



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, 21 de Mayo de 2021

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO**, identificado(a) con **C.C. No. 1.140.847.699** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO** presentado y aprobado en el año **2021** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma

GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO

C.C. No. 1.140.847.699 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO


Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **21 de Mayo de 2021**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO
Programa académico:	QUÍMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.140.847.699
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO
AUTOR	GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO
DIRECTORA	ANDREA CAROLINA RAMOS HERNÁNDEZ
CO-DIRECTOR	MARIO ROMERO CALONGE
JURADOS	ANA KATHERINE DÍAZ DURÁN WILLIAM VALLEJO LOZADA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE	QUÍMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2021
NÚMERO DE PÁGINAS	63
TIPO DE ILUSTRACIONES	TABLAS, FIGURAS Y FOTOGRAFÍAS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOMIENTO	NO APLICA



**OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN ELECTRODO DE GRAFITO
COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO**

GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO

Trabajo de grado para optar al título de Químico

**UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
BARRANQUILLA**

2021



**OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UN ELECTRODO DE GRAFITO
COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO**

GUSTAVO ANDRÉS ANGULO ARROYO

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director:

Dra. ANDREA CAROLINA RAMOS HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
BARRANQUILLA**

2021

NOTA DE ACEPTACION

4.1

DIRECTOR(A)

Andrea Carolina Ramos Hernández

JURADOS

Ana Katherine Días Durán

William Vallejo Lozada

DEDICATORIA

Dedicado a la memoria y al legado de Marlene Arroyo Vergara, tía, madrina, madre de todos sus sobrinos. Este trabajo es un tributo a tu herencia, al amor y a la dedicación que diste en vida por todos los tuyos.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco primeramente a Dios por darme la fortaleza y las capacidades necesarias para ejercer y aplicar de buena forma este conocimiento. A mis padres, por permitirme errar en los devenires de la vida y, así, con su apoyo incondicional y abrumador seguir adelante, inclusive, en ocasiones donde había perdido el rumbo y desfallecido en voluntad, ellos por medio de sus consejos y experiencias vividas me devolvieron la esperanza, el arraigo y la fuerza mental para terminar mis estudios y ser la persona académica, profesional y, sobre todo, el ser humano que soy actualmente.

A la profesora Andrea Carolina Ramos Hernández por confiar en mi proyecto de grado, en mis capacidades y asistirme académicamente en todo sentido. Al profesor Mario Romero Calonge, por instruirme en cada paso del proceso y por entregarme perspectivas conceptuales y científicas de mayor nivel a las que concebía.

Profundamente agradecido con mi alma mater, la infraestructura física y, por supuesto, la planta docente la cual me formó.

OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO

RESUMEN

Se llevó a cabo la modificación electroquímica de la superficie de una barra de grafito comercial a óxido de grafeno, optimizando los parámetros de síntesis, tiempo: 20 minutos, potencial aplicado: 6, 7 y 12 V y concentración de ácido sulfúrico: 0,05, 0,1 y 0,5 M, en una celda de tres electrodos. Utilizando un electrodo de calomelano saturado como electrodo de referencia y un electrodo de grafito comercial como electrodo auxiliar. Se empleó un montaje para la electro-síntesis de óxido de grafeno constituido por una fuente de voltaje regulada, la cual suministró los diferentes potenciales a optimizar, multímetros, para el registro del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y el registro de la corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, producidos en la celda electroquímica. Los electrodos se caracterizaron por voltamperometría cíclica antes y después de cada una de sus variantes tiempo-potencial aplicado-concentración de ácido sulfúrico. Evidenciándose la modificación del electrodo al ser caracterizado por voltamperometría cíclica y la confirmación de la generación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sobre la superficie del electrodo de grafito comercial y, posiblemente en disolución, dado la intensidad de la banda D y G en espectros por espectroscopia Raman.

Palabras clave: Grafito modificado, óxido de grafeno, voltamperometría cíclica.

OBTENCIÓN Y OPTIMIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO

ABSTRACT

Electrochemical modification of the surface of a commercial graphite bar to graphene oxide was carried out, optimizing the synthesis parameters, time: 20 minutes, applied potential: 6, 7 and 12 V and sulfuric acid concentration: 0.05, 0.1 and 0.5 M, in a three electrode cell. Using a saturated calomel electrode as a reference electrode and a commercial graphite electrode as an auxiliary electrode. A set-up was used for the electrowinning of graphene oxide constituted by a regulated voltage source, which supplied the different potentials to optimize, multimeters, for the recording of the potential between the working electrode and the reference electrode and the recording of the current between the working electrode and the auxiliary electrode,

produced in the electrochemical cell. The electrodes were characterized by cyclic voltammetry before and after each of their time-applied potential-sulfuric acid concentration variants. The modification of the electrode being evidenced by being characterized by cyclic voltammetry and the confirmation of the generation of graphene oxide and reduced graphene oxide on the surface of the commercial graphite electrode and, possibly in solution, given the intensity of the D and G band in spectra by Raman spectroscopy.

Keywords: Modified electrode, graphene oxide, cyclic voltammtry.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	14
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	16
2.1. COMPUESTOS DE GRAFENO	18
2.2. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MÉTODOS NO ELECTROQUÍMICOS	19
2.3. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	19
2.4. TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR ÓXIDO DE GRAFENO	20
2.4.1. Voltamperometría cíclica (VC)	20
2.4.2. Espectroscopia Raman	23
2.4.3. Espectrofotometría UV-Visible	26
2.4.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	26
3. METODOLOGÍA	27
3.1. OBTENCIÓN, PULIDO Y LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL	27
3.2. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE ÓXIDO DE GRAFENO EN LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL	27
3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	28
3.4. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL ELECTRODO DE GRAFITO/OG	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO A ÓXIDO DE GRAFENO	31
4.1.1. Caracterización por voltamperometría cíclica	31
4.1.2. Corriente-potencial vs tiempo	42

CONTENIDO

4.1.3. Caracterización superficial del electrodo obtenido por Espectroscopia Raman.....	47
5. CONCLUSIÓN.....	52
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
8. ANEXOS.....	57
8.1. CALCULO DEL pH DE LAS DISOLUCIONES DE H ₂ SO ₄	57
8.2. PRE-OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de masa de los electrodos de grafito comercial antes y después de la síntesis electroquímica por 20 minutos.	46
Tabla 2. Valores de la relación de intensidades de la banda D y G de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno.....	50

LISTA DE ILUSTRACIONES

Pág.

Figura 1. Estructuras gráficas diseñadas a partir de grafeno. (a) Grafeno, (b) Fullerenos, (c) nanotubos de carbono y (d) Grafito [20].	17
Figura 2. Familias de grafeno que incluyen, (a) grafeno de pocas capas, (b) nano-hoja de grafeno, (c) óxido de grafeno, (d) óxido de grafeno reducido [30].	18
Figura 3. Señal medida en diferentes tipos de voltametría (Voltaje vs tiempo). Tomado y adaptado de D. Skoog.; et al., Principios de Análisis Instrumental, 6a edición, México: Cengage Learning, 2008. [35].	21
Figura 4. Esquema general de un sistema de tres electrodos usado en voltametría. ET (electrodo de trabajo), ER (electrodo de referencia), EA (electrodo auxiliar), ΔV (potencial aplicado entre ET y ER), ΔI (corriente registrada entre ET y EA).	22
Figura 5. Comparación de espectros Raman del grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno [37].	24
Figura 6. Espectros Raman de óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGR) [39].	25
Figura 7. Representación esquemática de cada paso para la síntesis y caracterización electroquímica del electrodo de grafito comercial sin modificar y modificado con óxido de grafeno.	28
Figura 8. Representación esquemática del montaje electroquímico utilizados para la electro-obtención de OG.	29
Figura 9. Estructura del óxido de grafeno con sus respectivos grupos funcionales luego de un proceso de oxidación-reducción.	31
Figura 10. Caracterización electroquímica del electrodo grafito/OG. Potencial aplicado 6, 7 y 12 V por 20 minutos. Voltamperograma cíclico registrando la densidad de corriente contra la ventana de potencial (0 a 0,9 V). a) 6 V, b) Carga vs $[H_2SO_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 6 V; c) 7 V; d) Carga vs $[H_2SO_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 7 V; e) 12 V; f) Carga vs $[H_2SO_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 12 V.	33

Figura 11. Caracterización electroquímica del electrodo de grafito/OG, aplicando un potencial de 6, 7 y 12 V por 20 minutos. Voltamperograma cíclico de la densidad de corriente contra la ventana de potencial (0 a 0,9 V). a) 0,5 M de H ₂ SO ₄ ; b) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H ₂ SO ₄ 0,5 M; c) 0,1 M de H ₂ SO ₄ ; d) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H ₂ SO ₄ 0,1 M; e) 0,05 M de H ₂ SO ₄ ; f) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H ₂ SO ₄ 0,05 M.....	36
Figura 12. Carga de oxidación para cada electrodo de grafito/OG en la síntesis electroquímica por 20 minutos. a) versus [H ₂ SO ₄] y b) versus Potencial aplicado.	37
Figura 13. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.....	39
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.....	40
Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,05 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.....	40
Figura 16. Corriente vs tiempo en la celda electroquímica de la electrosíntesis de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial por 20 minutos de síntesis, variando las concentraciones de H ₂ SO ₄ . Potencial aplicado a) 6 V; b) 7 V; c) 12 V.	43
Figura 17. Corriente vs tiempo en la celda electroquímica de la electrosíntesis de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito por 20 minutos, variando las concentraciones de H ₂ SO ₄ . a) a 0,5 M, b) a 0,1 M, c) a 0,05 M.....	45
Figura 18. Gráfico de barras de la masa exfoliada del electrodo de grafito comercial a óxido de grafeno versus condiciones de electrosíntesis (concentración de H ₂ SO ₄ – Potencial aplicado).....	47

Figura 19. Espectros Raman de óxido de grafeno electrogenerado en la superficie de grafito comercial a 6 V por 20 minutos.....48

Figura 20. Espectros Raman de óxido de grafeno electrogenerado en la superficie de grafito comercial a 12 V por 20 minutos.....48

1. INTRODUCCIÓN

Para la síntesis de óxido de grafeno (OG) se han utilizado varias metodologías, engorrosas y poco amigables con el medio ambiente. Una de ellas es la síntesis química de óxido de grafeno, la cual se dificulta por ser un proceso de múltiples pasos, tedioso, requiere demasiado tiempo para la síntesis, se emplean reactivos agresivos altamente oxidantes y se puede presentar oxidación incompleta del producto [1]. Najafabadi *et al*, 2014-2015 sintetizaron electroquímicamente óxido de grafeno utilizando líquidos iónicos como el bis(trifluorometilsulfonyl)imida, que son costosos y nocivos para el medio ambiente [2,3]. Del mismo modo, estas metodologías generan polvo disperso de óxido de grafeno en disolución, sintetizado químicamente [4] o por vía electroquímica [3], aumentando el número de procesos a la hora de depositar este óxido de grafeno en la superficie gráfica [5], haciendo que la preparación para la modificación del electrodo con OG sea difícil, diferente en cada proceso y disminuyendo considerablemente la reproducibilidad en la obtención del electrodo modificado [6]; dando como resultado respuestas electroquímicas diferentes cada vez que se usan.

En cuanto a la aplicación analítica de este tipo de electrodos modificados se han informado varios métodos para la determinación de analitos en diferentes matrices incluyendo espectrofotometría [7], espectrofluorimetría [8], cromatografía líquida de alta resolución [9], cromatografía de gases [10] y espectrometría de masas [11], espectrometría de infrarrojos [12], cromatografía de fluidos supercríticos [13], espectrofluorimetría [14] y electroforesis capilar [15]. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas son complejas y lentas, involucran el uso de solventes orgánicos o requieren instrumentos costosos y sofisticados, requieren una preparación detallada de la muestra, se necesitan muchos reactivos, generando errores de operación, incertidumbre en la medida y altos costos de operación [16].

Por ello, como objetivo general, aquí se plantea una metodología más limpia y versátil, optimizando los parámetros de síntesis: tiempo, potencial aplicado y concentración de ácido sulfúrico para la electro-obtención de óxido de grafeno, el cual se generará directamente en la superficie del electrodo de grafito comercial. El

uso de óxido de grafeno en el electrodo de grafito comercial podría proporcionar microambientes compatibles para acomodar especies químicas y facilitar la transferencia de electrones entre las moléculas inmovilizadas y la superficie de éste electrodo [17,18]. Por tanto, obtener un electrodo de grafito comercial modificado con óxido de grafeno, altamente electroactivo, es deseable para ser empleado como sensor electroquímico para detectar y cuantificar una gran variedad de analitos [19], permitiendo que la superficie del electrodo sea adsorbente y selectiva a moléculas con un amplio rango de potencial electroquímico, alta velocidad de transferencia de electrones y picos redox altos con corrientes catódicas y anódicas lineales [20]. Por otro lado, se ha demostrado que estos sensores electroquímicos tienen procedimientos de pretratamiento simple, consumen menos tiempo y son de bajo coste. Además, brindan un límite de detección muy bajo, rango lineal más alto y mejor selectividad al analito en cuestión [21,22]. Proporcionando una detección fácil y rápida mediante métodos potenciodinámicos [23]. Un electrodo de grafito comercial modificado a óxido de grafeno podría ser utilizado como sensor electroquímico para detectar especies químicas.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En 2004, los científicos Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester prepararon una monocapa estable de grafeno mediante decapado mecánico [24]. Este logro resolvió el problema que había desafiado a la física internacional y las comunidades durante medio siglo con respecto a si el grafeno es simplemente una estructura hipotética o si se puede obtener experimentalmente. Geim y Novoselov ganaron el Premio Nobel de física en 2010 por este hallazgo, que pronto trajo al grafeno como uno de los materiales bidimensionales más estudiados del mundo. El grosor del grafeno es de solo 0.334 nm, lo que convierte al grafeno en el material más delgado del mundo. El grafeno es bastante especial, ya que tiene una estructura de carbono híbrida sp^2 perfecta, un gran sistema de enlaces conjugados y una estructura periódica con repetición infinita en un plano bidimensional. La estructura cristalina especial y estable le confiere al grafeno muchas propiedades características y distintivas [25].

El grafeno está compuesto de una sola capa de átomos de carbono sp^2 en 2D empaquetada en una red de nido de abeja. Todos los carbonos tienen hibridación sp^2 y los electrones residuales en el orbital p forman un enlace π . Los enlaces σ formados por carbono sp^2 hacen que el grafeno sea estable y flexible. El grafeno tiene propiedades únicas diferentes de otros materiales. La resistencia del grafeno es máxima entre los materiales actualmente encontrados. Su resistencia a la tracción es de 130 GPa y el módulo de Young es tan alto como 1 TPa. En cuanto a otras características físicas, el grafeno tiene una alta conductividad de 6×10^5 S/m, conductividad térmica de $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente y área de superficie específica de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ [26].

El grafeno es la unidad elemental básica en 2D para construir todos los materiales gráficos de las demás dimensiones. Por ejemplo, se puede arquear en estructuras de cero dimensiones (0D), como es el caso de los fullerenos, se puede enrollar en estructuras 1D, dando lugar a los nanotubos de carbono y, finalmente, se puede apilar sucesivamente dando lugar al grafito tridimensional (3D). Como se muestra en la figura 1.

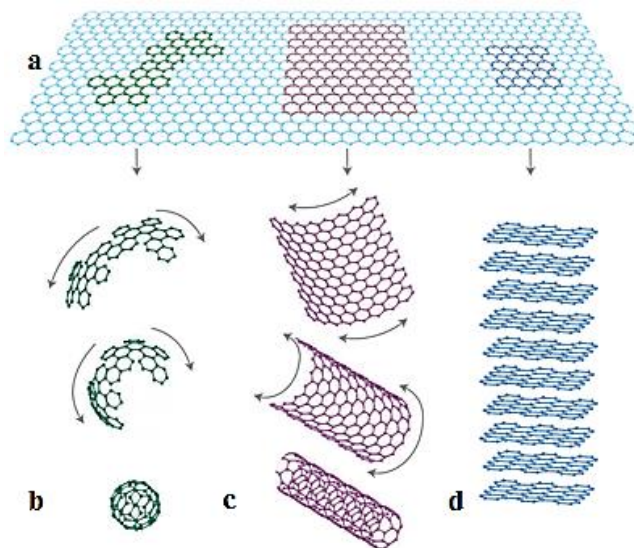


Figura 1. Estructuras gráficas diseñadas a partir de grafeno. (a) Grafeno, (b) Fullerenos, (c) nanotubos de carbono y (d) Grafito [20].

La característica sorprendente del óxido de grafeno es que las capas de átomos de carbono están enlazadas con grupos hidroxilo y epoxi en el carbono hibridado sp^3 en el plano basal, además de los grupos carbonilo y carboxilo ubicados en los bordes de la hoja en la región sp^2 . Por lo tanto, el OG es altamente hidrófilo y se dispersa fácilmente en agua y otros solventes, lo que resulta en una dispersión estable. Todas estas propiedades hacen que el grafeno no solo sea el material más importante y prometedor de las últimas décadas, sino que también se hacen combinaciones con otros compuestos, teniendo un campo más amplio y diverso en cuanto a las aplicaciones [27,28].

Por otra parte, según C. Santhosh *et al*, 2016 [29]; el OG es uno de los derivados del grafeno más populares. Exhibe varias propiedades que las hacen atractivas para diferentes aplicaciones. Una característica importante del OG es su reactividad química y su capacidad de funcionalización química. Su funcionalización implica los grupos funcionales de oxígeno en la superficie que pueden participar en diversas reacciones químicas que permiten, por ejemplo, el crecimiento de nanopartículas metálicas o la unión de moléculas orgánicas.

2.1. COMPUESTOS DE GRAFENO

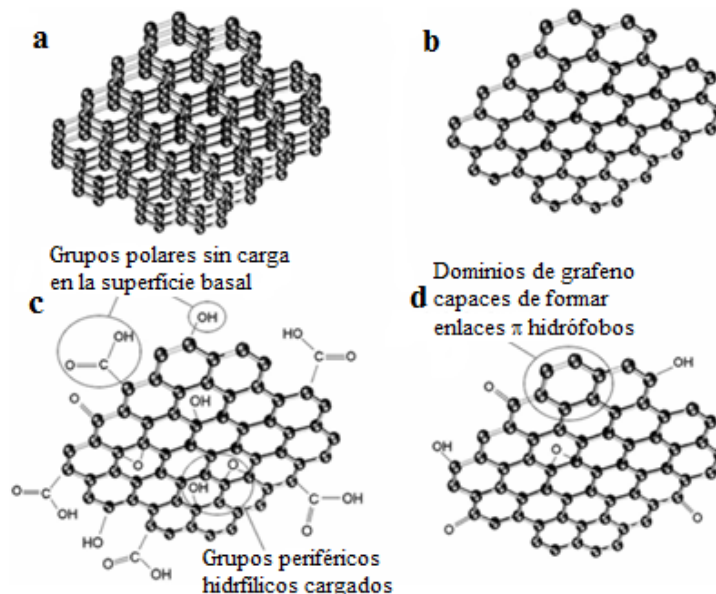


Figura 2. Familias de grafeno que incluyen, (a) grafeno de pocas capas, (b) nano-hoja de grafeno, (c) óxido de grafeno, (d) óxido de grafeno reducido [30].

La presencia de grupos oxigenados covalentes en el OG sirve como sitios de anclaje para la modificación de éste y, a su vez, permite la capacidad de ajuste de sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, al ajustar los parámetros de oxidación o reducción para controlar mejor el trastorno estructural, el OG se puede convertir en un material aislante, semiconductor o semimetálico. Por ejemplo, las propiedades electrónicas como la conductividad de las hojas de OG dependen en gran medida de sus estructuras químicas y atómicas que pueden modificarse mediante tratamientos químicos y térmicos. Además de las características electrónicas, se evidencia que el OG tiene propiedades fotoluminiscentes; que confirma la utilidad de este material para aplicaciones de biosensores, fotocatalizadores y adsorbentes para la eliminación de contaminantes [29,31].

2.2. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MÉTODOS NO ELECTROQUÍMICOS

Los métodos no electroquímicos de síntesis de óxido de grafeno son, generalmente métodos químicos. Que utilizan sustancias químicas oxidantes para generar grupos intercaladores que abren la estructura grafítica, promoviendo la separación de sus capas o láminas generando grupos oxigenados en la estructura en el proceso. Existe una gran variedad de métodos químicos para la obtención de óxido de grafeno, pero todos difieren en cuanto al rendimiento, estabilidad del compuesto formado y múltiples pasos en su síntesis, lo que minimiza la reproducibilidad en los resultados [32].

Uno de esos métodos químicos ampliamente utilizado es el método de Hummers [4] o método de Hummers modificado [33], cuyo proceso de oxidación genera la separación de las capas de grafito por medio de agentes altamente oxidantes como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y permanganato de potasio (KMnO_4), que introducen grupos funcionales a su estructura aumentando la distancia interlaminar debido a la disminución de las fuerzas de Van der Waals, para tratarlo posteriormente con agentes reductores como el ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), para obtener el óxido de grafeno [1,23].

2.3. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Los métodos de síntesis electroquímica para generar óxido de grafeno son habitualmente poco utilizados en comparación con el método de Hummers, ya que se utilizan líquidos iónicos para producir la reacción electroquímica y así formar este compuesto. Teniendo en cuenta las diferentes proporciones de estos líquidos iónicos se tendrá como resultado diferentes propiedades de las láminas exfoliadas. Utilizando varillas de grafito de alta pureza como material de partida (ánodo y cátodo) y voltajes suministrados al circuito entre los 10 a 20 Voltios, en tiempos de electrosíntesis que varían entre 30 a 45 minutos [33]. La ventaja de este método es que la funcionalización y la exfoliación se da en un solo paso.

Estos líquidos iónicos son solventes que pueden ser polares apróticos o polares próticos y utilizarse uno o varios en la misma disolución iónica, además; en diferentes proporciones, para brindar productos de intercalación que actúen para disminuir las fuerzas de Van der Waals en la estructura grafitica y así poder despegar las láminas de grafeno oxidadas en este material [2,3]. Sin embargo, la desventaja que presenta este método es el alto costo monetario requerido para utilizar estos líquidos iónicos y la toxicidad de los mismos, afectando a la salud y al medio ambiente.

2.4 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR ÓXIDO DE GRAFENO

Este apartado resume brevemente los métodos utilizados para la caracterización de óxido de grafeno, con énfasis en el tipo de información suministrada por cada uno de ellos. Aunque los enfoques utilizados para caracterizar OG varían, hay varios que son más comunes que otros.

2.4.1. Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica es un enfoque menos común para caracterizar óxido de grafeno, pero ha sido reportado en estudios que involucran aplicaciones relacionadas con la electroquímica del óxido de grafeno [34]. La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo y medir la corriente resultante. La señal de excitación para VC es una exploración de potencial lineal con una forma de onda triangular.

La voltamperometría o voltametría en términos generales es un grupo de técnicas que ofrecen buenos resultados en la detección y cuantificación de diferentes metales. La voltametría está conformada por un conjunto de métodos electroanalíticos, en los cuales la información que se registra es la de la corriente en función de un potencial aplicado. La señal del analito a detectar y/o cuantificar se produce por la utilización un electrodo de trabajo que sirve como transductor de la señal del analito en la disolución electrolítica hacia una respuesta en corriente, la

cual se puede analizar. Utilizando, generalmente, un sistema de tres electrodos para este tipo de técnica electroanalítica (electrodo de trabajo, referencia y auxiliar), los cuales hacen contacto directo con el analito en la disolución electrolítica. Ver Figura 3 [35].

En los métodos voltamétricos, es habitual la utilización de sistemas de tres electrodos (ver Figura 4), en los cuales la corriente se mide entre el electrodo de trabajo (ET) y el auxiliar (EA); y el potencial aplicado se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ER). El electrodo de trabajo es de un área menor en comparación con el electrodo auxiliar.

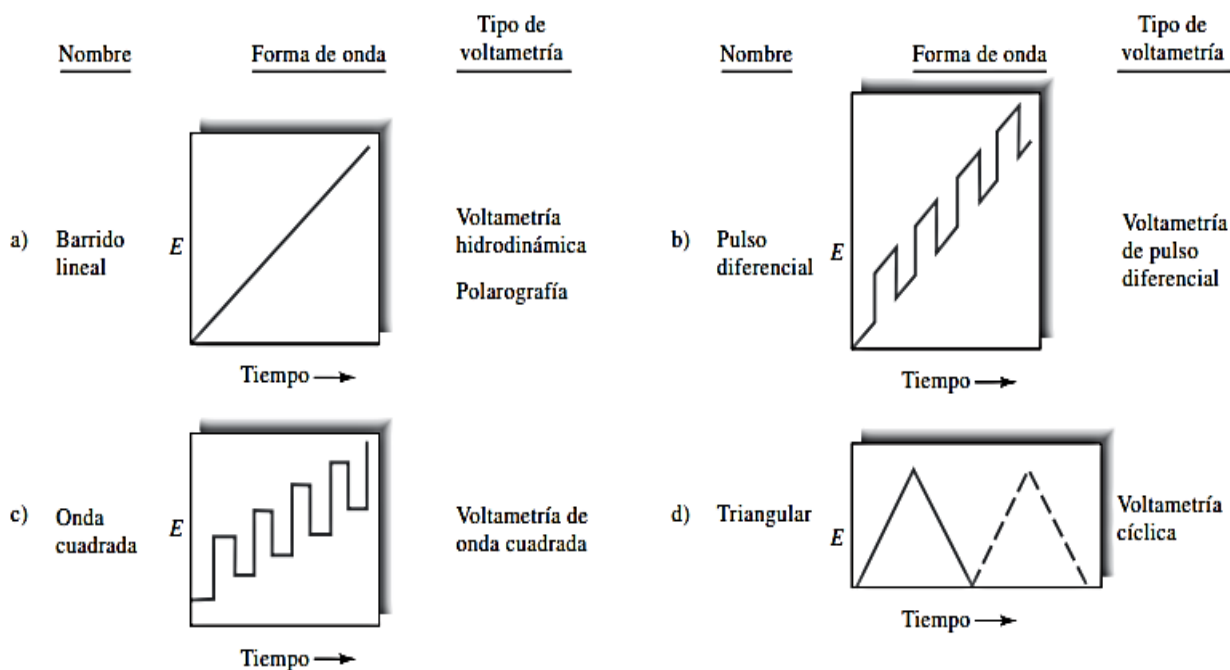


Figura 3. Señal medida en diferentes tipos de voltametría (Voltaje vs tiempo). Tomado y adaptado de D. Skoog.; et al., Principios de Análisis Instrumental, 6a edición, México: Cengage Learning, 2008. [35]

La disminución del área superficial en el electrodo de trabajo, se usa para trabajar con corrientes pequeñas en el circuito (ET–EA). También esto ayuda en las condiciones de impedancia en el circuito, haciendo que ninguna corriente fluya entre los electrodos de trabajo y referencia. Esto no podría ser posible, si los avances en la electrónica no fueran tan notorios en la creación de circuitos electrónicos capaces

de medir las corrientes extremadamente bajas con excelente precisión. Los electrodos de trabajo por lo general son de material inerte, tales como el oro, plata, platino, carbón inerte (carbón vítreo) [35].

Por consiguiente, la voltametría de los diferentes analitos puede estudiarse con el propósito de desarrollar un método de análisis, comprender la influencia de las condiciones de la disolución o los materiales de los electrodos en la velocidad y/o selectividad de una reacción de electrodo o definiendo el mecanismo y/o cinética de reacciones químicas homogéneas.

La electrólisis es una ayuda para la interpretación de la voltametría, ya que es la única forma definitiva de verificar el producto y, por lo tanto, el cambio químico general que conduce a un pico voltamétrico.

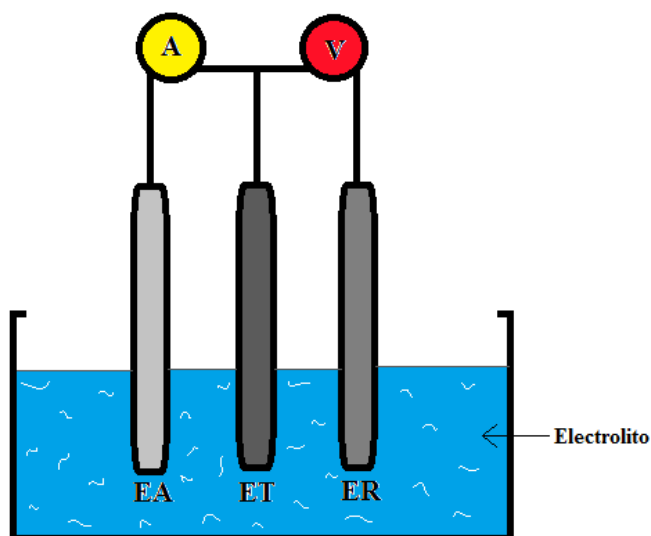


Figura 4. Esquema general de un sistema de tres electrodos usado en voltametría. ET (electrodo de trabajo), ER (electrodo de referencia), EA (electrodo auxiliar), ΔV (potencial aplicado entre ET y ER), ΔI (corriente registrada entre ET y EA).

Por lo tanto, las electrólisis generalmente pueden emplear una baja concentración de reactivo que conduce a una baja corriente celular y una alta concentración de electrolito, lo que hace posible el uso de una celda de tres electrodos y el control potencioestático del potencial del electrodo de trabajo. Además, es razonable limitar el tiempo de electrólisis equivalente a solo un pequeño consumo de reactivo y

cambios mínimos en el entorno de la disolución, ya que este también será el caso en experimentos voltamétricos [36]. Por tal motivo, es ventajoso que la electrólisis se lleve a cabo en las mismas condiciones que la voltametría.

2.4.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de productos de carbono, en gran parte porque los enlaces dobles carbono-carbono conjugados conducen a intensidades Raman elevadas.

El grafito dispone de un total de 12 modos vibracionales o ramas fonónicas (3 acústicas o desplazamientos de átomos en fase y 9 ópticas o movimiento de átomos fuera de fase). Dentro de los modos vibracionales de una misma capa de carbonos en hibridación sp^2 se encuentra una banda longitudinal óptica LO. Esta banda, denominada banda G, se presenta en los espectros Raman a 1582 cm^{-1} y es común tanto para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono [37].

El origen de la banda G se explica a través del fenómeno de dispersión inelástica de resonancia simple en tres etapas. Primero un fotón de la radiación incidente promociona a un electrón hasta un estado excitado (etapa 1), generando un par electrón-hueco. Después, este electrón es dispersado inelásticamente por un fonón de centro de zona, de pequeño vector de onda, (etapa 2), para después producir la recombinación del par electrón dispersado-hueco (etapa 3).

En estos espectros se presentan las bandas D y D'. La banda D de mayor intensidad que la banda D'. Encontrándose la banda D' solapada por la señal de la banda G al ser excitada con una energía láser de 514 nm.

Las bandas D y D' en los espectros de la figura 5 se explican por el fenómeno de dispersión Raman doble resonante dentro de las propiedades vibracionales del óxido de grafeno. Componiéndose éste de varias etapas: primero la absorción del fotón incidente del láser produce una transición del electrón a un estado real de la banda de conducción, generando el par electrón-hueco y teniendo lugar la primera resonancia.

Este electrón puede ser dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a una segunda resonancia. Esta segunda resonancia (etapa 2) puede darse de dos formas. Si el fonón que dispersa al electrón posee un vector de onda grande, éste es capaz de dispersar al electrón desde un punto K a un punto simétrico K' (origen de la banda D).

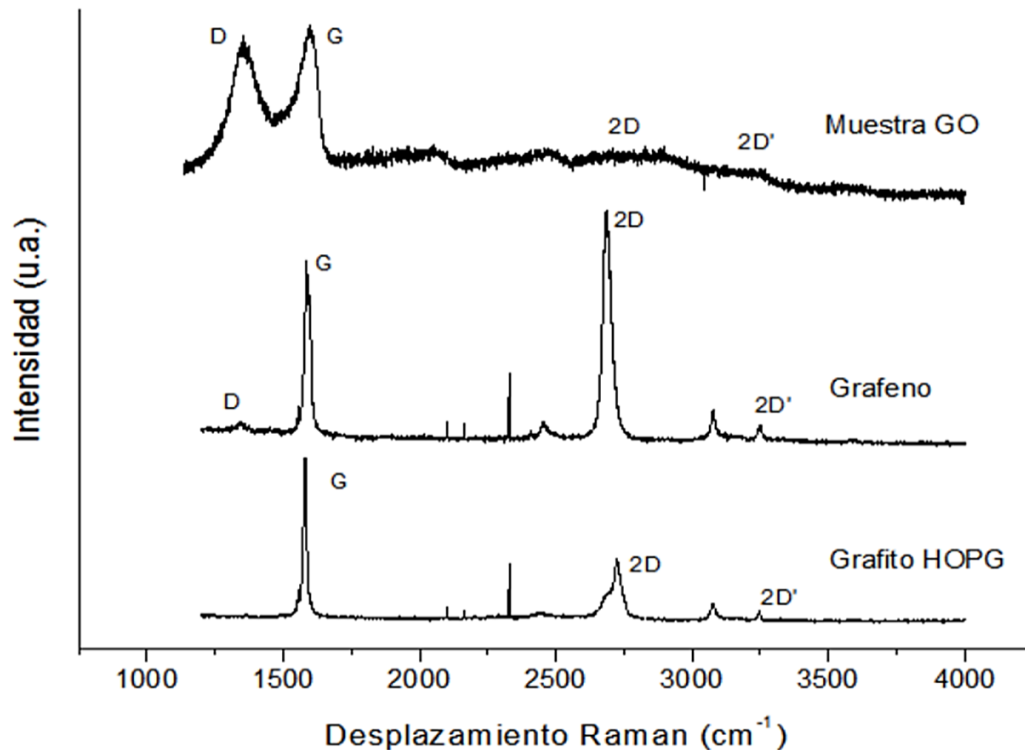


Figura 5. Comparación de espectros Raman del grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno [37].

En el caso de que el electrón que dispersa tenga un vector de onda pequeño el electrón es dispersado en el mismo punto K (origen de la banda D'). Tras la segunda resonancia el electrón regresa de forma elástica a su estado, sin intercambio de energía. Es la existencia de defectos la responsable de que el electrón se disperse sin la necesidad de la participación de un segundo fonón de la red. Además, existe una dependencia lineal de las frecuencias de las bandas D y D' con respecto a la energía con la que se excite la muestra.

Las bandas D+G de alta intensidad (2920 cm^{-1}) y líneas G+D' (3160 cm^{-1}) inmersas en la figura 5, indican la formación de una estructura defectuosa por grupos que contienen oxígeno [38].

Las bandas 2D y 2D' también se fundamentan en el fenómeno de doble resonancia. El proceso comienza con la transición del electrón a un estado real por efecto de un fotón incidente, y como en el caso de la banda D, el electrón excitado experimenta una dispersión inelástica por un fonón de la red.

Sin embargo, tras esta segunda resonancia, se produce la transición inversa del electrón a través de una etapa de dispersión inelástica (etapa 3), con la participación de un segundo fonón. El proceso finaliza con la etapa de recombinación electrón-hueco.

Por otro lado, las diferentes técnicas que se utilizan para la síntesis de óxido de grafeno podrían generar también otras especies derivadas del grafito, como lo es el óxido de grafeno reducido (OGR). Como se observa en el espectro Raman de la figura 6, una intensidad de la banda D mayor a la de la banda G, muestra una posible formación de óxido de grafeno reducido en comparación con la formación de óxido de grafeno que se denota con una intensidad de la banda D menor a la intensidad de la banda G [39].

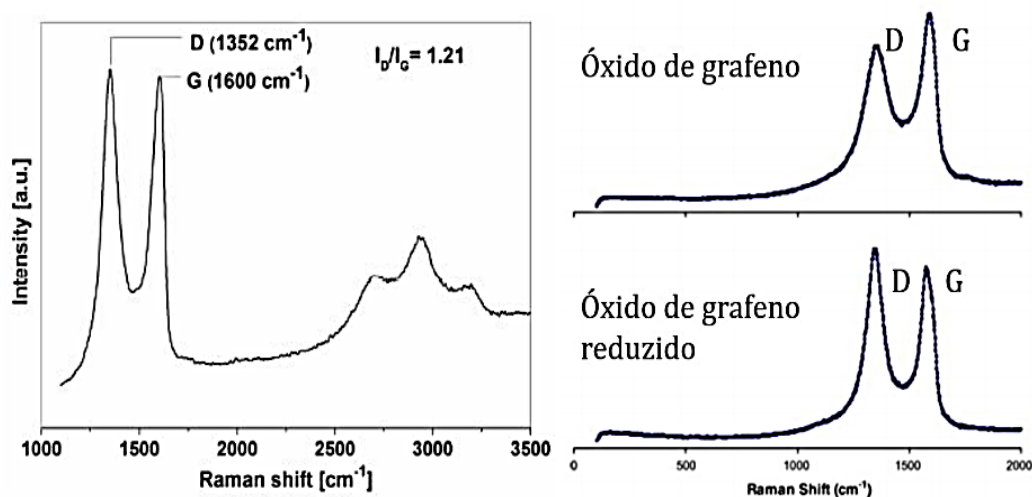


Figura 6. Espectros Raman de óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGR) [39].

2.4.3. Espectrofotometría UV-Visible

Se ha utilizado la espectrofotometría UV-Vis para medir las propiedades de absorción óptica de las láminas de óxido de grafeno. Un pico de absorción de UV-Vis a 265 nm para las nanoláminas de grafeno indica una estructura grafitica, y generalmente se considera como la excitación de los enlaces π de la estructura grafitica. Sin embargo, se sabe que el espectro de absorción UV-Vis de OG tiene dos rasgos característicos que se utilizan como medio de identificación, es decir, un máximo a 231 nm correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=C aromáticos, y un pico a ~ 300 nm atribuido a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O [34].

2.4.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se utiliza muy a menudo para medir la absorbancia o transmitancia de la luz a través de una muestra en función de la longitud de onda y proporciona información sobre la identidad de los grupos funcionales. Especialmente útil para identificar las diferentes funcionalidades del oxígeno en el óxido de grafeno.

Los espectros FTIR del OG de tres capas a temperatura ambiente se muestran, revelando la presencia de modos vibracionales para hidroxilos a $3000-3700\text{ cm}^{-1}$, carbonilos a $1750-1850\text{ cm}^{-1}$, carboxilos a $1650-1750\text{ cm}^{-1}$, C=C con hibridación sp^2 (estiramiento en el plano) a $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ y epóxidos a $1280-1320$ y $800-900\text{ cm}^{-1}$. Para el OG multicapa, las cetonas y/o carboxilos se encuentran dentro del rango de frecuencia superpuesto de $700-1900\text{ cm}^{-1}$, el C=C con hibridación sp^2 (estiramiento en el plano) se encuentra en $\sim 1550-1650\text{ cm}^{-1}$ y los epóxidos se encuentran aproximadamente a 1350 y $800-900\text{ cm}^{-1}$ [34].

3. METODOLOGÍA

3.1. OBTENCIÓN, PULIDO Y LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL

Se utilizaron seis barras de grafito comercial de 5 mm de diámetro con una altura de 6 cm en promedio cada una, aproximadamente. Un extremo de cada barra de grafito se pulió con lijas de diferentes tamaños de grano, desde No. 500 hasta No. 1500 y con una hoja de papel absorbente (servilleta) hasta la obtención de la superficie reluciente tipo espejo. Después de pulir cada barra de grafito se lavó con agua destilada, apuntando el lavado con ésta en dirección a la superficie recién pulida.

3.2. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE ÓXIDO DE GRAFENO EN LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL

Para modificar electroquímicamente la superficie de una barra de grafito comercial a óxido de grafeno (electrodo de trabajo), se optimizaron los parámetros de síntesis, tiempo de perturbación: 20 minutos, potencial aplicado: 6, 7 y 12 V y, concentración de ácido sulfúrico: 0,05, 0,1 y 0,5 M, en una celda de tres electrodos tipo vaso. Se empleó una fuente de voltaje regulada, la cual suministró los diferentes potenciales a optimizar, dos multímetros, uno para el registro del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y el otro la corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, producidos en la celda electroquímica. También, se utilizó un cronómetro para registrar el tiempo de electrosíntesis. Ver figura 7.

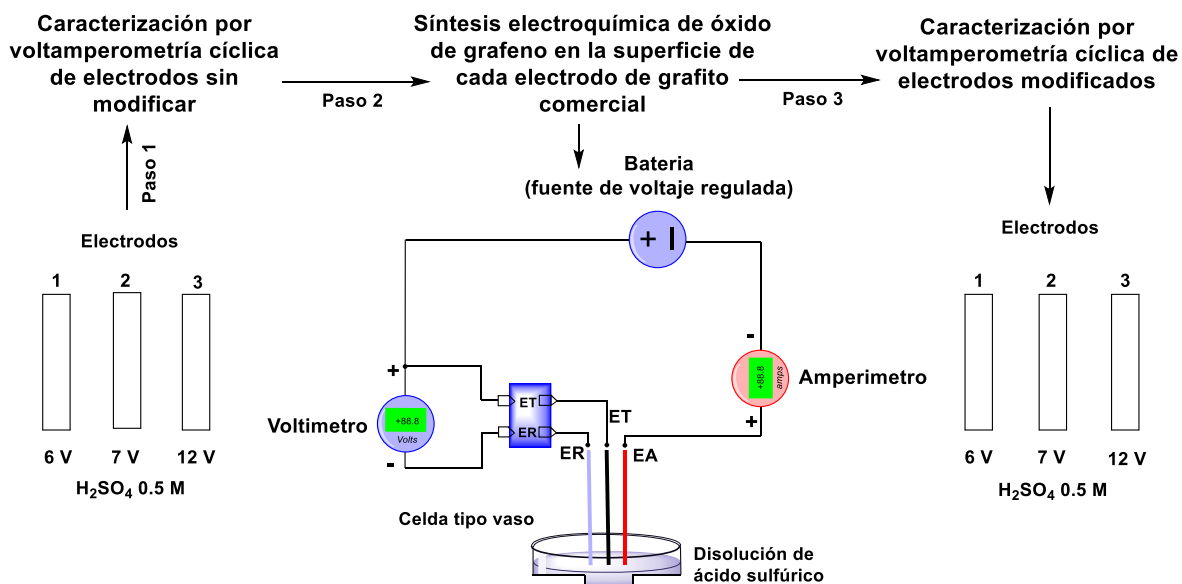


Figura 7. Representación esquemática de cada paso para la síntesis y caracterización electroquímica del electrodo de grafito comercial sin modificar y modificado con óxido de grafito.

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El electrodo de grafito se caracterizó antes y después del proceso de modificación con óxido de grafito

Para la caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato Voltalab P2001 y el software Volta Master 4, usando un sistema de tres electrodos: electrodo de grafito comercial (sin modificar y modificado con OG) como electrodo de trabajo, electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia y como electrodo auxiliar alambre de platino en forma de espiral. En todos los casos se empleó una celda electroquímica tipo vaso con 10 mL de disolución de H_2SO_4 . Se determinó inicialmente el potencial de circuito abierto (**VOC**), y se evaluaron parámetros como: ventana de potencial, velocidad de barrido y número de ciclos.

Posterior a la modificación electroquímica de la superficie de grafito con óxido de grafito, a cada electrodo se le quitó el recubrimiento de cinta de Teflón y se lavó

con agua destilada, luego se le cubrió nuevamente con una nueva cinta Teflón quedando expuesta sólo la superficie modificada.

Finalmente, potenciodinámicamente, mediante la técnica de voltamperometría cíclica, se caracterizó este electrodo después de cada proceso de electrosíntesis en cada una de sus variantes tiempo de perturbación eléctrica-potencial aplicado-concentración de ácido sulfúrico, para verificar si se produce la modificación.

En la figura 8 se muestra la representación esquemática del montaje para la electrosíntesis de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial compuesto por una fuente de voltaje regulada Baku BK-1502DD, voltímetro digital UNIT-T UT33C series, amperímetro digital MASTECH MY60, celda de vidrio de tres electrodos tipo vaso con tapa casera de poliestireno expandido y, electrodo de referencia (ER) de calomelanos saturado, electrodo de trabajo (ET) de barra de grafito comercial y electrodo auxiliar de barra de grafito comercial (EA).

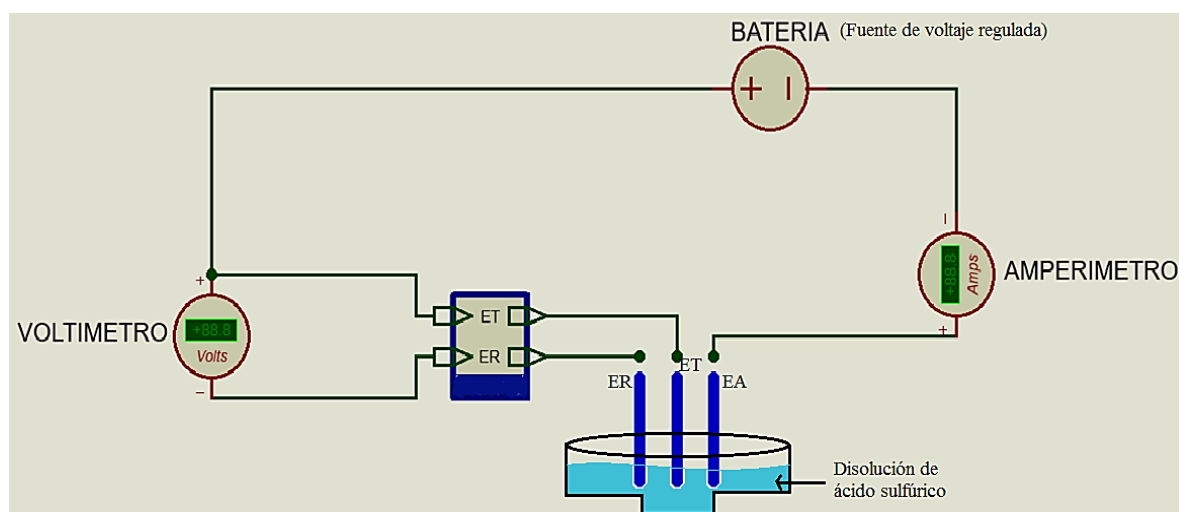


Figura 8. Representación esquemática del montaje electroquímico utilizados para la electro-obtención de OG.

Los voltamperogramas se graficaron en densidad de corriente versus potencial, donde la densidad de corriente se obtuvo al dividir todos los datos en corriente suministrados por el equipo entre el área geométrica de la superficie del electrodo de grafito comercial, la cual fue de 19.635 mm^2 , teniendo en cuenta que el diámetro del electrodo fue de 5 mm.

La masa exfoliada de los electrodos de grafito comercial modificados con OG, se determinó por diferencia en la masa del electrodo antes y después del proceso de modificación.

3.4. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL ELECTRODO DE GRAFITO/OG

El electrodo de grafito/OG se caracterizó utilizando espectroscopia Raman, mediante un equipo Witec Alpha 300 RA, las medidas se realizaron en modo "Single Spectrum" en varios puntos equis distantes en la muestra para evaluar la homogeneidad de la superficie.

Los electrodos modificados se cortaron para obtener una longitud de 1 cm aproximadamente, tomando en cuenta la parte modificada para su posterior análisis Raman.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE GRAFITO COMERCIAL MODIFICADO A ÓXIDO DE GRAFENO

4.1.1. Caracterización por voltamperometría cíclica

En la figura 9 se ilustra la caracterización por voltamperometría cíclica de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno en el proceso de síntesis electroquímica aplicando un potencial de 6, 7 y 12 V, en un tiempo de síntesis de 20 minutos y comparando los voltamperogramas a distintas concentraciones. En estos voltamperogramas se observan picos redox alrededor de los 0,3 V en disolución de H₂SO₄, posiblemente debido a la funcionalización con grupos oxigenados cetona e hidroxilo en la superficie del material gráfitico. Presentándose pico anódico por la oxidación del grupo cetona y de pico catódico por la reducción del grupo hidroxilo [40].

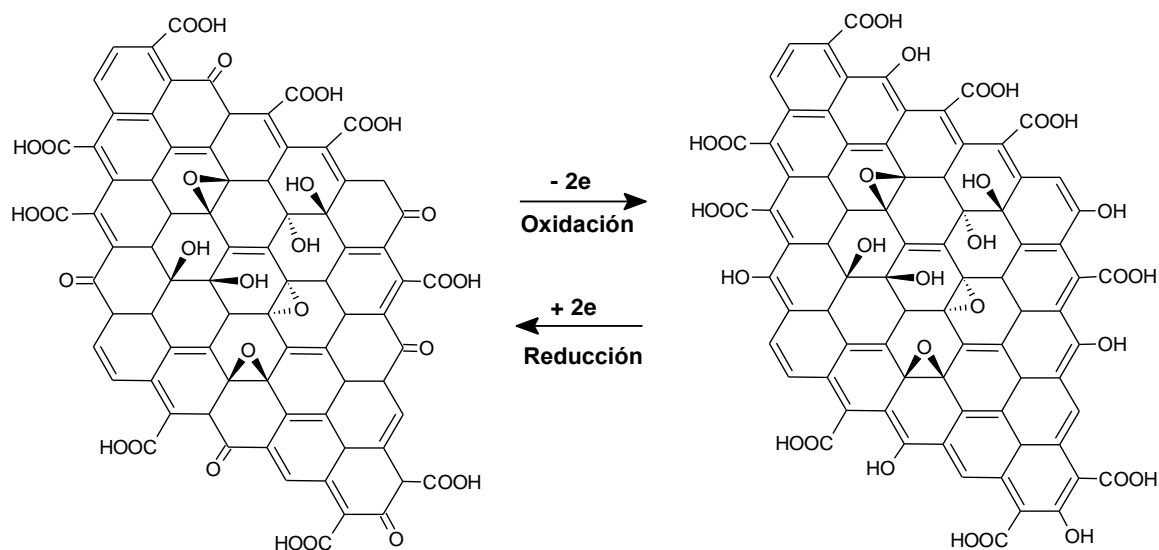


Figura 9. Estructura del óxido de grafeno con sus respectivos grupos funcionales luego de un proceso de oxidación-reducción.

Además de utilizar concentraciones de ácido sulfúrico de 0,5, 0,1 y 0,05 M en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial, se utilizó la misma concentración de H_2SO_4 para cada una de las caracterizaciones de los electrodos modificados, en donde su pH teórico fue de 0,21, 0,96 y 1,2; respectivamente. (ver anexo).

Al analizar el valor de pH de cada disolución de ácido sulfúrico y el voltaje aplicado para la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial, teóricamente los grupos funcionales generados en la estructura de óxido de grafeno, como el ácido carboxílico, los grupos cetona e hidroxilo, no están ionizados y, por tanto, teóricamente se encuentran presentes en mayor proporción los grupos (COOH) que los grupos (COO^-), así mismo; los grupos cetona ($\text{C}=\text{O}$) e hidroxilo (OH), de acuerdo a sus pK_a [41]. Evidenciándose, en la figura 10a-c-e sólo los picos redox característicos de los grupos cetona e hidroxilo alrededor de los 300 mV aproximadamente, como se mencionó anteriormente.

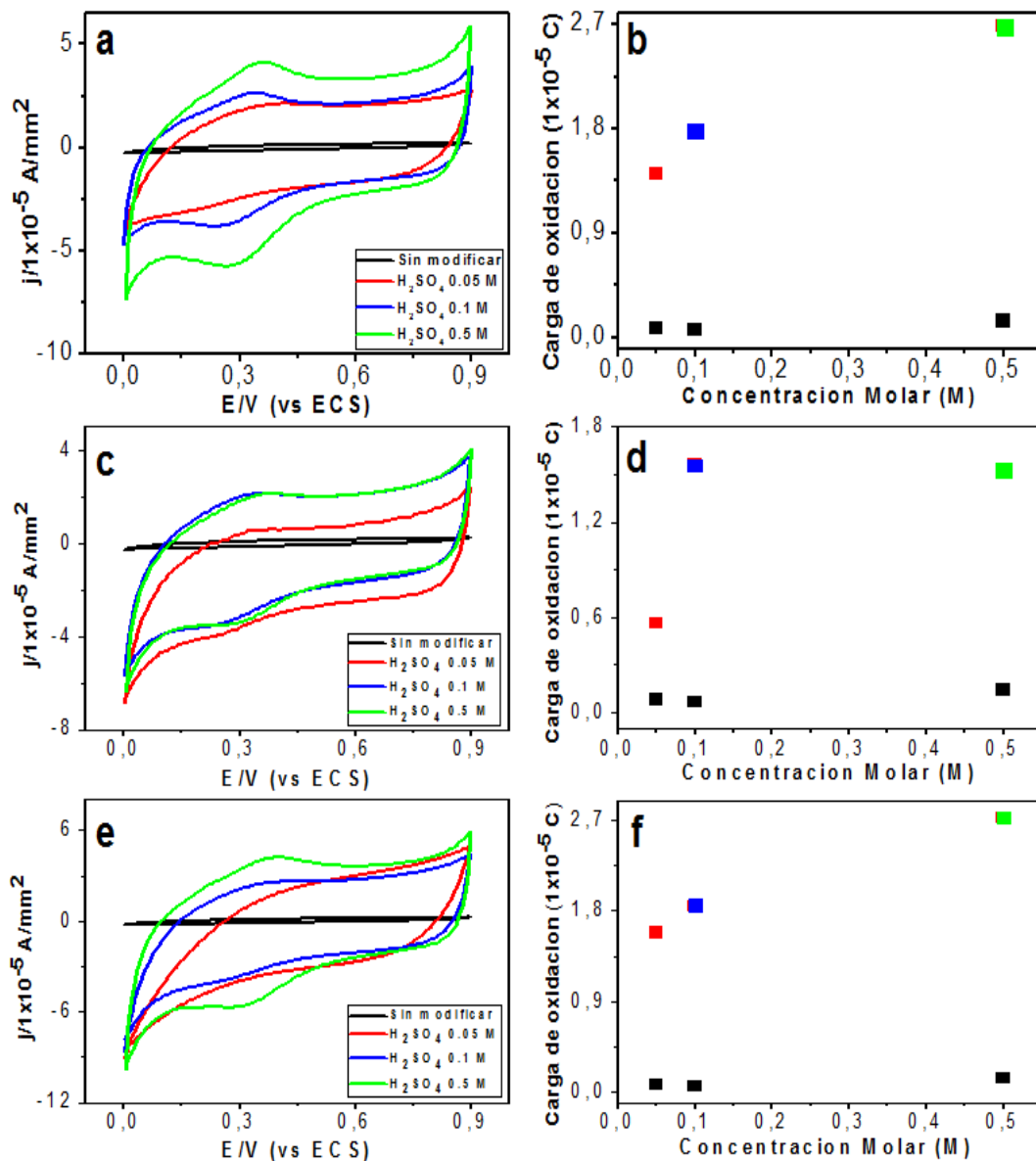


Figura 10. Caracterización electroquímica del electrodo grafito/OG. Potencial aplicado 6, 7 y 12 V por 20 minutos. Voltamperograma cíclico registrando la densidad de corriente contra la ventana de potencial (0 a 0,9 V). a) 6 V, b) Carga vs $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 6 V; c) 7 V; d) Carga vs $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 7 V; e) 12 V; f) Carga vs $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el electrodo de grafito/OG aplicando 12 V.

En la figura 10b-d-f se observa la modificación del electrodo de grafito comercial a óxido de grafeno, evidenciado por la mayor carga de oxidación de cada voltamperograma, que refleja el área superficial modificada de cada electrodo al ir aumentando el valor de la concentración de ácido sulfúrico en la síntesis electroquímica a 6, 7 y 12 V, respectivamente. Esto, posiblemente debido a la capacidad oxidante de la disolución de ácido sulfúrico, incrementando el número de especies intercalantes provenientes de la disolución de H_2SO_4 [42], para favorecer el desprendimiento de las monocapas de grafeno oxidadas y así generar un electrodo modificado, aumentando el área superficial de éste a medida que se eleva la concentración de la disolución de ácido sulfúrico en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial. Observando una tendencia creciente en cuanto al área superficial modificada del electrodo a medida que aumenta el potencial eléctrico aplicado y la concentración de ácido sulfúrico utilizada.

Sin embargo, en la optimización a 7 V utilizando una concentración de H_2SO_4 0,1 M; la carga de oxidación que refleja el área superficial modificada del electrodo de grafito comercial sale de la tendencia, mostrando así la posibilidad de que el electrodo haya tenido un mal recubrimiento con cinta Teflón y ya no se estuviese contemplando un electrodo plano, sino uno de características cilíndricas. Aumentando así el área superficial modificada y, consecuentemente, una desfavorable sistematicidad en los valores de carga de oxidación en la optimización a 7 V y disolución de H_2SO_4 0,1 M por 20 minutos de electrosíntesis para el electrodo de grafito comercial, como se observa en la figura 10 b-d-f. Otro factor que se le puede atribuir a este caso, el cual no sigue la sistematicidad esperada, es que durante la oxidación ocurre desprendimiento (exfoliación) de la superficie electródica, y por tal motivo puede variar el área superficial durante todo el proceso de perturbación eléctrica. Cabe resaltar que el electrodo de grafito comercial utilizado en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en su superficie es distinto en los diferentes procesos de optimización, sin embargo, para contrarrestar el efecto de una posible no reproducibilidad de los datos, se graficó la densidad de corriente versus el potencial en todos los voltamperogramas como se estipula en el

inciso 3.3 de la metodología.

En la figura 11a-c-e se comparan los voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno cuando se aplican potenciales de 6, 7 y 12 V a una misma concentración molar de ácido sulfúrico en un tiempo de 20 minutos. Logrando observar que cuando la síntesis electroquímica se hace a 12 V y a la concentración de H_2SO_4 más elevada, 0,5 M, los picos redox se hacen más intensos, tomando valores de mayor magnitud en corriente en comparación que cuando se aplica un potencial de 6 y 7 V y se utilizan disoluciones de H_2SO_4 con concentraciones más bajas. Este comportamiento es posiblemente debido a que el aumento del potencial eléctrico aumentó la difusión de iones desde la disolución electrolítica hacia el espacio interlaminar de grafeno en el grafito, exfoliando electroquímicamente lámina por lámina de grafeno oxidadas por acción del potencial eléctrico y del incremento de iones presentes debido al aumento de la concentración de la disolución de H_2SO_4 . Efecto que concuerda con el trabajo realizado por Abaregui M. y Keshavarzi E., 2020 [43]; el cuál estudiaron por Teoría Funcional de la Densidad, la variación de la densidad de cavidad y, la carga y volumen de iones versus el potencial eléctrico aplicado. Añadiendo que, el potencial eléctrico podría proporcionar una mayor selectividad en la adsorción de iones en la superficie de las láminas de grafeno en el electrodo de grafito comercial; dando como resultado una probable modificación con óxido de grafeno en este electrodo. Adicionalmente, en los voltamperogramas cíclicos de las figuras 10 y 11 presentan picos redox anchos, lo que podría indicar la presencia de pseudocapacidad. Incluso, las desviaciones de las curvas VC a bajos potenciales estarían relacionadas con las reacciones Faradaicas de los grupos funcionales que contienen oxígeno generados electroquímicamente en la superficie del electrodo de grafito comercial [34].

En cuanto a la figura 11b-d-f, se comparan las cargas de oxidación de los voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno en su superficie con el potencial suministrado para la electrosíntesis. Observando una tendencia no sistemática en cuanto al área de superficie modificada del electrodo de grafito, ya que se hubiese esperado que la optimización a 7 V diera como resultado un área superficial mayor a la optimización

a 6 V, pero menor a 12 V. Una posible causa de estos valores no sistemáticos podría ser que el área del electrodo de grafito antes de la optimización electroquímica a 7 V no hubiese sido la misma para las otras optimizaciones, presentándose, por tal motivo, electrodos diferentes los cuales no serían comparables.

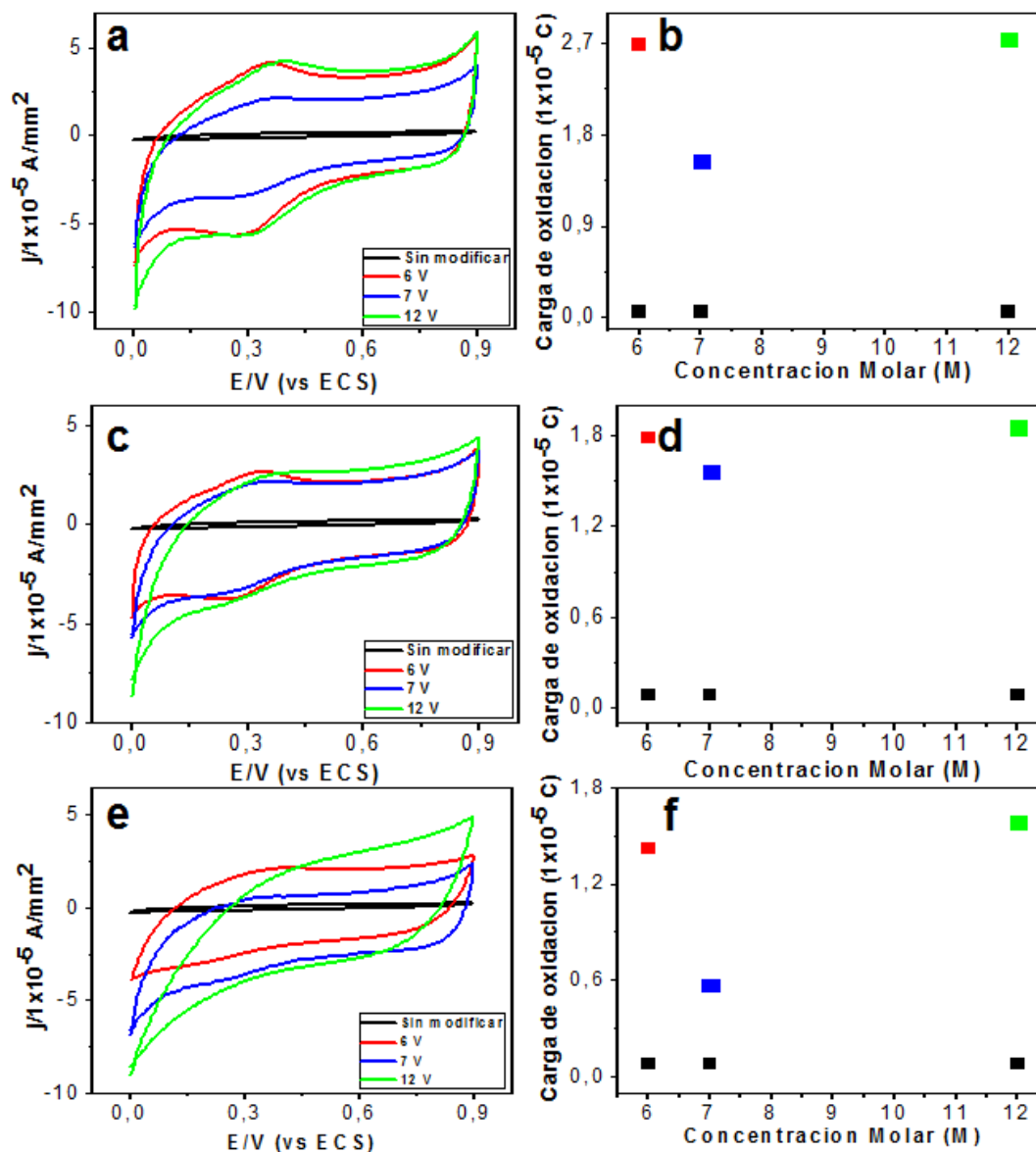


Figura 11. Caracterización electroquímica del electrodo de grafito/OG, aplicando un potencial de 6, 7 y 12 V por 20 minutos. Voltamperograma cíclico de la densidad de corriente contra la ventana de potencial (0 a 0,9 V). a) 0,5 M de H₂SO₄; b) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H₂SO₄ 0,5 M;

c) 0,1 M de H₂SO₄; d) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H₂SO₄ 0,1 M; e) 0,05 M de H₂SO₄; f) Carga vs condiciones de electrosíntesis para cada electrodo de grafito/OG en H₂SO₄ 0,05 M.

Asimismo, en la figura 12, se compara la carga de oxidación para cada modificación en la superficie del electrodo de grafito/OG aplicando un potencial de 6, 7 y 12 V por 20 minutos de síntesis versus la concentración molar de ácido sulfúrico utilizada en el proceso de síntesis electroquímica.

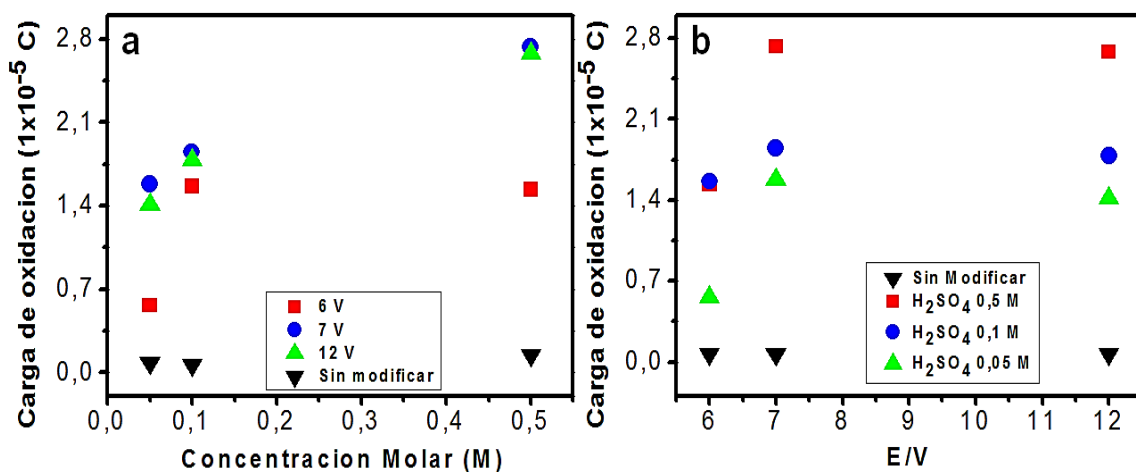


Figura 12. Carga de oxidación para cada electrodo de grafito/OG en la síntesis electroquímica por 20 minutos. a) versus [H₂SO₄] y b) versus Potencial aplicado.

Observando que, al aplicar un potencial creciente de 6, 7 y 12 V en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial y al aumentar la concentración de la disolución de ácido sulfúrico en la electrosíntesis, la carga de oxidación aumenta. Evidenciando, que la mayor carga de oxidación para el electrodo de grafito modificado con óxido de grafeno se da a una concentración de H₂SO₄ 0.5 M, como se observa en la figura 12a y aplicando un potencial de 7 V, como se observa en la figura 12b. Reflejando la carga de oxidación el área de superficie modificada del electrodo de grafito comercial con óxido de grafeno.

Tal como lo hizo F. A. Filippin y sus colaboradores, 2018 [44], determinando el área de superficie real de un electrodo modificado mediante técnicas potenciodinámicas; integrando el área bajo la curva de un voltamperograma cíclico. Evidenciando una tendencia en el aumento del área superficial modificada del electrodo de grafito/OG cuando se aumenta la concentración de ácido sulfúrico, pero cuando se aumenta el potencial de 7 a 12 V no se evidencian diferencias significativas, esto se puede atribuir a que pueden ocurrir procesos de exfoliación debido a condiciones más oxidantes, lo que conlleva a variaciones de área superficial con respecto al tiempo de síntesis electroquímica. Inclusive, al relacionar esto con la masa exfoliada (figura 18) atribuida al proceso de electrosíntesis de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial en cada uno de las etapas de optimización, confirma esta posible razón. Además, estos valores de área de superficie modificada en el electrodo de grafito/OG, como se muestra en la figura 12, podrían reflejar una relación directa con parámetros y estudios morfológicos especialmente en su entorno localizado en sus planos y bordes basales [45]. Conjuntamente, si se hubiesen hecho caracterizaciones morfológicas de este electrodo de grafito/OG, probablemente se hubiese esperado una correlación en los valores de rugosidad con el área superficial modificada de este electrodo.

Demostrando, de acuerdo a los resultados obtenidos en base a la caracterización electroquímica del electrodo de grafito comercial por voltamperometría cíclica que este electrodo ha logrado ser modificado y, además, que la modificación muestra tendencia hacia la electro-generación de óxido de grafeno en su superficie, aplicándose todos los pasos establecidos en la metodología.

Consecutivamente, se procedió a la optimización de los parámetros analíticos: potencial aplicado a 6 y 7 V, concentración de ácido sulfúrico (M) y tiempo. Principalmente el estudio se derivó en el análisis de un tiempo fijo de 20 minutos, sin embargo, se quiso estudiar más a detalle el tiempo de electrosíntesis en la obtención de óxido de grafeno sobre la superficie del electrodo de grafito comercial. Por tanto, se muestran a continuación en las figuras 13, 14 y 15, las caracterizaciones por voltamperometría cíclica teniendo en cuenta tiempos mayores de síntesis electroquímica, como 40 y 60 minutos.

Analizando, desde luego, el área de superficie modificada de este electrodo de grafito comercial, que refleja el valor de la carga de oxidación en Coulomb.

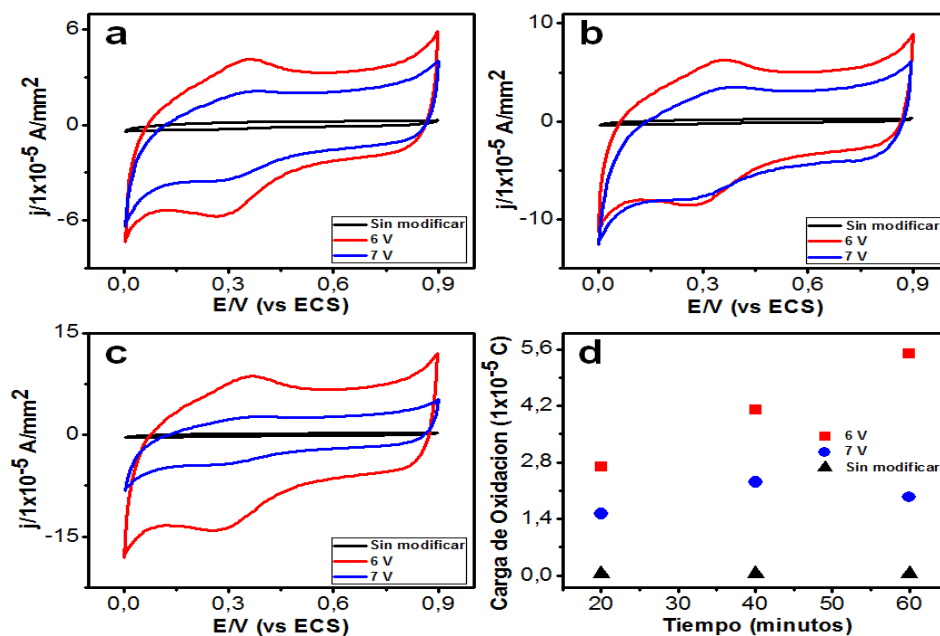


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.

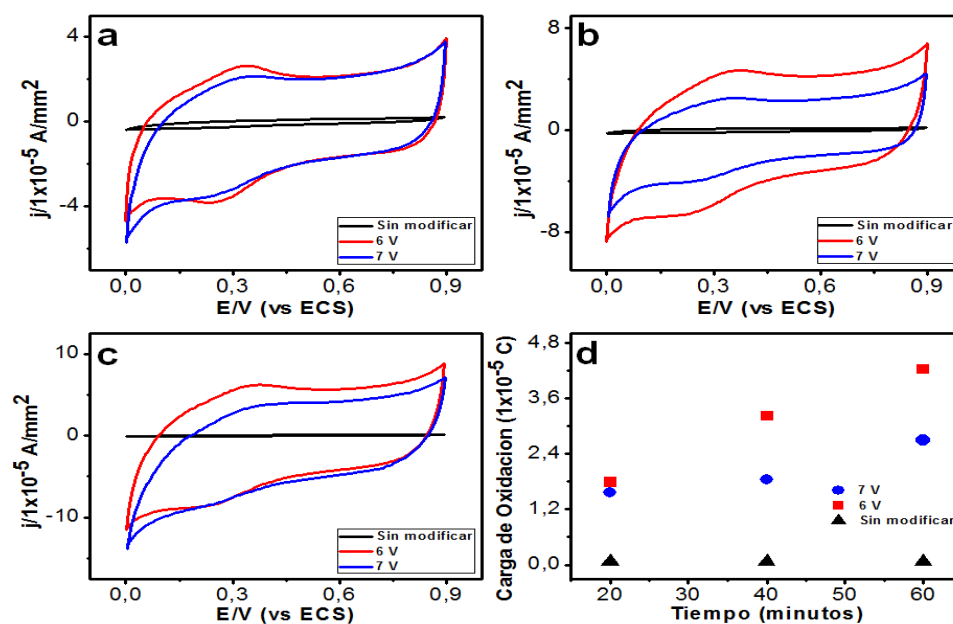


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.

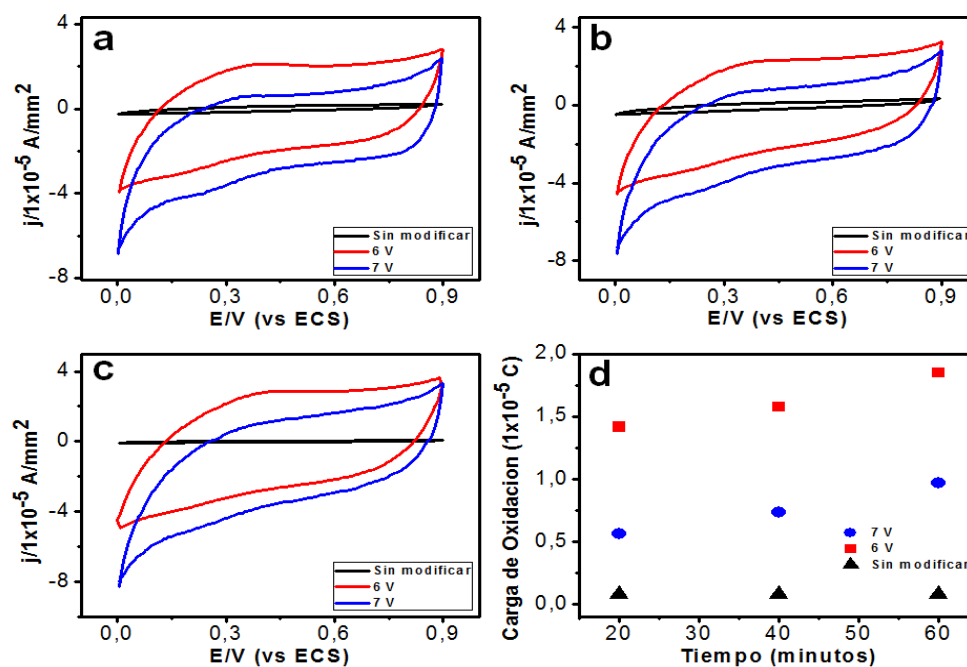


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial modificados en una disolución de ácido sulfúrico 0,05 M, graficando la densidad de corriente versus el tiempo de electrosíntesis. a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 60 minutos y d) carga de oxidación de los voltamperogramas cíclicos anteriores.

Evidenciando, de acuerdo a los voltamperogramas cíclicos de las figuras 13, 14 y 15, una mayor respuesta en densidad corriente del electrodo de grafito comercial modificado cuando la electrosíntesis se hace a 6 V, en disolución de H_2SO_4 0,5 M y en un tiempo de 60 minutos. Esto se confirma observando el valor de la carga de oxidación para cada voltamperograma cíclico graficado en las figuras 13d, 14d y 15d. Observando una mayor área de superficie modificada cuando se aplicó 6 V en un tiempo de 60 minutos para la síntesis electroquímica de óxido de grafeno sobre la superficie del electrodo de grafito comercial. Es decir, el área superficial

modificada en el electrodo de grafito comercial aumentó al aumentar la concentración de la disolución de ácido sulfúrico utilizada y el tiempo de síntesis electroquímica. Esto, posiblemente debido al grado de exfoliación que ha debido tener el electrodo de grafito comercial al ser expuesto a largos periodos de tiempo de síntesis electroquímica, entrando en contacto por mucho más tiempo este material gráfitico (electrodo de grafito comercial) con los iones intercalantes presentes en un medio mucho más oxidante como lo es una disolución de H_2SO_4 más concentrada (0,5 M) en comparación con las demás concentraciones de esta disolución estudiadas. Por otra parte, el potencial aplicado de 6 V en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito produjo un área superficial modificada mayor que cuando se aplicó un potencial de 7 V, confirmando lo expuesto anteriormente, en donde si las condiciones son más oxidantes se va a ver afectada el área del electrodo con el tiempo, queriendo decir que, a medida que transcurrió la perturbación eléctrica se modificó el área hasta exfoliarse y nuevamente se repitió el proceso, por consiguiente, no hubo control del área superficial modificada a 7 V y, a 6 V, como es un potencial que generó menos exfoliación, existió una modificación más controlada, ya que; probablemente no sea tan eficaz el proceso de modificación del electrodo cuando se aplica un potencial mayor a 6 V, aun cuando la exfoliación electroquímica a un potencial aplicado de 7 V pudo haber exfoliado mucho más este electrodo, evidenciado visualmente por el desprendimiento de material gráfitico del electrodo hacia la disolución. Por tanto, el aplicar este potencial no fue lo suficientemente efectivo para modificar la superficie del electrodo de grafito comercial, modificando levemente menos la superficie de este electrodo en comparación que cuando se aplicó un potencial de 6 V, tal como le sucedió a Najafabadi A. y Gyenge E., 2015 [2] en la electroexfoliación anódica y catódica simultánea de electrodos gráfiticos en líquidos iónicos apróticos, cuya exfoliación aumentó al aumentar el potencial aplicado, sin embargo; existió una compensación entre el aumento de potencial y la calidad de los productos de exfoliación. Encontrando que los voltajes aplicados más altos causaban una reactividad de la disolución electrolítica más significativa, sumando a esto una destrucción agresiva del electrodo de grafito.

Además, esto se evidencia en los tratamientos de los valores de corriente versus tiempo (figuras 16 y 17), donde hubo variaciones de la corriente a lo largo de la síntesis (perturbación) electroquímica del electrodo de grafito/OG.

4.1.2. Corriente-potencial vs tiempo

El potencial suministrado por la fuente de voltaje regulada fue fijo y no varió en todo el proceso de electrosíntesis de OG en la superficie de grafito comercial, de acuerdo al circuito eléctrico mostrado en la figura 8, implementado para cada optimización de los parámetros de síntesis electroquímica, utilizados en todas las modificaciones del electrodo de grafito comercial. Luego, la corriente y el potencial generados en la celda de tres electrodos, fueron registrados por el amperímetro y el voltímetro, respectivamente; durante todo el proceso de electrosíntesis de OG en la superficie del electrodo de grafito comercial.

Consecutivamente, tras la aplicación de los potenciales de corriente directa de 6, 7 y 12 V, se logró la intercalación de las láminas de grafeno en el electrodo de grafito comercial por parte de los iones SO_4^{2-} y moléculas de H_2O provenientes de la disolución acuosa de H_2SO_4 . Tornándose la disolución de color oscuro por la presencia de OG exfoliado electroquímicamente a partir de grafito; estos mismos resultados fueron presenciados por B. Liu y sus colaboradores, 2008 [46] y M. Qiu y sus colaboradores, 2020 [47]; utilizando líquidos iónicos como solución electrolítica.

Posteriormente, se generó la exfoliación de estas láminas a medida que avanzó la reacción electroquímica, produciéndose gases, tal como lo menciona R. Singh y C. Chandra, 2018; como el SO_2 y O_2 que debilitaron aún más las fuerzas de atracción entre los enlaces C-C y, por lo tanto; facilitando el desprendimiento de estas láminas de grafeno oxidadas hacia la disolución de H_2SO_4 , presentándose este material gráfitico en dispersión [48].

Por tal motivo, se graficó la corriente versus el tiempo de electrosíntesis para entender el comportamiento de la corriente generada en la celda electroquímica cuando se le aplicó un potencial de 6, 7 y 12 V al electrodo de grafito comercial al

ser modificado electroquímicamente a óxido de grafeno. Observando en las figuras 16 y 17 varios picos que denotan un aumento en corriente a medida que avanzó el tiempo de electrosíntesis, esto, posiblemente debido a la modificación del electrodo de grafito comercial con OG. De ahí que, posiblemente, tal comportamiento en corriente indique la formación de grupos funcionales oxigenados en la monocapa de grafeno en el electrodo de grafito, luego, conjuntamente, al desprenderse estas monocapas de OG se evidenció una disminución de la corriente, ya que, la eliminación de los grupos funcionales de OG en el electrodo de grafito comercial podría conducir a la recuperación de un sistema \square -conductor, aumentando así la conductividad del material [49]. Siguiendo este proceso una y otra vez hasta que terminó el tiempo de perturbación eléctrica del electrodo de grafito comercial. Este fenómeno concordó con los resultados que aportó V. A. Nebol'sin y sus colaboradores, 2020 [50]; los cuales evidenciaron un aumento repentino en la corriente eléctrica versus tiempo, para una muestra de OG y óxido de grafeno reducido (OGr) sobre una película de poliimida incolora al ser irradiada con luz pulsada intensa. Demostrando, que lo que se observa en las figuras 16 y 17, de acuerdo a los incrementos y disminuciones en la corriente eléctrica, se debió a la modificación electroquímica del electrodo de grafito comercial.

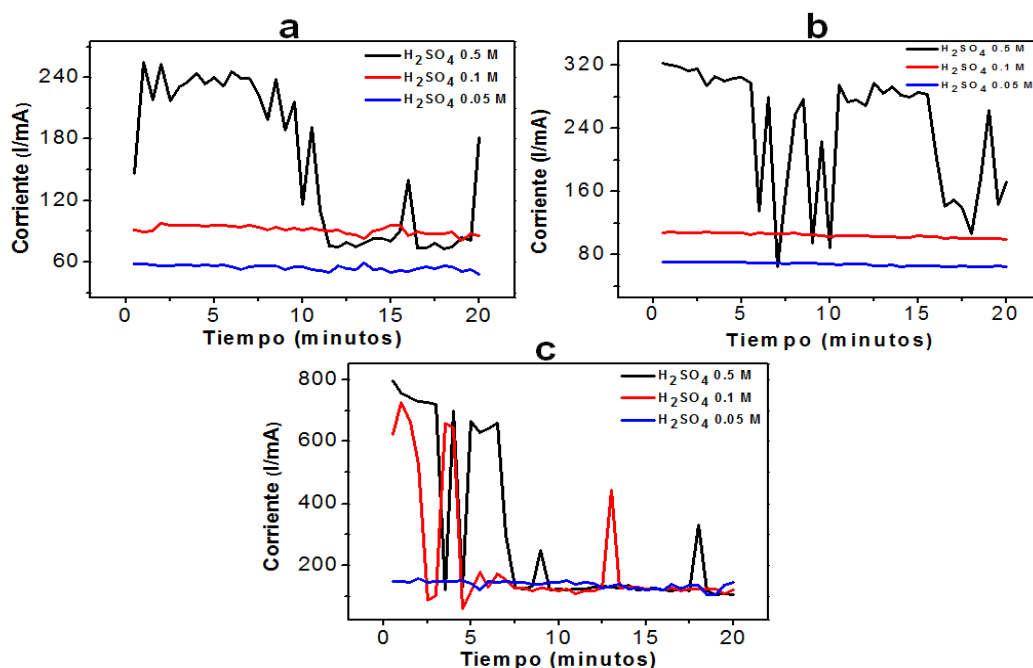


Figura 16. Corriente vs tiempo en la celda electroquímica de la electrosíntesis de

óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial por 20 minutos de síntesis, variando las concentraciones de H_2SO_4 . Potencial aplicado a) 6 V; b) 7 V; c) 12 V.

Asimismo, en la figura 16, se observa que la corriente decae aún más cuando la electrosíntesis se hace a 12 V que a 7 y 6 V a medida que transcurre el proceso, ya que; el aumento en corriente ocurre por la obtención de OG, luego disminuye por la exfoliación de esa capa y este proceso se repite a medida que se realiza la perturbación electroquímica al electrodo de grafito comercial en la celda. En consecuencia, al exfoliarse electroquímicamente este electrodo de grafito comercial, se observa el desprendimiento de material gráfitico, quedando este en dispersión, proporcionando a la disolución una coloración negra, concediendo mayor resistencia al paso de la corriente a medida que pasa el tiempo de electrosíntesis y, presenciándose un incremento de la temperatura en la celda electroquímica; lo que influye también en el potencial, afirmando según la ley de Ohm que la corriente que pasa por un circuito es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia del circuito.

Para el análisis de los distintos procesos de optimización, se presenta a continuación la variación de la corriente en la celda electroquímica en base a la utilización de distintas concentraciones de ácido sulfúrico.

En la figura 17, al comparar las gráficas a, b y c, se observa que a medida que aumenta la concentración de la disolución de ácido sulfúrico utilizada en la electro-obtención de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial, el rango de la respuesta en corriente aumenta como sigue: $0,5 \text{ M} > 0,1 \text{ M} > 0,05 \text{ M}$. Sin embargo, la corriente disminuye al paso del tiempo, esto posiblemente, a que se produce un pasivado en la superficie del electrodo que impediría la formación de nuevas monocapas de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial; constituyéndose este pasivado, probablemente, de especies intercalantes como el ion SO_4^{2-} [42].

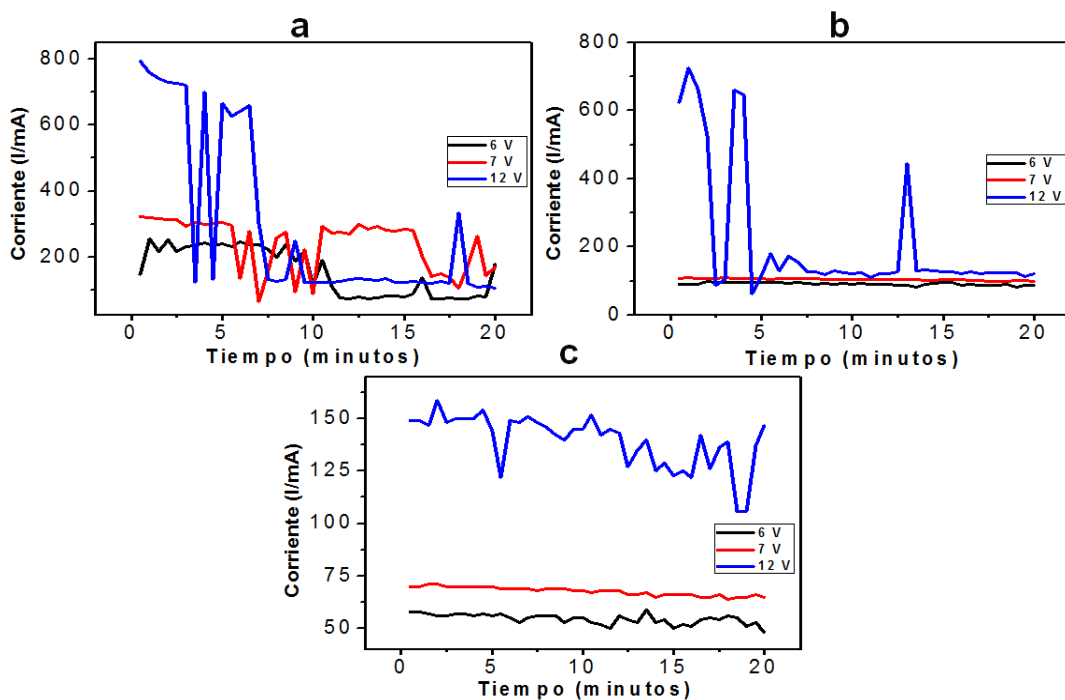


Figura 17. Corriente vs tiempo en la celda electroquímica de la electrosíntesis de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito por 20 minutos, variando las concentraciones de H_2SO_4 . a) a 0,5 M, b) a 0,1 M, c) a 0,05 M.

Luego de la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial, en la disolución electrolítica de ácido sulfúrico quedó material en dispersión, debido a la exfoliación que sufrió el electrodo de trabajo. Para evaluar las pérdidas de masa del electrodo de grafito comercial modificado con óxido de grafeno, se registró la masa inicial y final de cada electrodo de acuerdo a las condiciones de electrosíntesis aplicadas y se resumen en la tabla 1.

Los valores de masa exfoliada de material gráfitico en cada electrodo de grafito comercial en el proceso de electrosíntesis concuerdan con la disminución de la corriente, asociada al aumento de OG en disolución que contribuye a una mayor resistencia al paso de corriente, a medida que transcurre el tiempo de síntesis electroquímica, proporcionándole a la disolución de H_2SO_4 una mayor resistencia al paso de la corriente. Valores graficados en la figura 18.

Tabla 1. Valores de masa de los electrodos de grafito comercial antes y después de la síntesis electroquímica por 20 minutos.

Electrodo	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa exfoliada (g)	Condiciones de electrosíntesis
1	1,2682	1,2485	0,0197	6V, H ₂ SO ₄ 0,5M
2	1,3547	1,3480	0,0067	6V, H ₂ SO ₄ 0,1M
3	1,3762	1,3724	0,0038	6V, H ₂ SO ₄ 0,05M
4	1,0064	0,9836	0,0228	7V, H ₂ SO ₄ 0,5M
5	0,9928	0,9857	0,0071	7V, H ₂ SO ₄ 0,1M
6	0,9588	0,9539	0,0049	7V, H ₂ SO ₄ 0,05M
7	1,4155	1,3834	0,0321	12V, H ₂ SO ₄ 0,5M
8	1,4975	1,4708	0,0267	12V, H ₂ SO ₄ 0,1M
9	1,6684	1,6587	0,0097	12V, H ₂ SO ₄ 0,05M

Los valores de masa exfoliada de cada electrodo de grafito comercial modificado con óxido de grafeno se visualizan en un gráfico de barras (figura 18), el cual indica, de acuerdo a la altura de la barra, la masa exfoliada de cada electrodo por acción de la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial. Observando que, al comparar las condiciones de electrosíntesis en cuanto al potencial aplicado, se denota un mayor valor de masa exfoliada de las barras a 12 V que a 6 y 7 V. En cuanto a la concentración de H₂SO₄ utilizada en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial, se evidencia mayor altura de las barras a una concentración de 0,5 M.

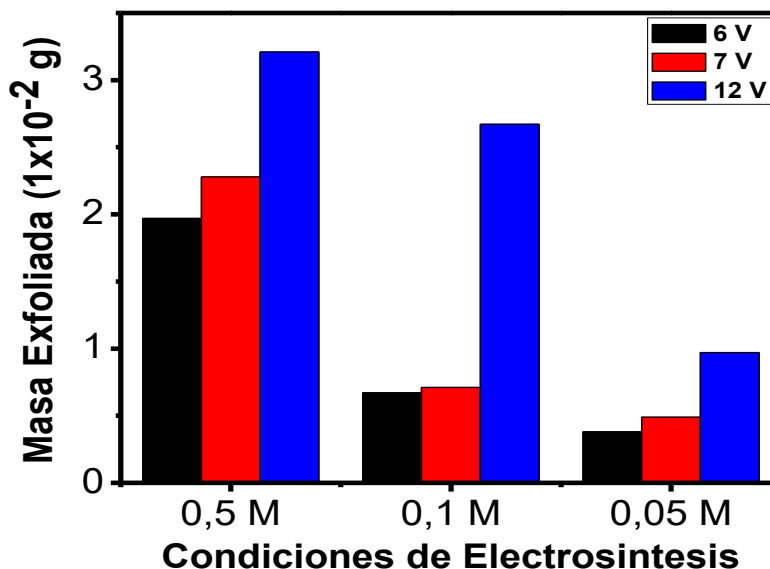


Figura 18. Gráfico de barras de la masa exfoliada del electrodo de grafito comercial a óxido de grafeno versus condiciones de electrosíntesis (concentración de H₂SO₄– Potencial aplicado).

4.1.3. Caracterización superficial del electrodo obtenido por Espectroscopia Raman

La dispersión inelástica de un segundo fonón es importante, ya que explica por qué las bandas 2D son activas en Raman en ausencia de defectos a diferencia de la banda D. Relacionada, en este caso, con los defectos y nivel de pureza de la muestra que se denota con su ampliación e intensidad correspondiente. En los espectros Raman de las figuras 19 y 20 se observa una señal muy elevada de la banda D en comparación con las demás bandas, esto, posiblemente debido a los defectos o trastornos en los enlaces C-C en la estructura cristalina. Por tanto, la intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos no sp² debido a la interrupción del sistema aromático [51].

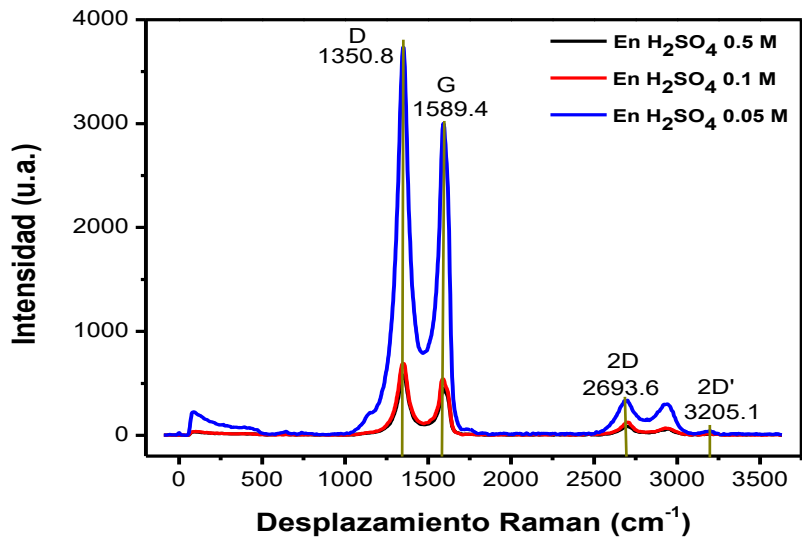


Figura 19. Espectros Raman de óxido de grafeno electrogenerado en la superficie de grafito comercial a 6 V por 20 minutos.

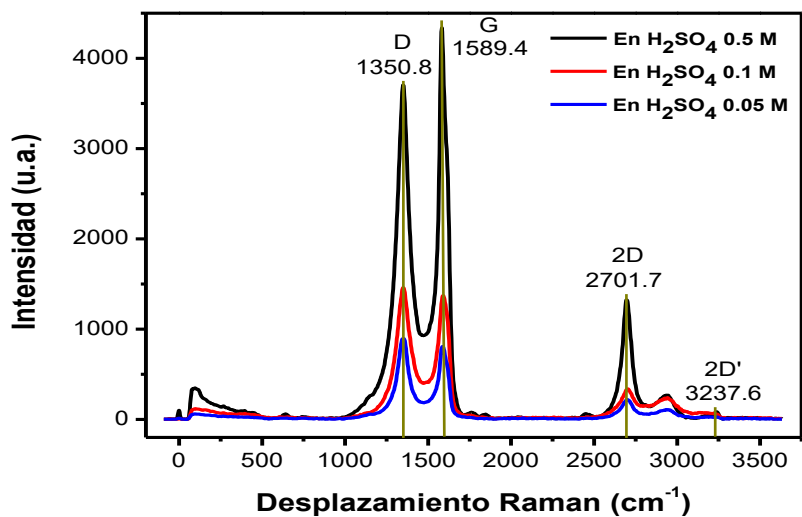


Figura 20. Espectros Raman de óxido de grafeno electrogenerado en la superficie de grafito comercial a 12 V por 20 minutos.

Pudiendo afirmar, que, de acuerdo a la figura 5 [37], en donde se comparan los espectros Raman de grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno; los espectros Raman observados en las figuras 19 y 20 no pertenecen a espectros similares a

grafito ni a grafeno, ya que en estas figuras se observa una banda D la cual es inexistente si existe presencia de grafito y una banda 2D de muy poca intensidad la cual es de mucha intensidad si existe presencia de grafeno.

En consecuencia, los espectros Raman observados en las figuras 19 y 20 concuerdan mucho más con la formación de óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial que con la formación de grafito o grafeno en este electrodo.

Si se comparan los espectros Raman de las figuras 19 y 20, en cuanto a la intensidad de la banda D, los espectros de la figura 20 tienen mayor intensidad, posiblemente asociados a un aumento de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura de óxido de grafeno cuando se genera electroquímicamente en la superficie de grafito comercial, aplicando un potencial de 12 V por 20 minutos y, observando la mayor intensidad de la banda D cuando la electrosíntesis se hace en disolución de H_2SO_4 0,5 M. En comparación, que cuando se aplicó 6 V por 20 minutos para la electro-obtención de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial, se observa mayor intensidad de la banda D a una concentración de 0,05 M de H_2SO_4 .

También puede observarse en los espectros Raman de las figuras 19 y 20 un aumento en el ancho a media altura de los picos, traducido en una disminución del tiempo de vida de los fonones dispersados y, por consiguiente, un aumento de los centros de dispersión que están asociados a un incremento del número de imperfecciones en la estructura. Resultado de una eficiente oxidación del material gráfitico por medio de la síntesis electroquímica del electrodo de grafito comercial a óxido de grafeno.

De acuerdo a las intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman de las figuras 19 y 20 de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno, se enuncian en la tabla 2 los valores de la relación de intensidades de la banda d con respecto a la banda G.

Tabla 2. Valores de la relación de intensidades de la banda D y G de los electrodos de grafito comercial modificados con óxido de grafeno.

Electrodo	Intensidad (U.A.)		I _D /I _G	Condiciones de electrosíntesis
	Banda D	Banda G		
1	580,8	451,0	1,29	6V, H ₂ SO ₄ 0,5M
2	580,8	451,0	1,29	6V, H ₂ SO ₄ 0,1M
3	3734,7	3002,0	1,24	6V, H ₂ SO ₄ 0,05M
7	370,3	4336,8	0,85	12V, H ₂ SO ₄ 0,5M
8	1460,7	1371,8	1,06	12V, H ₂ SO ₄ 0,1M
9	896,4	806,8	1,11	12V, H ₂ SO ₄ 0,05M

Evidenciando, según el valor de I_D/I_G, la formación de óxido de grafeno en la superficie de grafito comercial a unas condiciones de electrosíntesis cuando se aplican 12 V en una disolución de H₂SO₄ 0,5 M por 20 minutos. Asimismo, de acuerdo con Fonseca et al, 2017 [39] se pudo electro-obtener óxido de grafeno reducido en la superficie del electrodo de grafito comercial en las demás condiciones de síntesis electroquímica.

Estos resultados evidencian la formación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido en la superficie del electrodo de grafito comercial y, posiblemente, también en la disolución de H₂SO₄, dando resultados prometedores a la hora de generar electroquímicamente óxido de grafeno ya sea sobre una superficie grafitica y en disolución. Comparando este método con el método de Hummers modificado, este último muestra un gran avance en la síntesis de óxido de grafeno en disolución [4], sin embargo, este método se utiliza para posteriormente anclar el óxido de grafeno en otra superficie [52]. Por el método electroquímico aquí desarrollado, se evitan múltiples pasos para la modificación de las superficies con óxido de grafeno, garantizando de forma eficaz en un solo paso de síntesis la generación de esta especie química sobre una superficie y, posiblemente, en disolución.

Además, el método desarrollado en esta investigación utiliza sólo ácido sulfúrico como electrolito soporte y, en bajas concentraciones, lo que ratifica el poder versátil y dinámico de esta metodología. A diferencia del método de Hummers que utiliza

reactivos químicos concentrados, mucho más nocivos y peligrosos, como los son el nitrato de sodio, ácido fosfórico, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico, entre otros [53].

De la misma manera, la fuente gráfica la cual se desea oxidar para generar óxido de grafeno por el método de Hummers debe presentarse en polvo, de forma que el material gráfico deba estar lo más particulado posible para que el proceso de oxidación dure lo menos posible, con un tiempo mínimo de hasta 2 horas de síntesis química por este método en condiciones muy específicas para obtener óxido de grafeno, solo en disolución [54].

Al implementar la metodología aquí propuesta, a diferencia del método de Hummers, se logra electro-obtener óxido de grafeno en la superficie del electrodo de grafito comercial en tan solo 20 minutos y, de seguro, posiblemente en menos tiempo de síntesis y, adicionalmente, generado en disolución en estas condiciones de electrosíntesis.

De esa manera, el método de síntesis electroquímica para electro-obtener óxido de grafeno sobre la superficie de un electrodo de grafito comercial ha de suplir, posiblemente, el costo operacional de sintetizar óxido de grafeno a pequeña, mediana y gran escala, mediante síntesis electroquímica utilizando sólo ácido sulfúrico en bajas concentraciones y en tan solo 20 minutos, dado que podría solucionar el problema que actualmente se encuentra en la industria e investigación de generar óxido de grafeno a bajo costo, de manera eficaz y con buenos rendimientos, tanto generado en una superficie como en disolución.

5. CONCLUSIÓN

Se logró obtener óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido en la superficie de grafito comercial utilizando únicamente métodos electroquímicos. Aplicando potenciales de 6, 7 y 12 V en disoluciones de H_2SO_4 con concentraciones de 0,5, 0,1 y 0,05 M en un tiempo de electrosíntesis de 20 minutos.

Los voltamperogramas cíclicos muestran mayor área de superficie para la modificación electroquímica del electrodo de grafito comercial a óxido de grafeno en todos los procesos de optimización, lo que indicó que sí hubo modificación y, además, proporcionó señales de grupos oxigenados cetona y aldehído en este electrodo modificado.

La espectroscopia Raman realizada a la superficie de cada electrodo de grafito comercial modificado electroquímicamente a óxido de grafeno, confirma la presencia de éste y, también, de óxido de grafeno reducido. Mostrando, en los espectros Raman, una mayor intensidad de la banda D a unas condiciones de 12 V-disolución de H_2SO_4 0,5 M-20 minutos y 6 V-disolución de H_2SO_4 0,05 M-20 minutos. Lo que confirma la presencia de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido en la superficie del electrodo de grafito comercial, según la relación I_D/I_G .

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Soto Lopez, Ismael.; Hernández López, Rubí.; Palacios González, Beatriz.; Jiménez Hernández, Abraham.; Yee Gutiérrez, Iraís.; Aguilar Carrasco, L., *PhD Propos.*, **2015**, 1, 1–4.
- [2]. Najafabadi, A.T.; Gyenge, E., *Carbon N. Y.*, **2015**, 84, 449–459.
- [3]. Najafabadi, A.T.; Gyenge, E., *Carbon N. Y.*, **2014**, 71, 58–69.
- [4]. Hummers, W.S.; Offeman, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.
- [5]. Kesavan, S.; Kumar, D.R.; Lee, Y.R.; Shim, J.J., *Sensors Actuators, B Chem.*, **2017**, 241, 455–465.
- [6]. Larios, E., Estudios de procesos de adsorción sobre electrodos mediante técnicas de modulación. Tesis Doctoral. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, **2011**.
- [7]. Khoshayand, M.R.; Abdollahi, H.; Shariatpanahi, M.; Saadatfard, A.; Mohammadi, A., *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2008**, 70, 491–499.
- [8]. Hergert, L.A.; Escandar, G.M., *Talanta*, **2003**, 60, 235–246.
- [9]. Cao, X.; Li, X.; Li, J.; Niu, Y.; Shi, L.; Fang, Z.; Zhang, T.; Ding, H., *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, **2018**, 1073, 191–200.
- [10]. Bodur, S.; Erarpat, S.; Günkara, Ö.T.; Chormey, D.S.; Bakırdere, S., *Talanta*, **2020**, 213, 120846.
- [11]. Fu, Y.; Borrull, F.; Marcé, R.M.; Fontanals, N., *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1626, 461359.
- [12]. Dreassio, E.; Ceramellia, G.; Cortiu, P.; Massacesib, M., *Analyst*.
- [13]. Stewart, J.T., *J. Chromatogr. A*, **1992**, 604, 255–260.
- [14]. Luna, A.; Pinho, J., *Austin J. Anal. Pharm. Chem.*, **2014**, 1, 1001.
- [15]. Hamoudov, R.; Posp, M., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2006**, 41, 1463–1467.
- [16]. Loudiki, A.; Boumya, W.; Hammani, H.; Nasrellah, H.; El Bouabi, Y.; Zeroual, M.; Farahi, A.; Lahrich, S.; Hnini, K.; Achak, M.; Bakasse, M.; El Mhammedi, M.A., *Mater. Sci. Eng. C*, **2016**, 69, 616–624.
- [17]. Izquierdo, J.; Mizaikoff, B.; Kranz, C., *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*,

- 2016**, 213, 2056–2062.
- [18]. Bottari, F.; De Wael, K., *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 801, 521–526.
- [19]. Immanuel, S.; Aparna, T.K.; Sivasubramanian, R., *Graphene–Metal Oxide Nanocomposite Modified Electrochemical Sensors*, Elsevier Inc., **2019**.
- [20]. Nag, A.; Mitra, A.; Mukhopadhyay, S.C., *Sensors Actuators, A Phys.*, **2018**, 270, 177–194.
- [21]. Mao, A.; Li, H.; Yu, L.; Hu, X., *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 799, 257–262.
- [22]. Wang, H.; Zhang, S.; Li, S.; Qu, J., *Talanta*, **2018**, 178, 188–194.
- [23]. Das, A.; Sangaranarayanan, M. V., *Sensors Actuators, B Chem.*, **2018**, 256, 775–789.
- [24]. Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A.A., *Science (80-.)*, **2004**, 306, 666–669.
- [25]. Ren, S.; Rong, P.; Yu, Q., *Ceram. Int.*, **2018**, 44, 11940–11955.
- [26]. Zhong, Y.; Zhen, Z.; Zhu, H., *FlatChem*, **2017**, 4, 20–32.
- [27]. Arnedo, A., El grafeno: propiedades, características y aplicaciones, <http://www.seas.es/blog/automatizacion/el-grafeno-propiedades-caracteristicas-y-aplicaciones/>.
- [28]. Lim, J.Y.; Mubarak, N.M.; Abdullah, E.C.; Nizamuddin, S.; Khalid, M.; Inamuddin, *J. Ind. Eng. Chem.*, , DOI:10.1016/j.jiec.2018.05.028.
- [29]. Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S.K.; Grace, A.N.; Bhatnagar, A., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 306, 1116–1137.
- [30]. De Marchi, L.; Pretti, C.; Gabriel, B.; Marques, P.A.A.P.; Freitas, R.; Neto, V., *Sci. Total Environ.*, **2018**, 631–632, 1440–1456.
- [31]. Akkarachanchainon, N.; Rattanawaleedirojn, P.; Chailapakul, O.; Rodthongkum, N., *Talanta*, **2017**, 165, 692–701.
- [32]. Sun, L., *Chinese J. Chem. Eng.*, **2019**, 27, 2251–2260.
- [33]. Alkhouzaam, A.; Qiblawey, H.; Khraisheh, M.; Atieh, M.; Al-Ghouti, M., *Ceram. Int.*, **2020**, 1–11.
- [34]. Zhang, Z.; Schniepp, H.C.; Adamson, D.H., *Carbon N. Y.*, **2019**, 154, 510–521.
- [35]. Skoog, D.A.; Crouch, S.R., *Principios de análisis instrumental*, Editorial:

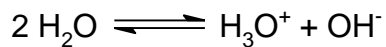
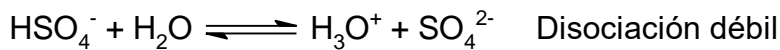
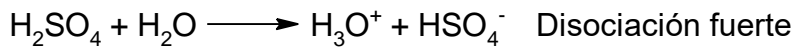
- Cengage Learning Editores, S.A. de C.V. México, D.F. **2008**.
- [36]. Pletcher, D., *Electrochem. commun.*, **2018**, 88, 1–4.
- [37]. Aguirre, F., Síntesis y caracterización de capas conductoras de óxido de grafeno (GO): Propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Tesis de Maestría. Septiembre de **2015**.
- [38]. Chernysheva, M.N.; Rychagov, A.Y.; Kornilov, D.Y.; Tkachev, S. V.; Gubin, S.P., *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 113774.
- [39]. Fonseca Camargos, J.S.; Semmer, A.D.O.; Da Silva, S.N., *J. Eng. Exact Sci.*, **2017**, 3, 1118–1130.
- [40]. Armendariz, G., Diseño, construcción y caracterización de electrodos de grafito modificados con materiales compuestos para la detección de dopamina en líquido cefalorraquídeo. Tesis de Maestría. Abril de **2012**.
- [41]. Orth, E.S.; Ferreira, J.G.L.; Fonsaca, J.E.S.; Blaskiewicz, S.F.; Domingues, S.H.; Dasgupta, A.; Terrones, M.; Zarbin, A.J.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 467, 239–244.
- [42]. Choi, S.; Jung, G.; Kim, J.E.; Kim, T.Y.; Suh, K.S., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 455, 367–372.
- [43]. Abareghi, M.; Keshavarzi, E., *Ion selectivity by charged spherical cavities and investigation of intersection point for average cavity density versus electric potential (a DFT study)*, Elsevier B.V, **2020**, vol. 302.
- [44]. Filippin, F.A.; Santos, E.; Avalor, L.B., *Rev. Mater.*, , DOI:10.1590/s1517-707620180002.0393.
- [45]. Gao, W., *Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Application*, **2015**.
- [46]. Liu, B.N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J., **2008**, 1518–1525.
- [47]. Qiu, M.; Wang, D.; Zhang, L.; Li, M.; Liu, M.; Fu, S., *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 123430.
- [48]. Singh, R.; Charu Tripathi, C., *Mater. Today Proc.*, **2018**, 5, 973–979.
- [49]. Adetayo, A.; Runsewe, D., *Open J. Compos. Mater.*, **2019**, 09, 207–229.
- [50]. Nebol'sin, V.A.; Galstyan, V.; Silina, Y.E., *Surfaces and Interfaces*, **2020**, 21, 100763.

- [51]. Baig, Z.; Mamat, O.; Mustapha, M.; Mumtaz, A.; Munir, K.S.; Sarfraz, M., *Ultrason. Sonochem.*, **2018**, 45, 133–149.
- [52]. Fadillah, G.; Wicaksono, W.P.; Fatimah, I.; Saleh, T.A., *Microchem. J.*, **2020**, 105353.
- [53]. Zaaba, N.I.; Foo, K.L.; Hashim, U.; Tan, S.J.; Liu, W.-W.; Voon, C.H., *Procedia Eng.*, **2017**, 184, 469–477.
- [54]. Shojaeenezhad, S.S.; Farbod, M.; Kazeminezhad, I., *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, **2017**, 2, 470–475.

8. ANEXOS

8.1. CALCULO DEL pH DE LAS DISOLUCIONES DE H₂SO₄

1- Equilibrios



2- Constantes

$$(1) \quad K_{a2} = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{HSO}_4^-|} \quad ; \quad K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$$

$$(2) \quad K_w = |\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{OH}^-|$$

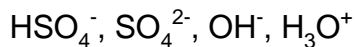
3- Balance de cargas

$$(3) \quad |\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{HSO}_4^-| + 2|\text{SO}_4^{2-}| + |\text{OH}^-|$$

4- Balance de masas

$$(4) \quad |\text{HSO}_4^-| + |\text{SO}_4^{2-}| = C$$

5. Especies



6- Aproximaciones

$$|\text{H}_3\text{O}^+| \gg |\text{OH}^-|; |\text{OH}^-| \text{ se desprecia}$$

Nuevo Balance de cargas

$$(3a) \quad |\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{HSO}_4^-| + 2|\text{SO}_4^{2-}|$$

7- Resolución del sistema

$$K_{a2} = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{HSO}_4^-|}$$

$$(4a) \quad |\text{HSO}_4^-| = C - |\text{SO}_4^{2-}|$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = C - |\text{SO}_4^{2-}| + 2|\text{SO}_4^{2-}|$$

$$(3b) \quad |\text{H}_3\text{O}^+| = C + |\text{SO}_4^{2-}|$$

ANEXOS

$$K_{a2} = \frac{(C + |\text{SO}_4^{2-}|) |\text{SO}_4^{2-}|}{C - |\text{SO}_4^{2-}|}$$

$$K_{a2} = \frac{C |\text{SO}_4^{2-}| + |\text{SO}_4^{2-}|^2}{C - |\text{SO}_4^{2-}|}$$

$$K_{a2} C - K_{a2} |\text{SO}_4^{2-}| = C |\text{SO}_4^{2-}| + |\text{SO}_4^{2-}|^2$$

$$|\text{SO}_4^{2-}|^2 + C |\text{SO}_4^{2-}| + K_{a2} |\text{SO}_4^{2-}| - K_{a2} C = 0$$

$$|\text{SO}_4^{2-}|^2 + (C + K_{a2}) |\text{SO}_4^{2-}| - K_{a2} C = 0$$

$$|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{-(C + K_{a2}) \pm \sqrt{(C + K_{a2})^2 + 4 K_{a2} C}}{2}$$

Para una disolución de H₂SO₄ 0.5 M

$$|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{-(0,5 + 1,02 \times 10^{-2}) \pm \sqrt{(0,5 + 1,02 \times 10^{-2})^2 + 4 (1,02 \times 10^{-2}) (0,5)}}{2}$$

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 0,1091 \text{ M}$$

$$\text{De (4a), } |\text{HSO}_4^-| = 0,5 - 0,1091 = 0,3909 \text{ M}$$

$$\text{De (3b), } |\text{H}_3\text{O}^+| = 0,5 + 0,1091 = 0,6091 \text{ M}$$

$$\text{De (2), } |\text{OH}^-| = \frac{K_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,6091} = 1,6418 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}^+|$$

$$\text{pH} = -\log (0,6091 \text{ M})$$

$$\text{pH} = 0,2153$$

Para una disolución de H₂SO₄ 0.1 M

$$|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{-(0,1 + 1,02 \times 10^{-2}) \pm \sqrt{(0,1 + 1,02 \times 10^{-2})^2 + 4 (1,02 \times 10^{-2}) (0,1)}}{2}$$

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 8,587 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ANEXOS

$$\text{De (4a), } |\text{HSO}_4^-| = (0,1 - 8,587 \times 10^{-3}) \text{ M} = 0,0914 \text{ M}$$

$$\text{De (3b), } |\text{H}_3\text{O}^+| = (0,1 + 8,587 \times 10^{-3}) \text{ M} = 0,1086 \text{ M}$$

$$\text{De (2), } |\text{OH}^-| = \frac{K_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,1086} = 9,208 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}^+|$$

$$\text{pH} = -\log (0,1086 \text{ M})$$

$$\text{pH} = 0,9642$$

Para una disolución de H_2SO_4 0.05 M

$$|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{- (0,05 + 1,02 \times 10^{-2}) \pm \sqrt{(0,05 + 1,02 \times 10^{-2})^2 + 4 (1,02 \times 10^{-2}) (0,05)}}{2}$$

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 0,0151 \text{ M}$$

$$\text{De (4a), } |\text{HSO}_4^-| = (0,05 - 0,0151) \text{ M} = 0,0349 \text{ M}$$

$$\text{De (3b), } |\text{H}_3\text{O}^+| = (0,05 + 0,0151) \text{ M} = 0,0651 \text{ M}$$

$$\text{De (2), } |\text{OH}^-| = \frac{K_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0651} = 1,5361 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}^+|$$

$$\text{pH} = -\log (0,0651 \text{ M})$$

$$\text{pH} = 1,186$$

8.2. PRE-OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS

Se debió encontrar primeramente la ventana de potencial a la cual el electrodo de grafito comercial diera respuesta electroquímica haciendo caracterizaciones por voltamperometría cíclica. Sin embargo, se ensayó con el grafito de lápices para evidenciar que no dieran respuesta redox en esta técnica electroanalítica.

Las caracterizaciones por voltamperometría cíclica se hicieron en una celda electroquímica de tres electrodos con una disolución de ácido sulfúrico 1 M. Se utilizó un electrodo de trabajo de grafito de lápiz, electrodo de referencia de Ag/AgCl previamente comparado con un electrodo de Calomelano saturado y un electrodo auxiliar de platino en forma de espiral.

ANEXOS

En la figura 21, se muestran los voltamperogramas cíclicos del electrodo de grafito de lápiz sin ninguna modificación. Cumpliendo con la metodología del inciso 3.1 y 3.1.1. Evidenciando una ventana de potencial óptima de 0,0 a 0,9 V.

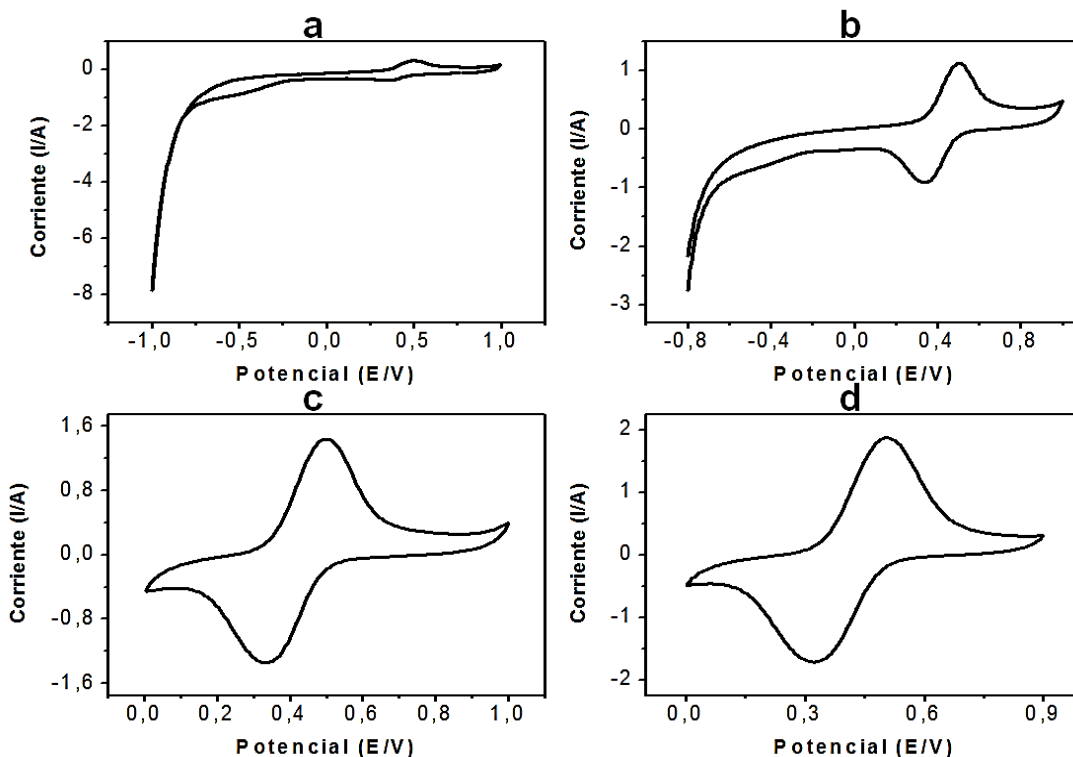


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de grafito de lápiz en una disolución de H_2SO_4 1 M. Trabajando con una ventana de potencial de, a) -1,0 a 1,0 V; b) -0,8 a 1,0 V; c) 0 a 1,0 V; d) 0 a 0,9 V.

A medida que se fue observando la señal redox de este electrodo en los voltamperogramas, se fue reduciendo la ventana de potencial para así obtener la mejor visualización de la señal. No obstante, esta señal no debía aparecer en estos voltamperogramas, ya que; el electrodo de grafito no había pasado por ningún proceso de modificación electroquímica. Por lo que se dedujo que el material gráfico presentaba impurezas en su composición que hacía que surgieran esos picos redox en los voltamperogramas cíclicos entre 0,3 a 0,6 V.

Por tanto, se decidió utilizar electrodos de grafito comercial de alta pureza (mayor al 90 % de grafito en el material) para no evidenciar esta señal característica observadas en la figura 21. De este modo, se caracterizaron por voltamperometría cíclica

ANEXOS

electrodos de grafito comercial sin modificar en disoluciones de ácido sulfúrico para observar su respuesta electroquímica. Graficadas en la figura 22.

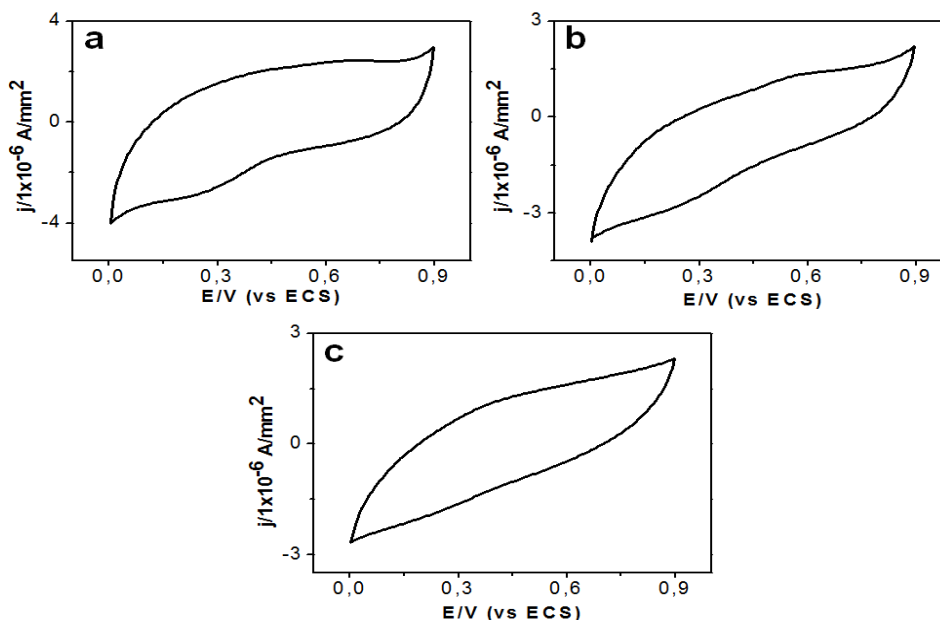


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos de grafito comercial sin modificar en una disolución de H_2SO_4 a la ventana de potencial optimizada (0 a 0,9 V). a) H_2SO_4 0,5 M, b) H_2SO_4 0,1 M, H_2SO_4 0,05 M.

Mostrando una diferencia notable en el ancho del voltamperograma cíclico en cuanto a la utilización de disoluciones de ácido sulfúrico; aumentando el ancho del voltamperograma a medida que aumenta la concentración. Observando también, que la respuesta electroquímica del electrodo de grafito comercial aumenta a medida que aumenta la concentración de H_2SO_4 . Esta característica presentada, posiblemente, por la mayor concentración de especie iónicas en la disolución de H_2SO_4 de mayor concentración, que le da la propiedad al sistema de poder reaccionar con la superficie del material gráfico.