

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Ensamble de aerogeles e hidrogeles a partir de óxido
de grafeno reducido (rGO)**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Deiby Jael Espinoza Hernández

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Deiby Jael Espinoza Hernández

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas
Codirector de tesis

Dra. Ana Bertha Castro Ceseña

Dr. Daniel Saucedo Carvajal

Dr. Enrique Contreras Bernabé



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Deiby Jael Espinoza Hernández** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

Ensamble de aerogeles e hidrogeles a partir de óxido de grafeno reducido (rGO)

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas
Codirector de tesis

En los últimos años se ha propuesto diseñar, ensamblar y evaluar materiales a base de nanoestructuras, buscándole conferir las propiedades de los nanomateriales al material macroscópico final. Para lograr obtener este tipo de material macroscópico 3D, es necesario ensamblar nanoestructuras a manera de “ladrillos” (bloques constructores) con ciertas propiedades deseadas, en un cierto tipo de arreglo 3D (arquitectura) requerido. En particular, el grafeno es un candidato ideal para la obtención de este tipo de arreglos, dada su elevada área superficial, así como sus propiedades físicas y químicas. En el presente trabajo, se han obtenido hidrogeles y aerogeles con grafeno, como dos tipos de ensamblajes macroscópicos tridimensionales (3D); se han evaluado sus propiedades y se ha propuesto los mecanismos a nivel molecular de sus metodologías de ensamblaje. Es importante resaltar la propuesta realizada, para conferirle propiedades hidrofílicas al óxido de grafeno reducido (OGr), lo cual abre las puertas y permite la obtención de estos dos tipos de arreglos (hidrogel y aerogel). En particular, el ensamble de óxido de grafeno reducido (OGr) en hidrogeles de alginato cargados con OGr-PDDA lograron absorber hasta más de veinte veces su peso en agua. Por su parte, los aerogeles a base de OGr resultaron en materiales con bajas densidades (11 veces la densidad del aire) y resistencia a la compresión con una marcada tendencia a mejorar su flexibilidad y cantidad de peso soportado antes del colapso, como función de la temperatura del tratamiento térmico aplicado. Más aún, los aerogeles pudieron absorber selectivamente manchas de aceite de maíz presentes en medio acuoso, logrando absorber y retener hasta 200 μ L de aceite por mg de aerogel.

Palabras clave: OGr, PDDA, Aerogeles, Hidrogeles.

Abstract of the thesis presented by **Deiby Jael Espinoza Hernández** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

Assembly of reduced graphene oxide hydrogels and aerogels (rGO)

Abstract approved by:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas
Codirector de tesis

In recent years, it has been proposed to design, assemble and evaluate materials based in nanostructures, seeking to give the final macroscopic material properties from the nanomaterials. In order to obtain this type of macroscopic 3D material based on nanostructures, it is necessary to assemble nanostructures as "bricks" (building blocks) with certain desired properties in a certain type of 3D arrangement (architecture) that is desired. In particular, graphene is an ideal candidate for obtaining this type of arrays, due to its high surface area, as well as its physical and chemical properties. In the present work, hydrogels and aerogels have been obtained from graphene as two types of three-dimensional (3D) macroscopic assemblies; their properties have been evaluated and their assembly mechanisms at the molecular level have been proposed. It is important to highlight the proposal made here, to confer hydrophilic properties to reduced graphene oxide (rGO), which allows obtaining these two types of arrangements (hydrogel and aerogel). Specifically, the assembly of reduced graphene oxide (rGO) in alginate hydrogels by loading it with rGO-PDDA were able to absorb more than a ten times their weight in water. For the rGO-based aerogels they turned out as materials with low densities (~7 times the air density) and resistance to compression with a tendency to improve its flexibility and amount of weight supported before collapsing, as function of the heat treatment temperature applied. Moreover, the aerogels were able to absorb selectively corn oil present in aqueous media, being able to absorb and retain even 200 μ L of oil per mg of aerogel.

Keywords: rGO, PDDA, Aerogels, Hydrogels.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNYN-UNAM) por permitirme ingresar al posgrado de maestría en Nanociencias y por el uso de sus instalaciones para la elaboración de este trabajo de investigación.

Al apoyo financiero de los proyectos PAPIIT IN105719 y IN111223 otorgados por la DGAPA-UNAM, al proyecto del programa Conjunto de Colaboración de Investigación Sistema UI/UNAM y a los proyectos A1-S-17539 y Fordecyt 272894 de CONAHCyT. Se agradece también el invaluable apoyo de Eduardo Murillo, Eloísa Aparicio, Israel Gradilla, Jesús Díaz, Francisco Ruiz y Jaime Mendoza con su soporte técnico.

Al Dr. José Manuel Romo Herrera por aceptarme como su alumna, por resolver mis dudas en todo momento. Gracias por todo el conocimiento que me ha compartido.

Al Dr. David Alejandro Domínguez Vargas que siempre estuvo atento a mis necesidades en el trabajo de tesis y abierto para ayudarme en cualquier duda. Gracias por sus tutorías y tiempo dedicado, y por escucharme cuando fue necesario, sobre todo por su gran apoyo en esta última etapa, siempre lo recordaré.

Al comité de tesis, a la Dra. Ana Bertha Castro, Dr. Daniel Saucedo y al Dr. Enrique Bernabé Contreras por brindarme de su tiempo en cada avance y sugerencia en el proyecto.

A mis amigos Germán Morales, Belman y José Ruiz y Christian por brindarme ayuda en cualquier momento de esta etapa y por todas las pláticas y risas que hicieron más agradable este proyecto. También a Montse que estuvo conmigo durante largas jornadas en el laboratorio que gracias a ella se hacían más divertidas, por sus pláticas y por su valiosa amistad que conservaré el resto de mi vida.

A Norma y Erick por estar conmigo en otra etapa de mi vida, por cada plática y aventuras dentro y fuera de la escuela, por escucharme cuando más lo necesitaba y por los viernes de chismecito en el café.

A mis compañeros de estudio (José, Belman, Montse y Miguel) que me apoyaron bastante en esta última etapa, gracias por hacerme preguntas difíciles, chistes y por hacer ese estudio ameno.

A mi familia que siempre estuvieron para apoyarme, motivarme, quererme mucho, estar pendiente durante este tiempo y sobre todo por escuchar lo que hacía, aunque no me entendían, pero disfrutaba explicarles y muy importante apoyarme en la última etapa de este proceso que me hizo colapsar. A mi prometido que estuvo para escucharme cuando más lo necesitaba, por aconsejarme y apoyarme en los momentos más difíciles.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.1.1 Óxido de grafeno (OG).....	2
1.1.2 Reducción de óxido de grafeno (OGr).....	3
1.1.3 Adición de propiedades hidrofílicas al OGr.....	6
1.1.4 Ensamble de OGr en materiales 3D.....	7
1.1.5 Hidrogeles de alginato cargados con OGr.....	8
1.1.6 Aerogeles de OGr.....	10
1.2 Hipótesis.....	12
1.3 Objetivos.....	12
1.3.1 Objetivo general.....	12
1.3.2 Objetivos específicos.....	12
Capítulo 2. Metodología.....	14
2.1 Síntesis de óxido de grafeno (OG).....	14
2.2 Método de reducción para la obtención del óxido de grafeno reducido (OGr).....	15
2.3 Propuesta para adición de propiedades hidrofílicas al OGr.....	15
2.4 Caracterización del grado de reducción del OGr y de su carga superficial.....	16
2.4.1 Espectroscopía UV-Visible para monitorear el grado de reducción química de las muestras de OG y OGr.....	16

2.4.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) para conocer la composición química del OG, OGr y aerogeles	16
2.4.3	Medición de potencial Z para analizar la carga del OGr funcionalizado con PDDA	17
2.5	Síntesis de hidrogeles cargados con OGr	17
2.6	Caracterización de las propiedades de hinchamientos y secado de los hidrogeles obtenidos	18
2.6.1	Curvas de secado.....	18
2.6.2	Curvas de hinchamiento.....	18
2.7	Síntesis de aerogeles a base de OGr	19
2.8	Caracterización de las propiedades de los aerogeles obtenidos	19
2.8.1	Medición de la densidad	19
2.8.2	Evaluación de su estabilidad en solventes	20
2.8.3	Evaluación de su deformación al ser expuesto a distintos pesos (presiones)	20
2.8.4	Evaluación de su propiedad de absorción selectiva de líquidos en solventes.....	21
Capítulo 3.	Resultados y discusiones	23
3.1	Análisis de las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr).....	23
3.1.1	Medición del grado de reducción del OGr mediante espectroscopía UV-Visible.....	24
3.1.2	Medición del grado de reducción del OGr mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	26
3.1.3	Medición de la carga superficial del OGr mediante potencial Zeta	27
3.2	Ensamble y caracterización de hidrogeles cargados con OGr.....	27
3.2.1	Propuesta del modelo esquemático de la obtención del hidrogel	28
3.2.2	Proceso de secado de los hidrogeles	29
3.2.3	Proceso de hinchamiento de hidrogeles.....	30
3.3	Ensamble y caracterización de aerogeles a base de OGr.....	31
3.3.1	Densidad.....	32
3.3.2	Composición elemental de los aerogeles.....	33
3.3.3	Estabilidad en solventes.....	35

3.3.4	Deformación al ser expuesto a distintos pesos (presiones).....	38
3.3.5	Absorción selectiva de líquidos en solventes.....	41
Capítulo 4.	Conclusiones.....	44
Literatura citada	46
Anexos	48

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Diferencia del OG y del OGr	4
Figura 2. Interacción del PDDA con el OG como agente estabilizador, seguido de una desoxigenación con NaBH_4 para obtener OGr (Dimiev & Eigler, 2017).	7
Figura 3. Aerogel de grafeno (Gorgolis & Galiotis, 2017).....	11
Figura 4. Proceso de obtención del óxido de grafeno. Las distintas etapas del proceso de obtención del OG se describen esquemáticamente en 5 distintos pasos	14
Figura 5. Proceso experimental para la obtención de hidrogeles de alginato cargados con OGr. Se describe esquemáticamente los 6 distintos pasos para lograr la obtención de los hidrogeles cargados con OGr-PDDA. Los primeros tres pasos abarcan la reducción y funcionalización del OG en OGr-PDDA para conferirle propiedades hidrofílicas; mientras que los últimos tres pasos corresponden al ensamblaje del hidrogel en presencia de una dispersión homogénea de OGr-PDDA en agua.....	17
Figura 6. Proceso experimental para la obtención de aerogeles a base de OGr. Los 6 pasos descritos esquemáticamente enlistan la secuencia a seguir para obtener el aerogel a base de OGr. Los tres primeros pasos corresponden a la reducción y funcionalización del OG en OGr; mientras que los últimos tres pasos logran la obtención del aerogel partiendo de una dispersión acuosa homogénea de OGr-PDDA, la evacuación del agua y su intercambio por aire mediante liofilización, para finalmente darle un tratamiento térmico que produce la coalescencia necesaria entre las hojas de grafeno para darle la estabilidad mecánica necesaria al aerogel resultante.....	19
Figura 7. Dispersión de OG y OGr obtenido con diferentes agentes reductores, a) dispersión de OG en agua y b) dispersión de OGr en agua.....	24
Figura 8. Espectros de absorbancia por medio de UV-Visible de las dispersiones de OG localizado en 229 nm (línea negra), OGr localizado de 268-270 nm (líneas azul marino y roja), el resto de las líneas no fueron reducidas.	25
Figura 9. Comparación de espectros de absorbancia por medio de espectroscopia UV-Visible de las dispersiones de OG localizado en 229 nm (línea azul marino), OGr localizado en 267 nm (línea roja) y OGr funcionalizado con PDDA localizado en 267m (línea negra).....	25
Figura 10. Comparación de espectros de XPS en polvo. a) Se muestra un pico pronunciado del enlace C-O del OG debido a la cantidad de oxígeno presente en la muestra y b) muestra de OGr, se observa que el pico de C=C aumenta debido a la reducción del oxígeno.....	26
Figura 11. Esquema propuesto de alginato de sodio y OGr@PDDA, a) estructura del alginato de sodio y b) esquema representativo de la interacción del alginato de sodio con el OGr-PDDA entrecruzado con iones de calcio provenientes del CaCl_2	29
Figura 12. Curvas de secado de hidrogeles obtenidos a partir de 100mg y 200mg de alginato de sodio en 2ml de solvente: a-b) curvas de secado monitoreando la pérdida de agua.....	30

- Figura 13. Curvas de hinchamiento de hidrogeles obtenidos con 200mg y 100mg de alginato de sodio y sus correspondientes concentraciones de OGr-PDDA 10mg /ml (línea negra), 1 mg/mL (línea azul), 0.1 mg/mL (línea roja) y sin OGr (línea verde).31
- Figura 14. Proceso de hinchamiento del hidrogel de 200mg de alginato de sodio obtenido con una dispersión de OGr a 1mg/mL durante 10 días.31
- Figura 15. Aerogeles sobre un diente de león mostrando lo ligero del material obtenido debido a su baja densidad, a) aerogel de 800°C, b) aerogel de 900°C y c) aerogel de 1000°C.32
- Figura 16. Espectros generales de XPS, a) OGr al ser analizado se encuentra un pico elevado del oxígeno, b) aerogel tratado térmicamente a 800 °C, c) aerogel tratado térmicamente a 900 °C, y d) aerogel de 1000°C disminuyen la cantidad de oxígeno y aumenta la intensidad del carbono33
- Figura 17. Espectros de XPS de la ventana del C1s a) OGr presenta un pico elevado en el enlace C-O, b) aerogel con tratamiento térmico de 800°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 900°C y d) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C presentan un pico elevado del C=C.34
- Figura 18. Prueba de estabilidad en agua, a) aerogel con tratamiento térmico a 800°C, b) aerogel con tratamiento térmico de 900°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C y d) muestra sin tratamiento térmico (control). Puede observarse como la muestra sin tratamiento térmico se deshace por completo al ser expuesta al solvente, mientras que las otras tres muestras se mantienen íntegras en su conformación.36
- Figura 19. Prueba de estabilidad en isopropanol, a) aerogel con tratamiento térmico a 800°C, b) aerogel con tratamiento térmico de 900°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C y d) muestra sin tratamiento térmico (control). Se observa como las tres muestras con tratamiento térmico presentan integridad en su conformación al ser recuperadas, mientras que para la muestra sin tratamiento térmico sumergido se observó sumergida de manera compacta y al ser recuperada y secada las fuerzas de capilaridad terminaron colapsándola y quedando compactada.37
- Figura 20. Deformación de los aerogeles en estado de compresión, al ser expuestos a un peso (presión) conocida; cada uno de los aerogeles tratados térmicamente a distintas temperaturas fueron capaces de soportar diferentes pesos. Puede observarse la mayor flexibilidad a medida que la temperatura del tratamiento térmico fue mayor, como se muestra ante un peso constante (600mg) y el grado de compresión adquirido. El aerogel de mayor rigidez (800 C) terminó siendo el que soportó un menor peso, con un peso máximo soportado de 1000 mg.39
- Figura 21. Aerogeles recuperando su forma después de ser sometidos a diversos pesos.40
- Figura 22. Gráficas de deformación respecto a la presión ejercida en cada uno de los aerogeles, obtenidas con los valores de longitud (altura del cilindro) de cada aerogel, una vez recuperada su morfología al ser liberados de cada presión ejercida, con respecto a su longitud original. Las barras en amarillo claro corresponden a los casos cuya imagen se muestran en la Figura 21.40
- Figura 23. Capacidad máxima de absorción por cada aerogel.42

Figura 24. Capacidad máxima de absorción selectiva de aceite en agua por cada uno de los tres aerogeles.....43

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Parámetros utilizados para la selección del agente reductor.	23
Tabla 2. Concentración de las especies de carbono de las muestras de OG y OGr derivado de la región del pico C1s, se observa que hubo una disminución del grupo C-O y un aumento en el grupo C=C en la muestra de OGr en comparación con la de OG.	27
Tabla 3. Resultados de los valores de potencial Z (mV) para las dispersiones de OG, la carga es negativa asociada a ls grupos de oxígeno contenidos y al reducir el OG con PDDA adquiere carga positiva proveniente del polielectrolito catiónico.	27
Tabla 4. Densidad de aerogeles de acuerdo con la temperatura del tratamiento térmico utilizado.	32
Tabla 5. Concentración de valores de los grupos funcionales de rGO y aerogeles de la ventana de C1s, al tratar térmicamente los aerogeles presentan un aumento en el enlace C=C en comparación a la muestra de OGr en polvo que tiene un aumento en el grupo C-O.	34
Tabla 6. se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 800°C.	50
Tabla 7, se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 900°C.	50
Tabla 8, se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 1000°C.	51
Tabla 9. Hidrogeles de 200mg de Alginato con carga de rGO-PDDA y su relación de cantidad de agua absorbida.	52
Tabla 10. Hidrogeles de 100mg de Alginato con carga de rGO-PDDA y su relación de cantidad de agua absorbida.	52
Tabla 11. Densidades y estructuras de distintos solventes.	53

Capítulo 1. Introducción

El desarrollo de materiales nanoestructurados ha recibido mucha atención debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas a medida que el tamaño se va reduciendo hasta llegar a la escala nanométrica (Alwin & Sahaya Shajan, 2020). Recientemente, se han reportado nanoestructuras con distintas morfologías como nanoesferas, nanopartículas, nanotubos, nanorods, nanohilos, entre otras, de forma interconectada para distintas aplicaciones. Las nanoestructuras 1D (uni-dimensionales), como las varillas, hilos y los nanotubos son conocidos por sus propiedades de transporte, pero la escasa superficie de las nanoestructuras unidimensionales limita su aplicación en algunas áreas (Alwin & Sahaya Shajan, 2020). Por ello, en los últimos años se han estudiado los ensambles tridimensionales (3D), en los que las nanoestructuras de menor dimensión se disponen en 3D y forman una estructura de red interconectada. La estructura interconectada en 3D ofrece una gran superficie interna, una densidad baja y una elevada área superficial. Además, la excesiva porosidad y el tamaño ajustable de los poros, ayudan a acomodar moléculas y reactivos para mejorar el rendimiento (Alwin & Sahaya Shajan, 2020). Dentro de los materiales nanoestructurados 3D se han ensamblado diversas nanoestructuras tales como el Óxido de Grafeno (OG) y el Óxido de grafeno reducido (OGr).

El OG tiene una estructura 2D similar a la del grafeno, con la diferencia de que la única capa de átomos de carbono, se encuentran funcionalizados covalentemente con grupos que contienen oxígeno (hidroxilo, epóxido, carbonilo, etc.). Estos grupos funcionales permiten que el OG se procese fácilmente en dispersiones y le confieren una alta estabilidad coloidal en agua así como un conjunto de propiedades mecánicas y ópticas (Tarcan et al., 2020).

Una de las propiedades que hace al OG muy atractivo para el desarrollo de este trabajo, es que se puede transformar fácilmente en OGr por procesos químicos o térmicos. Actualmente, el OGr se ha convertido en un buen material entre el grafeno y el OG, ya que el OGr presenta propiedades similares a las del grafeno (i.e., conductividad) y es fácil de obtener escalablemente en las cantidades necesarias a partir del OG, utilizando una variedad de métodos químicos, térmicos y térmicos asistidos por microondas (Tarcan et al., 2020). En este sentido, es importante entender que esta diversidad de métodos de reducción química dará lugar a OGr de diferente calidad, por ende, con diferentes propiedades. Por ejemplo, la reducción química en medios líquidos es un proceso de bajo costo y fácil de realizarse a temperatura ambiente, haciendo uso de reactivos químicos como la hidracina. En estos casos, la reducción de OG a las láminas de OGr se consigue mediante el uso de su hidrofiliidad, añadiendo estos reactivos líquidos a una

dispersión acuosa de OG (Tarcán et al., 2020). También pueden utilizarse otros reactivos, como el borohidruro de sodio, siendo este un agente reductor muy común y compuesto por una sal que contiene un anión BH_4 tetraédrico, que se solubiliza fácilmente en medios acuosos y alcohólicos (Chua & Pumera, 2014). Además, el OGr no solo presenta buenas propiedades de conductividad eléctrica y de absorción de luz en todo el espectro (incluso el OGr puede absorber una cantidad significativa de luz en el rango del visible e infrarrojo cercano), sino que también posee grupos funcionales que podrían hacerlo fácil de dispersar en una variedad de disolventes de interés e incluso pueden crearse nuevos materiales (Tarcán et al., 2020).

Ahora bien, es deseable poder trasladar las propiedades que tiene dicho material a una escala nanométrica, a niveles macroscópicos más apropiados. En este sentido, los hidrogeles y aerogeles son un buen ejemplo producto de estos esfuerzos. En particular, los aerogeles son ensamblajes tridimensionales a partir de nanoestructuras, formando redes no líquidas, interconectadas y porosas, formadas por partículas ligadas, poco compactas, que se expanden en todo su volumen y presentan una densidad ultra baja ($0.01\text{-}0.4\text{ g/cm}^3$) y una elevada superficie específica (Alwin & Sahaya Shajan, 2020). Para obtener un aerogel existen dos variables críticas: la temperatura y la presión, ya que el líquido de los poros se sustituye por aire, obteniéndose así una espuma porosa conocida como aerogel. Por otro lado, los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales (3D) entrecruzadas, capaces de absorber y retener una gran cantidad de líquidos. La posibilidad de sintonizar sus propiedades físicas y químicas, abren aún más el espectro de situaciones en las que pueden ser aplicados en la solución de problemas como en absorción de solventes orgánicos, para recuperar ambientes que han sido contaminados (Wang et al., 2020).

1.1 Antecedentes

1.1.1 Óxido de grafeno (OG)

El óxido de grafeno (OG) fue reportado en 1859 por el profesor Brodie de la universidad de Oxford (Daniel R. Dreyer, et al 2009). Para intentar medir el peso molecular del grafito, el profesor Brodie mezcló grafito con ácido nítrico fumante, en presencia de clorato de potasio durante varios días. Sin embargo, el material final se dispersaba en agua pura pero no en medios ácidos, por lo que Brodie lo llamo ácido grafitico. Después en 1898, Staudenmaier mejoró el método de oxidación, adicionando clorato de potasio en pequeñas proporciones y acidificando la mezcla con ácido sulfúrico (Daniel R. Dreyer, et al 2009). Años

más tarde, en 1936, Hofmann sustituyó el ácido nítrico fumante por ácido nítrico concentrado y finalmente en 1958 Hummers y Hofmann utilizaron permanganato de potasio como agente oxidante en una mezcla de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (Daniel R. Dreyer, et al 2009). El óxido de grafeno tiene una estructura similar al grafito, pero el plano de los átomos de carbono en la estructura del óxido de grafeno, se encuentran anclados grupos funcionales que contienen oxígeno, que no solo hacen más amplia la distancia entre capas, sino que también hacen que las capas de átomos sean hidrofílicas.

Estas capas oxidadas pueden ser exfoliadas en presencia de agua, si las láminas exfoliadas contienen pocas o una capa de átomos de carbono como el grafeno, estas láminas son llamadas "óxido de grafeno" (Ray, 2015).

Hasta el momento, muchos se han dedicado a investigar la superficie del OG y han observado regiones con defectos, probablemente debidas a la presencia de oxígeno; Pandey y colaboradores (Pandey et al., 2008) reportaron que en el OG se conserva la red en forma de panal parecida a la del grafeno, pero con desorden (es decir, los átomos de carbono unidos a grupos funcionales han sido levemente desplazados); sin embargo, el tamaño de la hoja de OG continúa siendo similar a la del grafeno. Una de las ventajas del OG es que se dispersa fácilmente en agua y en otros disolventes orgánicos, así como también en diferentes matrices debido a la presencia de grupos funcionales. Esta propiedad es importante cuando se mezcla el OG con matrices cerámicas o poliméricas al intentar mejorar sus propiedades de absorción de luz, peso y mecánicas, no obstante, en términos de conductividad eléctrica, el OG se describe como un aislante eléctrico dado a la interrupción de sus redes.

Actualmente, existen varias aplicaciones para el OG en el área de la electrónica, por ejemplo, en los transistores de efecto de campo (FET), también se ha utilizado en aplicaciones biomédicas, en particular para la liberación controlada de fármacos (Ray, 2015).

1.1.2 Reducción de óxido de grafeno (OGr)

En 1963 Brauer realizó el primer proceso de reducción del óxido de grafito con diversos reactivos como la hidracina, hidroxilamina, yoduro de hidronio, iones de hierro y estaño. Hasta ahora se sabe que la composición química del óxido de grafeno no es tan diferente a la del óxido de grafito, siendo la principal diferencia el número de capas de grafeno apiladas. (Sengupta et al., 2018) mencionan que la reducción del OG se refiere a la eliminación de los grupos hidróxilo y epoxi.

En el proceso de reducción del OG hay dos objetivos principales: la eliminación de los grupos funcionales y la reparación de los defectos estructurales. Sin embargo, la transformación del óxido de grafeno en óxido de grafeno reducido, se puede observar experimentalmente cuando hay un cambio de color en la reacción: de color café (OG) a negro (OGr), incluso se incrementa la hidrofobicidad o agregación del material en medio acuoso, dando como resultado la remoción de los grupos funcionales.

La disminución en el contenido de oxígeno es equivalente al incremento en la proporción de C/O como se observa en la Figura 1.

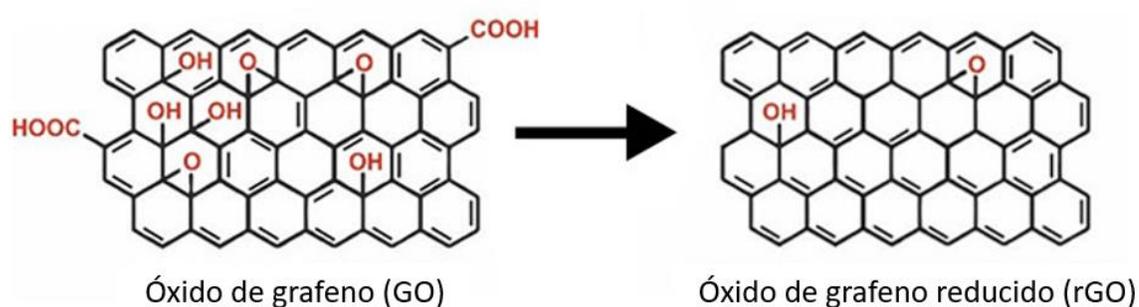


Figura 1. Diferencia del OG y del OGr

En la actualidad existen diversos agentes reductores que pueden ser utilizados en el proceso de reducción de óxido de grafeno. Estos pueden clasificarse en dos categorías según (Chua & Pumera, 2014):

1) Mecanismos bien soportados

Consisten en agentes reductores que han sido aplicados en la química sintética y han demostrado diversos modos de reacción hacia grupos funcionales específicos. Algunos de los agentes reductores utilizados son los borohidruros, hidruro de aluminio y agentes reductores que contienen azufre.

2) Mecanismos propuestos

Estos incluyen agentes reductores que no han sido aplicados en la química sintética y no tienen ningún mecanismo definido de reacción hacia grupos específicos de oxígeno. Algunos agentes reductores utilizados son los que contienen nitrógeno, tales como la hidracina (que es comúnmente usada), la hidroxilamina, pirrol, bencilamina, etilendiamina, urea, entre otros.

Así mismo, existen diversos métodos para la reducción de OG y se puede ser agrupados de la siguiente forma (Chua & Pumera, 2014):

- a) Reducción química: es uno de los métodos más utilizados ya que se puede implementar a gran escala. Así mismo, algunos agentes reductores utilizados en la actualidad son la hidracina y el borohidruro de sodio. Este método suele realizarse a temperatura ambiente.
- b) Reducción térmica: este método consiste en descomponer los grupos de oxígeno del material, en gases como CO y CO₂ (Ray, 2015). Usualmente, se utilizan temperaturas desde 300°C hasta los 1000°C. A través de esta metodología, se puede obtener OGr con elevada área superficial, muy parecido al grafeno prístino. Las ventajas de la reducción térmica es que hay eliminación significativa de oxígeno dado a las altas temperaturas que se utilizan (Sengupta et al., 2018).
- c) Reducción electroquímica: este método consiste en utilizar el potencial del electrodo para controlar el grado de reducción del OGr final. El proceso se lleva a cabo recubriendo sustratos de ITO o vidrio con una capa delgada de OG, posteriormente colocarle electrodos en los extremos creando así un circuito eléctrico.

Una de las ventajas de este método es que no utiliza químicos peligrosos. Sin embargo, la desventaja principal radica en que no es costeable depositar de forma masiva el OG en los electrodos y por ende no es un método aplicable a gran escala (Ray, 2015). Se puede decir que el OGr obtenido por este método es similar estructuralmente al grafeno prístino.

Ahora bien, como ya se comentó, antes el borohidruro de sodio (NaBH₄) es actualmente uno de los agentes reductores más utilizados en la química sintética. En esencia, es una sal que contiene un anión tetraédrico BH₄⁻ que es soluble tanto en medios acuosos, como en alcoholes.

El primero en reportar el uso de NaBH₄ como agente reductor de OG fue por (Muszynski et al., 2008). En este trabajo, estudiaron la fisorción de nanopartículas de oro en un material de grafeno. También Shin y colaboradores (Shin et al., 2009) reportaron el uso de borohidruro de sodio para la reducción de óxido de grafeno y observaron el efecto que tenía en la conductividad eléctrica.

Los reportes indican que el OGr tiene buenas propiedades de absorción de luz en todo el espectro. También, Tarcan y colaboradores (Tarcan et al., 2020) reportan grupos funcionales en el OGr que hacen

posible que este se disperse en diversos disolventes de interés, puesto que comúnmente, el OGr tiende a agregarse durante el proceso de reducción.

Otra propiedad interesante para diversas aplicaciones es la conductividad eléctrica del OGr, la cual se ha demostrado que depende principalmente de la proporción de C/O, de las propiedades estructurales de las hojas, el tamaño y la cantidad de defectos en las capas de grafeno (Tarcan et al., 2020).

1.1.3 Adición de propiedades hidrofílicas al OGr

Una de las desventajas principales que se tiene con las hojas de grafeno, es que estas tienden a formar aglomerados irreversibles, por lo que varios grupos de investigación trabajan actualmente para desarrollar metodologías que permiten una mayor solubilidad del OGr. Recientemente, se ha reportado que la fijación de algunas moléculas o polímeros en la superficie de las hojas de grafeno, pueden ayudar a contrarrestar este efecto no deseado del material. El trabajo de Zhang y colaboradores (Zhang et al., 2011) reporta que es posible funcionalizar el grafeno con PDDA (cloruro de polidialilmetilamonio), otorgándole una carga positiva en la superficie, sin modificar la estructura electrónica del material y permitiendo una mayor solubilidad en agua. El proceso puede describirse brevemente de la siguiente forma: el PDDA cargado positivamente se adsorbe en la superficie del OG (cargado negativamente) a través de interacción electrostática. Después, continúa la reducción del OG; en este paso, al irse perdiendo oxígenos, el PDDA adsorbido puede lograr funcionalizar la hoja de grafeno ante la reconfiguración de su red atómica; actuando finalmente como estabilizador para hacer que el OGr sea estable en agua. Es importante señalar que la incorporación de PDDA como molécula “solubilizante”, permite que se pueda utilizar en diversas aplicaciones ya que este método es compatible con procesos de producción escalable.

Recientemente, Dimiev y colaboradores (Dimiev & Eigler, 2017) describieron un mecanismo de formación del OGr-PDDA. En este trabajo se propone que, en la primera etapa, el OG se estabiliza mediante una interacción no covalente con el polímero cargado positivamente. Se prepara una dispersión de OG/Polímero con la adsorción de PDDA. Finalmente, se realiza la reducción química utilizando borohidruro de sodio y logrando así una dispersión homogénea de OGr/PDDA (Figura 2). La interacción que hay en el polímero y el OG/OGr produce dispersiones estables, de lo contrario el OGr se agregaría formando precipitados. Asimismo, este trabajo propone que el OG y el PDDA interactúan por medio de los grupos

“oxo” del OG con los grupos catiónicos del PDDA, mientras que el OGr y el PDDA se da por medio de interacciones de van der Waals y de grupos polares que estén en los bordes de los defectos.

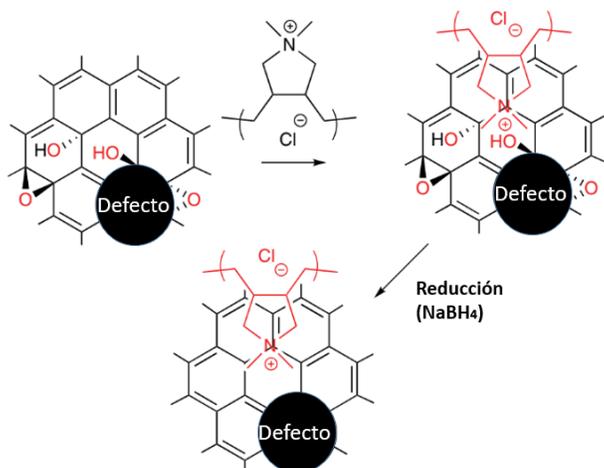


Figura 2. Interacción del PDDA con el OG como agente estabilizador, seguido de una desoxigenación con NaBH_4 para obtener OGr (Dimiev & Eigler, 2017).

Similarmente, el trabajo de Liu y colaboradores utiliza el PDDA como molécula estabilizadora de OGr (Liu et al., 2010). Mediante un método sencillo se unió el PDDA al grafeno mediante repulsiones electrostáticas, se combinó con un líquido iónico a temperatura ambiente (por sus siglas en inglés RTIL), un nanocompuesto con muy buena conductividad, biocompatibilidad y solubilidad, que fue utilizado de forma satisfactoria como biosensor para la transferencia de electrones de hemoglobina en la detección de nitrato.

1.1.4 Ensamble de OGr en materiales 3D

En los últimos años se han estudiado ampliamente materiales tridimensionales, en los que las nanoestructuras de menor dimensión se disponen de manera tridimensional y pueden formar una estructura de red interconectada. La estructura de red interconectada en 3-D puede llegar a ofrecer una gran superficie interna, una densidad ultra baja y una elevada área interfacial (Alwin & Sahaya Shajan, 2020), dependiendo las propiedades del tipo de nanoestructuras ensamblada. Además, la porosidad y el tamaño ajustable de sus poros ayudan a acomodar moléculas voluminosas y reactivos para mejorar el rendimiento.

Hasta el momento, existen una variedad de métodos sintéticos para la preparación de materiales tridimensionales a base de grafeno con distintas arquitecturas morfológicas finales y propiedades. Los

métodos actualmente propuestos para la generación de materiales 3D se pueden categorizar de manera general en:

1. Métodos basados en plantillas. Un método muy conocido es el depósito por vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés). Este se considera un método de bajo costo que permite la producción a gran escala de materiales 3D casi perfectas (Qiu et al., 2018). Sin embargo, su principal desventaja es el uso de altas temperaturas durante el proceso de síntesis, lo cual lo limita de forma considerable. Recientemente, Chen y colaboradores (Chen et al.) reportaron el crecimiento de una espuma de grafeno a partir de una plantilla metálica porosa de espuma de níquel, usando como gas de arrastre metano a una temperatura de 1000°C.
2. Métodos sin plantillas. Estos métodos se basan principalmente en el ensamblado de los materiales. Aunque no requiere un equipo especial para síntesis, es posible controlar el tamaño, la estructura y la densidad de los poros del material 3D (Qiu et al., 2018). Se ha reportado por Cao y colaboradores (Cao et al., 2014) la creación de capsulas de grafeno 3D mediante spray pirolisis de aerogeles de una dispersión de OG y coloides de poliestireno. En este trabajo, los autores demuestran que la adhesión de las láminas de OG a los coloides poliméricos, se realizó por medio de una fuerza capilar que es inducida por la evaporación.

1.1.5 Hidrogeles de alginato cargados con OGr

Los hidrogeles están compuestos de redes poliméricas tridimensionales (3D) entrecruzadas, capaces de absorber y retener una gran cantidad de agua (Wang et al., 2020). El primer hidrogel se reportó en 1960 por Wichterle y Lim, ellos reportaron un hidrogel de polihidroximetilmetacrilato (PHEMA), un polímero biocompatible, que lo utilizaron para aplicaciones de tejidos humanos. Con el paso de los años, los hidrogeles han adquirido bastante atención debido a que es posible sintonizar sus propiedades y funcionalidades, así como la optimización de los métodos de preparación son cada vez más sencillos. Actualmente, los hidrogeles desempeñan un papel importante en diversas aplicaciones biomédicas y de ingeniería, que van desde andamios en la ingeniería de tejidos, sistemas de liberación de fármacos, lentes de contacto, recubrimientos, sensores y tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2020).

Las propiedades de los hidrogeles se caracterizan por cinco aspectos principales entre los que se incluyen: físicos (capacidad de hinchamiento, degradabilidad, estabilidad térmica, porosidad), químicos

(composición química y entrecruzamiento), propiedades reológicas (viscosidad y capacidad de almacenamiento y pérdida de agua), mecánicas (propiedades de compresión y tensión del material) y propiedades biológicas (biocompatibilidad) (Wang et al., 2020).

En los últimos años se ha estudiado la formación de hidrogeles con OGr y alginato de sodio, un polisacárido natural que forma fácilmente hidrogeles en presencia de cationes divalentes (como Ba^{2+} y Ca^{2+}). Wang y colaboradores (Wang et al., 2020) mencionan que la formación de hidrogeles involucra un proceso de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas. Este proceso es comúnmente conocido como “gelación” y puede realizarse por medio de diferentes mecanismos, ya sea por entrecruzamiento físico o por entrecruzamiento químico de las cadenas poliméricas. En el entrecruzamiento físico, la formación del hidrogel es el resultado de interacciones intermoleculares fuertes y débiles entre las cadenas poliméricas (enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas). Mientras que, en el entrecruzamiento químico, el hidrogel es resultado de enlaces covalentes que se forman entre los grupos funcionales y el polímero o entre polímero y entrecruzante.

Específicamente en el OG, durante el proceso de reducción sufre un cambio de la estructura atómica que da como resultado una disminución de la carga superficial y del número de grupos polares que contienen oxígeno; es decir, el OGr se vuelve hidrofóbico e interacciona mejor con moléculas hidrofóbicas (Wang et al., 2020). Sin embargo, al funcionalizar el OGr con el PDDA se vuelve hidrofílico, logrando una dispersión acuosa homogénea.

Los polielectrolitos son polímeros cuyas unidades repetitivas (monómeros) llevan un grupo electrolito, es decir tienen carga positiva (policationes) o carga negativa (polianiones). Se ha demostrado que se pueden haber interacciones electrostáticas entre dos polielectrolitos de carga opuesta o polianiones de carga negativa con cationes di-valentes como el Ca^{2+} , Fe^{3+} , cuyas interacciones electrostáticas pueden dar lugar a la formación de hidrogeles (Wang et al., 2020).

En particular, la formación de hidrogeles compuestos con OG, resulta en la obtención de un material con propiedades mecánicas y térmicas atractivas para diversas aplicaciones, como la adsorción de sustancias orgánicas específicas. Asimismo, la mayoría de los estudios que se han reportado, utilizan OG para la síntesis de hidrogeles compuestos, mientras que la síntesis de hidrogeles con óxido de grafeno reducido no ha sido estudiada de forma sistemática. Es importante resaltar que los hidrogeles a base de OGr que se han estudiado, son enfocados para la adsorción de colorantes hidrofóbicos y los métodos de síntesis, difieren entre ellos. Xiao y colaboradores (Xiao et al., 2020), han sintetizado hidrogeles de alginato

reducidos con hidracina, que han tenido posteriormente un entrecruzamiento con diferentes metales. En este trabajo, reportan haber tenido buenos resultados de adsorción para purificación de aguas contaminadas con colorantes orgánicos. Otro trabajo similar es el de Kim y colaboradores (Kim et al., 2015), en el que reportan hidrogeles de OGr con Alginato de sodio, con la habilidad de adsorber compuestos orgánicos hidrofóbicos. Los resultados obtenidos mostraron que los hidrogeles con OGr tienen alta capacidad de adsorción de rodamina. Es importante resaltar que hasta la fecha no hay un estudio que revele la formación de hidrogeles de alginato de sodio con OGr@PDDA lo cual le confiere propiedades totalmente contrastantes de hidrofiliidad a las láminas de OGr presentes ocasionando una interacción distinta con su entorno.

1.1.6 Aerogeles de OGr

Los aerogeles son materiales en 3D con una estructura de poros interconectados y muy poco material sólido. Son muy ligeros, con muy baja densidad ($0.003\text{-}0.500\text{ g/cm}^3$), altamente porosos y con una enorme área superficial interna ($10\text{-}2000\text{ m}^2/\text{g}$).

Los aerogeles fueron reportados en 1932 por Kistler cuando demostró que el líquido contenido en el interior de un gel podía ser reemplazado por un gas sin que este colapsara (Aegerter & Prassas, 2011). La técnica de secado supercrítico consiste en calentar el gel en autoclave, hasta que la presión y la temperatura del líquido atrapado en los poros, exceda los valores críticos, dando como resultado un aerogel. En su investigación, Kistler logró sintetizar una gran variedad de aerogeles, centrándose principalmente en aerogeles a base de silicio, los cuales son de fácil manejo estructural.

Este tipo de aerogeles tiene una baja densidad ($0.003\text{-}0.500\text{ g/cm}^3$), tamaño de poro en el rango de 5 a 100 nm, buenas propiedades de conductividad térmica (haciéndolos atractivos debido a su buen aislamiento), son inflamables (Aegerter & Prassas, 2011).

Es importante resaltar que, hasta el momento, no se tiene una definición aceptada y unificada del concepto del aerogel. Es por eso que en este trabajo seguiremos la idea inicial de Kistler: un gel en el cual el líquido ha sido reemplazado por aire, con un encogimiento moderado de su red sólida.

Alwin y colaboradores (Alwin & Sahaya Shajan, 2020) mencionan que actualmente existen tres clasificaciones para los aerogeles basadas en su composición:

- i) Aerogeles inorgánicos: basados en óxidos de metales de transición, aerogeles metálicos y aerogeles de calcogenuros (derivados de precursores inorgánicos como sales metálicas o alcóxidos metálicos).
- ii) Aerogeles orgánicos: como los aerogeles de carbono (nanotubos de carbono y grafeno) y aerogeles poliméricos.
- iii) Aerogeles compuestos: estos incluyen una mezcla de aerogeles a base de óxidos metálicos, aerogeles a base de carbono, así como otros aerogeles compuestos de precursores inorgánicos y orgánicos.

Específicamente, los aerogeles a base de grafeno son de particular interés debido a sus propiedades (área superficial, estabilidad química y buena conductividad eléctrica) y aplicaciones (nanoelectrónica, almacenamiento de energía, sensores, catálisis o remediación ambiental).

En la actualidad, existe una gran variedad de métodos de síntesis entre ellas destaca la técnica de liofilizado, la cual consiste en eliminar el disolvente (pasando de estado sólido a gaseoso, sin pasar por líquido, con ello evitando las fuerzas de capilaridad) y sustituirlo por aire, resultando en materiales porosos con extrema baja densidad y elevada área superficial (Gorgolis & Galiotis, 2017). Se ha reportado por Song y colaboradores (Song, et al., 2014) resultados favorables en la síntesis de aerogeles dopados con nitrógeno. Estos mostraron una buena estabilidad mecánica, resistencia al fuego y una alta capacidad de absorción de aceite, además una densidad de 1.9mg cm^{-3} . En la Figura 3 se observa el aerogel reportado.



Figura 3. Aerogel de grafeno (Gorgolis & Galiotis, 2017)

Asimismo, Dai y colaboradores (Dai et al., 2020) reportan la síntesis de un aerogel de OGr usando ácido ascórbico. En este trabajo se reporta una densidad de 4.2 mg cm^{-3} y una elevada área superficial, así como buenas propiedades de absorción selectiva tanto en agua como en aceite.

1.2 Hipótesis

Es posible conferirle propiedades hidrofílicas al óxido de grafeno reducido (OGr) mediante su funcionalización con un polielectrolito catiónico, a partir del cual permitirá ensamblar materiales macroscópicos tipo aerogel o hidrogel.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Ensamblar materiales macroscópicos tipo hidrogel y aerogel a partir de óxido de grafeno reducido (OGr).

1.3.2 Objetivos específicos

- Obtener hojas de grafeno a partir de grafito como precursor
- Evaluar las propiedades de las láminas de grafeno obtenidas
- Obtener láminas de grafeno con carga superficial positiva mediante su funcionalización con un poli electrolito catiónico
- Obtener un material macroscópico tipo hidrogel cargado con óxido de grafeno reducido
- Evaluar las propiedades del hidrogel obtenido

- Obtener un material macroscópico como el aerogel a base de óxido de grafeno reducido
- Evaluar las propiedades del aerogel obtenido

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de óxido de grafeno (OG)

Reactivos: grafito, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), permanganato de potasio (KMnO_4), peróxido de hidrogeno (H_2O_2), ácido clorhídrico (HCl), etanol, dietil éter y agua desionizada.

La síntesis de óxido de grafeno se llevó a cabo mediante el método de Hummers mejorado publicado por (Marcano et al., 2010). Se comenzó preparando un baño maría frío utilizando hielo para un vaso de precipitado en el que se preparó una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (126mL:14mL) a una relación de 9:1 (vol:vol) con 1 g de grafito; seguido de 6 g KMnO_4 , dividido en 6 porciones (de 1 g cada una) las cuales fueron espolvoreadas de una por una lentamente (al terminar de verter cada una de las porciones se tomó la temperatura de la mezcla y se esperaba a que la temperatura bajara y se estabilizara a la temperatura inicial), debido a la reacción exotérmica esperada. Una vez estable la temperatura después de la última adición de KMnO_4 , se calentó reacción a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo en agitación durante 12 horas, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Después se vertió en hielos de agua desionizada (140mL) con H_2O_2 al 30% (2mL).

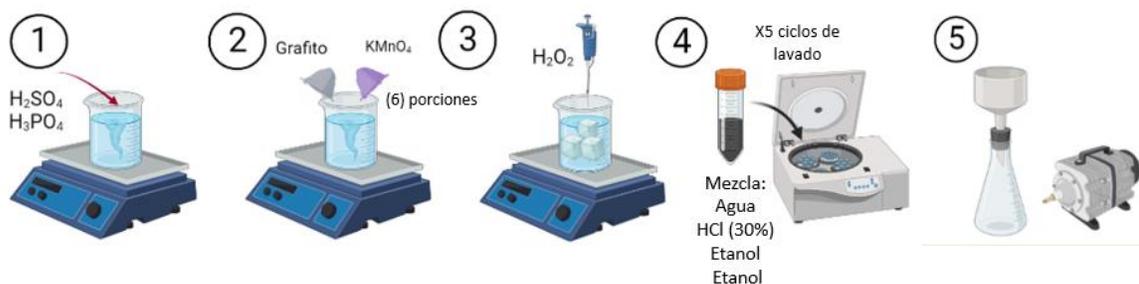


Figura 4. Proceso de obtención del óxido de grafeno. Las distintas etapas del proceso de obtención del OG se describen esquemáticamente en 5 distintos pasos

Después de homogeneizada la mezcla, se tamizó (con filtro metálico con tamaño de poro de $180\mu\text{m}$) y se centrifugó a 4000 rpm durante 4h y se decantó el sobrenadante. El material sólido recuperado del precipitado, se redisperso en 100mL de agua, cumpliéndose así un primer ciclo de lavado. Se continuó con un segundo ciclo de lavado, el cual fue finalizado redispersando los precipitados en 100mL de HCl al 30%; para posteriormente realizar un tercer y un cuatro ciclo de lavado redispersando en ambas ocasiones en

100mL de etanol; el quinto ciclo de lavado fue redispersado finalmente en dietiléter para filtrarse al vacío con membrana de teflón, dejándose secar durante 48h a temperatura ambiente (ver Figura 4)

2.2 Método de reducción para la obtención del óxido de grafeno reducido (OGr)

Reactivos: óxido de grafeno (OG), borohidruro de sodio (NaBH_4), hidróxido de sodio (NaOH) y agua desionizada.

La reducción del OG se realizó utilizando un baño de aceite (a manera de “baño maría”), para tener un mejor control de la temperatura (80°C). Primeramente, se dispersó el OG en agua con un baño ultrasónico durante 20 min. Después, se ajustó el pH con NaOH al 5% wt hasta obtener un pH $\sim 9-10$. Posteriormente, se colocó la dispersión en el baño maría y se añadió el NaBH_4 . Finalmente, se dejó reaccionar con agitación magnética durante 1 h, observándose un cambio de color de café a negro.

2.3 Propuesta para adición de propiedades hidrofílicas al OGr

Reactivos: óxido de grafeno (OG), borohidruro de sodio (NaBH_4), cloruro de polidialilmetilamonio (PDDA), hidróxido de sodio (NaOH) y Agua desionizada.

El grafeno es bien conocido por su característica hidrofóbica, lo cual resulta un gran obstáculo para poder implementar metodologías de ensamblaje de nanoestructuras basadas en dispersiones en agua como solvente amigable con el medio ambiente y de gran versatilidad.

Es por ello, que uno de los principales objetivos del presente trabajo es el de buscar conferirle propiedades hidrofílicas a las láminas de OGr, que permitan poder obtener dispersiones homogéneas de OGr en agua, lo cual posibilitaría implementar metodologías de ensamblaje aprovechando al agua como solvente.

En el presente trabajo se propone llevar a cabo la reducción del OG en un medio acuoso, con la presencia de PDDA, cuya carga positiva le permita ser atraído a la superficie de las láminas de OG debido a la gran presencia de grupos funcionales de oxígeno y aprovechar su localización tan cercana a la lámina, para

buscar que sea injertada en el OGr al ir perdiendo los grupos de oxígeno debido al proceso de reducción; con lo cual pudiera resultar en su funcionalización con PDDA adquiriendo propiedades hidrofílicas.

Para ello, se llevó a cabo la reducción del óxido de grafeno nuevamente, utilizando un baño de aceite para tener un mejor control de la temperatura (80 °C). Se dispersó el OG en agua con un baño ultrasónico durante 20min. Después, se ajustó el pH con NaOH al 5% wt hasta obtener un pH ~9-10 (se utilizaron tiras de pH para este paso), todo esto todavía a temperatura ambiente fuera del baño de aceite. Inmediatamente se agregó el PDDA al 35% wt y se dejó agitar durante 10 min. Finalmente, se colocó la dispersión en el baño maría de aceite para llevar a cabo la reacción a 80 °C y se añadió el NaBH₄. Se dejó reaccionar durante 1 h, observándose un cambio de color de café a negro.

2.4 Caracterización del grado de reducción del OGr y de su carga superficial

2.4.1 Espectroscopía UV-Visible para monitorear el grado de reducción química de las muestras de OG y OGr

Se realizaron mediciones para conocer la absorción de luz en el rango del ultravioleta y el visible de las dispersiones de OG utilizadas como precursor y del OGr obtenido, de la siguiente forma: en una celda espectrofotométrica de cuarzo y de 1 mm de paso óptico, se colocaron 0.4 mL de cada una de las muestras en dispersión acuosa diluida. Las disoluciones se realizaron colocando 0.1mL de las muestras OG y OGr, cada una en dispersión acuosa en 0.9 mL de agua desionizada. Después se colocaron en baño ultrasónico durante 10 minutos y se tomaron alícuotas de estas dispersiones acuosas diluidas de 0.4 mL para realizar la medición. El sistema utilizado para dicha medición fue un espectrofotómetro de UV-visible Cary 60, de la marca Agilent Technologies.

2.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) para conocer la composición química del OG, OGr y aerogeles

La técnica de XPS es una técnica de análisis elemental que permite estudiar la superficie de los materiales. Para la preparación de la muestra, se utilizaron varios miligramos de material seco tanto de las hojas de OG como del OGr obtenido. Así mismo, se cortó un pedazo pequeño de cada aerogel, una vez ya

ensamblados, para su análisis correspondiente. Los análisis de XPS fueron realizados en un sistema PHOIBOS 150WAL de la marca SPECS.

2.4.3 Medición de potencial Z para analizar la carga del OGr funcionalizado con PDDA

Con la finalidad de medir la carga superficial de las láminas de OGr se obtuvo el valor de potencial Z. Para ello, se utilizaron las mismas diluciones empleadas en la medición de espectroscopia UV-Visible, con la única diferencia que las alícuotas requeridas para colocarse en las celdas para potencial Z fueron de 100 μ L. Las muestras se colocaron en una celda con capilar plegado tipo omega y el equipo utilizado es un DTS1070 de la marca Malvern.

2.5 Síntesis de hidrogeles cargados con OGr

Reactivos: alginato de sodio, cloruro de calcio (CaCl_2) y dispersión acuosa homogénea de OGr.

Los hidrogeles se sintetizaron utilizando dispersiones homogéneas de OGr a tres diferentes concentraciones: 0.1 mg/mL, 1 mg/mL y 10 mg/mL.

Para cada concentración, se partió del lavado de la dispersión con agua desionizada mediante tres ciclos de centrifugación a 13000 rpm durante 30 minutos, retirándose los sobrenadantes de agua con posibles remanentes y redispersando el precipitado en agua desionizada limpia.

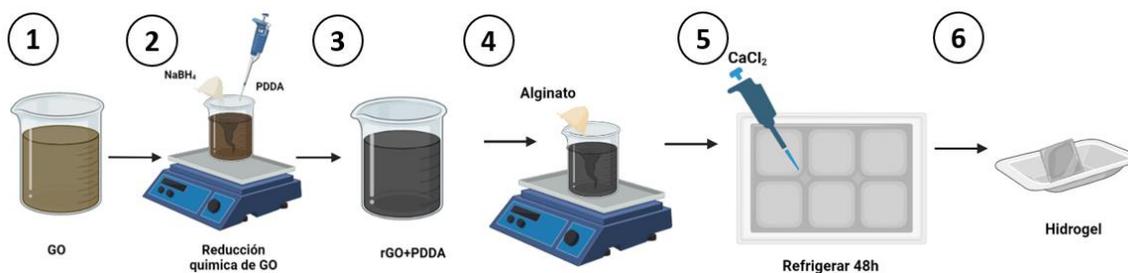


Figura 5. Proceso experimental para la obtención de hidrogeles de alginato cargados con OGr. Se describe esquemáticamente los 6 distintos pasos para lograr la obtención de los hidrogeles cargados con OGr-PDDA. Los primeros tres pasos abarcan la reducción y funcionalización del OG en OGr-PDDA para conferirle propiedades hidrofílicas; mientras que los últimos tres pasos corresponden al ensamblaje del hidrogel en presencia de una dispersión homogénea de OGr-PDDA en agua.

Después, se colocó la dispersión en un baño ultrasónico durante 10 minutos. Posteriormente, se añadió el polvo de alginato de sodio (200 mg y 100 mg) bajo agitación magnética y la mezcla obtenida se colocó en moldes de silicona de 4 mL.

Una vez en el molde, se añadió 2 mL de solución de CaCl_2 (100 mM) a cada molde y se refrigeraron durante 48 horas para lograr un buen entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de alginato. Finalmente se desmoldaron obteniéndose así el hidrogel (ver Figura 5).

2.6 Caracterización de las propiedades de hinchamientos y secado de los hidrogeles obtenidos

La caracterización de las propiedades de los hidrogeles constó de dos etapas: secado e hinchamiento.

2.6.1 Curvas de secado

Primeramente, se desmoldó el hidrogel (día 0), como se describió previamente en la sección 2.5. Posteriormente, se realizaron mediciones diarias del peso del hidrogel por triplicado (para minimizar el error de la medición) durante los siguientes 10 días. También se registró mediante fotografías, el proceso de secado.

2.6.2 Curvas de hinchamiento

Una vez concluido el proceso de secado, el hidrogel ha sido convertido en xerogel, obteniéndose un material seco, duro y con un volumen significativamente menor con respecto a su volumen el día 0. Se continuó con el proceso de hinchamiento durante el transcurso de los siguientes 10 días.

Se realizaron igualmente, mediciones del peso diarias por triplicado. De igual forma se tiene registrado por medio de fotografías, el proceso de hinchamiento.

2.7 Síntesis de aerogeles a base de OGr

Los aerogeles se sintetizaron a partir del OGr, de acuerdo con los pasos ilustrados en la

Figura 6. Primeramente, se partió de una dispersión homogénea de OGr, la cual fue lavada mediante tres ciclos (13000 rpm; 30 minutos) para obtenerse una dispersión homogénea de OGr en agua a una concentración de 10 mg/mL. Después, se colocó en vasos de cuarzo de 5 mL y se refrigeró a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h, seguido se colocó en un liofilizador durante 24 h para la extracción del agua, obteniéndose con ello un material de muy baja densidad, pero sin ninguna consistencia mecánica (cualquier esfuerzo o presión mínima sobre él lo compactaba y deshacía de manera irreversible), similar a una espuma. Finalmente, el material obtenido, aún en su recipiente de cuarzo, fue tratado térmicamente a diferentes temperaturas ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ver

Figura 6) en una atmósfera inerte.

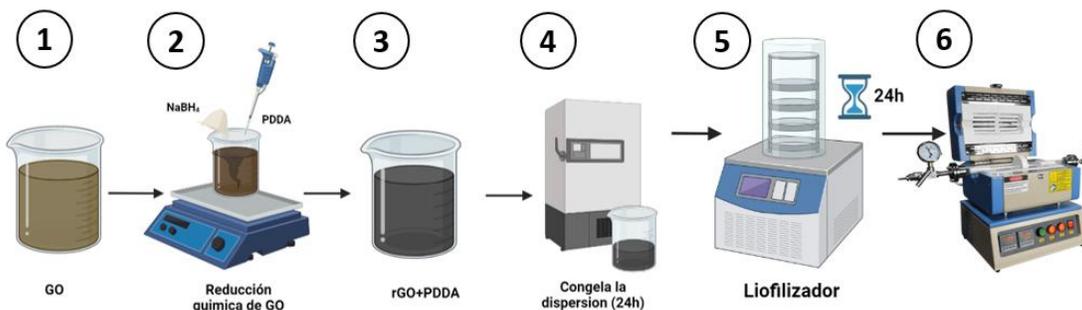


Figura 6. Proceso experimental para la obtención de aerogeles a base de OGr. Los 6 pasos descritos esquemáticamente enlistan la secuencia a seguir para obtener el aerogel a base de OGr. Los tres primeros pasos corresponden a la reducción y funcionalización del OG en OGr; mientras que los últimos tres pasos logran la obtención del aerogel partiendo de una dispersión acuosa homogénea de OGr-PDDA, la evacuación del agua y su intercambio por aire mediante liofilización, para finalmente darle un tratamiento térmico que produce la coalescencia necesaria entre las hojas de grafeno para darle la estabilidad mecánica necesaria al aerogel resultante.

2.8 Caracterización de las propiedades de los aerogeles obtenidos

2.8.1 Medición de la densidad

Para estimar la densidad de los aerogeles, se midió la altura y el diámetro de su base circular mediante el uso de un vernier, para obtener su volumen considerando su morfología cilíndrica.

También, se pesaron los aerogeles con ayuda de una balanza analítica. La densidad se obtuvo mediante su definición:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Donde:

m = masa del aerogel [mg]

V = volumen de cada aerogel [cm³]

2.8.2 Evaluación de su estabilidad en solventes

Se realizaron una serie de experimentos con el fin de conocer la estabilidad mecánica adquirida por el material después del tratamiento térmico. Para ello, se probó con los aerogeles obtenidos y se comparó con el material obtenido de la liofilización previo al tratamiento térmico. Se colocaron 100 mL de agua en un vaso de precipitado y 100 mL de isopropanol en otro. Posteriormente, se colocó un pedazo del material sobre los solventes para que fuera humedecido, y al transcurrir unos minutos fue recuperado con ayuda de una espátula de plástico. La evidencia de esta prueba fue meramente visual por lo que se encuentra registrada en fotografías.

2.8.3 Evaluación de su deformación al ser expuesto a distintos pesos (presiones)

Habiendo constatado (sección 2.8.2) que los aerogeles habían adquirido integridad mecánica después de haber sido tratados térmicamente, se realizaron una serie de experimentos con el fin de conocer mejor su respuesta al ser expuestos a distintos esfuerzos de presión mecánica.

El procedimiento experimental realizado fue el siguiente: haciendo uso de un vernier, se midió las dimensiones iniciales del aerogel. Posteriormente, se colocó peso sobre la cara circular superior del cilindro que conforma el aerogel y se procedió a medir la altura (por triplicado) del cilindro (aerogel) comprimido debido a la presión ejercida por el peso sobre él. Finalmente se procedió quitar el peso y

volver a medir la altura del cilindro (aerogel) nuevamente. Con esta serie de valores pudo llevarse a cabo un análisis de la respuesta a deformaciones debido a esfuerzos de compresión de los aerogeles, como función de la temperatura utilizada durante el tratamiento térmico para la obtención del aerogel. Por su parte, cada una de las pesitas utilizadas fue pesada en una balanza analítica; con cuyos valores pudo estimarse la presión ejercida sobre la muestra:

$$P = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Donde:

F = fuerza ejercida por el peso (masa*gravedad) [N]

A = área (π *radio²) [cm²]

Así mismo, se definió como la deformación absoluta debido al esfuerzo de presión ejercida, el siguiente parámetro:

$$\% \text{ Deformacion absoluta} = \frac{\text{Longitud inicial} - \text{longitud despues de remover cada peso}}{\text{longitud inicial}} * 100 \quad (3)$$

Así mismo, se calculó la propagación de errores para cada una de las variables de medición (anexo 2).

2.8.4 Evaluación de su propiedad de absorción selectiva de líquidos en solventes

Con el objetivo de aprovechar las propiedades hidrofóbicas de los aerogeles obtenidos, se procedió a evaluar su comportamiento ante un líquido no polar presente en agua. Para ello, se realizaron algunos experimentos utilizando aceite de maíz. El primer experimento realizado consistió en colocar 80 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado. Posteriormente se añadió 100 μ L de aceite de maíz teñido (con la finalidad de que el aceite adquiriera color para aumentar el contraste y facilitar su observación). Finalmente se recuperó el aerogel después de algunos minutos.

El segundo experimento se realizó con el objetivo de estimar la máxima capacidad de absorción de los diferentes aerogeles. Se colocaron 80 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado, seguido se

añadió una primera dosis de aceite de maíz teñido (varió para cada aerogel entre 400-700 μL). Posteriormente, se colocó el aerogel sobre la superficie de la mezcla de líquidos y se dejó que interactuaran por varios minutos, una vez que el aerogel lograba absorber en su totalidad la dosis de aceite, se añadía una nueva dosis. Finalmente, una vez saturado el aerogel al haber alcanzado su máxima absorción era retirado del agua con la ayuda de una espátula.

Capítulo 3. Resultados y discusiones

3.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr)

El OGr representa la nanoestructura básica para poder ensamblar nuestros materiales tridimensionales. Al haber partido de OG como precursor para la obtención de OGr, resulta muy importante el poder monitorear el grado de reducción alcanzado por el OGr obtenido. La visualización directa del material durante el proceso de reducción, puede darnos algunos primeros indicios de su adecuada evolución. Cuando el OG se encuentra dispersado en agua presenta una coloración café oscuro Figura 7a. Sin embargo, cuando el material pasa por el proceso de reducción química, el ahora OGr presenta un color negro y un incremento de su hidrofobicidad Figura 7b, causado por una disminución de los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de las láminas.

Tabla 1. Parámetros utilizados para la selección del agente reductor.

	1	2	3	4	5	6
Reductor	Borohidruro de sodio	Borohidruro de sodio	Citrato de sodio	Ácido tánico	Citrato + ácido tánico	Ácido ascórbico
[mM]	200 mM	200 mM	5 mM	5 mM	5 mM	2 mM
Temperatura	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C
Δt	1 h	1 h	1 h	1h	1 h	1 h
pH	9-10	6	9-10	9-10	9-10	9-10

Primeramente, para la elección del agente reductor, se probaron una serie de compuestos para el proceso de reducción del OGr, borohidruro de sodio, citrato de sodio, ácido tánico y ácido ascórbico (Tabla 1). La primera aproximación a considerar fue que el material resultante presentara coloración e hidrofobicidad característica del OGr. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 7. A partir de ello, fue posible descartar de manera visual los agentes reductores utilizados del 2 al 6 (ver Tabla 1.) Posteriormente, se realizó una caracterización fisicoquímica por tres diferentes métodos: Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) y potencial Z.

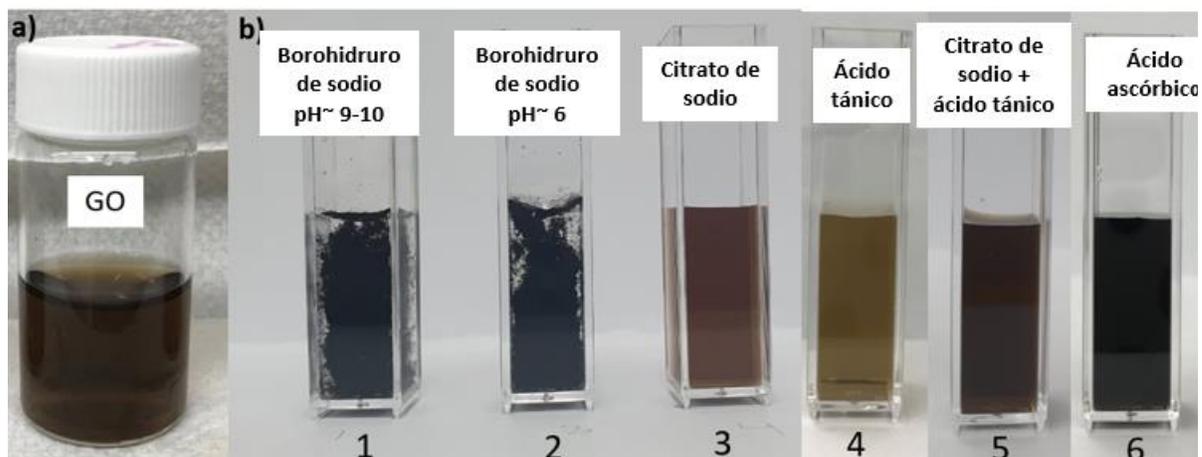


Figura 7. Dispersión de OG y OGr obtenido con diferentes agentes reductores, a) dispersión de OG en agua y b) dispersión de OGr en agua.

3.1.1 Medición del grado de reducción del OGr mediante espectroscopía UV-Visible

En la Figura 8 se muestran las curvas de absorción óptica del OG tanto prístino como sometido a diferentes agentes reductores. En esta gráfica es posible observar dos picos característicos a 229 nm y 268 nm, que corresponden al OG y al OGr, respectivamente. Cuando el óxido de grafeno se reduce, el pico de máxima absorción se desplaza a los 270 nm (D. Li et al., 2008). Por lo tanto, la Figura 8 muestra que el citrato de sodio, ácido tánico, ácido ascórbico y la mezcla de citrato de sodio con ácido tánico no logran reducir de manera satisfactoria el OG, mientras que la muestra reducida con boro hidruro de sodio presenta el pico característico del enlace C=C a 268 nm, indicando la reducción satisfactoria del OG. Este resultado revela una restauración de la red de carbono sp^2 asociado al reacomodo de los átomos ante la pérdida de los grupos con oxígenos (D. Li et al., 2008). Con ello, se eligió al borohidruro de sodio como agente reductor.

El siguiente experimento consistió en reducir el OG, ahora en presencia de PDDA. En la **Figura 9** se puede observar el pico característico del OGr a 267 nm, demostrando que en presencia de PDDA, es posible reducir el OG con el agente reductor $NaBH_4$.

Este resultado nos permite suponer que el PDDA puede estar funcionalizando la superficie de las hojas de OGr, generando una interacción electrostática con las moléculas de agua que da como resultado una buena dispersión en agua.

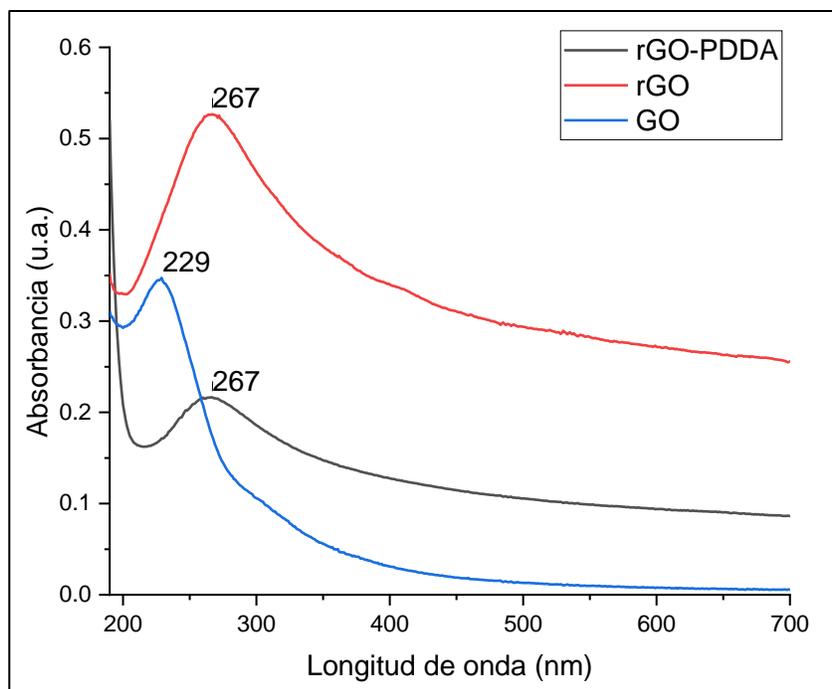


Figura 8. Espectros de absorción por medio de UV-Visible de las dispersiones de OG localizado en 229 nm (línea negra), OGr localizado de 268-270 nm (líneas azul marino y roja), el resto de las líneas no fueron reducidas

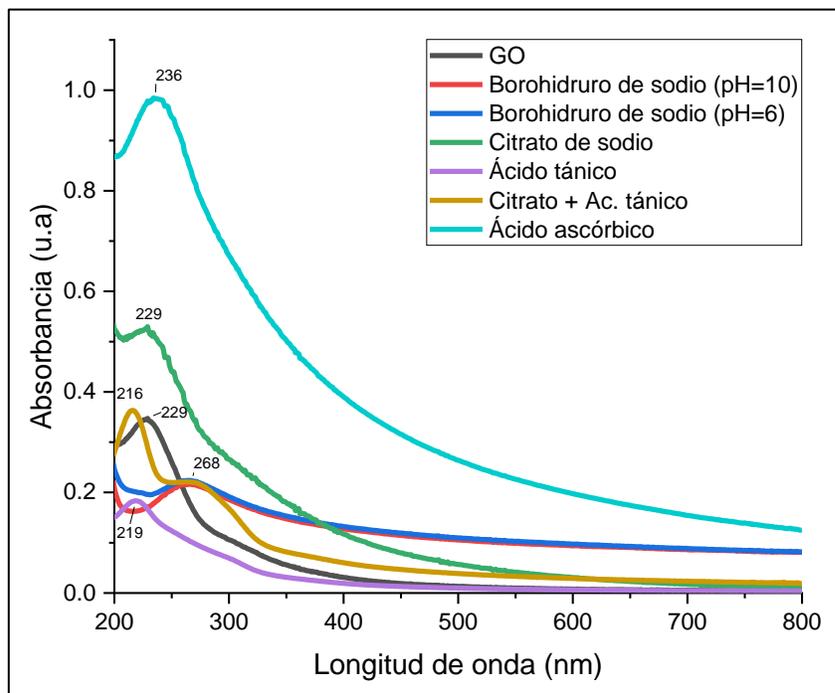


Figura 9. Comparación de espectros de absorción por medio de espectroscopia UV-Visible de las dispersiones de OG localizado en 229 nm (línea azul marino), OGr localizado en 267 nm (línea roja) y OGr funcionalizado con PDDA localizado en 267m (línea negra).

3.1.2 Medición del grado de reducción del OGr mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Con el fin de cuantificar el grado de reducción del OGr obtenido al utilizar el agente reductor de NaBH_4 . Se realizó una caracterización por XPS de las muestras de OG y OGr. Al comparar los espectros de la Figura 10(a)OG y (b)OGr, es posible, observar para la muestra de OGr, una disminución en el pico a 287 eV correspondiente al enlace C-O de 51 a 27%, al mismo tiempo que se incrementó el pico C=C situado a 282 eV del 34 al 57 %. La cuantificación de las demás especies de carbono se presenta en la Tabla 2.

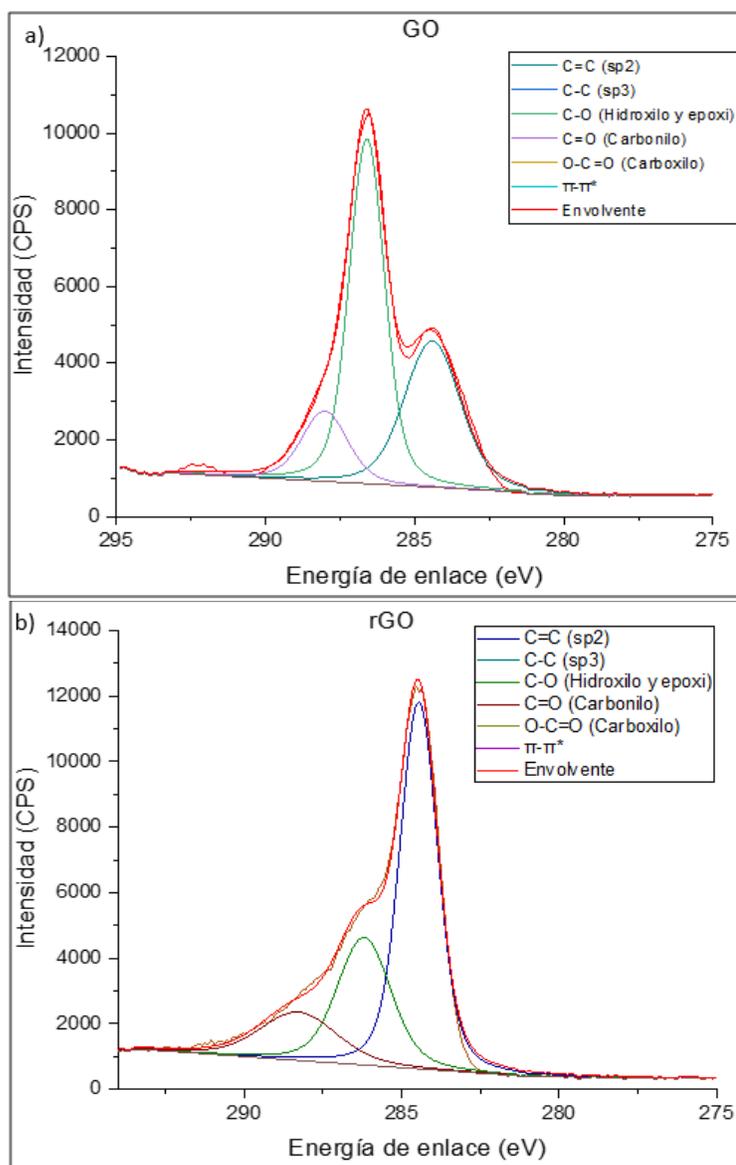


Figura 10. Comparación de espectros de XPS en polvo. a) Se muestra un pico pronunciado del enlace C-O del OG debido a la cantidad de oxígeno presente en la muestra y b) muestra de OGr, se observa que el pico de C=C aumenta debido a la reducción del oxígeno.

Tabla 2. Concentración de las especies de carbono de las muestras de OG y OGr derivado de la región del pico C1s, se observa que hubo una disminución del grupo C-O y un aumento en el grupo C=C en la muestra de OGr en comparación con la de OG.

Enlace	Concentración (%)	
	OG	OGr
C=C (sp ²)	35%	58%
C-C (sp ³)	0%	0%
C-O (hidroxilo y epoxi)	52%	28%
C=O (carbonilo)	14%	15%
O-C=O (carboxilo)	0%	0%
π - π *	0%	0%

3.1.3 Medición de la carga superficial del OGr mediante potencial Zeta

Buscando probar la presencia del PDDA funcionalizando la superficie de las láminas de OGr, se midió la carga superficial del material, para lo cual se realizaron mediciones de potencial Z tanto para el OG como para el OGr-PDDA. Los resultados son mostrados en la (Tabla 3) donde es evidente el cambio en la carga superficial del material, al agregar el PDDA.

Se puede observar que el OG posee carga negativa asociada a los grupos de oxígeno contenidos y que al momento de reducirlo con NaBH₄ en presencia de PDDA, el PDDA queda sujeto a la superficie de las láminas dando como resultado una carga positiva, proveniente del polielectrolito catiónico; lo cual da como resultado una dispersión estable en agua.

Tabla 3. Resultados de los valores de potencial Z (mV) para las dispersiones de OG, la carga es negativa asociada a los grupos de oxígeno contenidos y al reducir el OG con PDDA adquiere carga positiva proveniente del polielectrolito catiónico.

Muestra	mV
OG	-45.3
OGr-PDDA	+42.2

3.2 Ensamble y caracterización de hidrogeles cargados con OGr

Una vez logrado la funcionalización del OGr con PDDA y con ello haberle conferido carga superficial y

propiedades de hidrofiliidad, se aprovechó tal logro para buscar cargar OGr dentro de un hidrogel. Para ello, se eligió una matriz a base de alginato de sodio a ser entrecruzada con iones de calcio, mediante interacciones electrostáticas; por ser un modelo de hidrogel bien conocido. El lograr cargar con OGr dicho hidrogel podría conferirle propiedades propias del OGr, incluyendo un aumento en el área superficial interna (debido a su estructura tipo hojas o láminas) que pudiera ser aprovechada para aplicaciones de adsorción de componentes presentes en solución acuosa

3.2.1 Propuesta del modelo esquemático de la obtención del hidrogel

Actualmente es poco conocida la interacción del OGr con el alginato de sodio, por lo cual, en la Figura 11 se plantea un modelo con las interacciones presentes para la formación de hidrogeles de Alginato de sodio con OGr-PDDA. El alginato de sodio posee carga negativa en el monómero conformando su estructura de copolímero. Por su parte, el OGr-PDDA tiene carga superficial positiva como fue mostrado en la sección previa (sección 2.3).

Esto da como resultado una interacción electrostática. Además, la presencia del PDDA en el OGr-PDDA funcionalizado, le permite lograr una dispersión homogénea acuosa del material, lo cual puede ser aprovechado para añadirle el alginato de sodio y una vez dispersado adecuadamente, poder entrecruzarlo con iones de calcio, buscando dejar atrapadas las láminas de OGr-PDDA entre las cadenas de polímero al interior del hidrogel.

Por lo cual, el primer paso en el ensamblaje de los hidrogeles fue encontrar las cantidades ideales de alginato de sodio (matriz polimérica), usando cloruro de calcio como entrecruzante, debido a que se reporta una reacción de doble sustitución en la que los iones de calcio remplazan dos iones de sodio en cadenas contiguas de alginato, produciendo entrecruzamiento y cloruro de sodio que permanece en la solución, aumentando la viscosidad (Wang et al., 2020).

Este tipo de hidrogeles fueron utilizados como referencia (sin carga) a ser comparada con el conjunto de muestras a analizarse. Posteriormente, se procedió a obtener hidrogeles con distinta carga de OGr-PDDA utilizando dispersiones acuosas de OGr a diferentes concentraciones: 10 mg/mL, 1 mg/mL y 0.1 mg/mL.

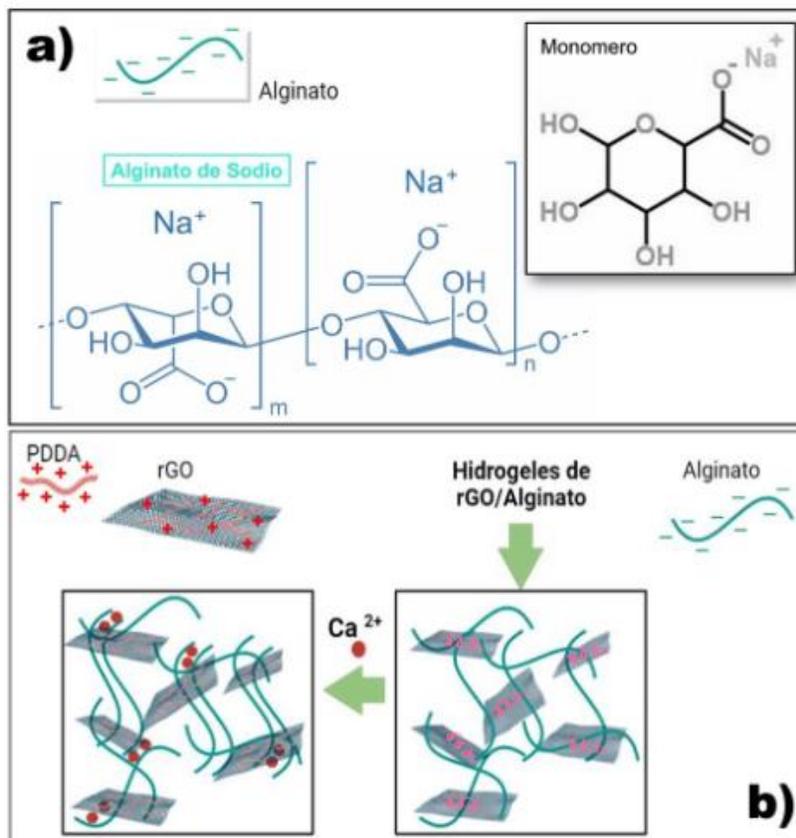


Figura 11. Esquema propuesto de alginato de sodio y OGr@PDDA, a) estructura del alginato de sodio y b) esquema representativo de la interacción del alginato de sodio con el OGr-PDDA entrecruzado con iones de calcio provenientes del CaCl_2 .

3.2.2 Proceso de secado de los hidrogeles

Una vez terminadas las 48 hrs del proceso de entrecruzamiento en refrigeración, los hidrogeles fueron desmoldados e inmediatamente comenzó a monitorearse el proceso de pérdida de agua (secado) del hidrogel a temperatura ambiente. En la Figura 12 se puede observar las curvas de secado obtenidas para los hidrogeles ensamblados con 100 mg (Figura 12a) y 200 mg (Figura 12b) de Alginato.

En ambos casos, al octavo día se puede observar que los hidrogeles con las diferentes cargas de OGr han alcanzado su peso mínimo (máxima pérdida de agua) y que corresponde a una pérdida alrededor del 90% del peso. Adicionalmente, los resultados sugieren que para cada grupo de hidrogeles hubo un secado uniforme.

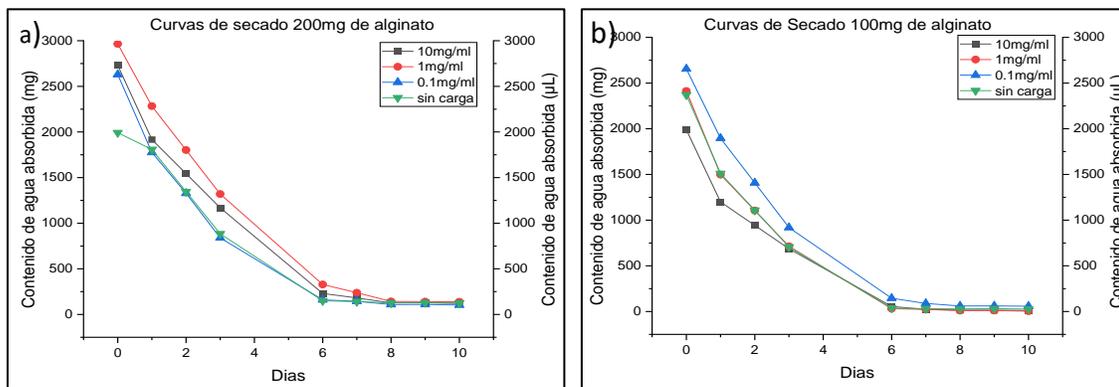


Figura 12. Curvas de secado de hidrogeles obtenidos a partir de 100mg y 200mg de alginato de sodio en 2ml de solvente: a-b) curvas de secado monitoreando la pérdida de agua.

En la Figura 14 se muestran fotografías representativas del proceso de secado durante 10 días de un hidrogel obtenido a partir de 200 mg de alginato en 2ml de solvente cargado con OGr@PDDA utilizando una dispersión a 1 mg/mL. Es posible observar que a partir del tercer día su volumen se redujo drásticamente

3.2.3 Proceso de hinchamiento de hidrogeles

Terminando el proceso de secado del hidrogel, se llevó a cabo el proceso de hinchamiento para registrar su cinética. Para esto, se colocaron los hidrogeles individualmente en vasos de precipitado con 8ml de agua, a temperatura ambiente, teniendo cuidado de darle un espacio suficiente para poder crecer en volumen sin obstáculos.

Durante 10 días se registró, el peso del hidrogel de manera diaria, para poder inferir la cantidad de agua que era capaz de absorber, hasta alcanzar el punto de saturación.

En la Figura 13 se observa que el hidrogel con mayor capacidad de absorción corresponde al ensamblado con la dispersión de 1mg/mL de OGr y 200 mg de alginato. También se puede observar que la mayoría de los hidrogeles alcanzan su máxima absorción al día 4. Adicionalmente, en la Figura 14 se muestran imágenes representativas de uno de los hidrogeles (100 mg de alginato y 1 mg/mL de OGr) durante el proceso de hinchamiento.

A través de la secuencia de imágenes es posible identificar que el hidrogel pierde su forma inicial durante el proceso de hinchamiento y aumenta su volumen de manera considerable

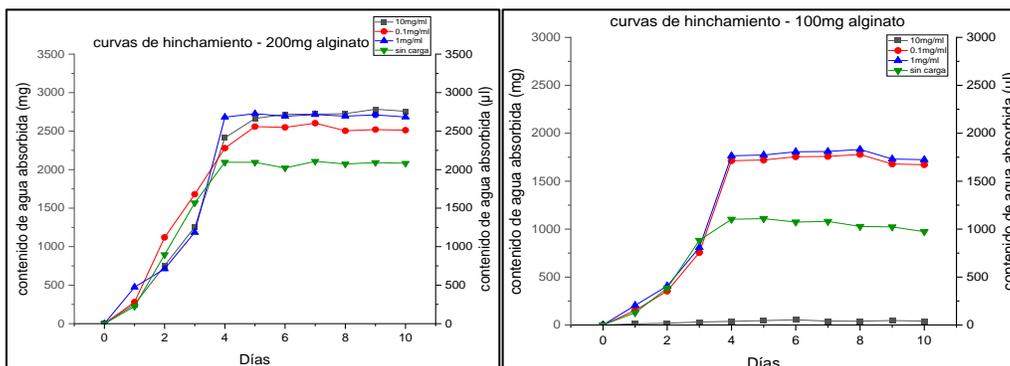


Figura 13. Curvas de hinchamiento de hidrogel obtenidos con 200mg y 100mg de alginato de sodio y sus correspondientes concentraciones de OGr-PDDA 10mg /ml (línea negra), 1 mg/mL (línea azul), 0.1 mg/mL (línea roja) y sin OGr (línea verde).

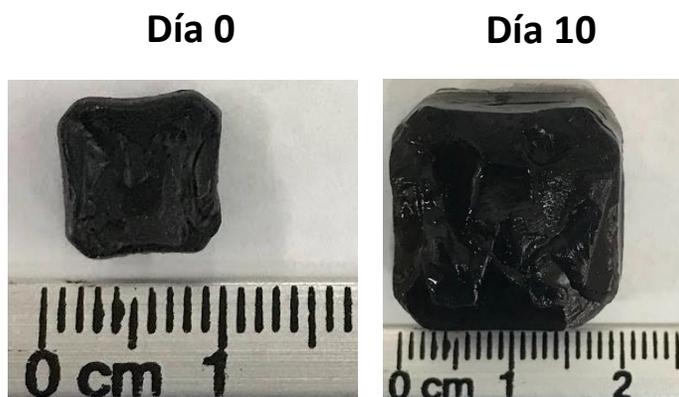


Figura 14. Proceso de hinchamiento del hidrogel de 200mg de alginato de sodio obtenido con una dispersión de OGr a 1mg/mL durante 10 días.

3.3 Ensamble y caracterización de aerogel a base de OGr

Se realizaron distintos aerogel siguiendo el proceso descrito en la metodología (2.3). Se obtuvieron conjuntos de 4 aerogel, cuya única diferencia entre los 4 aerogel de cada conjunto fue la temperatura del tratamiento térmico (800C, 900C, 1000C y sin tratamiento térmico) aplicado en atmósfera inerte durante el paso final para su obtención.

Los aerogel resultantes fueron sometidos a una serie de pruebas diseñadas para explorar su densidad, su composición elemental, su estabilidad en distintos solventes, su capacidad de soportar peso (presión)

y su capacidad de absorción selectiva de ciertos líquidos, como función de la temperatura de tratamiento térmico utilizada para cada uno de los aerogeles.

3.3.1 Densidad

En la Tabla 4, se presenta la densidad obtenida para cada aerogel logrado con tratamiento térmico a distintas temperaturas, de dos conjuntos de muestras elaboradas de manera independiente. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, la densidad de los aerogeles disminuye. Debido a que los tres distintos aerogeles mantienen volúmenes similares, puede concluirse que la disminución en densidad se debe a mayor pérdida de masa conforme la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Puede observarse que la tendencia se repite y es consistente en ambos conjuntos de muestras elaborados de manera independiente.

Tabla 4. Densidad de aerogeles de acuerdo con la temperatura del tratamiento térmico utilizado. Se observa una tendencia a disminuir la densidad del aerogel como función de la temperatura aplicada en el tratamiento térmico. Esta tendencia es consistente en ambos conjuntos de muestras (cada renglón corresponde a un conjunto de muestras independiente) elaborados de manera independiente.

Densidad de acuerdo al tratamiento térmico		
800°C	900°C	1000°C
14.2 mg/cm ³	9.60 mg/cm ³	7.20 mg/cm ³
11.5 mg/cm ³	10.2 mg/cm ³	7.61 mg/cm ³

La Figura 15 ilustra que los aerogeles son ligeros, debido a sus bajos valores de densidad. Puede observarse como los aerogeles pueden mantenerse sobre un diente de león sin quebrar o doblar las semillas.

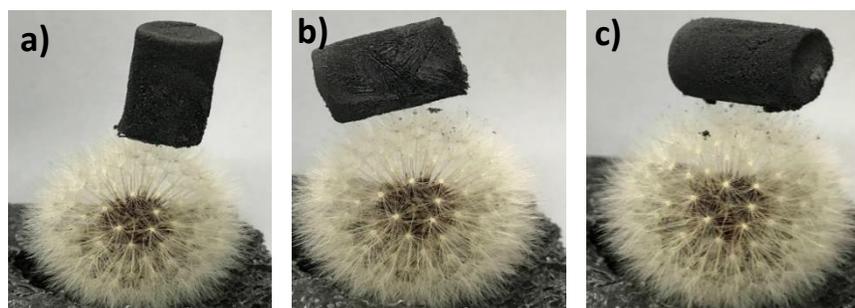


Figura 15. Aerogeles sobre un diente de león mostrando lo ligero del material obtenido debido a su baja densidad, a) aerogel de 800°C, b) aerogel de 900°C y c) aerogel de 1000°C.

3.3.2 Composición elemental de los aerogeles

Con el fin de conocer la composición elemental de los aerogeles, obtenidos, se procedió a realizar una caracterización por XPS después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas para ser comparados compararlos con el OGr utilizando como nanoestructura precursora (ver Figura 16). Dicha caracterización muestra que los aerogeles tratados térmicamente tienen menos oxígeno en comparación con la cantidad de carbono total en el material.

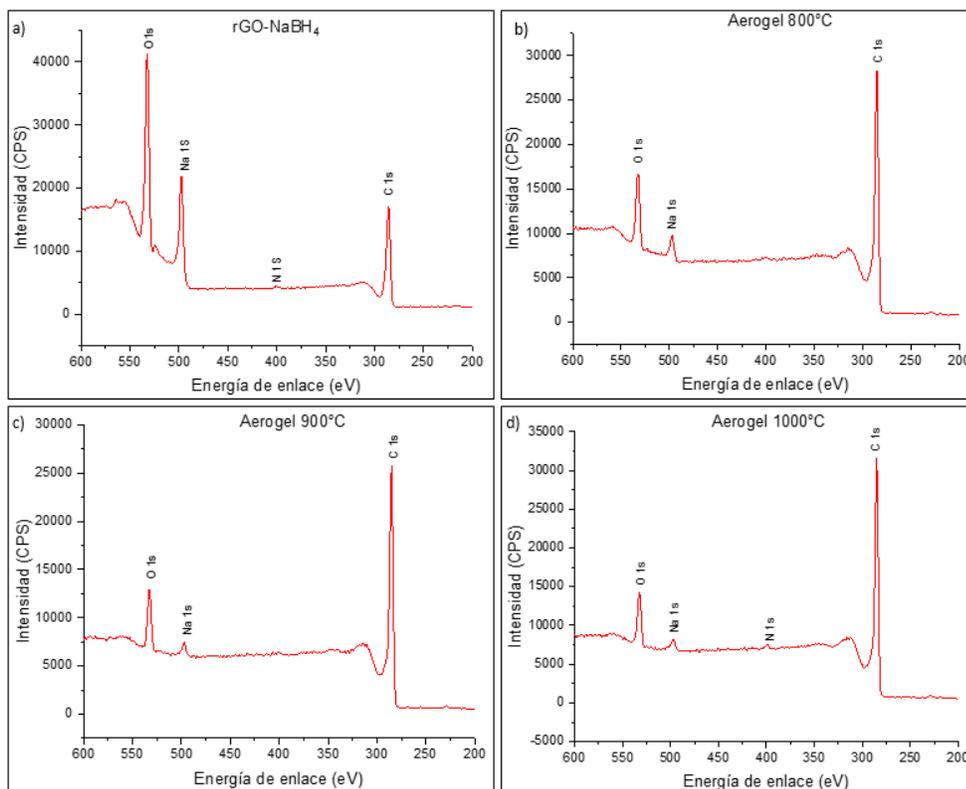


Figura 16. Espectros generales de XPS, a) OGr al ser analizado se encuentra un pico elevado del oxígeno, b) aerogel tratado térmicamente a 800 °C, c) aerogel tratado térmicamente a 900 °C, y d) aerogel de 1000°C disminuyen la cantidad de oxígeno y aumenta la intensidad del carbono

Específicamente, los carbonos C=C (con hibridación sp^2) presentan un aumento en proporción con el resto de los carbonos presentes en la muestra, como se puede apreciar en la Tabla 5. Esto se debe presumiblemente a una reconfiguración en la red de átomos de carbono debido a la alta temperatura a la que fue expuesto el material.

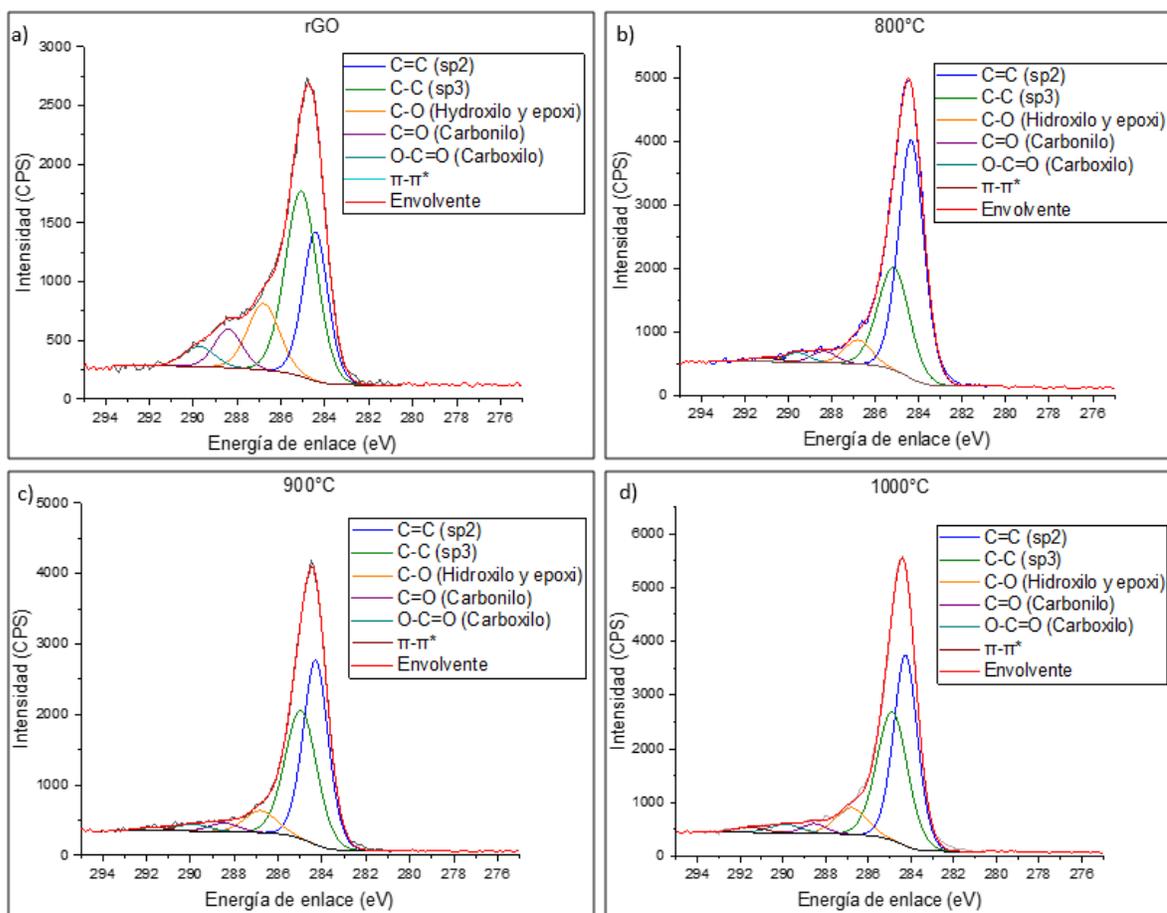


Figura 17. Espectros de XPS de la ventana del C1s a) OGr presenta un pico elevado en el enlace C-O, b) aerogel con tratamiento térmico de 800°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 900°C y d) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C presentan un pico elevado del C=C.

Tabla 5. Concentración de valores de los grupos funcionales de rGO y aerogeles de la ventana de C1s, al tratar térmicamente los aerogeles presentan un aumento en el enlace C=C en comparación a la muestra de OGr en polvo que tiene un aumento en el grupo C-O.

Enlace	Concentración (%)			
	rGO	800°C	900°C	1000°C
C=C (sp ²)	28.02%	57.62%	46.50%	45.68%
C-C (sp ³)	43.70%	30.30%	40.75%	39.61%
C-O (hidroxilo y epoxy)	15.67%	6.10%	6.94%	8.21%
C=O (carbonilo)	7.91%	2.62%	2.47%	2.29%
O-C=O (carboxilo)	4.70%	2.16%	2.22%	2.61%
π-π*	0%	1.20%	1.13%	1.60%

3.3.3 Estabilidad en solventes

Buscando explorar la estabilidad estructural de los aerogeles obtenidos, se realizaron pruebas con los aerogeles que fueron sometidos a tratamientos térmicos a distintas temperaturas en solventes y se compararon con el material obtenido sin tratamiento térmico a manera de experimento control. Se eligió como solventes el agua como solvente polar y el isopropanol como solvente con menor polaridad, para observar las propiedades de hidrofobicidad/hidrofilicidad de las cuatro muestras al interactuar con los dos tipos de solventes. El experimento consistió en colocar el aerogel o la muestra control sobre el agua desionizada (Figura 18) o el isopropanol (Figura 19).

En la Figura 18 se observa que los aerogeles colocados sobre el agua flotan, por tener una densidad menor que la del agua sumando al hecho que, pareciera a simple vista, el agua no puede penetrar o ser absorbida al interior del aerogel. Al ser el agua un solvente polar y estar siendo prácticamente repelida por los aerogeles, se puede inferir que los aerogeles resultan con propiedades hidrofóbicas después de haber pasado por el tratamiento térmico; consistente con la temperatura de degradación del PDDA mencionada en la subsección anterior, la cual proporcionaba la hidrofilicidad al OGr.

Por su parte, la Figura 18d, muestra como la muestra sin tratamiento térmico (control) comienza a interactuar con el agua al mantener la presencia del PDDA en el OGr, presentando cierta dispersión en el agua, pero sobre todo desintegrándose a pedazos por la falta de cohesión en el material haciéndolo inestable estructuralmente. Ahora bien, en la Figura 19, se observa un segundo experimento donde los aerogeles son colocados sobre isopropanol, solvente de mucho menor índice de polaridad (ver Tabla 11) en la sección de Anexos). Luego de 5 segundos, el aerogel desciende al fondo del vaso de precipitado, al haber absorbido el solvente y volverse más pesado.

Este resultado comprueba la hidrofobicidad del aerogel, pues al haber perdido el PDDA y presentar una característica no polar, logra tener interacción con el solvente (isopropanol) de bajo índice de polaridad. En la Tabla 11 de la sección de anexos se pueden observar las densidades e índices de polaridad de algunos solventes de los más comunes y el rango de densidades de los aerogeles empleados.

Finalmente, en el caso del material sin tratamiento térmico (control) colocado sobre el isopropanol, también se sumerge y pareciera mantenerse compacto, sin embargo, al extraerlo y observarlo a detalle, se puede apreciar desintegrado pero compacto e incluso comprimido al secarse.

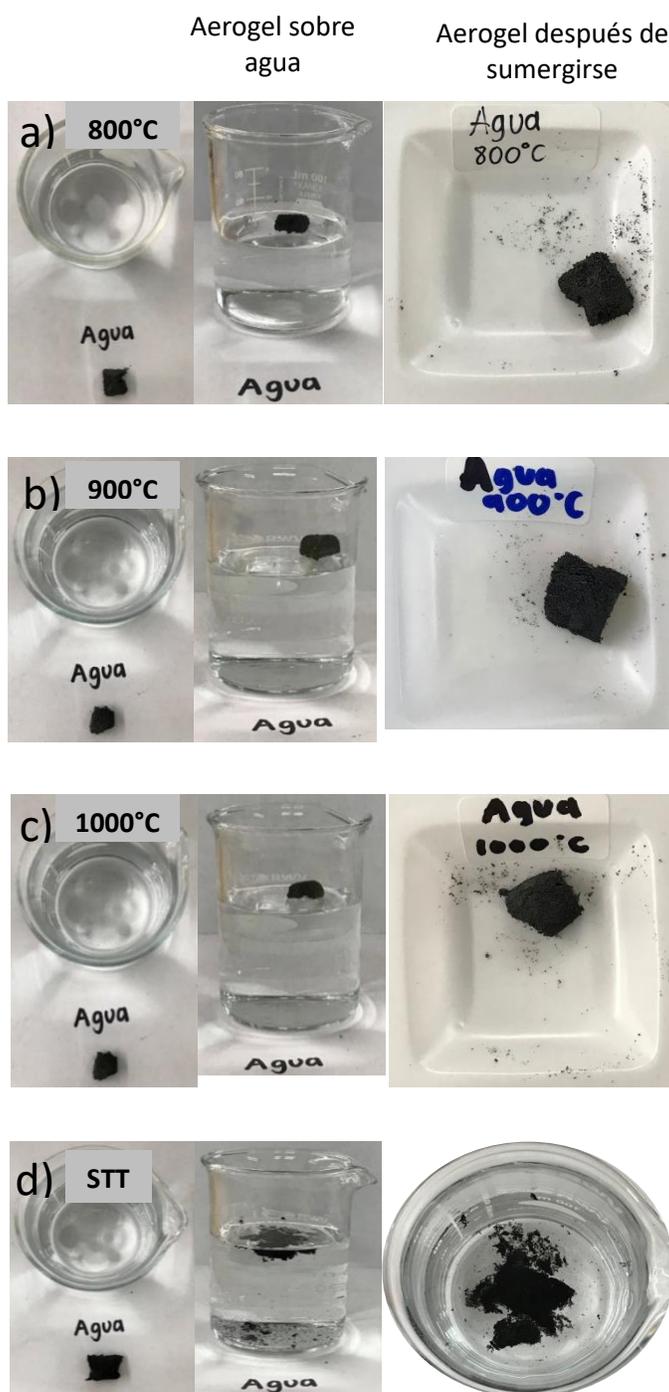


Figura 18. Prueba de estabilidad en agua, a) aerogel con tratamiento térmico a 800°C, b) aerogel con tratamiento térmico de 900°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C y d) muestra sin tratamiento térmico (control). Puede observarse como la muestra sin tratamiento térmico se deshace por completo al ser expuesta al solvente, mientras que las otras tres muestras se mantienen íntegras en su conformación.

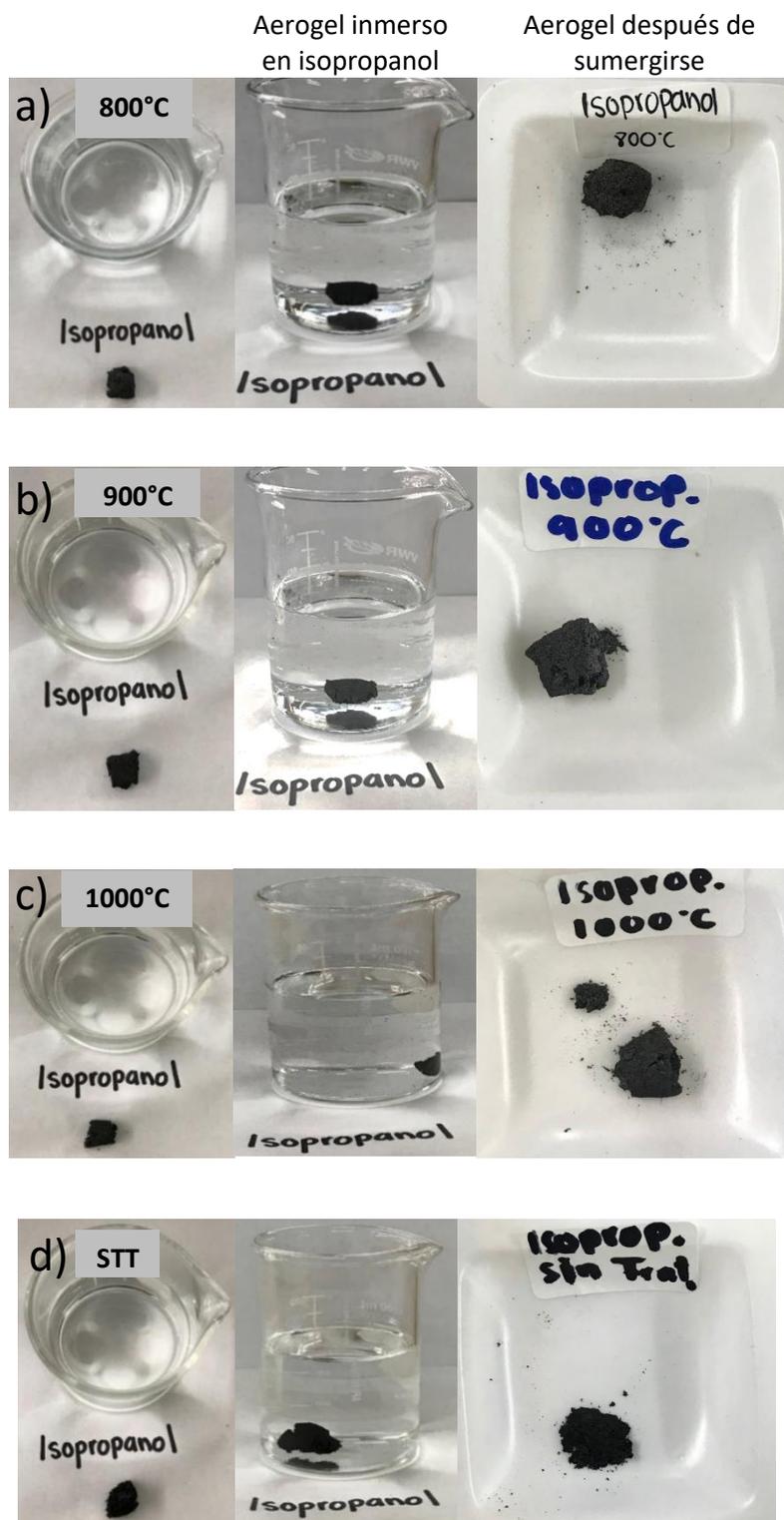


Figura 19. Prueba de estabilidad en isopropanol, a) aerogel con tratamiento térmico a 800°C, b) aerogel con tratamiento térmico de 900°C, c) aerogel con tratamiento térmico de 1000°C y d) muestra sin tratamiento térmico (control). Se observa como las tres muestras con tratamiento térmico presentan integridad en su conformación al ser recuperadas, mientras que para la muestra sin tratamiento térmico sumergido se observó sumergida de manera compacta y al ser recuperada y secada las fuerzas de capilaridad terminaron colapsándola y quedando compactada.

3.3.4 Deformación al ser expuesto a distintos pesos (presiones)

Se realizaron pruebas para conocer las capacidades de deformación ante esfuerzos de compresión para cada uno de los aerogeles obtenidos después de haber sido tratados térmicamente, al ser expuestos a distintos pesos (presiones).

La prueba se llevó a cabo de la siguiente forma: conociendo la longitud (altura del cilindro) inicial del aerogel, se colocó un peso conocido sobre la base en la parte superior de cada uno de ellos se le tomó una fotografía representativa en su estado de compresión, se le quitó el peso y se volvió a medir su longitud una vez recuperada su morfología.

Se repitió iterativamente este procedimiento, aumentando en cada paso el peso conocido utilizado, hasta que llegara a un peso máximo soportado (punto de ruptura), en el que ya no lograba recuperar su morfología al quitarle el peso; se observaron inclusive formación de grietas.

En la Figura 20 se observa una secuencia de fotografías representativas que permiten observar el grado de deformación sufrida por los aerogeles en su estado de compresión, al ser expuestos a pesos (presiones) conocidos. Es importante resaltar que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico con la que se obtuvieron los aerogeles, el material se vuelve más elástico (menos rígido), llegando a soportar más de cien veces su peso. Por su parte, la secuencia de fotografías representativas mostradas en la Figura 21, muestran el grado de recuperación en su morfología, que logran cada uno de los aerogeles al ser liberados del peso, demostrándose la elasticidad de los aerogeles.

En la Figura 22 se muestran para el caso del aerogel tratado térmicamente a 1000 °C, la presión máxima que resistió fue de ~ 209 Pa, resultando en el aerogel más elástico y a su vez que más presión soportó. Asimismo, pudimos observar que conforme se aplicaban valores de presión cercanos al límite máximo, el aerogel comenzaba a mostrar fracturas en su estructura.

En el anexo 1 se muestran todos los parámetros del experimento utilizados para calcular la deformación de los aerogeles y la presión ejercida, con sus respectivas incertidumbres



Figura 20. Deformación de los aerogeles en estado de compresión, al ser expuestos a un peso (presión) conocida; cada uno de los aerogeles tratados térmicamente a distintas temperaturas fueron capaces de soportar diferentes pesos. Puede observarse la mayor flexibilidad a medida que la temperatura del tratamiento térmico fue mayor, como se muestra ante un peso constante (600mg) y el grado de compresión adquirido. El aerogel de mayor rigidez (800 C) terminó siendo el que soportó un menor peso, con un peso máximo soportado de 1000 mg.

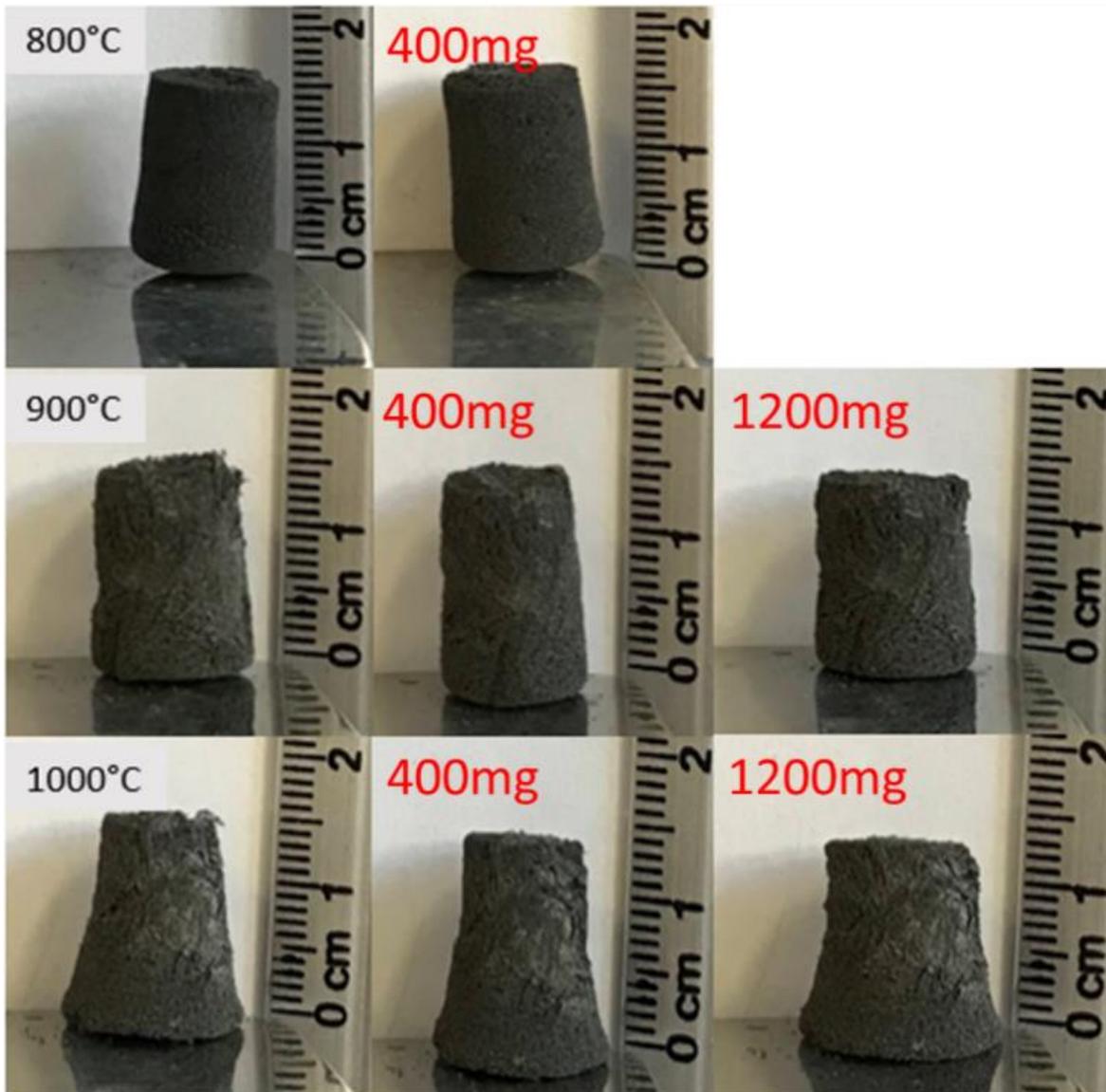


Figura 21. Aerogeles recuperando su forma después de ser sometidos a diversos pesos.

Por ejemplo, para el caso del aerogel tratado térmicamente a 1000 °C, la presión máxima que resistió fue de ~ 209 Pa, resultando en el aerogel más elástico y a su vez que más presión soportó. Asimismo, pudimos observar que conforme se aplicaban valores de presión cercanos al límite máximo, el aerogel comenzaba a mostrar fracturas en su estructura.

En el anexo 1 se muestran todos los parámetros del experimento utilizados para calcular la deformación de los aerogeles y la presión ejercida, con sus respectivas incertidumbres.

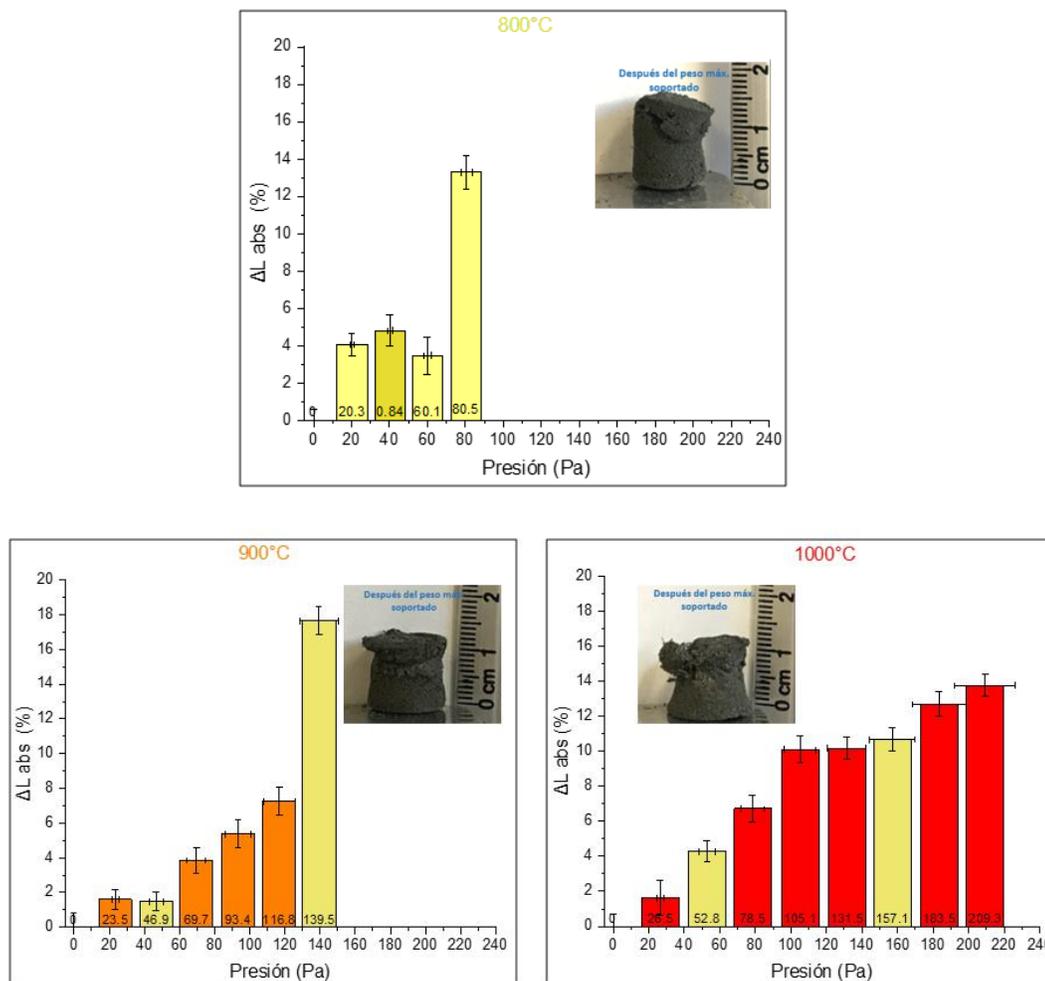


Figura 22. Gráficas de deformación respecto a la presión ejercida en cada uno de los aerogeles, obtenidas con los valores de longitud (altura del cilindro) de cada aerogel, una vez recuperada su morfología al ser liberados de cada presión ejercida, con respecto a su longitud original. Las barras en amarillo claro corresponden a los casos cuya imagen se muestran en la Figura 21.

3.3.5 Absorción selectiva de líquidos en solventes

Una vez registrado la baja densidad de los aerogeles obtenidos (esperándose una gran porosidad), su composición elemental, sus propiedades hidrofóbicas debido a la degradación del PDDA durante los tratamientos térmicos, su estabilidad estructural y hasta su elasticidad y resistencia a esfuerzos de compresión, se decidió diseñar una prueba de concepto para una aplicación de absorción selectiva de líquidos en solventes acuosos, que pudiera aprovechar todas estas propiedades que presentaban los aerogeles obtenidos. Para ello, se diseñó una prueba para buscar remover una mancha de aceite de maíz teñido (con amarillo quinolina) en un solvente acuoso. La prueba consistió esencialmente de dos etapas:

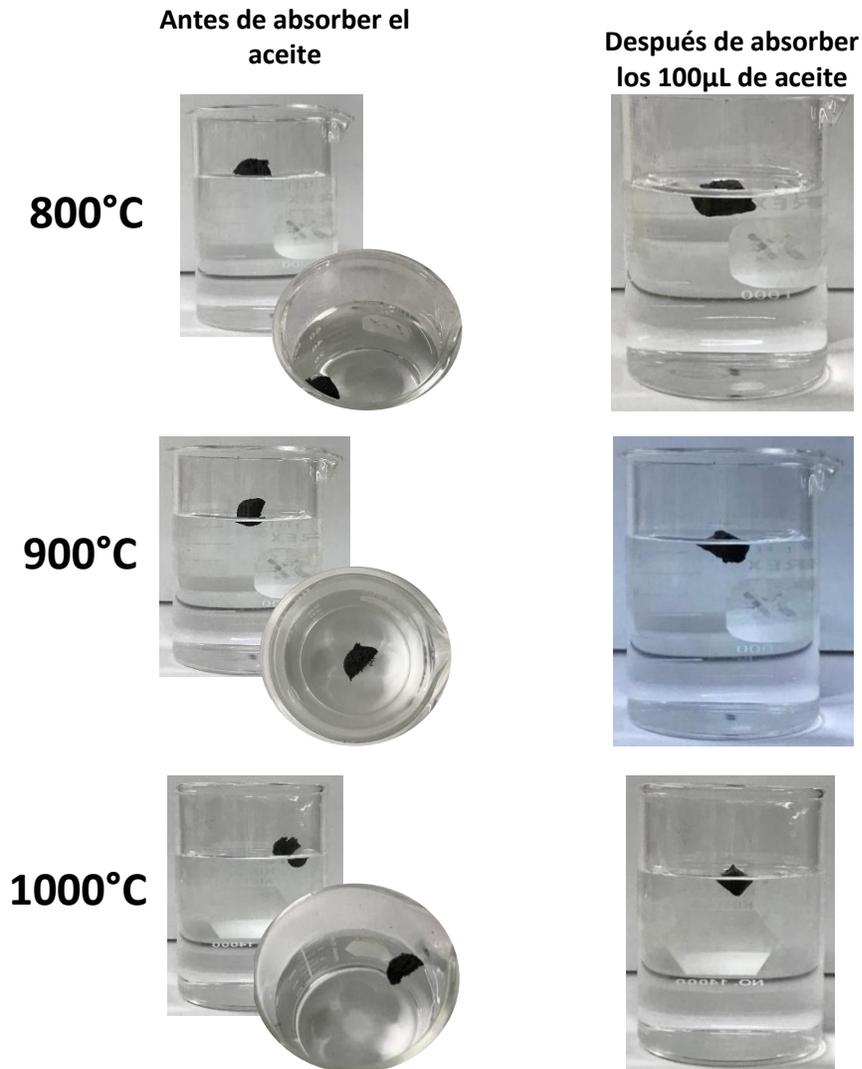


Figura 23. Capacidad máxima de absorción por cada aerogel

En la primera etapa, el objetivo era conocer si el aerogel sería capaz de absorber de forma selectiva el aceite presente en el agua. Para esto, se añadió agua desionizada en un vaso de precipitado y se añadió 100 μL de aceite de maíz teñido (ver parte superior de Figura 23). El proceso de absorción de cada aerogel fue registrado con un video. En la Figura 23 se observa como el aerogel fue capaz de absorber completamente la mancha de aceite de maíz en cuestión de segundos con los 3 aerogeles distintos. Se ha demostrado por Dai y colaboradores (Dai et al., 2020) la absorción selectiva de los aerogeles de grafeno en agua contaminada con gasolina en un tiempo de 150 segundos con una eficiencia arriba del 90%, después de cinco ciclos de prueba. En comparación, nuestros aerogeles mostraron una rápida capacidad de absorción del aceite de maíz en un tiempo 10 veces menor al reportado en su primer ciclo de prueba.

La segunda etapa consistió en analizar la capacidad máxima de absorción de los diferentes aerogeles. Para ello, se colocó en un vaso de precipitado agua y se le añadió una dosis de 500-700 μL de aceite de maíz teñido. Se continuó colocando el aerogel en el vaso de precipitado y una vez absorbida la totalidad de la dosis de aceite, se procedió a registrar fotografías del aerogel. Paso siguiente, se volvió a añadir una 2a dosis con la misma cantidad de aceite y se repitió el procedimiento iterativamente hasta observar saturación del aerogel (se lograba observar un cierto contorno amarillo de aceite alrededor el aerogel que no podía absorber más). La Figura 24 muestra como el resultado fue que cada aerogel logró absorber una cantidad de aceite diferente. Cabe resaltar que el tiempo promedio en el que los aerogeles logran su absorción máxima está en el orden de los segundos.

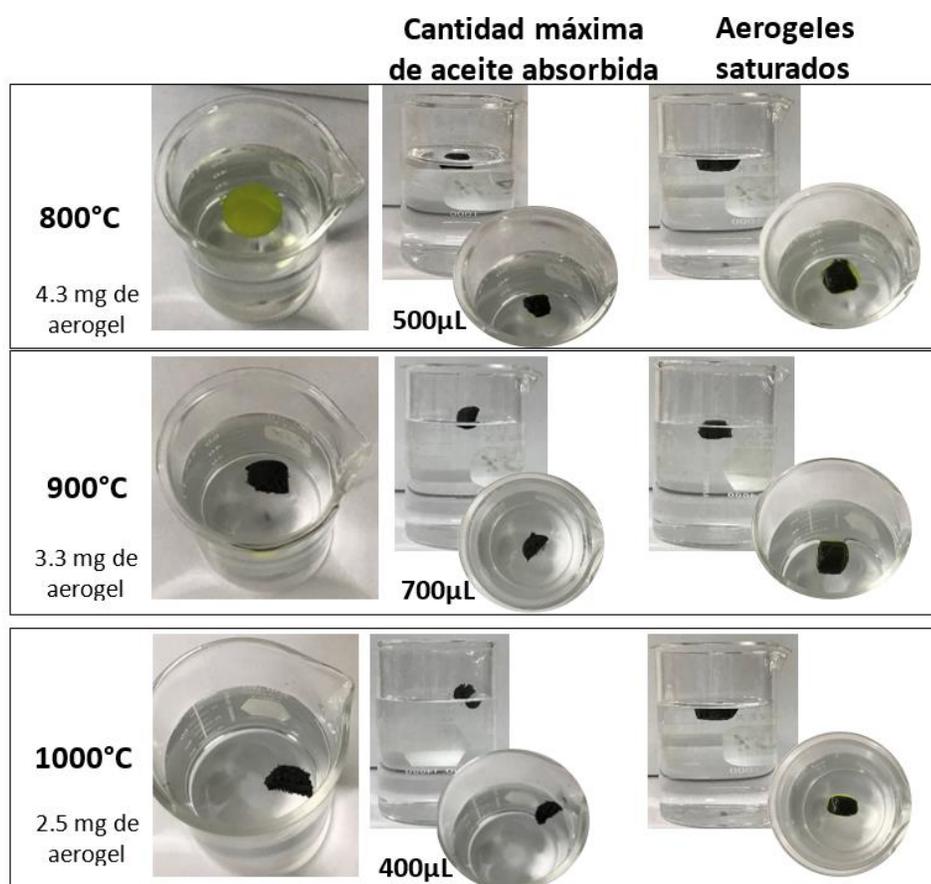


Figura 24. Capacidad máxima de absorción selectiva de aceite en agua por cada uno de los tres aerogeles

Capítulo 4. Conclusiones

Se logró conferirle propiedades hidrofílicas al OGr mediante su funcionalización con el polielectrolito PDDA durante la reducción del OG a OGr-PDDA. Esto permitió poder obtener dispersiones homogéneas de OGr en solvente acuoso, abriendo las puertas a poder proponer un par de metodologías para el ensamblaje de hidrogeles de alginato con OGr cargado y el ensamblaje de aerogeles de OGr.

Los hidrogeles de alginato cargados con OGr@PDDA fueron analizados mediante pruebas de secado e hinchamiento, donde para el caso del secado, se obtuvo una pérdida del 90% de agua en el octavo día. También, se obtuvieron resultados satisfactorios para el hinchamiento de los hidrogeles con 200mg de Alginato de sodio y sus respectivas cargas de OGr@PDDA, siendo capaces de absorber del orden de 10 veces su peso en agua en el día 4. Para los hidrogeles de 100mg de alginato de sodio con carga de rGO@PDDA, se pudo observar que tienen capacidad de hinchamiento (absorción de agua) con excepción del hidrogel cargado en la dispersión de 10mg/ml, el cual no fue capaz de absorber agua.

Por su parte, se desarrolló también una metodología para realizar el ensamblaje de aerogeles de OGr@PDDA por medio de liofilización y complementado con un tratamiento térmico en atmósfera inerte para promover el fenómeno de coalescencia entre zonas contiguas de las láminas de OGr, para darle su integridad mecánica. Se observó una tendencia a menores densidades como función de la temperatura de tratamiento térmico aplicada debido a la distinta pérdida de masa durante dicho tratamiento térmico. La aplicación de este tratamiento térmico mostró ser crucial para conferirle su integridad y conformación al ser expuesto a solventes, manteniéndose estables tanto en agua como en isopropanol.

La temperatura del tratamiento térmico también estuvo directamente relacionada con las propiedades presentadas por los aerogeles ante el esfuerzo de compresión al soportar distintos pesos. Pudo observarse como a mayor temperatura de tratamiento térmico y por ende menor densidad, se observaba una mayor flexibilidad; mientras que el aerogel más rígido (tratado térmicamente a 800 C, la temperatura menor) fue el que logró soportar un peso menor antes de su colapso (pesa de 1000mg, aproximadamente 50 veces la masa del aerogel). El aerogel con mayor flexibilidad (1000 C) logró soportar hasta pesas equivalentes a 1600mg (~ 216 veces la masa del aerogel). Finalmente, los aerogeles fueron expuestos a un cierto volumen de aceite contenido en un medio acuoso, donde mostraron capacidad de absorción selectiva de aceite de maíz, siendo capaces de absorber hasta 700 μ l en el orden de segundos (10 segundos), equivalente a 200 μ L por miligramo de aerogel.

Por tanto, el haber logrado conferirle propiedades hidrofílicas al OGr permitió poder lograr la propuesta para el ensamblaje de dos arquitecturas nanoestructuradas a base de OGr, el hidrogel y el aerogel, con potenciales aplicaciones en el área de remediación ambiental. Más aún, los distintos pasos de las metodologías propuestas tendrían el potencial de ser escalados

Literatura citada

- Aegerter, M. A., & Prassas, M. (2022). *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer <http://www.springer.com/series/8776>
- Alwin, S., & Sahaya Shajan, X. (2020). Aerogels: promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications. In *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 9(2). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00168-4>
- Cao, X., Yin, Z., & Zhang, H. (2014). Three-dimensional graphene materials: Preparation, structures and application in supercapacitors. In *Energy and Environmental Science* 7(6). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4ee00050a>
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. In *Chemical Society Reviews* 43(1). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3cs60303b>
- Dai, C., Sun, W., Xu, Z., Liu, J., Chen, J., Zhu, Z., Li, L., & Zeng, H. (2020). Assembly of Ultralight Dual Network Graphene Aerogel with Applications for Selective Oil Absorption. *Langmuir*, 36(45). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02664>
- Dimiev, A. M., & Eigler, S. (2017). *Graphene Oxide Fundamentals and Applications*. Wiley www.wiley.com.
- Gorgolis, G., & Galiotis, C. (2017). Graphene aerogels: A review. In *2D Materials* 4(3). IOP Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7883>
- Jung, S. M., Jung, H. Y., Dresselhaus, M. S., Jung, Y. J., & Kong, J. (2012). A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials. *Scientific Reports*, 2. <https://doi.org/10.1038/srep00849>
- Kim, S., Yoo, Y., Kim, H., Lee, E., & Young Lee, J. (2015). Reduction of graphene oxide/alginate composite hydrogels for enhanced adsorption of hydrophobic compounds. *Nanotechnology*, 26(40). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/40/405602>
- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2). <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- Li, J., Meng, H., Xie, S., Zhang, B., Li, J., Li, L., Ma, H., Zhang, J., & Yu, M. (2014). Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9). <https://doi.org/10.1039/c3ta14725h>
- Liu, K., Zhang, J., Yang, G., Wang, C., & Zhu, J. J. (2010). Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets/room temperature ionic liquid composite film. *Electrochemistry Communications*, 12(3). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.01.004>
- Ma, J., Shi, N., Zhang, Y., Zhang, J., Hu, T., Xiao, H., Tang, T., & Jia, J. (2020). Facile preparation of polyelectrolyte-functionalized reduced graphene oxide for significantly improving the performance of microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227628>

- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8). <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Muszynski, R., Seger, B., & Kamat, P. V. (2008). Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14). <https://doi.org/10.1021/jp800977b>
- Pandey, D., Reifengerger, R., & Piner, R. (2008). Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surface Science*, 602(9). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>
- Qiu, B., Xing, M., & Zhang, J. (2018). Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications. In *Chemical Society Reviews* 47(6). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7cs00904f>
- Ray, S. (2015). *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based*. Elsevier <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02615-9>
- Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., & Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research*, 33(23). <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Jin, M. H., Jeong, H. K., Kim, J. M., Choi, J. Y., & Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12). <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>
- Tarcan, R., Todor-Boer, O., Petrovai, I., Leordean, C., Astilean, S., & Botiz, I. (2020). Reduced graphene oxide today. In *Journal of Materials Chemistry C* 8(4). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9tc04916a>
- Wang, W., Narain, R., & Zeng, H. (2020). Hydrogels. In *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00010-8>
- Xiao, D., He, M., Liu, Y., Xiong, L., Zhang, Q., Wei, L., Li, L., & Yu, X. (2020). Strong alginate/reduced graphene oxide composite hydrogels with enhanced dye adsorption performance. *Polymer Bulletin*, 77(12). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03105-7>
- Zhang, S., Shao, Y., Liao, H., Engelhard, M. H., Yin, G., & Lin, Y. (2011). Polyelectrolyte-induced reduction of exfoliated graphite oxide: A facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets. *ACS Nano*, 5(3). <https://doi.org/10.1021/nn102467s>

Anexos

Anexo 1: Método de hummers modificado

Para entender el mecanismo de formación del GO, se divide en cuatro pasos según la metodología de Hummers:

Etapa 1: Formación de H₂SO₄-GIC Compuesto de Intercalación de grafito

Esta primera etapa comienza inmediatamente al exponer el grafito al medio ácido oxidante. La formación del GIC se muestra cuando el grafito adquiere un color azul intenso característico de este proceso. El segundo paso es la conversión de GIC en PGO (óxido de grafito prístino) el cual toma horas e incluso podría tomar días este paso dependiendo de la fuente de grafito. Una de las condiciones necesarias para el éxito de la oxidación de grafito es la capacidad de los medios ácidos oxidantes para que puedan intercalar el grafito.

Etapa 2: Transformación de la etapa 1 H₂SO₄-GIC en óxido de grafito prístino

Esta etapa es una de las más esperadas porque implica la inserción del agente oxidante en las láminas de grafito preocupadas; se ha estudiado hasta el momento la transformación de la etapa-1 GIC a PGO donde comienza su propagación de los bordes hacia el centro de las hojas y en el borde hay una mezcla de etapas (etapa-1 GIC y GO), por lo tanto, se dice que estas observaciones sugieren que el PGO se forma desde la etapa-1 GIC. Para que el agente oxidante pueda difundirse entre las capas de grafeno debe sustituir a las moléculas intercalantes existentes o intercalarse entre ellas y en cuanto el agente oxidante es difundido entre las capas de grafeno, este reacciona inmediatamente con los átomos de carbono que se encuentren cerca. En consecuencia, el segundo paso de formación de PGO es controlado por difusión, es decir, el agente oxidante sustituye al intercalante ácido, y por ende este paso determina la velocidad del proceso de formación del GO.

Etapa 3: Exfoliación de óxido de grafito prístino

Este paso se centra en la formación de GO (es decir en la conversión de PGO-GO), se forma por la exposición del PGO al agua durante el proceso de lavado, esto implica en la exfoliación del PGO en láminas de una sola capa atómica. El PGO adquiere un color amarillo brillante, aun cuando la reacción se ha

enfriado y las “escamas” de PGO están parcialmente exfoliadas. Después de una exposición prolongada al agua en los procesos de lavado, la solución se vuelve más neutra, en la que el color amarillo brillante se va oscureciendo hasta transformarse en color marrón. (Dimiev & Eigler, 2017)

Anexo 2: mediciones utilizadas para calcular de la deformación de los aerogeles

Tabla 6. se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 800°C.

Masa (mg)	δ masa	Presión (Pa)	δ Presión	Longitud antes del peso (mm)	δ de la longitud antes del peso	Longitud después del peso (mm)	δ de la longitud después del peso	% de deformación absoluta	δ deformación absoluta
204	± 0.5	20.3	± 0.8	17.25	± 0.053	16.55	± 0.047	4.06%	± 0.59
406	± 0.5	40.4	± 1.5	16.55	± 0.047	16.42	± 0.090	4.81%	± 0.84
603	± 0.5	60.1	± 2.2	16.42	± 0.090	16.65	± 0.118	3.46%	± 1.00
808	± 0.5	80.5	± 2.9	16.65	± 0.118	14.96	± 0.092	13.28%	± 0.88

Tabla 7. se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 900°C.

Masa (mg)	δ masa	Presión (Pa)	δ Presión	Longitud antes del peso (mm)	δ de la longitud antes del peso	Longitud después del peso (mm)	δ de la longitud después del peso	% de deformación absoluta	δ deformación absoluta
204	± 0.5	23.5	± 1.9	15.58	± 0.085	15.33	± 0.040	1.60%	± 0.57
406	± 0.5	46.9	± 3.7	15.33	± 0.040	15.35	± 0.033	1.49%	± 0.53
603	± 0.5	69.7	± 5.4	15.35	± 0.033	14.98	± 0.070	3.85%	± 0.75
808	± 0.5	93.4	± 7.2	14.98	± 0.070	14.74	± 0.082	5.38%	± 0.83
1011	± 0.5	116.8	± 9	14.74	± 0.082	14.45	± 0.073	7.27%	± 0.78
1208	± 0.5	139.5	± 10.8	14.45	± 0.073	12.83	± 0.072	17.67%	± 0.80

Tabla 8. se aprecia el peso, presión, deformación e incertidumbres del aerogel de 1000°C.

Masa (mg)	δ masa	Presión (Pa)	δ Presión	Longitud antes del peso (mm)	δ de la longitud antes del peso	Longitud después del peso (mm)	δ de la longitud después del peso	% de deformación absoluta	δ deformación absoluta
204	± 0.5	26.5	± 2.2	16.06	± 0.063	15.80	± 0.112	1.63%	± 0.98
406	± 0.5	52.8	± 4.4	15.80	± 0.112	15.37	± 0.047	4.28%	± 0.61
603	± 0.5	78.5	± 6.5	15.37	± 0.047	14.98	± 0.070	6.72%	± 0.75
808	± 0.5	105.1	± 8.7	14.98	± 0.070	14.44	± 0.070	10.09%	± 0.76
1011	± 0.5	131.5	± 10.8	14.44	± 0.070	14.43	± 0.043	10.17%	± 0.61
1208	± 0.5	157.1	± 12.9	14.43	± 0.043	14.35	± 0.055	10.68%	± 0.68
1411	± 0.5	183.5	± 15	14.35	± 0.055	14.02	± 0.057	12.69%	± 0.70
1610	± 0.5	209.3	± 17.2	14.02	± 0.057	13.85	± 0.050	13.76%	± 0.66

Anexo 3: relación de hinchamiento conforme el agua absorbida

Tabla 9. Hidrogeles de 200mg de Alginato con carga de rGO-PDDA y su relación de cantidad de agua absorbida.

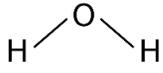
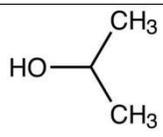
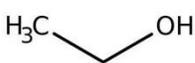
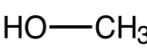
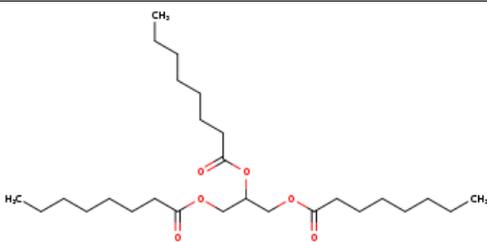
Carga de rGO-PDDA	Cantidad de agua absorbida en relación con el peso mínimo	Peso mínimo registrado
10mg/ml	10.8	0.241mg
1mg/ml	11.7	0.241mg
0.1mg/ml	12.4	0.203mg
Sin carga	11.9	0.224mg

Tabla 10. Hidrogeles de 100mg de Alginato con carga de rGO-PDDA y su relación de cantidad de agua absorbida.

Carga de rGO-PDDA	Cantidad de agua absorbida en relación al peso mínimo	Peso mínimo registrado
10mg/ml	19.7	0.132g
1mg/ml	22.7	0.106g
0.1mg/ml	16.4	0.158g
Sin carga	18.4	0.127g

Anexo 4: Densidades de distintos solventes utilizados y comparables con los aerogeles.

Tabla 11. Densidades y estructuras de distintos solventes.

Solvente	Índice de polaridad	Densidad (g/ml)	Estructura
H ₂ O	10.2	1 g/ml	
Isopropanol	3.9	0.786 g/ml	
Etanol	5.2	0.789 g/ml	
Metanol	5.1	0.792 g/ml	
Aceite de maíz		0.9185 g/ml	
Aerogel		0.0142-0.0072 g/ml	