisis, las longitudes de onda (mínima 200 y máxima 400), la velocidad del análisis que en este caso es medio y la resolución de 1 nm.
2. Realizamos la línea base, como tenemos dos disolventes nuestro blanco serán alcohol y DMF. Si la muestra a leer es grafeno/DMF el blanco será DMF, en cambio si leemos grafeno/etanol el blanco será etanol.
3. Después de realizar la línea base correctamente homogenizamos las muestras y en una celda de vidrio de 1 cm colocamos 3 mL de la suspensión, limpiamos la parte externa de la celda para evitar interferencias en el análisis.
4. Colocar la celda en el porta muestras y seleccionar análisis al finalizar se observará el espectro de absorptividad.
5. Ajustamos el gráfico para encontrar el pico característico, este procedimiento se aplica a todas las muestras para después ingresar los resultados a una base de datos para su posterior análisis estadístico.

2.8.2 Determinación de la concentración de grafeno en la suspensión

La ley de Lambert Beer nos va a permitir calcular la concentración de grafeno en la suspensión de alcohol y DMF esto gracias a la relación que existe entre la absorbancia y la concentración la cual se representa con la siguiente fórmula (Ma *et al.*, 2017):

$$A = \alpha \cdot b \cdot c$$

Donde:

A= Absorbancia (adimensional)

α = absorptividad molar (mL/mg. m)

b = espesor de la cubeta que contiene a la muestra

c = concentración molar (mg/mL)

El coeficiente de absorción que se emplea para el cálculo de la concentración es 2460 mL/mg. m propuesto por Jonathan N Coleman en 2010.

2.8.3 Determinación de los grupos funcionales presentes en la suspensión de grafeno mediante espectroscopia de infrarrojo.

Las múltiples aplicaciones del grafeno nos lleva a diseñar un proceso que asegure su estructura y descarten la presencia de grupos funcionales que puedan adherirse a él durante su obtención para ello se utilizó un espectrofotómetro IR (modelo: Helios Beta, serie: UVB 140113) el cual nos indicara un espectro en los rangos de 4000 a 400 cm^{-1} (Lou *et al.*, 2015).

1. Iniciar el programa **SpectraManager** y seleccionar **Quick-Start**.
2. Limpiar con algodón y alcohol el área de muestra ubicada en la parte interior central del equipo.
3. Realizar el **Background** al verificar la ausencia de sustancia en el área de muestra, cerrar la tapa del equipo y presionar el botón “**START**” ubicado en la parte frontal.
4. Realizar el barrido espectral colocando la muestra sobre el cristal del área de muestra cerrar la tapa y pulsar “**START**”.
5. Procesar el espectro utilizando el programa **Spectra Analysis**.
6. Identificar los picos más relevantes presentes en la gráfica.
7. Guardar los datos del espectro para su posterior análisis.
8. Desajustar el tortillo de ajuste, limpiar con algodón y alcohol el área donde se colocó la muestra.
9. Repetir los pasos 4,5,6,7 y 8 con todas las muestras.

2.8.4 Microscopia electrónica de barrido

Para estudiar la morfología de las muestras de grafeno suspendido en etanol y DMF se usa un microscopio electrónico de barrido (modelo: VEGA 3 SBU serie: VG13681479). Las suspensiones sin colocadas directamente sobre un stub de aluminio y secadas en un horno a una temperatura de 40 °C durante 2 h para quitar la humedad y así obtener una muestra seca adecuada para el análisis SEM. Por la presencia de carbono que es un buen conductor no se realiza el proceso de metalizado de las muestras.

El estudio morfológico se lo realiza en modo bajo vacío por ser orgánicas y así evitar dañar las muestra en estudio, el voltaje usado para obtener las imágenes va de 5 a 15 kilo electrón voltios (KeV), la imagen se obtiene en modo de Resolución (Resolution) y en Profundidad (Deep) que nos permiten distinguir las estructuras presentes en cada muestra.

1. Preparación de la muestra
2. Colocación de la muestra en la cámara porta muestra del SEM
3. Generación del vacío (medio, alto o bajo).
4. Determinación del voltaje
5. Enfoque de la estructura de interés
6. Optimización de parámetros SEM
7. Adquisición de la imagen

2.9 Optimización de la fase experimental mediante tratamiento hidrotermico

Después del análisis estadístico se seleccionaron 2 muestras una por cada disolvente, las cuales reúnen los parámetros idóneos para conseguir una mejor concentración. A estas muestras se les aplico un tratamiento hidrotermico que mejora la concentración obtenida anteriormente.

Choque térmico

1. Se pesan 10 mg de grafito y se coloca en una capsula de porcelana.
2. Se adiciona 10 mL de agua destilada a la capsula con grafito.
3. La estufa debe estar a 250 °C antes de introducir la capsula.
4. Después de 20 minutos el agua se habrá evaporado.

CAPITULO III

3. MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Dispersión de grafeno

Los principales factores que afectan la estabilidad de las dispersiones de grafeno son las fuerzas de Van Der Waals y la alta barrera de energía por lo cual para obtener buenas suspensiones de grafeno se debe elegir los solventes que dispongan de parámetros de solubilidad de Hansen más cercanos al grafeno como se indica en la tabla 1-4. Estos parámetros son afines a cualidades dispersivas, polares y de enlace hidrogeno con la concentración de energía cohesiva del material y cuantifican el nivel energético requerido para dispersar el soluto en el solvente. En el caso del grafeno para obtener una suspensión de calidad esta se ve afectada por el δ_D (parámetro dispersivo) el cual es medido en $\text{MPa}^{0.5}$, se alcanzan dispersiones satisfactorias para rangos de $15 \text{ MPa}^{0.5} < \delta_D < 21 \text{ MPa}^{0.5}$ (O'Neill *et al.*, 2011).

Tabla 7-3: Parámetros de solubilidad de disolventes utilizados en este estudio.

| Solvente | δ_D (Mpa) ^{0.5} | δ_P (Mpa) ^{0.5} | δ_H (Mpa) ^{0.5} |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Grafeno | 18 | 9.3 | 7.7 |
| DMF | 17.4 | 13.7 | 11.3 |
| Etanol | 15.8 | 8.8 | 19.4 |

Fuente: HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS 2011

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

3.2 UV-Visible

Mediante esta espectrofotometría se determinó la absorbancia y el rango de λ de las dispersiones analizadas en ambos solventes, las cuales generaron una longitud de onda en intervalos de 278 a 282 nm este rango difiere mínimamente con el ya establecido en publicaciones anteriores que es de 260 a 270 nm (Li *et al.*, 2015), esta ligera variación se debe a que la refracción de luz cambia de dirección y velocidad de propagación según el medio que atravesase, los trabajos realizados anteriormente analizaron las suspensiones de grafeno con celdas de cuarzo (Ma *et al.*, 2017), en el presente estudio se realizaron dichas mediciones con una celda de vidrio.

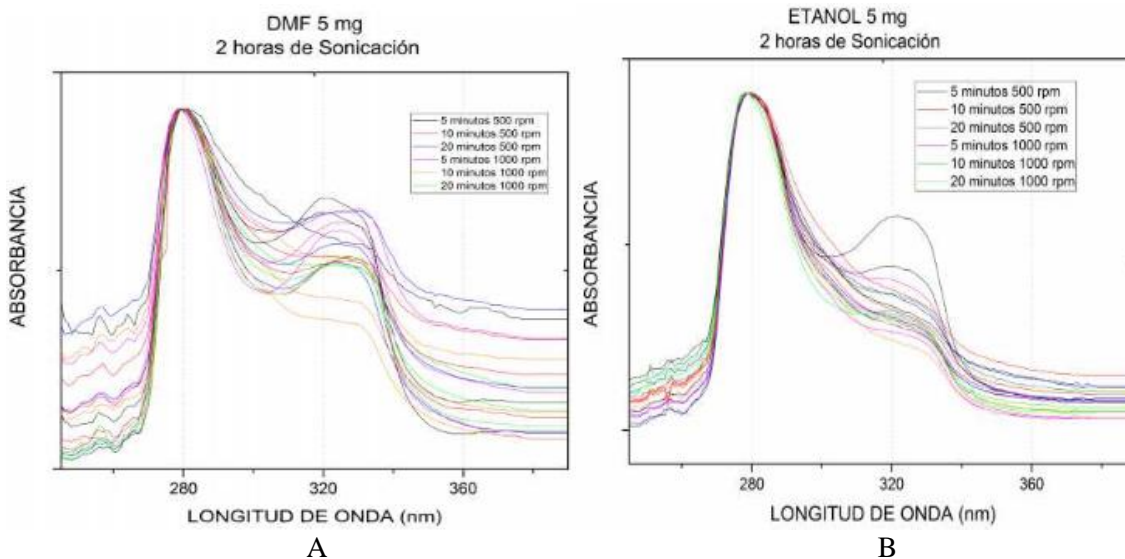


Gráfico 1-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Para una relación 0,5:1 entre soluto y disolvente respectivamente con una sonicación de 2 horas se visualiza que la suspensión en la gráfica B genera una mayor estabilidad debido a que solo una muestra sale de la gráfica patrón entorno a los 320 nm que es donde se produce la curvatura por la funcionalización del grafeno, con respecto a la gráfica A se aprecia que en este mismo rango de longitud de onda existe una mayor dispersión en este disolvente.

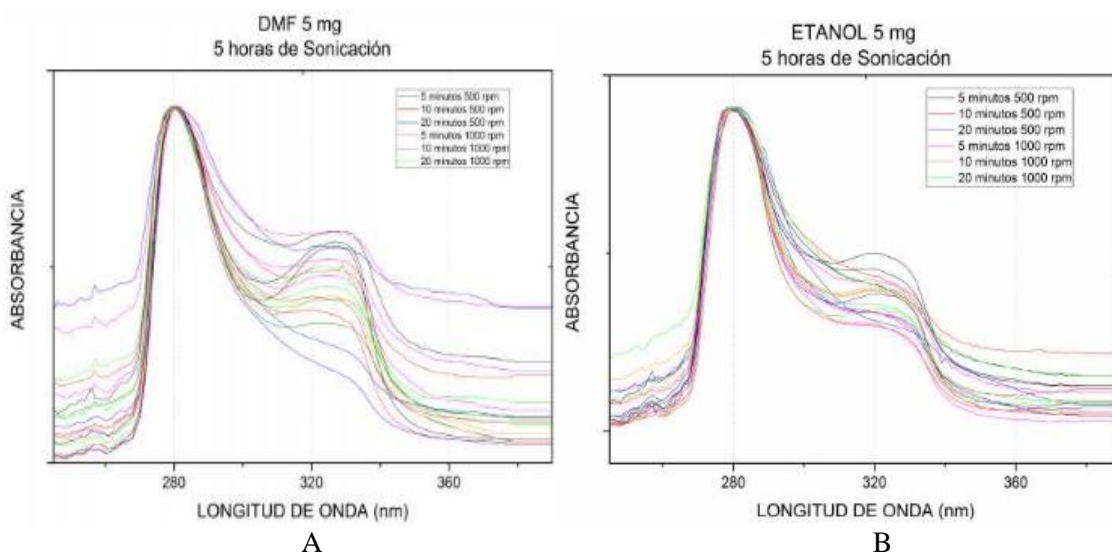


Gráfico 2-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la gráfica A la curva muestra un comportamiento similar al del caso anterior sin ninguna variación relevante, mientras que para la parte B de la gráfica se empieza a denotar que la curvatura visible en torno a los 320 nm empieza a pronunciarse más, lo que indica un mayor porcentaje de funcionalización del grafeno con el grupo hidroxilo (OH).

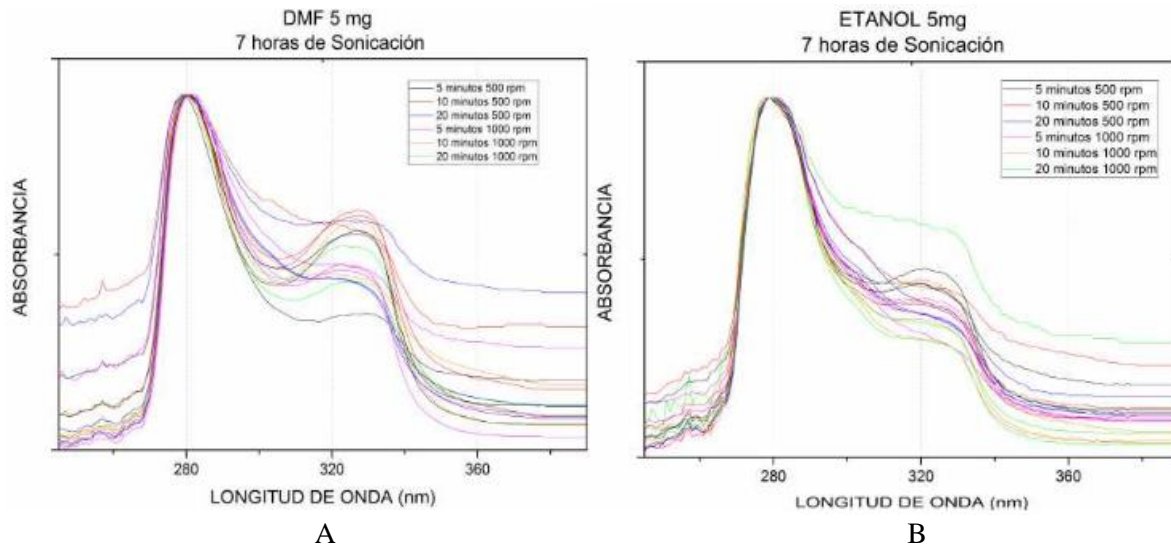


Gráfico 3-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

En la gráfica A muestra el mismo comportamiento dispersivo que las muestras anteriormente sonicadas a 2 y 5 horas, donde no se aprecia una curvatura patrón en el rango de los 320 nm, mientras que para la gráfica B se mantiene el comportamiento de las muestras sonicadas a 5 horas.

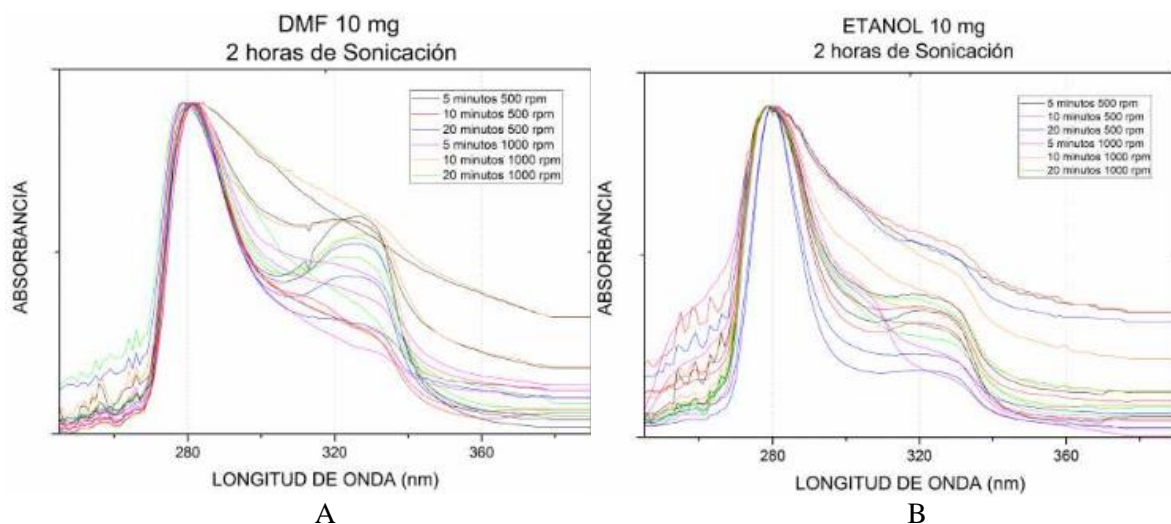


Gráfico 4-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Para una relación 1:1 entre soluto y solvente, en la gráfica A se aprecia una ligera variación en dos curvas que salen del comportamiento que se iba presentando en las muestras para este disolvente, con la gráfica B se sigue observando una estabilidad en la región donde ocurre la funcionalización del grafeno cercano a 320 nm en comparación a lo que ocurre en la gráfica A.

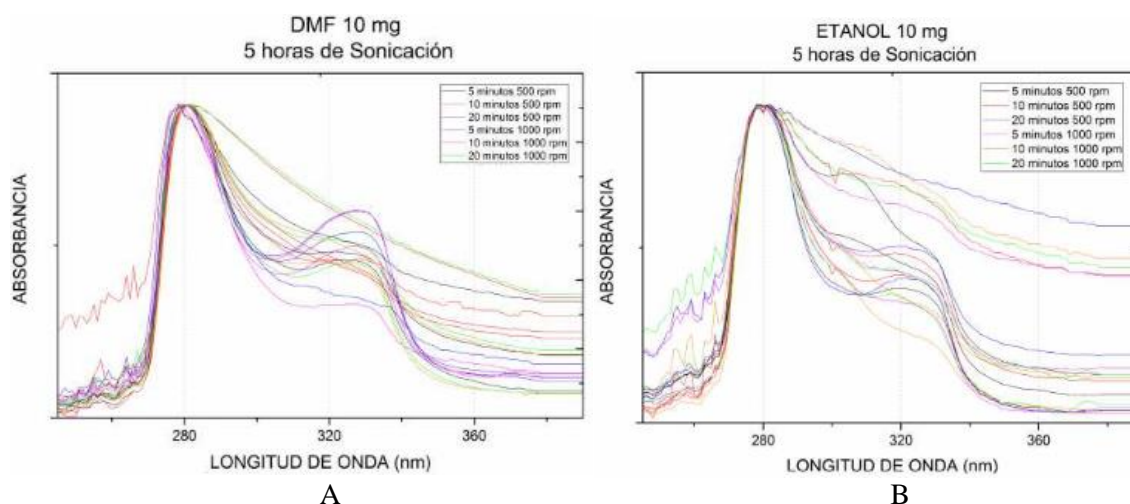


Gráfico 5-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Al aumentar el tiempo de exposición al ultrasonido las muestras que observan en la gráfica A empiezan a estabilizarse en la región donde se funcionaliza el grafeno en los 320 nm, al contrario de lo que muestra la gráfica B donde algunas curvas empiezan a salirse del comportamiento patrón antes mostrado en las gráficas para este disolvente.

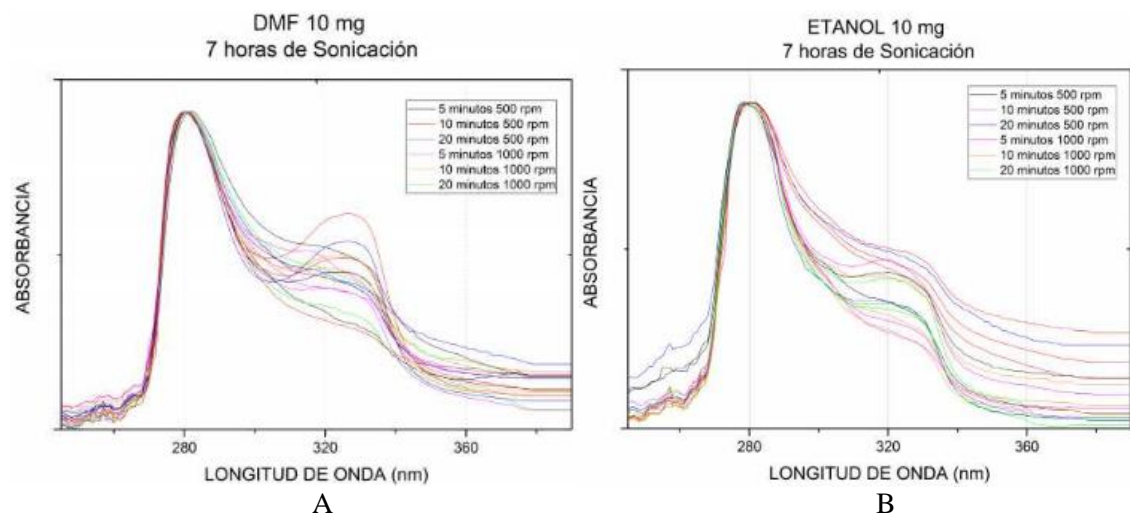


Gráfico 6-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En este caso se visualiza que para la gráfica A se vuelven a estabilizar las curvas generadas por las muestras para este disolvente en estas condiciones, para la gráfica B ocurre algo similar lo que indica que un mayor porcentaje de las suspensiones de grafeno se funcionaliza mayoritariamente en torno a los 320 nm.

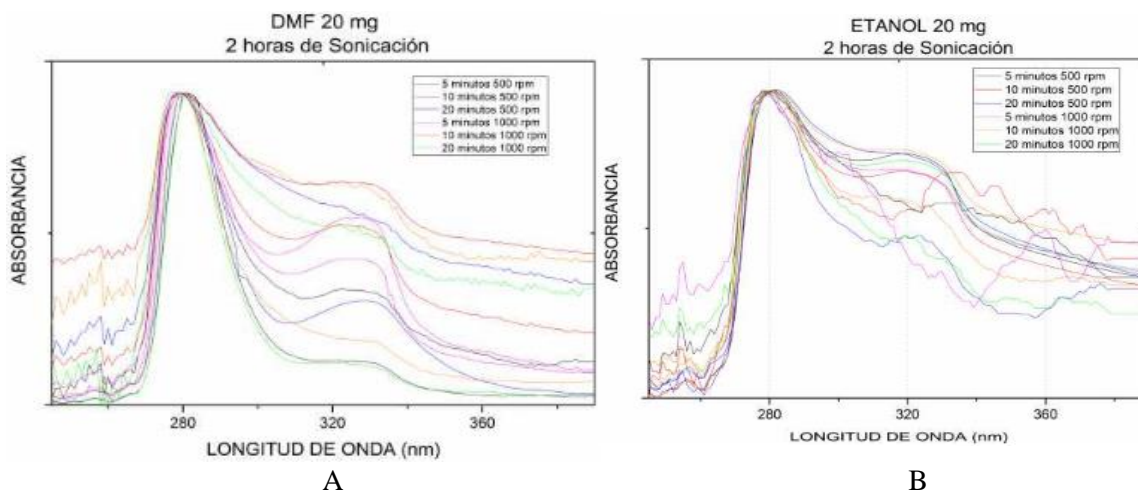


Gráfico 7-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

Para una proporción de 2:1 entre soluto y solvente respectivamente es apreciable que en el caso de la gráfica A las muestras analizadas en estas condiciones presentan curvas con una mayor dispersión entre ellas, para la gráfica B la dispersión en las curvas es aún mayor debido a que en este caso ni siquiera se aprecia un patrón definido y empieza a perderse la curvatura entorno a los 320 nm.

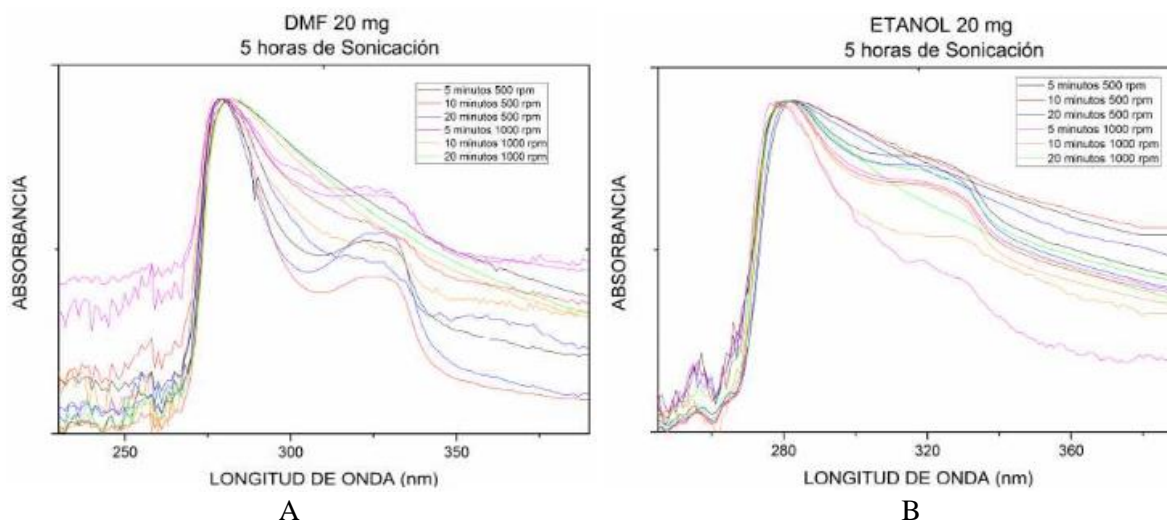


Gráfico 8-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

En estas condiciones para la gráfica A se empieza a notar una estabilidad debido a que las curvas están más próximas entre si y empieza a perderse la curvatura en torno a los 320 nm que es donde se presencia la funcionalización del grafeno, mientras que para la gráfica B se pierde casi en su totalidad la curva característica donde se funcionaliza el grafeno con este disolvente.

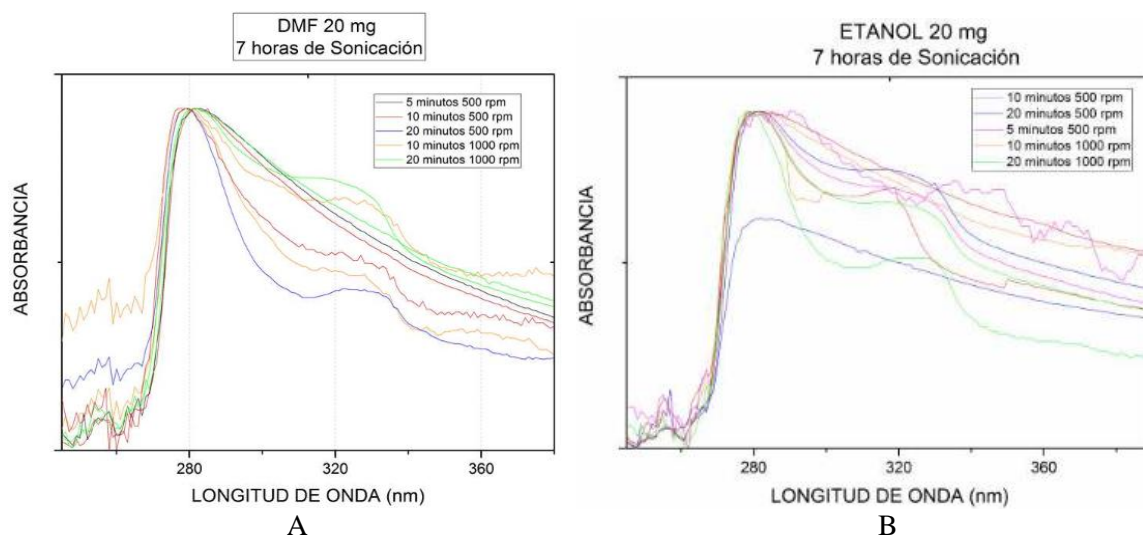


Gráfico 9-3: Espectros UV-visibles de las dispersiones de grafeno en DMF y Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la gráfica A se vuelve a generar dispersión entre las curvas debido a la inestabilidad que se genera por el aumento en el tiempo de sonicación lo que causa que no sea tan visible la funcionalización del grafeno en la región de los 320 nm, para la gráfica B se aparecía un caso similar donde se empieza a perder la curvatura que indicaba la presencia de grupos funcionales adheridos a las suspensiones de grafeno

3.3 Concentración

Para determinar las concentraciones de grafeno que se generaron en las suspensiones realizadas con etanol y DMF se requiere del valor de absorbancia medido en el espectrofotómetro UV, debido a que esta variable guarda una relación directamente proporcional a la concentración lo cual se denota en la “Ley de Beer Lambert” la cual postula lo siguiente: $A/l = \alpha C$. En donde A es la absorbancia óptica medida en el espectrofotómetro, l denota la longitud atravesada por la luz en el medio que es de 1 cm, C es la concentración de grafeno, α es el coeficiente de absorción para el cual se empleó el valor de $2460 \text{ ml/mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Coleman, 2013).

En el caso del etanol se produjeron concentraciones promedias en rangos de (12-28), (16-35), (17-84) $\mu\text{g/ml}$ en proporciones 0,5:1, 1:1, 2:1 soluto/solvente respectivamente. En el DMF se obtuvieron valores de (19-48), (30-66), (21-90) $\mu\text{g/ml}$ en las mismas proporciones indicadas anteriormente. En cada relación se sometieron las muestras a 2,5 y 7 horas de exposición al baño ultrasónico, a 5, 10, y 20 min de centrifugación a diferentes velocidades: 500 y 1000 RPM (DAN LI, 2012, p. 3).

3.3.1 Efectos del tiempo de sonicación

En las gráficas a continuación se muestra la incidencia de la sonicación sobre la concentración de grafeno entre los 2 solventes, se aprecia que en el caso de DMF se obtienen absorbancias más altas lo cual conlleva a una mayor concentración debido a que tiene su coeficiente dispersivo (δ_D) más cercano al grafeno que el etanol esto sugiere que las concentraciones obtenidas en el presente estudio se ven directamente influenciadas por δ_D debido a que el rendimiento de grafeno que se pueda generar en las suspensiones depende de este parámetro.

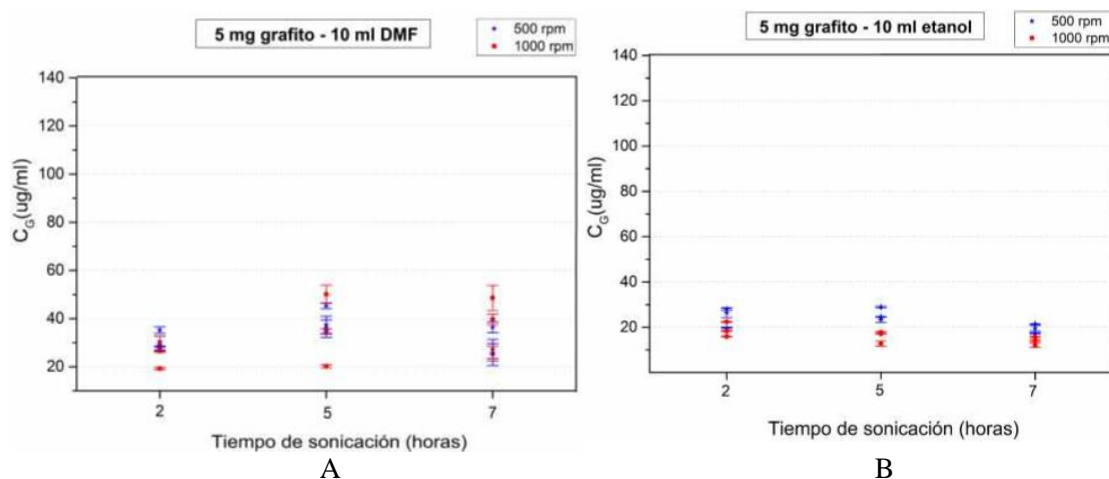


Gráfico 10-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la ilustración A se aprecia que la concentración a 2 horas oscila entre los 20-40 $\mu\text{g/ml}$, al aumentar el tiempo de sonicación a 5 y 7 horas la concentración llega a superar los 55 $\mu\text{g/ml}$ lo que determina que para el DMF en esta proporción se alcanza el mejor rendimiento a las 5 horas de exposición al ultrasonido, en la ilustración B se puede observar el fenómeno contrario donde su concentración esta entorno a los 30 $\mu\text{g/ml}$ a 2 horas de sonicación donde alcanza su pico máximo de rendimiento el cual se mantiene hasta las 5 horas y decae hasta los 20 $\mu\text{g/ml}$ en torno a las 7 horas en la suspensión con etanol.

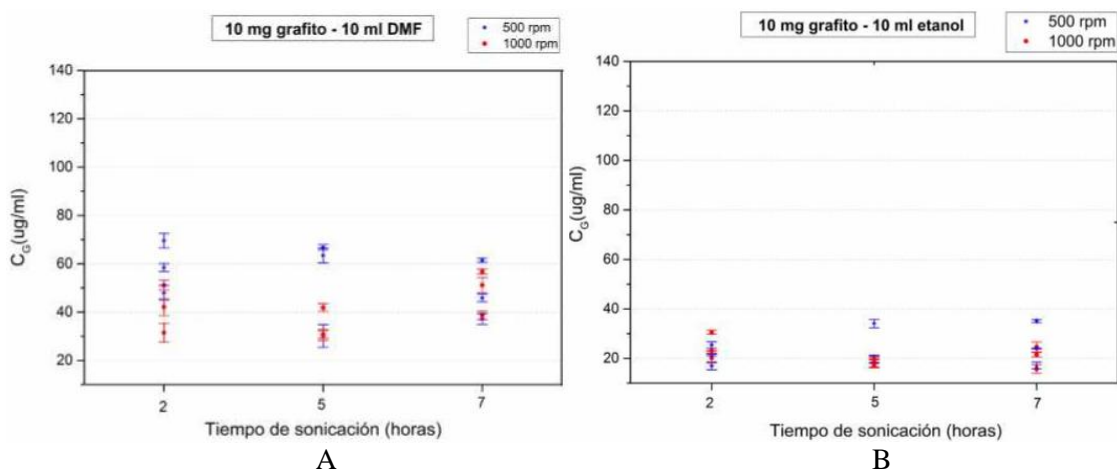


Gráfico 11-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la ilustración A se observa que estas condiciones las suspensiones obtienen su rendimiento más alto alcanzando un valor de 70 $\mu\text{g/ml}$ al ser sonicadas 2 horas, luego empieza un ligero decaimiento en la concentración en 5 y 7 horas llegando hasta los 60 $\mu\text{g/ml}$, mientras que la ilustración B empieza con una concentración oscilante entre 20-30 $\mu\text{g/ml}$ al sonicarse 2 horas, al aumentar la sonicación no se aprecia un cambio relevante en la concentración a 5 y 7 horas.

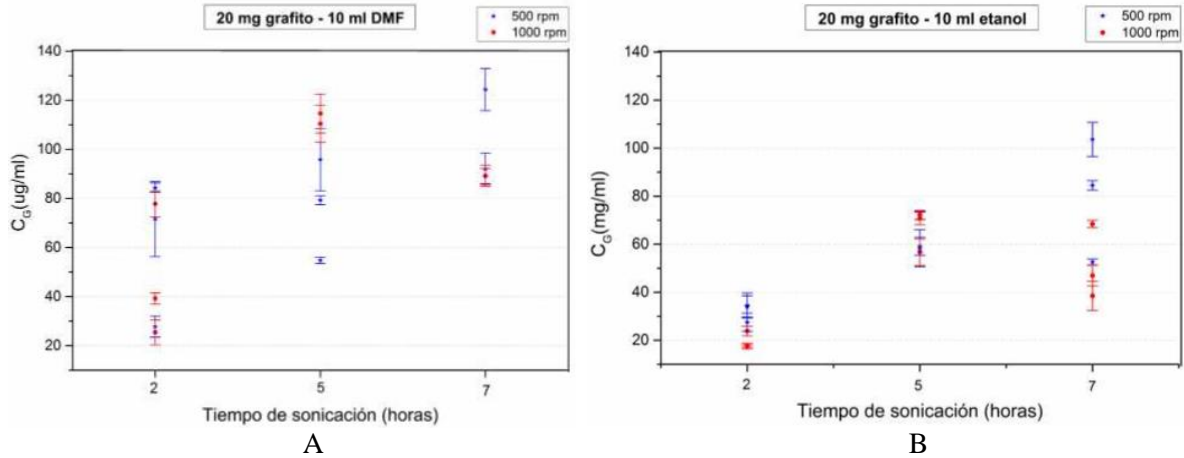


Gráfico 12-3: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

En la ilustración A se visualiza una tendencia creciente en la concentración a medida que el tiempo de sonicación aumenta, empezando con un valor oscilante entre 80 µg/ml a 2 horas y llegando a un máximo de 120 µg/ml con una exposición al ultrasonido de 7 horas, en la parte B de la gráfica se aprecia un comportamiento similar donde el mayor rendimiento de concentración se alcanza a las 7 horas con pico de rendimiento cercano a los 110 µg/ml con una mayor oscilación en el rango de 40-110 µg/ml en comparación con la gráfica A.

3.3.2 Efectos del tiempo de centrifugación

En el punto anterior se analizó la incidencia que tiene el tiempo de sonicación sobre la concentración generada en las suspensiones de grafeno, donde se demostró que el tiempo ideal para este método de exfoliación en fase líquida es exponer a las muestras a 5 horas de ultrasonido, teniendo en cuenta que sonicando 2 horas más del tiempo ideal para este proceso no tiene un incremento representativo. En las siguientes gráficas se determinará la incidencia que el tiempo de centrifugación tiene sobre la concentración.

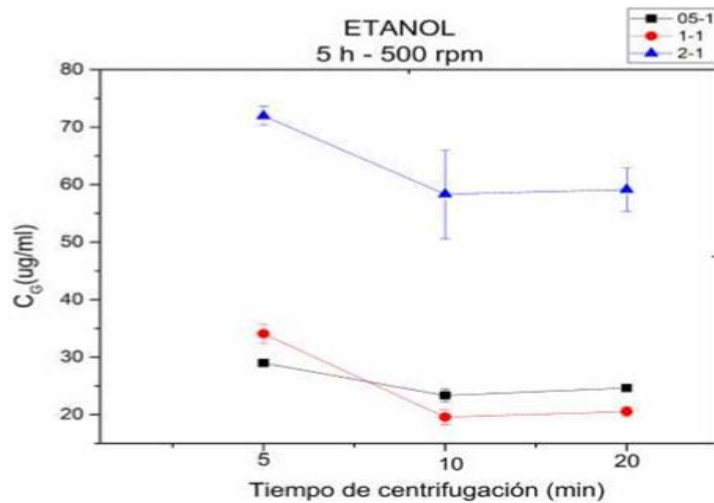


Gráfico 13-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En las condiciones mostradas en la gráfica se observa que a 5 min de centrifugación en una relación de 2:1 se obtienen las concentraciones más altas en un rango de 70 $\mu\text{g/ml}$ valor muy distante de las otras 2 proporciones que oscilan en rangos de 30-35 $\mu\text{g/ml}$, al incrementarse el tiempo a 10 minutos en las 3 proporciones se observa que la concentración tiende a disminuir hasta los 58, 25 y 19 $\mu\text{g/ml}$ respectivamente para cada concentración, cuando se alcanzan los 20 minutos de centrifugación se presenta un comportamiento lineal en la concentración de las 3 proporciones generando un leve incremento en cada una, lo que indica que las suspensiones de grafeno empiezan a estabilizarse a partir de los 10 minutos de exposición al centrifugado en las condiciones ya establecidas.

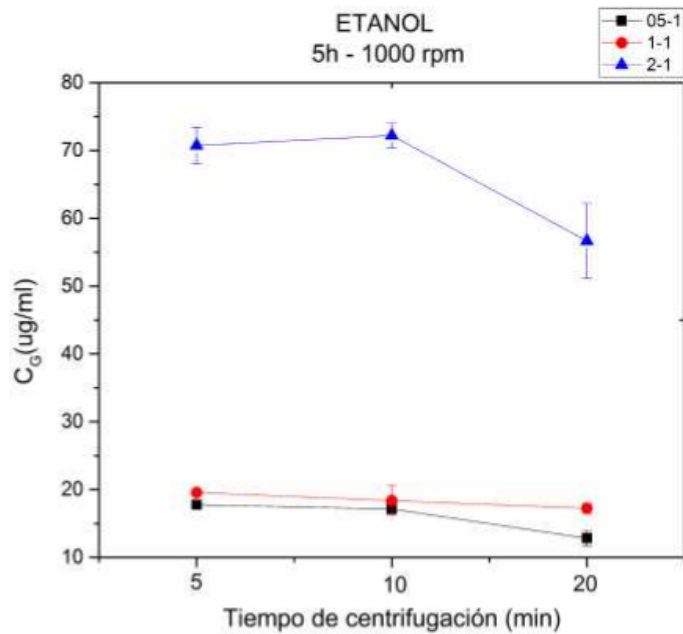


Gráfico 14-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018

En condiciones similares a la gráfica anterior con la variante de la velocidad aumenta hasta los 1000 rpm, se producen concentraciones de cercanas a 70 $\mu\text{g/ml}$ y oscilantes entre 18-20 $\mu\text{g/ml}$ para cada proporción respectivamente, al incrementar el tiempo hasta los 10 minutos se muestra una ligera variación en las proporciones determinadas a 5 minutos, a los 20 min de centrifugación la concentración la proporción más alta cae por debajo de los 60 $\mu\text{g/ml}$ mientras que para la relación de 1:1 mantiene una concentración que fluctúa entre los 15-20 $\mu\text{g/ml}$, en la relación 0,5:1 los niveles de concentración disminuyen por debajo de los 15 $\mu\text{g/ml}$. Para estas condiciones se observa que en la proporción más alta se necesitan mínimo 20 minutos de centrifugado para denotar una estabilización en suspensiones mientras que para las relaciones de 0,5:1 y 1:1 no fluctúan considerablemente los rangos de concentración al aumentar el tiempo.

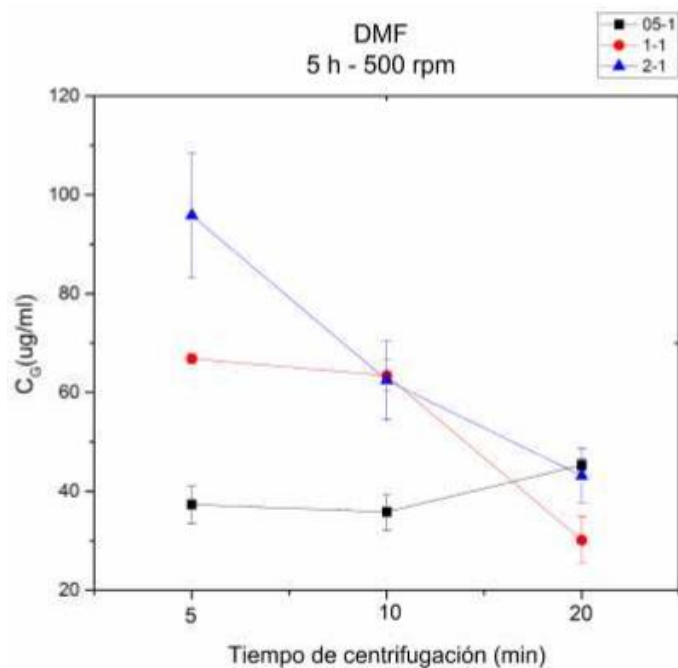


Gráfico 15-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Para el DMF en las condiciones mostradas cada proporción en la transición de 5 a 10 minutos de centrifugación, las concentraciones muestran un comportamiento a disminuir ligeramente casi lineal con una variación no considerable a excepción de la proporción 2:1 donde los valores caen de los 96 hasta los 65 $\mu\text{g/ml}$ valor cercano al producido en la proporción 1:1, al aumentar el tiempo de centrifugado hasta los 20 minutos la proporción 0,5:1 tiende a elevar su concentración hasta los 48 $\mu\text{g/ml}$ mientras que en las 2 proporciones restantes se mantiene la tendencia a disminuir la concentración hasta los 30 $\mu\text{g/ml}$ y 45 $\mu\text{g/ml}$ respectivamente, demostrando que en estas condiciones se requieren más 20 minutos en la fase de centrifugado para visualizar un comportamiento patrón que genere una estabilidad en las suspensiones.

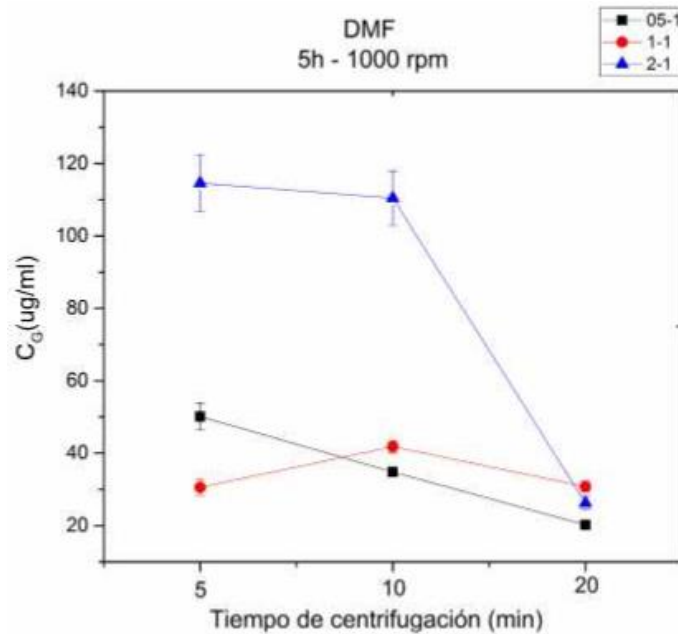


Gráfico 16-3: Incidencia del tiempo de centrifugación sobre los niveles de concentración.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En estas condiciones en la transición de 5 a 10 minutos de centrifugado las proporciones muestran una disminución de la concentración a excepción de la proporción 1:1 que incrementa su concentración de 30 a 42 $\mu\text{g/ml}$, al aumentar la centrifugación hasta los 20 minutos, las 3 proporciones muestran una tendencia a disminuir la concentración hasta valores que fluctúan en rangos de 20-30 $\mu\text{g/ml}$, demostrando que para apreciar una estabilidad en las suspensiones se requiere de un tiempo mínimo de 20 minutos de centrifugado.

Una vez analizadas las gráficas se pudo comprobar que la incidencia del tiempo de centrifugación en las suspensiones con etanol empieza a notarse su efecto a los 10 minutos debido a que en la transición hasta los 20 minutos se genera un patrón con tendencia lineal en las 3 proporciones con variaciones irrelevantes en las concentraciones, mientras que para las suspensiones en DMF se requiere mínimo de 20 minutos de centrifugado para apreciar un comportamiento estable donde los rangos de concentración de cada proporción no fluctúen demasiado entre ellos.

3.3.3 Efectos proporción soluto-solvente

La concentración es una variable que se ve afectada por varios factores uno de ellos es la proporción entre soluto y solvente, en el punto anterior se demostró que en el caso del etanol se alcanza un rendimiento óptimo a los 10 minutos de centrifugación, mientras que para el DMF se observó que las suspensiones empezaron a estabilizarse a los 20 minutos lo que demuestra que el etanol necesita un menor tiempo para estabilizarse.

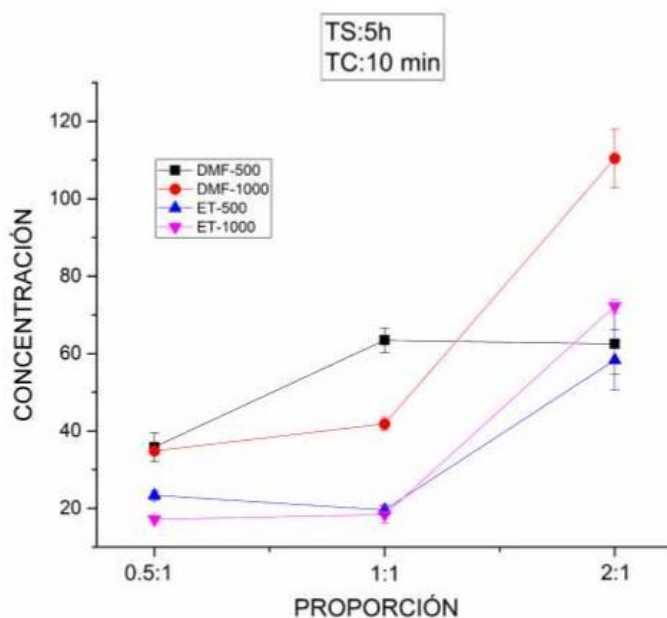


Gráfico 17-3: Niveles de concentración influenciados por la proporción entre soluto y solvente.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Como se aprecia en la gráfica para las condiciones especificadas, la concentración muestra una tendencia a subir a medida que la relación soluto-solvente se incrementa, para el DMF a una velocidad de centrifugación de 500 rpm empieza con una concentración de 35 $\mu\text{g/ml}$ en una proporción 0,5:1 luego se eleva hasta 64 $\mu\text{g/ml}$ para la relación 1:1 y mantiene ese rango de concentración al alcanzar una proporción de 2:1, mientras que a 1000 rpm presenta una concentración de 35 $\mu\text{g/ml}$ en la relación más baja, aumenta la concentración a 42 $\mu\text{g/ml}$ y 110 $\mu\text{g/ml}$ para proporciones de 1:1 y 2:1 respectivamente.

En el caso del etanol para ambas velocidades 500 y 1000 rpm se visualiza una tendencia casi lineal de la concentración en la transición de la proporción más baja en rangos de 15-23 $\mu\text{g/ml}$ hasta alcanzar la relación de 1:1 con valores que fluctúan entre los 20 $\mu\text{g/ml}$, luego tiende a subir la concentración hasta rangos de 55 $\mu\text{g/ml}$ y 70 $\mu\text{g/ml}$ para 500 y 1000 rpm respectivamente.

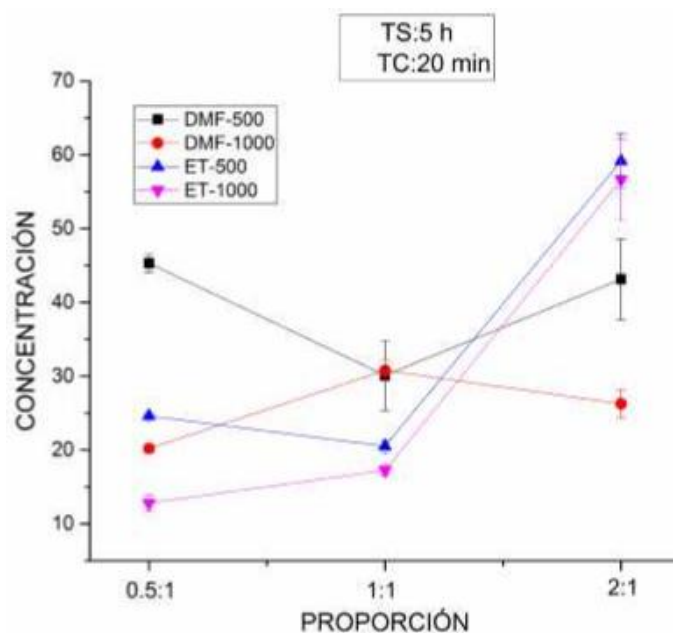


Gráfico 18-3: Niveles de concentración influenciados por la proporción entre soluto y solvente.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la proporción más baja es la suspensión en DMF a 500 rpm de velocidad que alcanza el valor más alto de concentración en torno a los 46 $\mu\text{g/ml}$ al incrementar la proporción hasta 1:1 la suspensión a 500 rpm disminuye mientras la que se encuentra a 1000 rpm eleva su concentración hasta que ambas se encuentran en un rango de 31 $\mu\text{g/ml}$, luego se presenta un aumento de concentración a 500 rpm de velocidad y para 1000 rpm disminuye la concentración hasta los 26 $\mu\text{g/ml}$ para las suspensiones en DMF.

En el caso del etanol en la transición de la proporción más baja hasta alcanzar una relación de 1:1 a 500 rpm se presenta una tendencia a disminuir la concentración, mientras que a una velocidad de 1000 rpm aumenta, al llegar a una proporción de 2:1 ambas velocidades incrementan sus

concentraciones alcanzando un pico máximo de rendimiento en rangos que fluctúan entre los 55-60 $\mu\text{g/ml}$. En la tabla 2-3 a continuación se muestran las condiciones idóneas de cada variable para obtener los mejores resultados de concentración en cada solvente respectivamente.

Tabla 8-3: Tabla de resultados

| Solvente | T. de sonicación | T. de centrifugación | RPM | Concentración |
|----------|------------------|----------------------|------|------------------------|
| Etanol | 5 horas | 10 min | 1000 | 50-60 $\mu\text{g/ml}$ |
| DMF | 5 horas | 20 min | 1000 | 30-40 $\mu\text{g/ml}$ |

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

3.4 Infrarrojo

Mediante la espectroscopia infrarroja se determinó los grupos funcionales que se adhieren al grafeno, esto ocurre por la interacción que se da entre el grafito y el disolvente en el momento de la sonicación ya que en esta parte del proceso es donde ocurre la laminación de las capas de carbono las cuales quedan suspendidas en el disolvente. En este tipo de análisis el tiempo de sonicación, la velocidad y tiempo de centrifugación no tienen incidencia alguna sobre la funcionalización del grafeno.

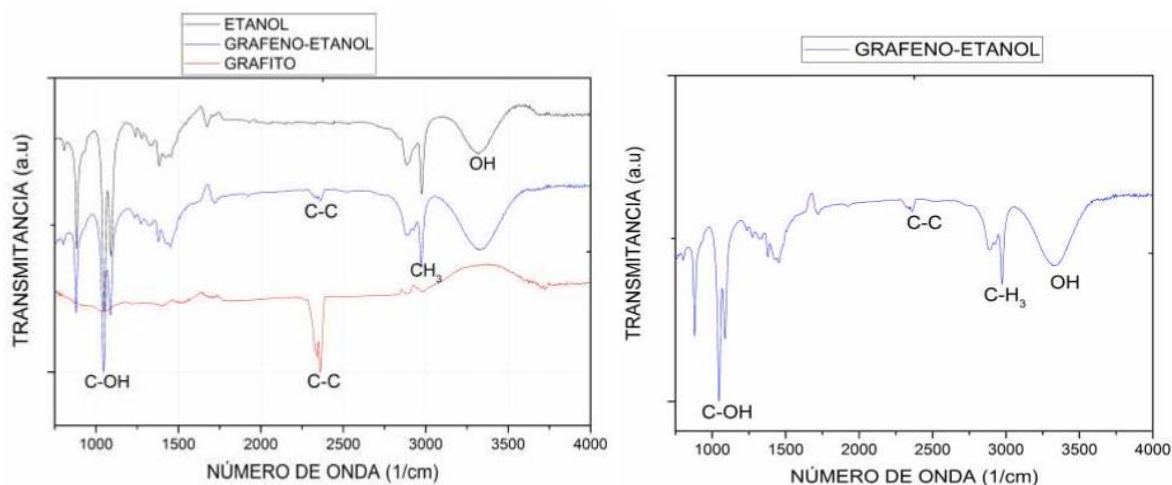


Gráfico 19-3: Comparación del espectro IR entre solvente, grafito y la suspensión.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la ilustración se muestra los espectros del soluto, disolvente y de la suspensión de grafeno generada luego de ser sometida a sonicación y centrifugación, en cada uno se detalla los grupos funcionales presentes en los picos más relevantes de cada espectro. En esta gráfica se aprecia la funcionalización de la suspensión en etanol en rangos de número de onda entre $800-1100\text{ cm}^{-1}$ donde son característicos los compuestos alcoholes (C-OH), el enlace (C-C) se aprecia en torno a los 2400 cm^{-1} , otros picos notables en la gráfica está alrededor de los $3000-3350\text{ cm}^{-1}$ donde el grupo dominante es el hidroxilo (OH) con posible presencia de alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos (Shurvell, 2012).

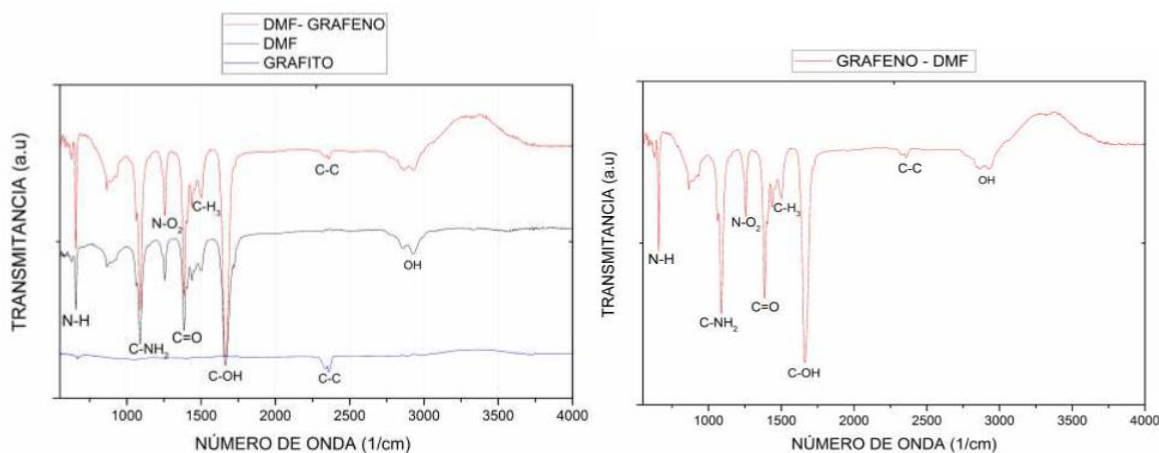


Gráfico 20-3: Comparación del espectro IR entre solvente, grafito y la suspensión.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018.

En el caso del DMF que se analiza en la gráfica 10-3 se presentan funcionalizaciones en 3 rangos, el primero en torno a los $650-1000\text{ cm}^{-1}$ donde están presente grupos amidas (NH_3), el segundo intervalo en la gráfica se ubica en $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ donde se encuentran presentes grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) aminos ($-\text{NH}_2$) y alcoholes (C-OH), el ultimo intervalo se sitúa alrededor de los $1300-1550\text{ cm}^{-1}$ rango en el cual se encuentran los nitrocompuestos (NO_2) con posible presencia de alcanos y alquenos.

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización SEM se realizó s visualizaciones que se generan mediante detectores de electrones que se emiten por la interacción entre la suspensión de grafeno y un haz de luz que incide sobre la misma entre los 5-30 kV. La señal de electrones secundarios genera una lámina superficial delgada de $50-100\text{ °A}$ la cual permite obtener información sobre áreas que no están en el espectro visible del detector, esta particularidad concede a la señal generar información en relieve lo cual permite

observar la morfología de las muestras. Con esta técnica se caracterizaron las mejores suspensiones de grafeno para determinar la calidad de producto y posibles impurezas presentes en la estructura.

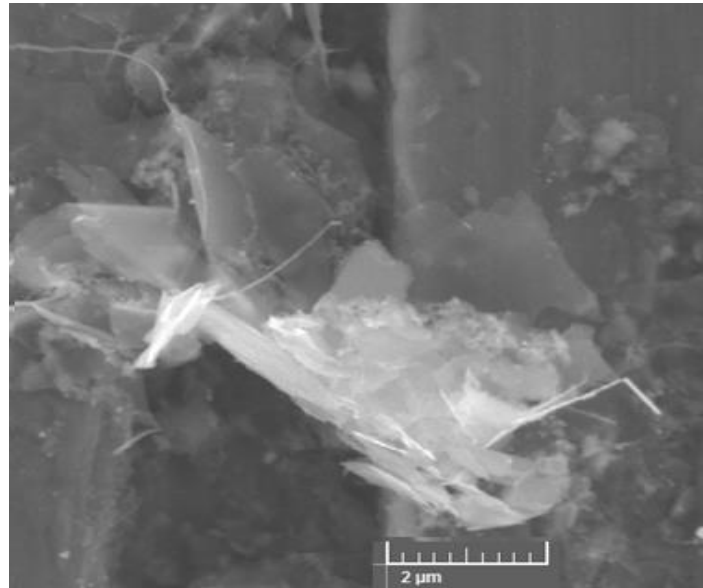


FIGURA 1-3: Imagen SEM del precipitado de la suspensión en DMF.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

La imagen SEM de la figura 1-3 se obtuvo con voltaje de 10 kV y muestra láminas planas transparentes de forma irregular con superficie lisa características típicas de grafeno, las láminas observadas se ubican en forma horizontal y vertical por lo que hay presencia de zonas claras que refleja un desnivel de capas que se encuentran aglomeradas. También se observan láminas gruesas que no terminaron de separarse completamente en el proceso de exfoliación.

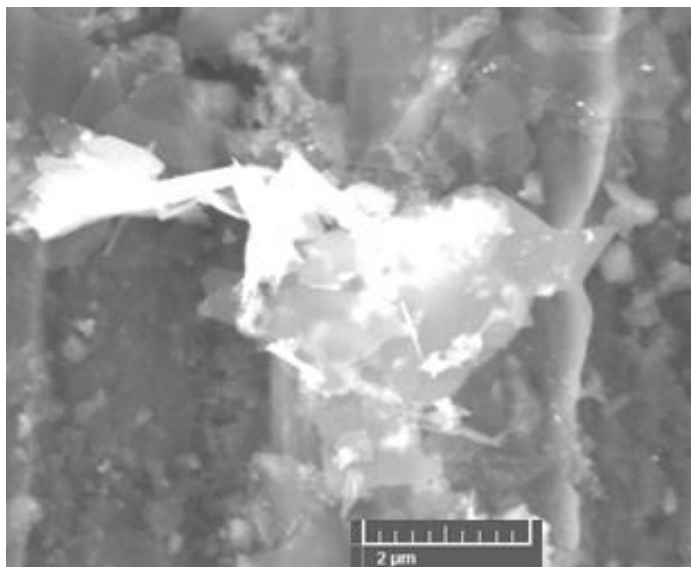


FIGURA 2-3: Microscopia Electrónica de Barrido del supernatante de la suspensión en DMF.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

Se observa en la gráfica que las láminas de grafeno empiezan a separarse del cuerpo irregular de con matices blancos, las áreas de tonalidad transparente en los alrededores del cuerpo irregular muestran la presencia de grafeno.

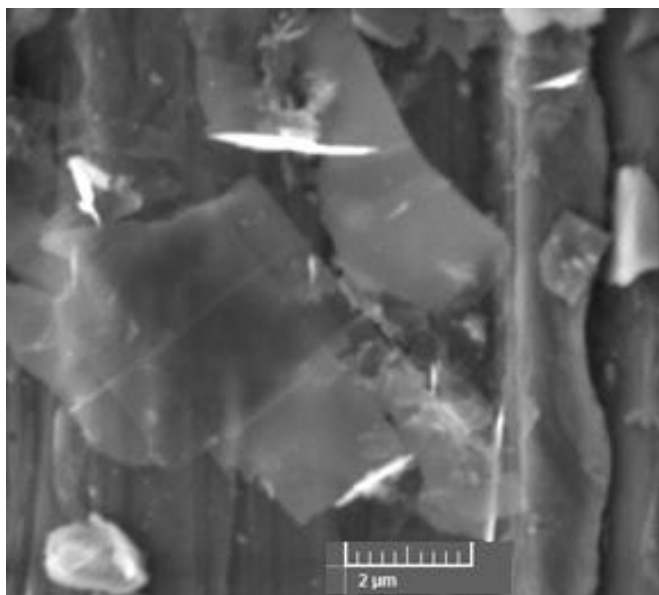


FIGURA 3-3: Microscopia Electrónica de Barrido del precipitado de la suspensión en Etanol.

Realizado por: Cayambe Mayra, Zambrano Carlos, 2018

En la ilustración se observa 3 capas de grafeno que se han separado por completo de la aglomeración de capas de grafito, las líneas de color blanco en los alrededores de las capas son láminas de grafeno que se encuentran en una orientación perpendicular al plano.

3.6 Optimización

Para el método desarrollado en la presente investigación, se planteó mejorar los resultados obtenidos de la exfoliación en fase líquida mediante un tratamiento hidrotérmico el cual consistía en someter al grafito en agua a altas temperaturas para que los coques térmicos generados en el grafito expandieran las capas del mismo y facilitaran la laminación del grafito en el momento de la sonicación. Se pudo constatar que para optimizar los resultados presentados en este proyecto no es factible utilizar choques térmicos debido a que la incidencia que tiene sobre las concentraciones de las suspensiones de grafeno es mínima ya que no presenta una mejora considerable en los resultados o sobre alguna variable durante el proceso. Para este método de obtención de grafeno existen varias otras formas de mejorar los resultados obtenidos, citadas en trabajos anteriores como: aumentando el tiempo de sonicación por más de 8 horas (Varrla *et al.*, 2015), según el tipo de solvente de disolvente que se utilice variar el tiempo de centrifugación, aumentando el tiempo de contacto entre soluto y disolvente (Ma *et al.*, 2017).

3.7 Discusión

La concentración de grafeno alcanzó los 60 $\mu\text{g/ml}$ para el etanol y los 40 $\mu\text{g/ml}$ para el DMF lo cual demuestra que fines de investigación el etanol resultó ser mejor disolvente que el DMF, después de la sonicación las suspensiones presentaron una tonalidad oscura, luego de la centrifugación se dejaron sedimentar las muestras por 24 horas. Se observó que las muestras en etanol tenían una tonalidad más transparente con partículas gráficas en suspensión lo cual indica un bajo grado de exfoliación o un alto nivel de precipitación mientras que las muestras con DMF se mostraban más oscuras y homogéneas, este fenómeno puede deberse a una mejor exfoliación en comparación con el etanol.

Los valores de concentración se pueden mejorar reciclando las partículas de grafito no exfoliadas completamente, extendiendo el tiempo de sonicación y aumentando la concentración de grafito como se muestra en las gráficas 17-3 y 18-3 respectivamente para cada tiempo de centrifugación. El grafeno preparado por sonicación de polvo de grafito con una escala de tiempo de extensión de 460 horas

genera concentraciones muy altas hasta los 1,2 mg/ml, pero su trabajo es bastante lento y no es apropiado para la implementación a escala industrial, además, extender el tiempo de exfoliación conduce a la reducción del tamaño lateral de las nano-láminas de grafeno (Khan *et al.*, 2010).

Basados en esta información, definimos la eficiencia de la exfoliación como el rendimiento de la exfoliación por unidad de tiempo, basándose en estas discusiones, no se recomienda prolongar el tiempo de sonicación para dar una mayor concentración de grafeno. En nuestro estudio, se considera que el tiempo de sonicación óptimo es de 5 horas, ya que se puede obtener grafeno micrométrico con concentraciones moderadas entre 60 $\mu\text{g/ml}$ en etanol y 40 $\mu\text{g/ml}$ para DMF con una eficiencia de exfoliación razonable de 0,006% / h y 0,004% / h (Ma *et al.*, 2017).

Durante la exfoliación en medio líquida, la etapa de centrifugación es ponderante en la preparación de dispersiones estables de grafeno ya que esta conduce a la precipitación de copos de grafeno y partículas de grafito no exfoliadas, mientras que se conservan las hojas de nano-grafíticas en el sobrenadante. En publicaciones anteriores se encontró que la estabilidad de los coloides de grafeno podría ser significativamente mejorada a mayores velocidades de centrifugación (RPM). Una mayor velocidad de esta variable resulta en concentraciones más uniformes en el tiempo.

En este trabajo también se realizó el proceso de centrifugación a diferentes tasas de rotación para investigar los efectos sobre la estabilidad del grafeno la cual a 500 RPM en etanol muestra una concentración menor al DMF a excepción de cuando se eleva la concentración hasta una proporción de 2:1 donde se aprecia que las suspensiones en etanol tienden a incrementar y las de DMF no muestran una estabilización aparente como se muestra en las gráficas 17-3 y 18-3. A 1000 RPM con una centrifugación de 10 minutos el etanol y DMF muestran un comportamiento similar al incrementar el tiempo de centrifugado hasta los 20 minutos el etanol mantiene la tendencia a elevar su concentración mientras el DMF empieza a estabilizarse en torno a los 30 $\mu\text{g/ml}$. Si tomamos en cuenta la estabilidad y la concentración, este análisis concuerda con la teoría de la centrifugación, pero es distinto a resultados presentados en publicaciones anteriores.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se realizó la síntesis de grafeno desde el grafito mediante exfoliación en fase líquida, para cumplir con este objetivo se empleó dos disolventes con diferentes puntos de ebullición y coeficiente dispersivo, además se variaron diferentes parámetros en el proceso como el tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación, así como, la proporción de soluto-disolvente. Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente.
- Mediante un test de varianza (ANOVA) el diseño experimental 3k factorial de un total de 360 muestras permitió obtener resultados donde se estandariza en 5 horas el tiempo de sonicación, 10 y 20 minutos de centrifugación para etanol y DMF respectivamente, y una velocidad de 1000 RPM.
- Mediante espectroscopia UV-visible se pudo constatar la presencia del grafeno por su pico característico en torno a 280 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ característico de los alótropos de carbono, se presenta una ligera curvatura en torno a los 320 nm lo cual denota la funcionalización que ocurre en las suspensiones. Luego del proceso de optimización de variables, se pudo obtener una concentración máxima de 60 $\mu\text{g/ml}$ en etanol y 40 $\mu\text{g/ml}$ en DMF. Sin embargo, estos valores pueden ser incrementados reduciendo la velocidad y el tiempo de centrifugación.
- EL espectro infrarrojo realizado a las suspensiones de grafeno demostró la existencia de los distintos grupos funcionales, para el etanol se evidenciaron grupos hidroxilos en torno a los 3200 cm^{-1} , mientras que en dimetilformamida se determinó la presencia de grupos aminos, carbonilos y nitrocompuestos en rangos de 1000-1500 cm^{-1} .
- La morfología de las capas de grafeno fueron analizadas cualitativamente mediante microscopia electrónica de barrido la cual permitió observar la tonalidad transparente de las superficies irregulares mostradas en una escala de 2 μm con una intensidad de 10 kV.
- Se intentó optimizar el proceso de síntesis de grafeno mediante un tratamiento hidrotérmico, el cual consiste en someter la solución agua-grafito a un choque térmico a 250 °C para incrementar la dilatación de los enlaces entre capas de grafito, facilitando de esta manera la laminación en

capas de grafeno de un bajo espesor. Luego del análisis UV-visible no se observó una mejoría notable, dado que el tiempo de contacto agua-grafito es reducido. Se recomienda usar otras técnicas para optimizar el proceso como someter el grafito a altas temperaturas y presiones controladas utilizando una autoclave.

RECOMENDACIONES

- Se debe considerar una centrifugación a más de 1000 rpm para la suspensión DMF-Grafeno ya que la dispersión en este solvente impide una precipitación eficiente de copos de grafito. El aumento de rpm permitirá obtener una suspensión que contenga únicamente láminas de grafeno en DMF.
- Las muestras de grafeno antes de ingresar al Microscopio Electrónico de Barrido deben cumplir dos requisitos: estar completamente secas y ser conductivas a la electricidad para ello se debe realizar un tratamiento previo de secado y metalización a cada muestra.
- La optimización por choque térmico no es adecuada para el proceso de exfoliación en fase líquida, pero se pueden aplicar otros procesos o variar solventes que nos permitan optimizar cualquiera de las variables implicadas en la obtención de grafeno.
- Durante la sonicación se debe controlar que el agua utilizada durante este proceso esté libre de impurezas, es recomendable cambiar la misma después de un cierto tiempo para evitar daños al equipo.
- Recolectar los residuos después de cada proceso para realizar una recuperación de solventes de esta forma eliminarlos del grafito residual, el cual se puede volver a sónica para obtener grafeno.

BIBLIOGRAFÍA

Aguirre, F. "Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO) 2 Francisco Aguirre Yagüe Master Nuevos Materiales". Cantabria.,2015. [Consultado: 3 julio de 2018] Disponible en: [https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/7850/Francisco Aguirre Yague.pdf?sequence=1](https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/7850/Francisco_Aguirre_Yague.pdf?sequence=1)

Avouris, P. y DIMITRAKOPOULOS, C. 'Graphene: synthesis and applications', Materials Today, 15(3),2012. pp. 86–97. doi: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5. [Consultado: 15 agosto 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702112700445>.

Bae, S. et al. 'Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes', Nature Nanotechnology, 5(8), 2010. pp. 574–578. doi: 10.1038/nnano.2010.132. [Consultado: 15 Agosto 2017] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2010.132>

Basov, D. N. et al. 'Colloquium : Graphene spectroscopy', Reviews of Modern Physics, 86(3),2014. pp. 959–994. doi: 10.1103/RevModPhys.86.959. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://arxiv.org/abs/1407.6721>.

CHEMICALSAFETY 'Propiedades y usos de los disolventes | Información sobre la Seguridad Química'.2017. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/disolventes>.

Chen, J. et al. 'An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide', Carbon. Elsevier Ltd, 64(1), 2013.pp. 225–229. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/273811700_An_improved_Hummers_method_for_eco-friendly_synthesis_of_graphene_oxide.

Ciesielski, A. y Samorì, P. '*Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*', Chemical Society Reviews, 43(1), 2014. pp. 381–398. [Consultado: 5 agosto 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60217f#!divAbstract>

Coleman, J. N. '*Liquid exfoliation of defect-free graphene*', Accounts of Chemical Research, 46(1),2013. pp. 14–22. [Consultado: 25 de agosto de Mayo 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar300009f>.

Elías Castells, X. '*Tratamiento y valorización energética de residuos*'. Díaz de Santos.2012. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://www.agapea.com/libros/TRATAMIENTO-Y-VALORIZACION-ENERGETICA-DE-RESIDUOS-9788479786946-i.htm>.

Fiallos, D. C. et al. '*Removal of acridine orange from water by graphene oxide*', AIP Conference Proceedings, 1646.,2015. pp. 38–45. [Consultado: 12 de enero de 2018] Disponible en: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4908580>.

Georgakilas, V. et al. '*Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*', Chemical Reviews, 115(11), 2015. pp. 4744–4822. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500304f>.

Hossain, M. M. et al. '*High yield and high concentration few-layer graphene sheets using solvent exfoliation of graphite with pre-thermal treatment in a sealed bath*', Materials Letters. Elsevier, 123.,2014. pp. 90–92. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c0jm02461a#!divAbstract>.

Hu, H. et al. '*Metal-free graphene-based catalyst—Insight into the catalytic activity: A short review*', Applied Catalysis A: General. Elsevier, 492.,2015. pp. 1–9. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=1294086>.

Kalashnikov, D. A. et al. *'Infrared spectroscopy with visible light'*, Nature Photonics. Nature Publishing Group, 10(2),2016. pp. 98–101. [Consultado: 18 de enero de 2018] Disponible en: <https://arxiv.org/abs/1506.07223>.

Kim, J. T. et al. *'Synthesis and properties of near IR induced self-healable polyurethane/graphene nanocomposites'*, European Polymer Journal. Pergamon, 49(12),2013. pp. 3889–3896. [Consultado: 2 de noviembre de 2017] Disponible en: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-c1a6a845-d6d9-38d6-a38b-ef460f571613>.

Kobayashi, Y. et al. *'Extreme ultraviolet and visible spectroscopy of promethiumlike heavy ions'*, Physical Review A. American Physical Society, 92(2), 2015.p. 022510. [Consultado: 6 de agosto de 2017] Disponible en: <https://journals.aps.org/prabstract/10.1103/PhysRevA.92.022510>

Lasch, P. y Naumann, D. *'Infrared Spectroscopy in Microbiology'*, in Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.,2015. pp. 1–32. [Consultado: 12 de octubre de 2017] Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/d235/f90818b2d88d3f6f33fee05a3ce4ea3dc95.pdf>

Li, D. et al. *'Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets'*, Nature Nanotechnology, 3(2),2008. pp. 101–105. [Consultado: 8 agosto de 2017] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2007.451>.

Li, J. et al. *'A simple route towards high-concentration surfactant-free graphene dispersions'*, Carbon, 50(8), 2012.pp. 3113–3116. [Consultado: 23 agosto de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312002424>.

Li, Q. et al. *'Two-Dimensional Material Confined Water'*, Accounts of Chemical Research, 48(1),2015. pp. 119–127. [Consultado: 12 de agosto de 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar500306w>.

Lim, J. Y. et al. *'Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review'*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry.,2018. [Consultado: 12 de abril de 2018] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X18302570>.

Liu, X. et al. *'Microwave-assisted production of giant graphene sheets for high performance energy storage applications'*, Journal of Materials Chemistry A, 2(31), 2014,pp. 12166–12170. [Consultado: 15 de agosto de 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c4ta01979b/unauth#!divAbstract>.

Lou, H. et al. *'Fabrication of High-Concentration Aqueous Graphene Suspensions Dispersed by Sodium Lignosulfonate and Its Mechanism'*, Journal of Physical Chemistry C, 119(40),2015. pp. 23221–23230. [Consultado: 16 de agosto de 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b06301>

Ma, H. et al. *'Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution'*, Journal of Colloid and Interface Science, 503, 2017,pp. 68–75. [Consultado: 18 de agosto de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717304873>.

Mayora, C., Cremades, L. y Fabregas, C. *'El grafeno. Parte ii: procesos y viabilidad de su produccion'*, dyna ingenieria e industria., 2015. pp. 344–347. [Consultado: 2 de agosto de 2017] Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/84921>.

Méndez, G., Rosu, H. y Torres, L. *'Grafeno: El alótopo más prometedor del carbono'*, Acta Universitaria, 22(3), 2012. pp. 20–23. [Consultado: 5 de agosto de 2017] Disponible en: <http://www.redalyc.org/html/416/41622592003/>.

NCPALCOHOLS *'Materials safety data sheet (MSDS)'*.,2016. [Consultado: 28 Junio de 2018]

Disponible en: [http://www.ncpalcohols.com/msds/msds light spirit.pdf](http://www.ncpalcohols.com/msds/msds%20light%20spirit.pdf)

Nemala, S. S. et al. '*Liquid phase high shear exfoliated graphene nanoplatelets as counter electrode material for dye-sensitized solar cells*', Journal of Colloid and Interface Science, 2017. pp. 9–16. [Consultado: 18 de noviembre de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717303533>.

Nicolosi, V. et al. '*Liquid Exfoliation of Layered Materials*', Science., 2013, pp. 1226419–1226419. [Consultado: 5 de agosto de 2018] Disponible en: <http://science.sciencemag.org/content/340/6139/1226419>.

Nika, D. L., Yan, Z. y Balandin, A. A. '*Thermal properties of graphene and few-layer graphene: applications in electronics*', IET Circuits, Devices & Systems., 2015. pp. 4–12. [Consultado: 18 de agosto de 2017] Disponible en: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/iet-cds.2014.0093>.

Notley, S. M. '*Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition*', Langmuir., 2012. pp. 14110–14113. [Consultado: 18 de agosto de 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la302750e>.

Ou, E. et al. '*High concentration and stable few-layer graphene dispersions prepared by the exfoliation of graphite in different organic solvents*', RSC Advances., 2013. pp. 9490–9499. [Consultado: 3 agosto 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra40602d/unauth#!divAbstract>.

Park, S. Y Ruoff, R. S. '*Chemical methods for the production of graphenes*', Nature Nanotechnology., 2009, pp. 217–224. [Consultado: 23 de noviembre de 2017] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>.

Parvez, K., Wu, Z. S., et al. *'Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts'*, Journal of the American Chemical Society., 2014, pp. 6083–6091. [Consultado: 7 octubre de 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja5017156>.

Parvez, K., Wu, Z.-S., et al. *'Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts'*, Journal of the American Chemical Society., 2014. pp. 6083–6091. [Consultado: 26 de agosto de 2017] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja5017156>.

Paton, K. R. et al. *'Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids'*, Nature Materials., 2014. pp. 624–630. [Consultado: 3 agosto de 2017] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nmat3944>.

Peacock, M. et al. *'UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation'*, Environmental Science: Processes & Impacts. The Royal Society of Chemistry, 2014. p. 1445. [Consultado: 22 de agosto de 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/em/c4em00108g/unauth#!divAbstract>

Phiri, J., Gane, P. y Maloney, T. C. *'General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites'*, Materials Science and Engineering: B. Elsevier, 2013, pp. 9–28. [Consultado: 18 de agosto de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510716301568>.

Posudievsky, O. Y. et al. *'High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite'*, Journal of Nanoparticle Research, 2013 15(11). [Consultado: 7 de agosto de 2017] Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-013-2046-y>

Ricardo, K. B., Sendeki, A. Y Liu, H. *'Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous*

solutions’, Chemical Communications.,2014. The Royal Society of Chemistry, 50(21), p. 2751. [Consultado: 3 de agosto de 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cc/c3cc49273g/unauth#!divAbstract>.

Schilling, E. M. ‘*Manuscript: Forest composition modifies litter dynamics and decomposition in a tropical dry forest*’,2014. pp. 287–297. [Consultado: 22 de agosto de 2017] Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00442-016-3662-x>.

Shin, D. G. et al. ‘*A facile synthesis method for highly water-dispersible reduced graphene oxide based on covalently linked pyridinium salt*’, Carbon. Elsevier Ltd, 121, 2017.pp. 17–24. [Consultado: 18 Mayo 2018] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317305237>.

Solano, J. y Perez, S. ‘*Guía de seguridad en el trabajo*’.2018 [Consultado: 28 Junio 2018]. Disponible en: http://www.upct.es/contenido/servicios/prevencion/docs/41Guia_laboratorios.pdf.

Tubon, G. et al. ‘*Liquid-phase exfoliated graphene self-assembled films: Low-frequency noise and thermal-electric characterization*’, Applied Surface Science. Elsevier B.V., 380, 2016 pp. 268–273. [Consultado: 5 de agosto de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216001525>.

Varrla, E. et al. ‘*Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender*’, Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 6(20),2014 pp. 11810–11819. [Consultado: 22 de agosto de 2017] Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/nr/c4nr03560g/unauth>.

Vasu, K. S. et al. ‘*Van der Waals pressure and its effect on trapped interlayer molecules*’, Nature Communications. Nature Publishing Group, 7., 2016 p. 12168. [Consultado: 5 de agosto de 2017] Disponible en: https://www.nature.com/articles/ncomms12168/fig_tab.

Warner, J. H. et al. "*Graphene: fundamentals and emergent applications*". Elsevier.,2013[Consultado: 22 de octubre de 2017] Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=RqOUsIWTZAIC&oi=fnd&pg=PP1&dq=WARNER,+J.+H.+et+al.+%22Graphene%E2%80%AF:+fundamentals+and+emergent+applications%22&ots=WZqsDUu1M9&sig=5b57-GW8c0PthWQHbLcdNIW8EQE#v=onepage&q=WARNER%2C%20J.%20H.%20et%20al.%20%22Graphene%E2%80%AF%3A%20fundamentals%20and%20emergent%20applications%22&f=false>.

Yi, M. et al. '*Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters*',2013 Journal of Physics D: Applied Physics, 46(2). [Consultado: 6 de agosto de 2017] Disponible en: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/2/025301/meta>.

Yi, M. y Shen, Z. '*Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene*', Carbon. Elsevier Ltd., 2014. pp. 622–626. [Consultado: 6 de agosto de 2017] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314006733>.

Zheng, X. T. et al. '*Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications*', 2015 .pp. 1620–1636. [Consultado: 22 de agosto de 2017] Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201402648>.

Zhu, Y. et al. '*Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*', Advanced Materials., 2010 .pp. 3906–3924. [Consultado: 22 de agosto de 2017] Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201001068>.

ANEXOS

ANEXO A. Preparación de muestras previas al proceso de sonicación.



Figura 1A: Pesaje de grafito

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.



Figura 2A: Adición de solventes

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.

ANEXO B. Sonicación de grafito en presencia de Etanol y DMF respectivamente.

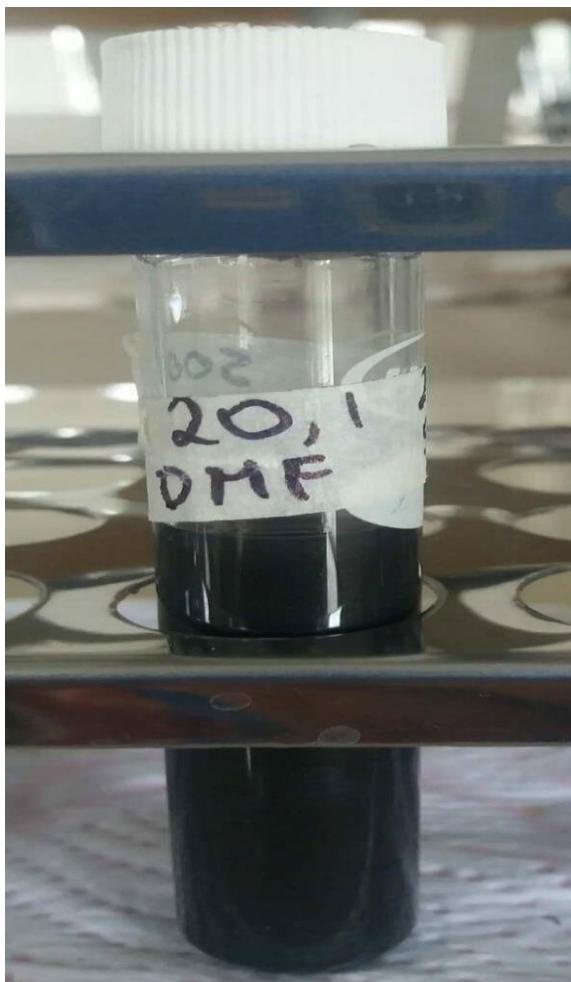


Figura 1B: Suspensión de Grafeno-DMF a 2h de Sonicación.
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.



Figura 2B: Suspensión de Grafeno-Etanol a 2h de Sonicación.
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.

ANEXO C. Centrifugación de las suspensiones Grafeno-DMF y Grafeno-Etanol.



Figura 1C: Centrifuga utilizada en el proceso
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.



Figura 2C: Etanol-Grafeno 2h; 10 min; 500 rpm
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.

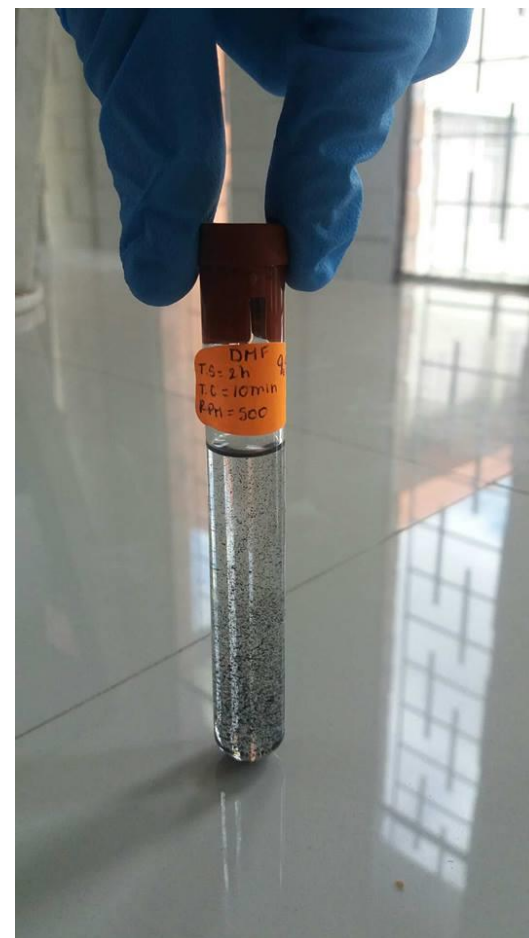


Figura 3C: DMF-Grafeno 2h; 10 min; 500 rpm
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos, 2018.

ANEXO D. Medición de la Absorbancia para determinar el pico característico del grafeno.

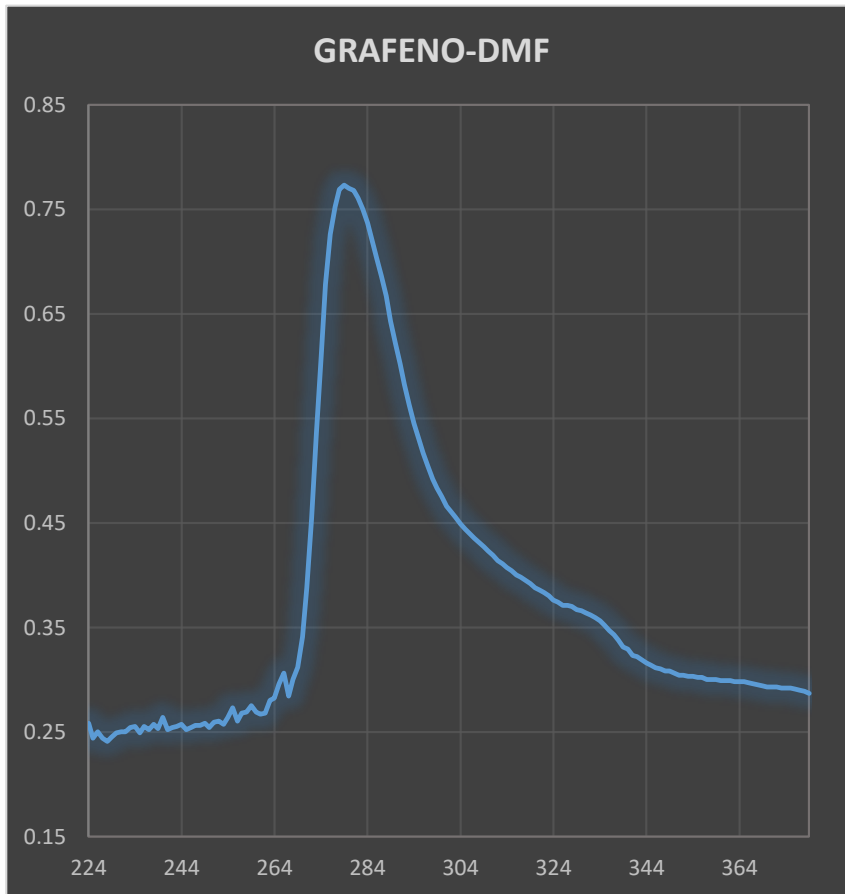


Figura 1C: Espectro de Absortividad Grafeno en DMF
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

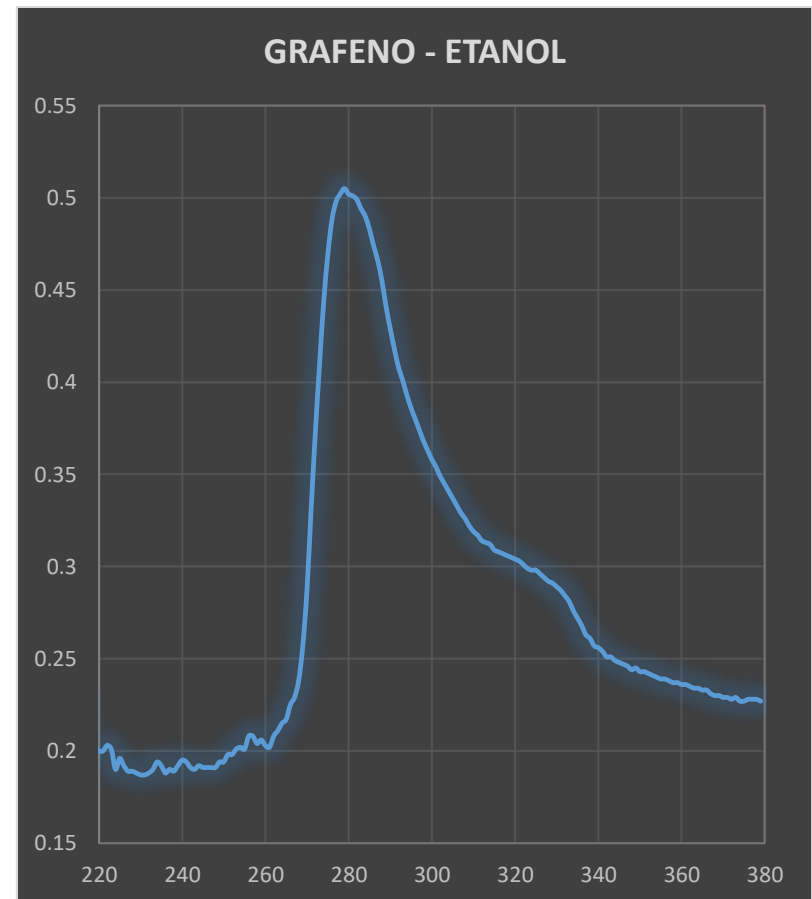


Figura 2C: Espectro de Absortividad Grafeno en Etanol
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO E. Determinación de grupos funcionales mediante Espectrofotometría Infrarroja.

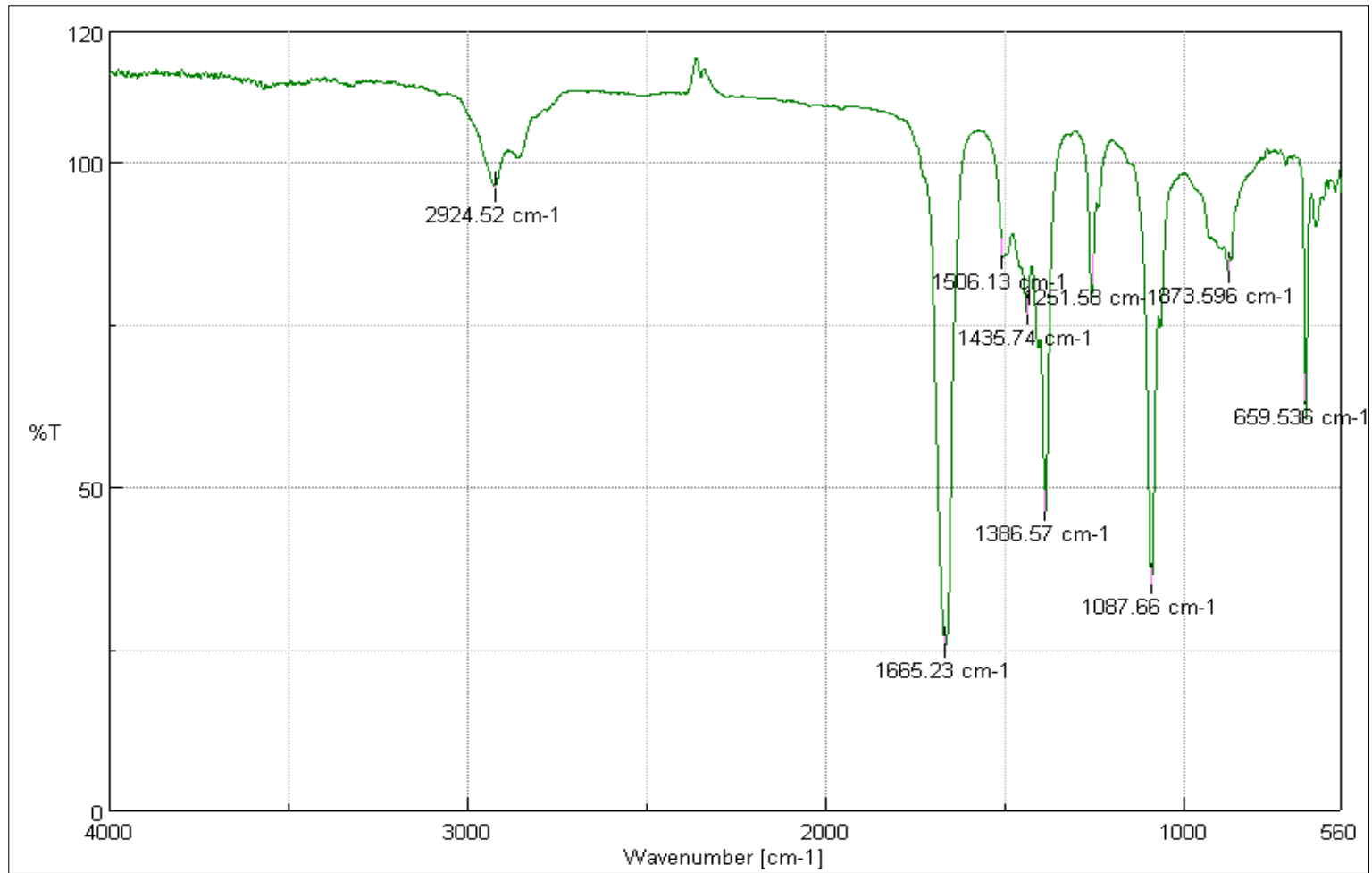


Figura 1E: Espectro Infrarrojo Grafeno-DMF

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos; 2018.

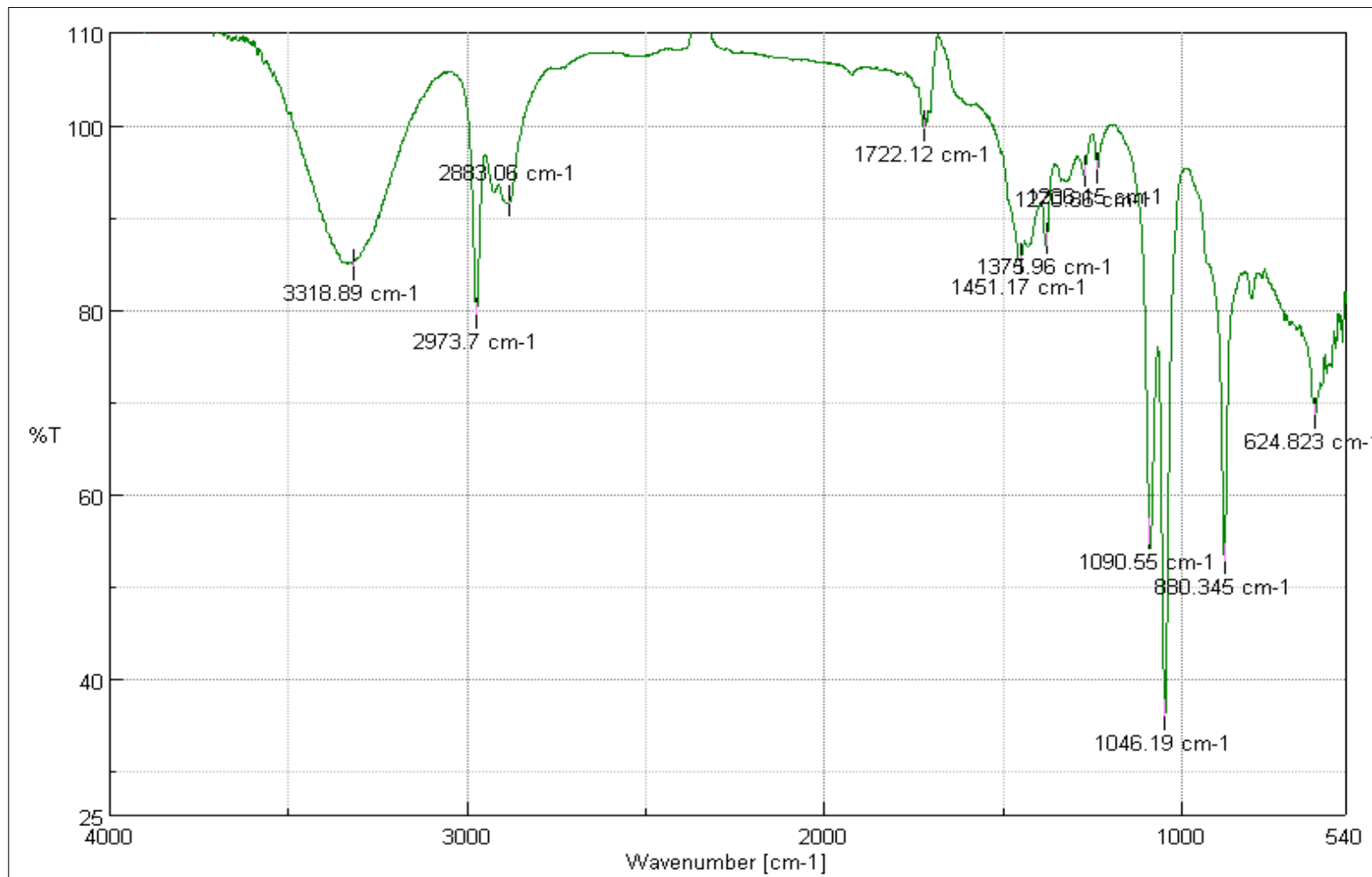


Figura 2E: Espectro Infrarrojo Grafeno - Etanol
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO F: Imágenes tomadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido

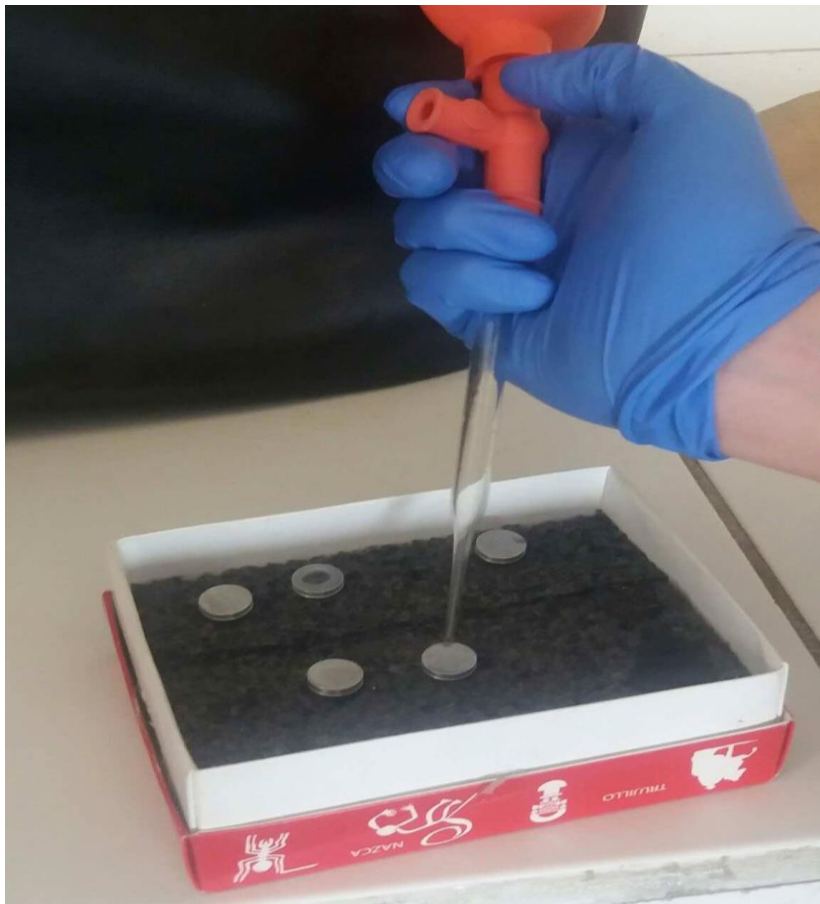


Figura 1F: Preparación de muestras antes del análisis SEM
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

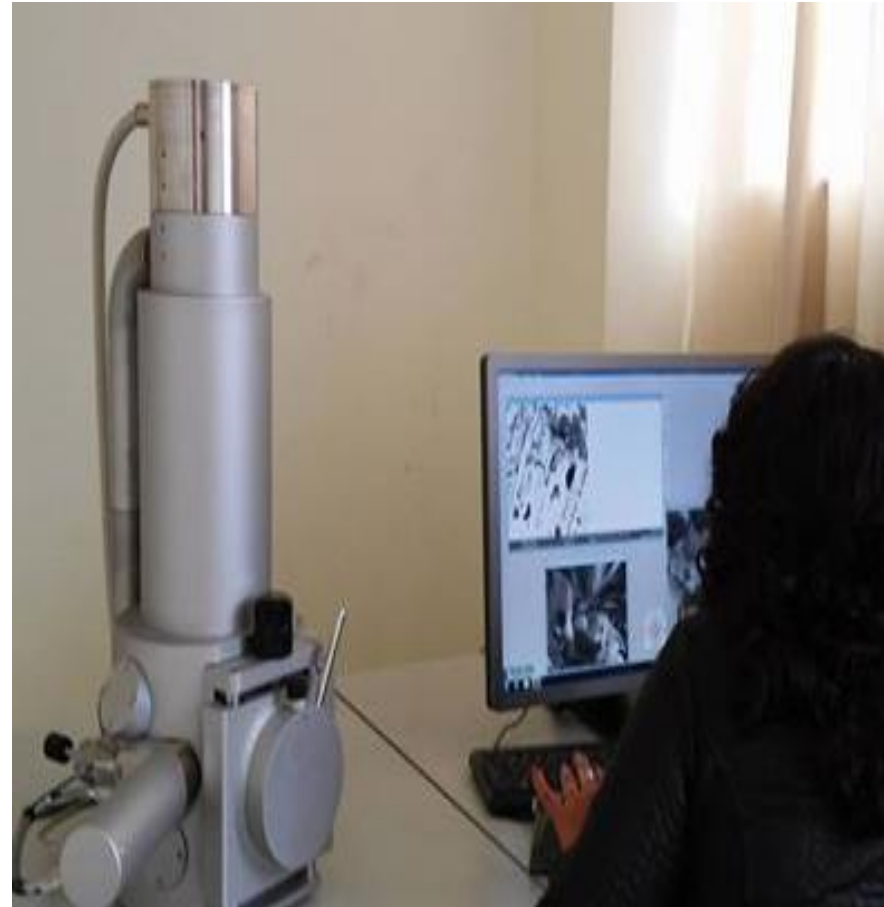


Figura 2F: Microscopio Electrónico de barrido.
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

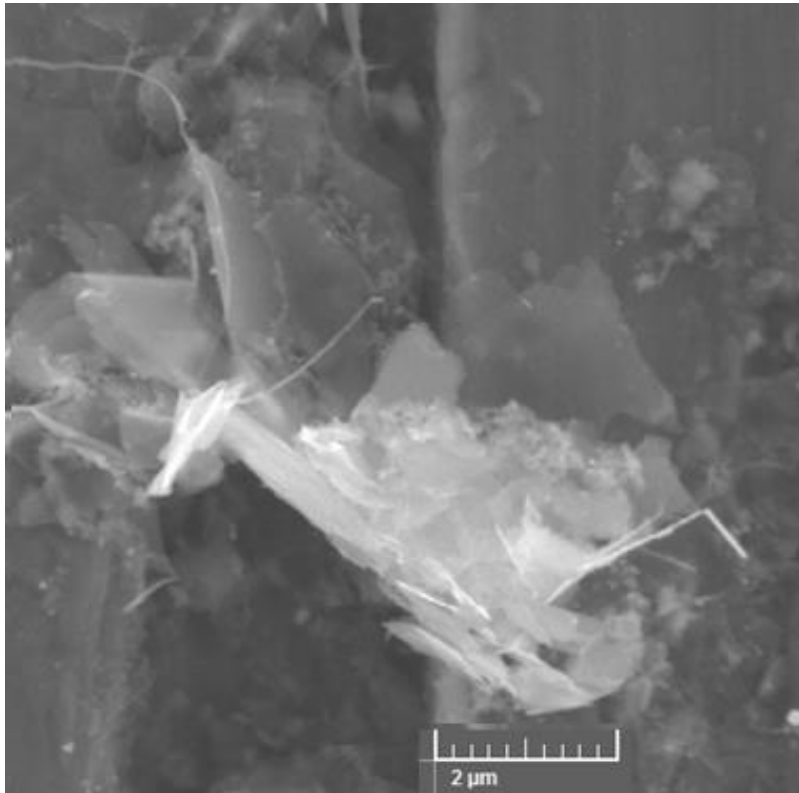


Figura 3F: Laminas de grafeno sonicadas con DMF
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

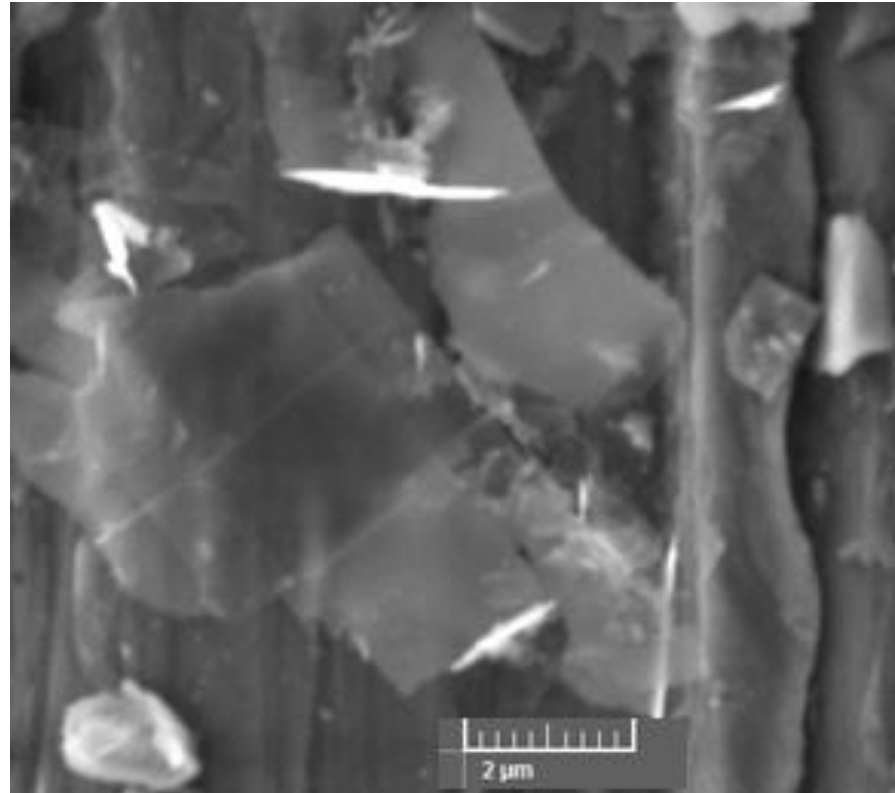


Figura 4F: Laminas de grafeno sonicadas con Etanol
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO G: Datos recopilados durante el proceso experimental.

| T. Sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 19,756 | 0,77 | 0,257 | 22,439 | 0,73 | 0,244 |
| 2 | 10 | 28,049 | 1,75 | 0,583 | 15,955 | 0,43 | 0,142 |
| 2 | 20 | 26,362 | 6,24 | 2,080 | 18,333 | 0,85 | 0,285 |
| 5 | 5 | 28,984 | 0,98 | 0,325 | 17,764 | 0,93 | 0,312 |
| 5 | 10 | 23,333 | 3,41 | 1,138 | 17,134 | 0,26 | 0,088 |
| 5 | 20 | 24,634 | 0,33 | 0,108 | 12,825 | 3,31 | 1,104 |
| 7 | 5 | 21,423 | 0,20 | 0,068 | 15,752 | 0,79 | 0,264 |
| 7 | 10 | 17,439 | 0,73 | 0,244 | 14,126 | 0,79 | 0,264 |
| 7 | 20 | 19,634 | 3,70 | 1,233 | 12,073 | 2,76 | 0,921 |

Tabla 1G: 0,5:1 Etanol-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| T. Sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 30,488 | 6,79 | 2,263 | 26,911 | 0,12 | 0,041 |
| 2 | 10 | 35,244 | 3,94 | 1,314 | 19,268 | 1,26 | 0,420 |
| 2 | 20 | 27,561 | 3,25 | 1,084 | 29,350 | 10,49 | 3,496 |
| 5 | 5 | 37,317 | 11,34 | 3,780 | 50,122 | 11,26 | 3,753 |
| 5 | 10 | 35,854 | 10,89 | 3,631 | 34,817 | 2,54 | 0,847 |
| 5 | 20 | 45,325 | 3,66 | 1,220 | 20,203 | 1,87 | 0,623 |
| 7 | 5 | 36,402 | 6,61 | 2,202 | 25,467 | 8,96 | 2,988 |
| 7 | 10 | 27,378 | 11,97 | 3,991 | 39,756 | 6,59 | 2,195 |
| 7 | 20 | 25,122 | 13,70 | 4,566 | 48,618 | 15,49 | 5,163 |

Tabla 2G: 0,5:1 DMF-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| T. Sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 21,38 | 0,98 | 0,325 | 30,55 | 2,42 | 0,806 |
| 2 | 10 | 16,95 | 4,67 | 1,558 | 23,15 | 0,18 | 0,061 |
| 2 | 20 | 25,43 | 3,92 | 1,308 | 20,16 | 6,14 | 2,046 |
| 5 | 5 | 34,07 | 5,12 | 1,707 | 19,57 | 0,59 | 0,196 |
| 5 | 10 | 19,57 | 3,76 | 1,253 | 18,37 | 6,54 | 2,182 |
| 5 | 20 | 20,53 | 2,52 | 0,840 | 17,24 | 2,24 | 0,745 |
| 7 | 5 | 23,98 | 0,45 | 0,149 | 21,52 | 2,74 | 0,915 |
| 7 | 10 | 35,08 | 1,67 | 0,556 | 24,61 | 6,04 | 2,012 |
| 7 | 20 | 17,20 | 3,98 | 1,328 | 15,69 | 5,20 | 1,734 |

Tabla 3G: 1:1 Etanol-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| T. sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 69,59 | 8,82 | 2,940 | 42,13 | 10,71 | 3,570 |
| 2 | 10 | 47,95 | 9,09 | 3,028 | 51,16 | 6,44 | 2,148 |
| 2 | 20 | 58,39 | 4,98 | 1,660 | 31,46 | 11,75 | 3,916 |
| 5 | 5 | 66,85 | 3,11 | 1,037 | 30,57 | 6,71 | 2,236 |
| 5 | 10 | 63,43 | 9,37 | 3,123 | 41,83 | 4,84 | 1,612 |
| 5 | 20 | 30,12 | 14,23 | 4,743 | 30,79 | 4,45 | 1,484 |
| 7 | 5 | 37,17 | 6,73 | 2,243 | 38,62 | 5,16 | 1,721 |
| 7 | 10 | 61,44 | 2,46 | 0,820 | 51,14 | 9,63 | 3,211 |
| 7 | 20 | 45,85 | 4,76 | 1,585 | 56,77 | 3,19 | 1,064 |

Tabla 4G: 1:1 DMF-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| T. sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 34,512 | 15,46 | 5,155 | 17,663 | 1,47 | 0,489 |
| 2 | 10 | 27,500 | 11,41 | 3,804 | 23,882 | 6,01 | 2,003 |
| 2 | 20 | 34,065 | 13,11 | 4,369 | 17,541 | 3,48 | 1,159 |
| 5 | 5 | 71,951 | 5,06 | 1,686 | 70,732 | 7,88 | 2,625 |
| 5 | 10 | 58,333 | 23,17 | 7,723 | 72,215 | 5,43 | 1,811 |
| 5 | 20 | 59,146 | 11,27 | 3,756 | 56,667 | 16,56 | 5,519 |
| 7 | 5 | 103,618 | 7,10 | 7,103 | 46,931 | 13,02 | 4,340 |
| 7 | 10 | 84,472 | 5,791 | 1,930 | 38,496 | 18,22 | 6,075 |
| 7 | 20 | 52,561 | 3,617 | 1,206 | 68,415 | 4,690 | 1,563 |

Tabla 5G: 2:1 Etanol-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| T. sonicación (horas) | T. Centrifugado (min) | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media | Concentración | Error de Concentración | Sigma de la media |
|-----------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | 500 | | | 1000 | | |
| 2 | 5 | 71,585 | 45,99 | 15,330 | 39,228 | 6,90 | 2,300 |
| 2 | 10 | 27,785 | 13,02 | 4,340 | 25,427 | 15,44 | 5,145 |
| 2 | 20 | 84,350 | 5,783 | 1,928 | 77,764 | 5,35 | 5,351 |
| 5 | 5 | 95,854 | 38,11 | 12,705 | 114,593 | 7,89 | 7,885 |
| 5 | 10 | 62,480 | 23,80 | 7,933 | 110,407 | 7,54 | 7,540 |
| 5 | 20 | 43,150 | 16,41 | 5,471 | 26,260 | 1,822 | 1,822 |
| 7 | 5 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,00 | 0,000 |
| 7 | 10 | 124,350 | 8,59 | 8,589 | 89,248 | 13,14 | 4,379 |
| 7 | 20 | 92,073 | 6,34 | 6,336 | 89,126 | 9,23 | 3,076 |

Tabla 6G: 2:1 DMF-Grafeno; 2, 5, 7h; 5,10 ,20 min; 500, 1000 rpm.

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO H: Diseño experimental para la obtención de grafeno

| Muestra mg de grafito/ mL | Tiempo de sonicación (horas) | Revoluciones por minuto (rpm) | Tiempo de centrifugación (minutos) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 20 |
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 20 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 20 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 20 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 20 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 5 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 10 |
| 5 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 20 |

Tabla 1H: Relación 0,5:1 Etanol-Grafito, DMF-Grafito

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| Muestra mg de grafito/ mL | Tiempo de sonicación (horas) | Revoluciones por minuto (rpm) | Tiempo de centrifugación (minutos) |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 20 |
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 20 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 20 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 20 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 20 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 5 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 10 |
| 10 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 20 |

Tabla 2H: Relación 1:1 Etanol-Grafito, DMF-Grafito

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

| Muestra mg de grafito/ mL | Tiempo de sonicación (horas) | Revoluciones por minuto (rpm) | Tiempo de centrifugación (minutos) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 500 | 20 |
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 2 | 1000 | 20 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 500 | 20 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 5 | 1000 | 20 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 500 | 20 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 5 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 10 |
| 20 mg/ 10 mL | 7 | 1000 | 20 |

Tabla 3H: Relación 2:1 Etanol-Grafito, DMF-Grafito

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO I. Muestras obtenidas después de ejecutar el diseño experimental.



Figura 1I: Set 1,2 y 3 suspensiones Etanol-Grafeno; DMF- Grafeno.
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.

ANEXO J: Equipos utilizados durante el proceso de obtención y optimización de grafeno.



Figura 1J: Espectrofotómetro UV-vis
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.



Figura 2J: Espectrofotómetro de Infrarrojo
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018



Figura 3J: Sonicador

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.



Figura 4J: Mufla

Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018



Figura 5J: Campana de extracción de gases
Realizado por: Cayambe Mayra; Zambrano Carlos;2018.