



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Caracterización y procesamiento de una roca de
grafito natural para la producción de
materiales grafénicos**

Por

Yuliesker Yaque Velázquez

Tutoras:

Patricia Álvarez Rodríguez
Eva Díaz Fernández

Oviedo, 4 de julio del 2024

RESUMEN

En el presente trabajo se plantea la caracterización y procesamiento de una roca de grafito natural procedente de una mina aún sin explotar industrialmente de la región de Ancuabe, Mozambique, con vistas a su utilización para la obtención de materiales grafénicos. Este estudio se integra plenamente dentro de las directrices prioritarias de la Unión Europea, dado que el grafito es considerado, hoy en día, como una materia prima crítica.

Inicialmente se caracterizaron tanto la fracción grafitica como la materia mineral que la acompaña formando parte de la roca de grafito. Se determinaron los parámetros estructurales de la fracción grafitica mediante, entre otras, Difracción de rayos-X, técnica que proporcionó una valiosa información acerca de la distancia interplanar de la estructura del grafito, así como de los parámetros cristalinos de la misma. En cuanto a la materia mineral, se estudió su composición mediante Fluorescencia de rayos-X, al objeto de determinar su contenido en otros elementos críticos tales como el vanadio o el titanio.

Previo a su procesado, se procedió a la separación de la materia mineral de la fracción grafitica mediante molienda, tamizado y flotación. De esta manera se obtuvo un grafito fraccionado por tamaños granulométricos (más del 60% de grafito en forma de lascas grandes, 20% lascas de tamaño intermedio y 20% de una fracción polvorienta). La combinación de las fracciones constituye el grafito total en la roca.

A partir del grafito recombinado, se preparó un óxido de grafeno mediante un procedimiento químico estándar. Las propiedades que presentó fueron similares a las obtenidas a partir de grafitos comerciales, como se corroboró mediante espectroscopía Raman y espectrofotometría de rayos-X. Sin embargo, los rendimientos fueron mucho menores, lo que se atribuyó al tamaño de la fracción mayoritaria de grafito (lascas grandes). Para superar este problema, se utilizaron como materias primas las fracciones de grafito separadas por tamaño y el procedimiento utilizado para cada una de ellas se optimizó de acuerdo al tamaño de partícula que presenta. Como resultado, se obtuvieron óxidos de grafeno con rendimientos sustancialmente mayores. Además, cada fracción grafitica dio lugar a un óxido de grafeno de propiedades diferenciadas, lo que proporciona un método para controlar sus propiedades.

EXECUTIVE SUMMARY

In the present work, the characterization and processing of a natural graphite rock from a mine not yet industrially exploited in the Ancuabe region, Mozambique, is proposed with a view to its use to obtain graphene materials. This study is fully integrated within the priority guidelines of the European Union, given that graphite is considered, today, as a critical raw material.

Initially, both the graphitic fraction and the mineral matter that accompanies it, forming part of the graphite rock, were characterized. The structural parameters of the graphitic fraction were determined using, among others, X-ray Diffraction, a technique that provided valuable information about the interplanar distance of the graphite structure, as well as its crystalline parameters. As for the mineral matter, its composition was studied using X-ray Fluorescence, in order to determine its content in other critical elements such as vanadium or titanium.

Prior to processing, the mineral matter was separated from the graphitic fraction by grinding, sieving and flotation. In this way, a graphite fractionated by granulometric sizes was obtained (more than 60% graphite in the form of large flakes, 20% intermediate-sized flakes and 20% of a powdery fraction). The combination of the fractions constitutes the total graphite in the rock.

From the recombined graphite, a graphene oxide was prepared using a standard chemical procedure. The properties it presented were similar to those obtained from commercial graphite, as corroborated by Raman spectroscopy and X-ray spectrophotometry. However, the yields were much lower, which was attributed to the size of the majority fraction of graphite (flakes). To overcome this problem, graphite fractions separated by size were used as raw materials and the procedure used for each of them was optimized according to the particle size it presents. As a result, graphene oxides were obtained with substantially higher yields. Furthermore, each graphitic fraction gave rise to a graphene oxide with differentiated properties, which provides a method to control its properties.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. OBJETO.....	13
3. CONSIDERACIONES BÁSICAS	15
3.1 El grafito como material de partida de grafeno	16
3.1.1 Estructura del grafito.....	17
3.1.2 Tipos de grafito.....	18
3.2 Métodos de preparación de grafeno	19
3.2.1 Preparación de grafeno a partir de grafito por métodos químicos	21
3.2.2 Síntesis de óxido de grafeno.....	22
3.2.3 Estructura del óxido de grafeno	24
3.2.4 Propiedades y aplicaciones	26
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
4.1 Material de partida.....	29
4.2 Separación del grafito y la materia mineral en la roca de partida.....	29
4.3 Análisis de las fracciones por microscopía óptica	30
4.4 Síntesis de materiales grafénicos	30
4.4.1 Preparación de óxidos de grafito por el método Hummers modificado.....	30
4.4.2 Obtención de los óxidos de grafeno.....	32
4.5 Caracterizaciones de los materiales de partida y productos generados	32
4.5.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	32
4.5.2 Análisis elemental.....	33
4.5.3 Picnometría de Helio.....	33
4.5.4 Espectroscopía Raman.....	33
4.5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	34
4.5.6 Fluorescencia de rayos-X	34

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1 Caracterización de la roca de partida	36
5.2 Separación del grafito de la materia mineral en la roca de partida.....	41
5.3 Caracterización de las fracciones de grafito separadas.....	44
5.4 Preparación de óxidos de grafeno	47
5.4.1 Preparación de óxido de grafeno a partir del grafito p-mix	47
5.4.2 Preparación de óxido de grafeno a partir de las fracciones gráficas separadas por tamaño	51
6. CONCLUSIONES.....	57
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Capa individual de grafeno.	10
Fig. 1.2. Hitos en la investigación en los materiales de carbono	11
Fig. 1.3. Aplicaciones del grafeno	12
Fig. 3.1. Formas estructurales de a) grafito hexagonal y b) grafito romboédrico	17
Fig. 3.2. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas.	21
Fig. 3.3 Etapas de síntesis del GO a partir del grafito	22
Fig. 3.4 a) Suspensión acuosa, b) Polvo de GO y c) Película de GO	22
Fig. 3.5. Configuraciones propuestas para el GO	25
Fig. 3.6. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados.	26
Fig. 4.1. Imagen de la roca de grafito utilizada como material de partida	29
Fig. 4.2. Imágenes de las distintas coloraciones de la dispersión durante la reacción. a) Aspecto inicial. b) Tras la adición de KMnO_4 y c) Tras la adición de H_2O_2 .	31
Fig. 4.3. Picnómetro de helio micromeritic AccuPyc 1330	33
Fig. 5.1. Imagen de la región de Ancuabe, Mozambique	36
Fig. 5.2. Espectro de Difracción de la muestra de partida	38
Fig. 5.3. Identificación de los compuestos presentes en la materia mineral	39
Fig. 5.4. Imágenes ópticas (x2) de las fracciones de roca M3 (a), M2 (b) y M1 (c).	42
Fig. 5.5. Imágenes de la flotación de las fracciones M1 y M2.	43
Fig. 5.6. Espectro de Difracción de rayos-X de las fracciones gráficas	44
Fig. 5.7. Espectro Raman de las tres fracciones de grafito.	46

Fig. 5.8. Imagen de suspensiones acuosas de óxido de grafito (a) y óxido de grafeno (b) obtenidos a partir de la muestra grafitica p-mix.	47
Fig. 5.9. Espectro XPS de la muestra GO-p-mix	48
Fig. 5.10. Espectro Raman de la muestra GO-p-mix. Entre paréntesis se muestra el cociente de intensidades.	50
Fig. 5.11. Espectro Raman de la muestras p-M1, p-M2 y p-M3	53
Fig. 5.12. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M1	54
Fig. 5.13. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M2	55
Fig. 5.14. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M3	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Composición elemental de la muestra	37
Tabla 5.2 Resultados de Fluorescencia de rayos-X	40
Tabla 5.3 Rendimientos de purificación de las muestras	41
Tabla 5.4 Valores de densidad reales de las muestras	41
Tabla 5.5 Parámetros cristalinos de las tres fracciones de grafito	45
Tabla 5.6 Porcentaje de grupos funcionales presentes en GO-p-mix	49
Tabla 5.7 Rendimientos de oxidación y exfoliación de las muestras	52
Tabla 5.8 Relación carbono/oxígeno y porcentaje de grupos funcionales	54

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se focaliza en la preparación de grafeno y materiales grafénicos. El grafeno es un material bidimensional de carbono, donde cada átomo está unido covalentemente con otros tres mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con una estructura tipo panal de abeja (Geim y Novoselov, 2007) (Fig. 1.1). Esta particular estructura le confiere unas propiedades únicas (siendo aún objeto de un extenso estudio en la actualidad) y por ello encuentra aplicación en multitud de campos, bien en sí mismo, bien mediante alguna modificación superficial.

Actualmente, la comisión de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha establecido que: "anteriormente, se han utilizado para el término grafeno descripciones como capas de grafito, capas de carbono u hojas de carbono... no es correcto utilizar, para una sola capa, un término que incluya el término grafito, que implica una estructura tridimensional. El término grafeno debe ser usado sólo cuando se trata de las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales" (Fitzer *et al.*, 1995). En este sentido, el grafeno ha sido definido como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono. No obstante, en la actualidad, el término "grafeno" suele emplearse de forma incorrecta para referirse a agrupaciones que constan de unas pocas láminas de grafeno, generalmente usando los términos grafeno mono-capa, bi-capa y multi-capa (< 10), ya que sus propiedades son diferentes (Singh *et al.*, 2011).

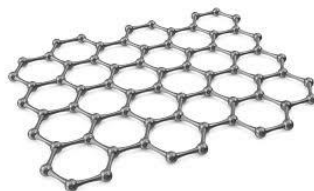


Fig. 1.1. Capa individual de grafeno.

Considerando un aspecto histórico, aunque el grafeno tiene un gran interés científico en la actualidad, ha pasado inadvertido durante mucho tiempo, ya que se creía que estos materiales bidimensionales solo existían como parte constitutiva de materiales tridimensionales, fundamentalmente de grafito (Jegoudez *et al.*, 1986). Precisamente se estudiaron teóricamente desde mediados del siglo pasado, con el objeto de determinar las propiedades eléctricas del grafito (Soldano *et al.*, 2010). En los años setenta y ochenta el interés científico en el tema se centró en los compuestos de intercalación de grafito (Reinoso 2011), (Roscoe y Thomas 1967), formados por unidades de unas pocas capas de grafeno, aisladas del grupo contiguo por láminas de otros materiales. Posteriormente se descubrieron

los fullerenos (Smalley 1997), formados por una sola capa de grafeno con forma aproximadamente esférica y los nanotubos de carbono (Iijima 1991), compuestos de una o más capas de grafeno con la estructura de un cilindro. También se conoce, desde los años sesenta, la existencia de capas de grafeno formadas en la superficie de metales de transición (Winterlin y Bocquet 2009). Sin embargo, su obtención en estado libre y determinación precisa de sus propiedades sólo se realizó en los últimos años (Novoselov *et al.*, 2004), acontecimiento que de inmediato centralizó la atención de la investigación científica y el interés empresarial encaminados a su producción a nivel industrial dadas sus propiedades ya probadas teóricamente. En la Fig. 1.2 se presentan los hitos históricos en la investigación de los materiales de carbono, los cuales condujeron al desarrollo de este material.

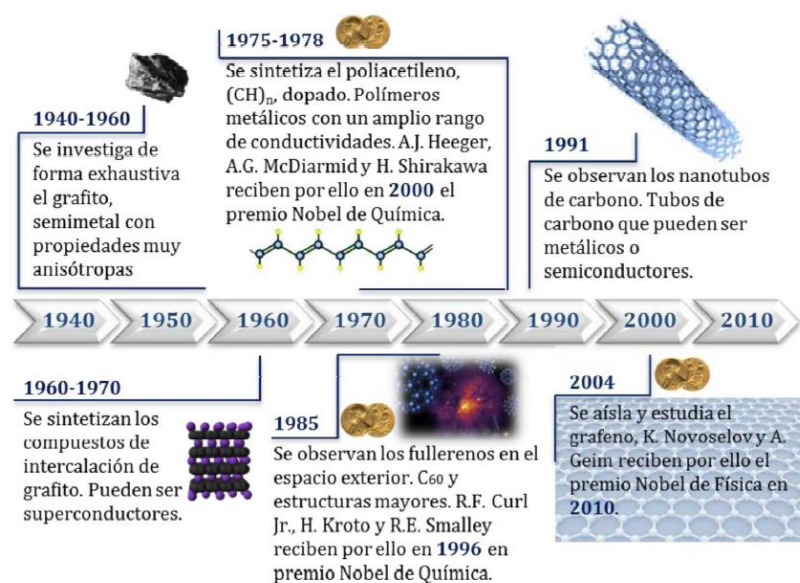


Fig. 1.2. Hitos en la investigación en los materiales de carbono (González *et al.*, 2010)

Como se ha comentado, el espesor de la lámina de grafeno es el correspondiente a un solo átomo de carbono y sus uniones se realizan mediante enlaces sp^2 , y es precisamente esta característica lo que le atribuye propiedades extraordinarias (Zhen y Zhu 2018). Entre ellas se incluyen:

- Ser completamente transparente y tan denso, que ni el helio es capaz de atravesarlo.
- Más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Soportar la radiación ionizante.
- No tener prácticamente efecto Joule.
- Poseer una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite

que sea utilizado como canal en transistores de campo.

- Tener un gap de energía nulo lo que hace que se comporte simultáneamente como metal y semiconductor.
- Capacidad de reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Adicionalmente, los derivados oxidados del grafeno (óxidos de grafeno), usualmente producidos como intermedios de reacción en la preparación del mismo a partir de grafito (método hoy en día preferido para su preparación a gran escala (Tiwari *et al.*, 2018)), presentan propiedades interesantes y diferentes a las del grafeno sin oxidar, proporcionando ventajas adicionales en cuanto a su utilización posterior.

Por todo ello, el grafeno y los materiales grafénicos (por ejemplo, óxidos de grafenos o óxidos de grafeno reducidos), debido a sus propiedades sobresalientes, se han consolidado como elementos indispensables en una amplia gama de aplicaciones, abarcando desde la microelectrónica hasta la biomedicina. En el ámbito de la microelectrónica, su excepcional conductividad electrónica los posiciona como componentes clave en la transmisión de datos a velocidades ultrarrápidas. Además, encuentran aplicación en la fabricación de pantallas flexibles, sensores de alta sensibilidad, células fotovoltaicas de alto rendimiento y sistemas avanzados de almacenamiento de energía. Su uso como refuerzo estructural en la industria aeronáutica y automotriz resalta su capacidad para mejorar la resistencia y durabilidad de los materiales compuestos. Estos ejemplos solo esbozan una fracción de las múltiples aplicaciones del grafeno. En la Fig. 1.3 se proporciona una visión general de los diversos ámbitos donde el grafeno desempeña un papel destacado.

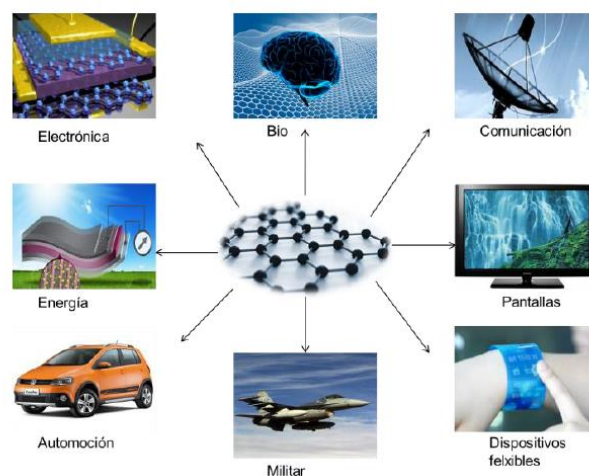


Fig. 1.3. Aplicaciones del grafeno (Sierra Gómez 2015)

2. OBJETO

El trabajo presentado en esta memoria se centra en el estudio de la preparación de materiales grafénicos a partir de grafito natural, un material hoy en día considerado como materia prima crítica por la Unión Europea y que se encuentra disperso en la corteza terrestre.

En particular, el principal interés de este trabajo está en el empleo, como material de partida, de una roca de grafito natural proveniente de Mozambique. Estos estudios se enmarcan en el contexto del proyecto ICOOP2022-22006, liderado por la directora de este trabajo del INCAR-CSIC y en la que también participan la Universidad Eduardo Mondlane (Mozambique) y el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en México. Se persigue, por tanto, utilizar como material de partida la propia roca virgen. La elección de esta fuente aprovecha los recursos naturales de Mozambique, destacando la importancia geológica y económica de esta región en la industria del grafito.

Más específicamente, el fin último del proyecto de cooperación internacional en el que se enmarca este trabajo estudiará el potencial de los correspondientes grafenos preparados a partir de grafitos mozambiqueños en la eliminación de aguas contaminadas con radionucleidos de origen natural (presentes por ejemplo en explotaciones petrolíferas). En este tipo de aplicaciones se ha determinado que el material grafénico que ofrece mayores capacidades de adsorción es el que se encuentra oxidado (denominado óxido de grafeno) y ese será el material objeto de estudio en este trabajo.

Por todo ello, el objetivo general de este Trabajo Fin de Máster es el estudio del procesado de una roca de grafito natural procedente de un nuevo yacimiento en Mozambique, con el fin último de preparar, a partir de su fracción grafitica, óxidos de grafeno.

Para lograr este objetivo general, se han definido una serie de objetivos específicos que se detallan a continuación:

- Caracterizar una roca de grafito natural procedente de un nuevo yacimiento en Mozambique.
- A partir de la roca suministrada, separar el grafito de la materia mineral que lo acompaña.
- Estudiar el fraccionamiento por tamaños de partícula de las porciones grafiticas.
- Optimizar los métodos de preparación de óxido de grafeno por métodos químicos y exfoliación en fase líquida según las propiedades de cada fracción.
- A partir del grafito obtenido, obtener y caracterizar los correspondientes óxidos de grafeno conseguidos por métodos químicos y exfoliación en fase líquida.

3. CONSIDERACIONES BÁSICAS

3.1 EL GRAFITO COMO MATERIAL DE PARTIDA DE GRAFENO

El grafito es uno de los precursores de materiales grafénicos más utilizados, y el que se utilizará como material de partida en esta memoria. Es un mineral suave, estable, inodoro, de color intermedio entre gris y negro con brillo metálico y no tóxico. Su peculiaridad es que no funde en condiciones normales (presión atmosférica), sublimando a temperaturas del orden de 3725 °C, por lo que es extremadamente refractario. Es un material anisótropo, lo que hace que algunas de sus propiedades varíen dependiendo de la fortaleza del enlace químico (Fanjul Pasarín 2002). Puede ser considerado un buen conductor del calor en la dirección paralela a los planos basales, siendo distinto en la dirección perpendicular donde su conductividad cae de manera importante y se comporta como un aislante térmico. La expansión térmica depende también de la fortaleza del enlace atómico, por lo que en la dirección de los planos basales es baja, mientras que, en la dirección perpendicular, donde los enlaces son más débiles, supera a la anterior en un orden de magnitud. Las propiedades eléctricas también varían considerablemente, siendo un buen conductor eléctrico en la dirección paralela a los planos y un aislante en la perpendicular. Es uno de los materiales más inertes, siendo resistente a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos, exceptuando los elementos del grupo 16 de la tabla periódica (oxígeno, azufre, selenio y telurio), con los que reacciona a temperaturas superiores a 400 °C. La facilidad para deslizarse unas capas sobre otras permite su uso como lubricante y abre la puerta a emplearlo como materia prima en la obtención de grafeno.

Como material precursor, ha sido fundamental en numerosas aplicaciones industriales debido a su excepcional combinación de propiedades físicas y químicas. Más allá de su conocido uso en la fabricación de lápices y como lubricante, este material se ha destacado en la industria del hierro y del acero como refractario en crisoles, así como en la construcción de componentes para cohetes y reactores nucleares. Su pureza es crucial en aplicaciones especializadas donde se requiere un material exento de impurezas abrasivas, como en embalajes y guarniciones de frenos. No obstante, es en el sector de los electrodos donde el grafito adquiere una relevancia notable, representando el 45% de la producción mundial. Sus propiedades lo convierten en un material indispensable para electrodos de hornos de arco eléctrico y para procesos de mecanizado por electroerosión. Su abundante disponibilidad en la naturaleza y fácil adquisición en el mercado, lo convierten en un punto de partida crucial en la producción de materiales grafénicos mediante diversas técnicas de síntesis. Al mismo tiempo, el grafito encuentra aplicación en pinturas, sistemas de pulido, la industria del caucho y en explosivos, consolidando su posición como un recurso esencial en diversas áreas industriales.

3.1.1 Estructura del grafito

La utilización de grafito como precursor de grafeno se debe a su estructura. El grafito presenta una estructura cristalina peculiar (Lipson, *et al.*, 1942). Cada átomo de carbono dispone de tres electrones en orbitales sp^2 situados en el mismo plano y que forman entre sí ángulos de 120° originando así una estructura de hexágonos regulares (lo que se asimilaría a un lámina de grafeno). El cuarto electrón que se encuentra en una órbita p forma enlaces π con los átomos que le rodean. Los enlaces situados en la misma capa son fuertemente covalentes mientras que los situados entre capas adyacentes están ligados únicamente por fuerzas de Van der Waals, esta diferencia se traduce en la estructura laminar que presenta el grafito (agrupación de láminas individuales).

Según el grado de desplazamiento existente entre las diferentes capas, el grafito adopta una de estas dos formas cristalográficas: hexagonal o romboédrica (Criado *et al.*, 1989) (Fig.3.1). La forma hexagonal es termodinámicamente estable en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, no funde y alcanza una presión de vapor de 1 mm de Hg a 3000°C . La forma romboédrica es metaestable y desaparece a temperaturas por encima de los 2000°C . Los grafitos naturales se presentan como una combinación de ambas formas cristalinas, distantes a su vez de la estructura ideal en función de los variados grados de grafitización alcanzados, así como de la presencia de otros tipos de sustancias carbonosas u orgánicas existentes en las rocas sedimentarias o metamórficas en que se encuentran los yacimientos de grafito.

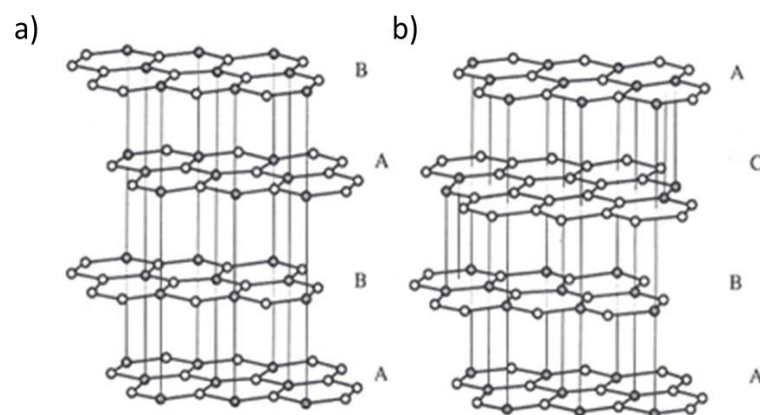


Fig. 3.1. Formas estructurales de a) grafito hexagonal y b) grafito romboédrico

3.1.2 Tipos de grafito

El grafito, puede ser natural o sintético. El grafito sintético, derivado principalmente de precursores orgánicos, se obtiene mediante procesos de carbonización y grafitización. Un ejemplo común de grafito sintético es el tipo Acheson, que se caracteriza por estar compuesto de granos poliédricos. Este tipo de grafito debe su nombre a E.G. Acheson, quien patentó un método para obtenerlo a partir de carbono amorfo y óxido de silicio (Acheson 1895). Para producir grafito moldeado, se mezcla brea de alquitrán de hulla o petróleo como aglomerante con coque y luego se moldea, carboniza y grafitiza a altas temperaturas. La etapa de prensado es crucial para determinar la orientación cristalina del grafito. Otro método de obtener grafito sintético es mediante el Depósito Químico en Fase Vapor (CVD) a temperaturas superiores a 1800 °C, que produce grafito pirolítico con alta orientación cristalográfica. Si se somete este grafito a temperaturas aún más altas, se obtiene grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), que ha sido utilizado en técnicas como la exfoliación mecánica.

El grafito natural («Graphite: A mineral with extreme properties and many uses») es un mineral compuesto principalmente por carbono (80-90%) y una variedad de impurezas inorgánicas como SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , entre otras. Se encuentra fundamentalmente en tres formas: el grafito cristalino en escamas, que consiste en partículas con forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares, con un contenido de carbono que oscila entre el 70% y el 96%. El segundo tipo es el grafito cristalino de veta, que se presenta en forma de vetas que se acumulan en grandes bolsas, con un contenido de carbono que varía entre el 80% y el 99%. El tercer tipo es el grafito amorfo, que se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y posee una estructura cristalina menos definida debido al tamaño de sus cristales; su contenido de carbono es menor, alrededor del 60 al 85%.

Las propiedades y la composición final del grafito natural varían dependiendo de su origen y formación natural, lo que puede influir en su capacidad para ser precursor de material grafénico. Además, su distribución en el mundo es heterogénea, siendo China la primera productora de grafito natural, controlando cerca del 90 % del mercado mundial. Otros países productores de grafito, en mucha menor proporción son India, Brasil y Madagascar. Mozambique también se encuentra entre los primeros países productores de grafito (Costantini et al. 2018). Su producción está además en expansión debido, entre otros factores, al férreo control de china en este mercado, lo que obliga a buscar alternativas a su suministro.

En este contexto, al grupo de investigación que dirige el proyecto que ha dado lugar a esta memoria, se le concedió a principios de este año un proyecto de investigación de colaboración internacional (España-Mozambique-México), para caracterizar una muestra de roca de grafito natural proveniente de Mozambique y demostrar su capacidad para ser usada

como materia prima de nuevos materiales grafénicos.

3.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO

Existen distintos procedimientos de preparación de grafeno y continuamente se mejoran los existentes o se desarrollados otros nuevos. La elección de un método u otro determina la calidad del material grafénico obtenido (Lin et al., 2015) y con ello sus posibles aplicaciones, ya que no todas las aplicaciones requieren el mismo grado de perfección estructural.

Los procedimientos para producir grafenos se dividen en dos grupos:

- **Bottom-up:** Procedimientos basados en sintetizar láminas de grafeno de tamaño controlado por deposición de átomos de carbono, o por unión entre moléculas más pequeñas.
- **Top-down:** Consiste en la separación, exfoliación o aislamiento de láminas de grafeno a partir de materiales consolidados que las contienen en sus estructuras.

Entre las técnicas **bottom-up** más utilizadas se encuentra la deposición química de vapor (CVD), donde hidrocarburos se descomponen sobre superficies metálicas catalíticas, facilitando la formación de grafeno con pocos defectos y excelente uniformidad (Gao 2015). Otro método relevante es el crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC), que implica la sublimación de átomos de silicio a altas temperaturas, dejando una capa de grafeno perfectamente ordenada (Li *et al.*, 2009), (Lin *et al.*, 2010). De forma general, los métodos bottom-up ofrecen ventajas significativas en términos de control estructural, pureza y reproducibilidad. El control a nivel atómico posibilita la producción de grafeno con propiedades específicas adaptadas a aplicaciones avanzadas, desde electrónica de alta velocidad hasta sensores de alta sensibilidad. La pureza resultante de estos métodos minimiza las impurezas y defectos, lo que es crucial para aplicaciones donde se requiere un rendimiento óptimo y consistente. A pesar de las ventajas inherentes a estos métodos, también presentan ciertas limitaciones. La complejidad y los costos asociados al equipamiento y a los precursores específicos pueden ser elevados. La escalabilidad de algunos de estos métodos puede estar limitada por la necesidad de condiciones de síntesis estrictamente controladas, lo que puede dificultar la producción a gran escala. Además, el tiempo de síntesis para preparar cantidades elevadas puede ser considerablemente mayor en comparación con los métodos top-down, lo que puede impactar en la viabilidad comercial para aplicaciones que requieren grandes volúmenes de grafeno.

Los métodos **top-down** se consideran actualmente como una de las estrategias más prometedoras para la producción a gran escala de grafeno, posicionándolos como un motor principal para la integración de materiales gráfenicos en aplicaciones cotidianas. Como material de partida se suele usar grafito, aunque también, en mucha menor medida, otros materiales, como nanofibras y nanotubos de carbono. Entre las alternativas que siguen esta metodología se encuentran: la exfoliación en fase líquida, la apertura de nanotubos y nanofibras, la intercalación de metales alcalinos o la exfoliación mecánica.

La exfoliación en fase líquida, por ejemplo, implica la dispersión de grafito en solventes (o químicos) apropiados y la aplicación de fuerzas ultrasónicas para separar las capas de grafeno, lo que permite obtener grandes cantidades de material a bajo costo, aunque con una calidad estructural moderada. La exfoliación mecánica, por otro lado, puede producir láminas de grafeno de alta calidad, pero su rendimiento y escalabilidad son limitados. Otra opción para obtener grafenos es la intercalación de metales alcalinos, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino el cual se puede tratar térmicamente con vapor de isopreno para que las moléculas de isopreno reaccionen con el potasio y polimericen, lo que provoca la exfoliación del grafito (Inagaki *et al.*, 2011). La apertura de nanotubos y nanofibras de carbono también se utiliza para producir nanocintas de grafeno, aunque este método enfrenta desafíos en términos de uniformidad y control del proceso.

Los métodos **top-down** de forma general, presentan ventajas notables en términos de simplicidad y costos. La capacidad de producir grafeno en grandes cantidades de manera relativamente económica es esencial para aplicaciones industriales y comerciales que requieren volúmenes significativos de material. Por otro lado, estos métodos también enfrentan desventajas, como la generación de defectos y la variabilidad en la calidad del grafeno producido, que pueden afectar su rendimiento en aplicaciones más exigentes.

En la Fig. 3.2 se muestran algunos de los métodos de forma general, ordenados según su producción a gran escala frente a la calidad de las láminas obtenidas.

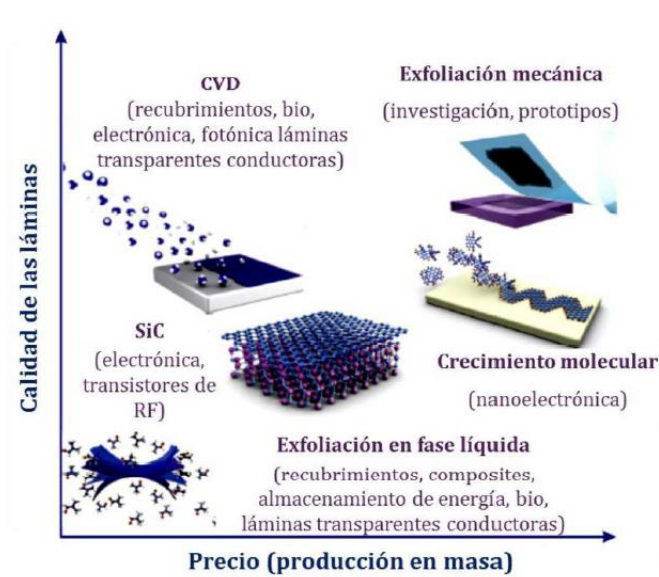


Fig. 3.2. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas. (Adaptada de Novoselov *et al.*, 2012)

3.2.1 Preparación de grafeno a partir de grafito por métodos químicos

Como se ha comentado el grafito es el precursor más utilizado para preparar grafeno siguiendo la metodología top-down. Si bien diversas técnicas que integran esta metodología resultan interesantes, es la exfoliación en fase líquida utilizando **métodos químicos** antes de su exfoliación, la que ofrece más ventajas para preparar grafeno a gran escala, ya que se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas, debido principalmente a que aumenta su distancia interplanar. Más en detalle, esta metodología produce inicialmente la oxidación del grafito (óxido de grafito) que presenta una mayor distancia interlaminar en su estructura, de tal manera que su posterior exfoliación por ultrasonidos da lugar fácilmente a un óxido de grafeno (GO). La regeneración de la estructura grafénica sin oxidar se produce tras un proceso de reducción posterior (por ejemplo, reducción térmica, electroquímica, etc.). Cabe mencionar, que el material grafénico intermedio (óxido de grafeno, GO) ofrece unas características que lo hacen útil en múltiples aplicaciones, una de ellas es la purificación de agua y es objeto de interés en esta memoria.

3.2.2 Síntesis de óxido de grafeno



Fig. 3.3 Etapas de síntesis del GO a partir del grafito

El GO se sintetiza a partir de grafito por métodos químicos en dos etapas (Fig. 3.3). En la primera (A), el grafito se oxida, generalmente mediante agentes químicos en un medio ácido, para producir óxido de grafito. En la segunda (B), el óxido de grafito se dispersa y exfolia (Chen *et al.*, 2012). Además, una vez obtenido, el GO se puede mantener en suspensión en agua (Fig. 3.4a); también se puede secar y moler para obtener polvo de GO (Fig. 3.4b) o secar después de depositarlo en finas láminas obteniendo películas de GO (Fig. 3.4c).



Fig. 3.4 a) Suspensión acuosa, b) Polvo de GO y c) Película de GO

A continuación, se discuten más en detalle cada una de estas etapas.

Etapa A: OXIDACIÓN DEL GRAFITO

Hace mucho tiempo que se conocen distintos métodos para oxidar grafito. Más aún, aunque pueden presentar algunas modificaciones, su esencia permanece intacta hoy en día. Entre ellos se encuentran el método el Brodie (Brodie 1859), el Staudenmaier (Staudenmaier 1898), el Hofmann (Hofmann y König 1937) y/o Hummers (Hummers y Offeman 1958). Todos estos métodos utilizan medios ácidos y agentes oxidantes fuertes. Los óxidos de grafito obtenidos mediante estos procedimientos tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los producidos por el método de Brodie (Mao *et al.*, 2012).

El método más antiguo, desarrollado por B.C. Brodie en 1859, fue un intento de entender la estructura del grafito a través de su reactividad. Una de las reacciones utilizadas

implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido oscuro cuya fórmula molecular, calculada por Brodie, era $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$ (C:H:O 61.04:1.85:31.11). Brodie observó que el material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, por lo que lo denominó ácido gráfico (Brodie 1859).

Cuarenta años después, L. Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) para aumentar la acidez de la reacción y el KClO_3 en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción, en lugar de en un solo paso. Esto modificó la estequiometría del óxido obtenido (C:O~2:1) (Staudenmaier 1898).

En 1937, Hofmann modificó nuevamente el método de oxidación del grafito, sustituyendo el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Este método es el menos utilizado en la actualidad para la producción de GO (Hofmann y König 1937), (Ong et al. 2012).

En 1958, Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar GOs. En este método, el grafito reacciona con una mezcla de permanganato potásico (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y H_2SO_4 concentrado. Aunque el KMnO_4 es un oxidante comúnmente utilizado, la especie reactiva en realidad es el óxido de manganeso (VII) o Mn_2O_7 , que se forma al reaccionar el KMnO_4 con el H_2SO_4 . El Mn_2O_7 es explosivo cuando se calienta a temperaturas superiores a $55\text{ }^\circ\text{C}$ o entra en contacto con especies orgánicas, por lo que la adición del KMnO_4 a la mezcla (NaNO_3 , H_2SO_4 y grafito) se realiza manteniendo un control estricto de la temperatura durante el tiempo de reacción (1h para el método original) (Hummers y Offeman 1958).

Los métodos empleados actualmente presentan en general, ligeras variaciones respecto a los métodos originales. La mayoría de estas pequeñas modificaciones se han realizado con el fin de aumentar el grado de oxidación del grafito y, por lo tanto, su hidrofilia, o con el objetivo de reducir la emisión de gases tóxicos durante las reacciones (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 ...) (Marcano et al., 2010).

Etapa B: EXFOLIACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafito, al igual que el GO, es higroscópico e hidrofílico, permitiendo que las moléculas de agua se intercalen entre sus láminas. Esta intercalación puede aumentar la distancia interlamina de 6 a 12 \AA de forma reversible, en función de la humedad (Park y Ruoff 2009). Por este motivo, una de las formas más simples y efectivas para obtener GO es someter el óxido de grafito a ultrasonidos en agua o en un disolvente adecuado. Otra técnica consiste en agitar mecánicamente la mezcla el tiempo suficiente para lograr su deslaminación (Jung et al., 2007). Es crucial controlar los tiempos de exposición a ultrasonidos o de agitación

mecánica, ya que la energía externa aplicada puede reducir el tamaño de las láminas de GO debido a la acumulación de tensiones (Pan y Aksay 2011).

Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito incrementan la distancia interlaminar entre ellos, disminuyendo las fuerzas de van der Waals y facilitando la separación de las capas al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas, provocando fuerzas de atracción y repulsión electrostática que estabilizan las suspensiones de GO (Stankovich *et al.*, 2007).

3.2.3 Estructura del óxido de grafeno

No existe un consenso sobre la fórmula molecular, la estructura, y el tipo y distribución de los grupos oxigenados en el GO (Mao *et al.*, 2012). Esto no es sorprendente, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación. Por lo tanto, es más preciso hablar de óxidos de grafeno en plural, porque dos GOs pueden ser sustancialmente diferentes entre sí.

A continuación, se muestran algunos de los modelos estructurales propuestos para el GO (Fig. 3.5) (Dreyer *et al.*, 2009) (Schniepp *et al.* 2006). Inicialmente, Hofmann (Fig. 3.5a) presentó una configuración atómica con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal. En la estructura propuesta por Ruess (Fig. 3.5b), además de los epoxis, hay hidroxilos, y los epoxis no sólo se limitan a conectar átomos de carbono en posiciones 1,2, sino que también presentan 1,3-éteres, lo que da lugar a un esqueleto de carbono tridimensional y fuertemente distorsionado por los hidroxilos y 1,3-éteres. Scholz y Boehm (Fig. 3.5c) eliminaron los epoxis de su estructura, donde se pueden observar grupos carbonilo. La estructura propuesta por Nakajima-Matsuo (Fig. 3.5d) difiere de las anteriores en que los átomos de oxígeno en los epoxis unen capas adyacentes. A. Lerf y J. Klinowski (Fig. 3.5e) propusieron un modelo alternativo del grafeno oxidado basado en sus resultados de resonancia magnética nuclear (RMN). Al comparar su modelo con los previamente propuestos, encontraron que la mayoría de estos modelos eran coherentes con sus resultados, excepto en un aspecto: la disposición de los grupos éter. En lugar de los 1,3-éteres propuestos anteriormente, su modelo sugiere la presencia de 1,2-éteres. Por otro lado, el modelo de Dékány (Fig. 3.5f) incorpora características de las estructuras propuestas por Scholz-Boehm y Ruess (Mao *et al.*, 2012) (Dreyer *et al.*, 2009) .

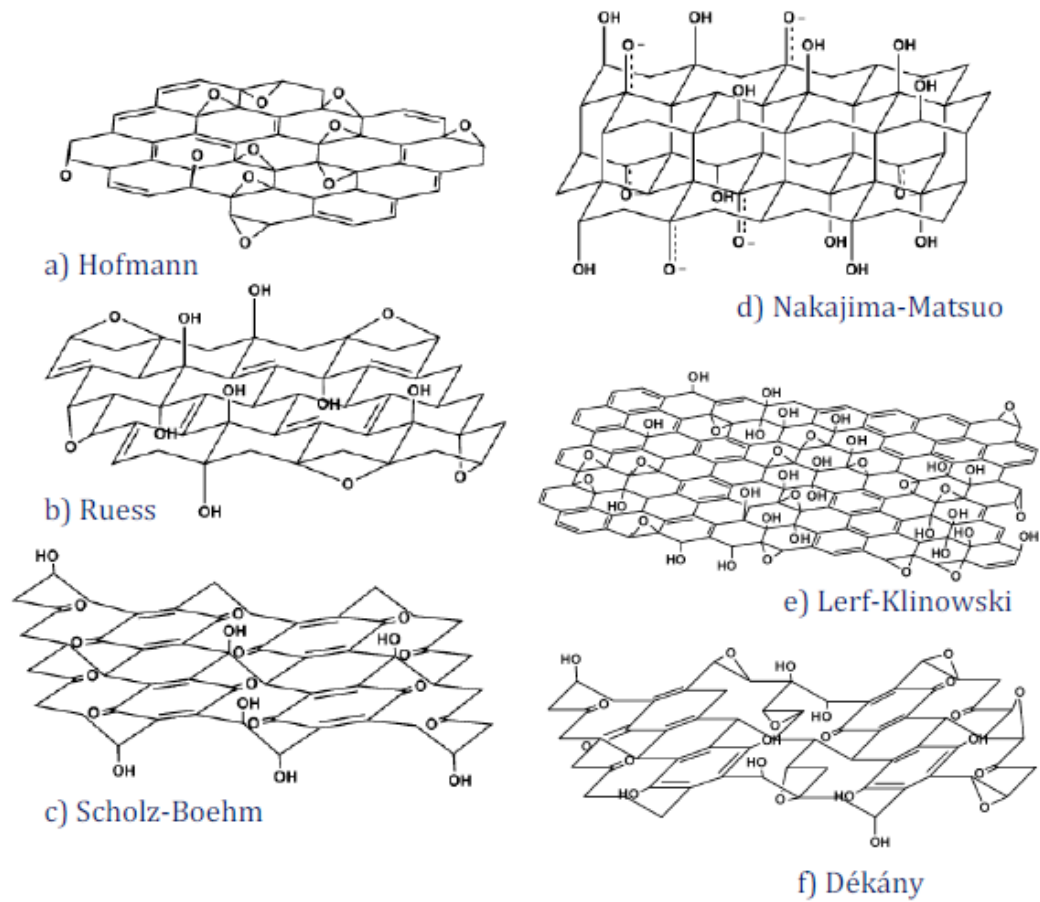


Fig. 3.5. Configuraciones propuestas para el GO (Dreyer *et al.*, 2009).

Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de GO, y carboxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de las láminas (Fig. 3.6). No se puede proponer un modelo exacto para el GO, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución están determinados por las variaciones en el grado de oxidación, causadas por las diferencias en los materiales de partida (principalmente el grafito) o el método de oxidación empleado. Estas variaciones influyen sustancialmente en la estructura y propiedades del GO.

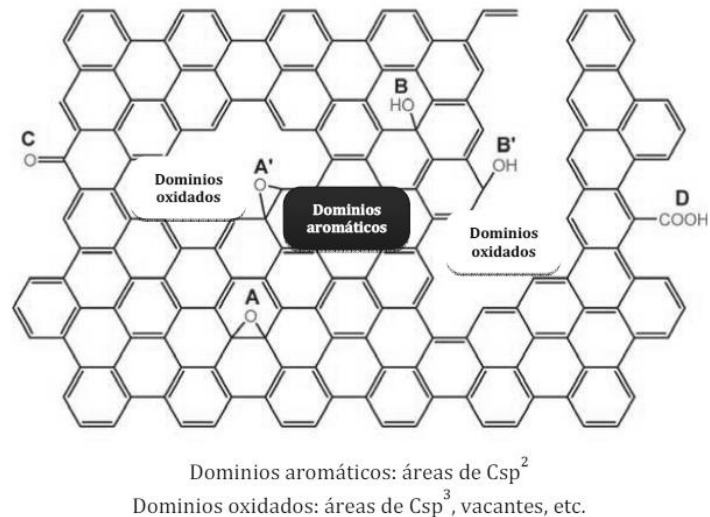


Fig. 3.6. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxy en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos (Gao *et al.*, 2010).

3.2.4 Propiedades y aplicaciones

El GO como precursor de materiales grafénicos es susceptible de ser reducido y/o funcionalizado. Sin embargo, por su composición y presencia de grupos funcionales ya tiene entidad por sí mismo, y al igual que el grafeno, es un material bidimensional con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones:

- La conductividad del GO depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp^3 . En general es un aislante. Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno (u óxido de grafeno reducido-rGO-) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor, o incluso un semi-metal como el grafeno. Se han llegado a sintetizar rGOs con conductividades del orden de 2300 S cm^{-1} (Pei y Cheng 2012) (Schniepp *et al.* 2006).
- Es anfifílico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua, ya que parte de la estructura del GO repele el agua.
- Se ha demostrado que las películas de GO son antibacterianas, por lo que podrían tener aplicaciones que van desde vendas a envases alimentarios (Hu *et al.* 2010).
- Se ha comprobado que las membranas hechas de GO son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua («Physics World»).
- Puede emplearse para eliminar residuos radioactivos de aguas (Romanchuk *et al.* 2013).

- Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la catálisis (Zhang *et al.* 2010).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIAL DE PARTIDA

El material de partida utilizado en este trabajo como precursor de los materiales grafénicos fue una roca de grafito natural (Fig. 4.1) proveniente de la mina de grafito Ancuabe, que está ubicada al sur de la provincia de Cabo Delgado en el distrito de Ancuabe (norte de Mozambique). Fue suministrada por los doctores Salvador Mondlane-Junior y Amadeu Carlos Dos Muchangos, de la Universidad Eduardo Mondlane, Mozambique.



Fig. 4.1. Imagen de la roca de grafito utilizada como material de partida

4.2 SEPARACIÓN DEL GRAFITO Y LA MATERIA MINERAL EN LA ROCA DE PARTIDA

La purificación del grafito presente en la roca natural se realizó mediante etapas de trituración, separación y flotación a escala de laboratorio. Inicialmente, la muestra se trituró utilizando un mortero de ágata. Posteriormente, el sólido triturado se tamizó en tres fracciones: menores que 0.1mm, entre 0.1 y 0.4mm y mayores que 0.4mm. La fracción de mayor tamaño se reservó directamente al confirmarse que solo contenía grafito en forma de lascas (denominada p-M3, correspondiente a la fracción más grande (>0.4mm)). Por otro lado, cada una de las fracciones de menor tamaño se colocó en un vaso de precipitado con abundante agua Mili-Q, en la cantidad necesaria para llevar a cabo la flotación. A continuación, se separó la fracción sobrenadante de la precipitada en cada caso. Los sólidos obtenidos como sobrenadantes (grafito) se secaron a 60 °C toda la noche en la estufa. Como resultado se obtuvieron los grafitos denominados **p-M1** (correspondiente a la fracción tamizada más pequeña (<0.1mm)) y **p-M2** (correspondiente a la fracción intermedia (0.1mm – 0.4 mm)).

Adicionalmente se preparó una muestra de grafito denominada **p-mix** que consiste en la recombinación de las otras tres fracciones.

Por último, el precipitado obtenido durante la flotación se filtró utilizando papel tipo Resma y se secó a 60 °C durante la noche. La muestra resultante se denominó **Materia Mineral**.

4.3 ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Para comprobar la presencia de materia mineral en las fracciones de grafito, se utilizó microscopía óptica empleando un microscopio Zeiss Axioplan con un lente objetivo de 2X. Este método permitió la visualización clara de las partículas minerales distribuidas dentro de la matriz del grafito.

4.4 SÍNTESIS DE MATERIALES GRAFÉNICOS

4.4.1 Preparación de óxidos de grafito por el método Hummers modificado

La oxidación de estas muestras gráficas **p-mix**, **p-M1** y **p-M2** se realizó mediante un método de Hummers modificado. Este hace uso de los mismos reactivos estándar utilizados en el método tradicional pero con cantidades adicionales, en una proporción 1:1:6 respecto al material de partida, de grafito, NaNO_3 y KMnO_4 respectivamente. Detalladamente, en una primera etapa se añadió ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 (80 mL) a una mezcla de grafito (1.6 g) y NaNO_3 (1.6 g) (Fig. 4.2a). Seguidamente se añadieron 9.96 g de KMnO_4 y la mezcla se calentó hasta 35 °C bajo agitación magnética (Fig. 4.2b). Tras 3 horas de reacción, se añadieron 320 mL de H_2O_2 al 3% lo que conduce a un cambio de coloración de la solución (Fig. 4.2c), y se mantuvo la disolución 1h a 35°C bajo agitación. La reacción es exotérmica, por lo que se debe controlar la temperatura, de forma que esta no exceda de los 55 °C durante el tiempo que se mantiene la agitación.



Fig. 4.2. Imágenes de las distintas coloraciones de la dispersión durante la reacción.

a) Aspecto inicial. b) Tras la adición de KMnO_4 y c) Tras la adición de H_2O_2 .

Una vez terminada la reacción, el material resultante se centrifuga a 4000 rpm durante 10 min, se decanta y el sólido obtenido se lava repetidas veces con agua desmineralizada descartando el sobrenadante de la centrifugación en cada caso. Los últimos lavados se realizan con agua milli-Q, hasta que la solución tenga un pH neutro. Finalmente se elimina la fase líquida obtenida tras el último ciclo de centrifugado y se recupera el sólido. Siguiendo esta metodología se obtuvieron óxidos de grafito que se denominaron:

- **GRO-p-mix**: óxido de grafito procedente del grafito obtenido a partir de la muestra p-mix.
- **GRO-p-M1**: óxido de grafito procedente del grafito obtenido a partir de la muestra p-M1.
- **GRO-p-M2**: óxido de grafito procedente del grafito obtenido a partir de la muestra p-M2.

El método de oxidación de la muestra **p-M3** se optimizó como se describe a continuación. De los reactivos empleados en el procedimiento descrito anteriormente, se prescindió en este caso del NaNO_3 . En la primera etapa, a 0.9 g de grafito p-M3 se añadieron 43.2 mL de H_2SO_4 y se dejó la mezcla resultante en agitación magnética durante 24h aproximadamente. Posteriormente se enfrió el sistema por debajo de los 10 °C mediante un baño con hielo para añadir luego 5.4 g de KMnO_4 pero secuencialmente en tres porciones iguales dejando 15 min entre adiciones. El resto del experimento transcurrió de forma similar al caso anterior utilizando 180 mL de H_2O_2 . El óxido de grafito obtenido tras los lavados se denominó **GRO-p-M3**.

4.4.2 Obtención de los óxidos de grafeno

Los óxidos de grafeno se obtuvieron a partir de los óxidos de grafito cuya preparación se detalló en el apartado anterior, mediante la exfoliación en fase líquida empleando ultrasonidos. Una suspensión de óxido de grafito en agua milli-Q (6168 ppm), se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 8h. Seguidamente, se centrifugó la suspensión obtenida a 3500 rpm durante 30 min. El decantado se despreció y se recuperó la suspensión que contiene los óxidos de grafeno, que se nombraron en función del óxido de grafeno que los originó como:

- **GO-p-mix**: óxido de grafeno obtenido a partir del grafito de partida p-mix.
- **GO-p-M1**: óxido de grafeno obtenido a partir del grafito de partida p-M1
- **GO-p-M2**: óxido de grafeno obtenido a partir del grafito de partida p-M2.
- **GO-p-M3**: óxido de grafeno obtenido a partir del grafito de partida p-M3.

4.5 CARACTERIZACIONES DE LOS MATERIALES DE PARTIDA Y PRODUCTOS GENERADOS

4.5.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Las medidas de XRD se llevaron a cabo en un difractómetro XRD D8 Advance Bruker. La radiación empleada corresponde a la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 0.154184$ nm), utilizándose un filtro de níquel. Se barrió un intervalo de ángulos (2θ) entre 5- 90°.

A partir de los difractogramas obtenidos se midió el espaciado interplanar de la familia de planos [002], característico del orden tridimensional, la altura en la dirección del eje c, L_c y la anchura en la dirección del eje a, L_a . Dichos parámetros se calcularon de acuerdo con el procedimiento estándar publicado (Iwashita *et al.*, 2004), aplicando la expresión de Debye-Scherrer particularizada al caso de materiales de carbono por (Biscoe y Warren 1942).

$$L_a = \frac{1.84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{110}}$$

$$L_c = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{002}}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}}$$

Donde θ es el ángulo máximo de señal que corresponde a la Difracción, $\beta_{1/2}$, corresponde a la anchura a media altura de la reflexión y se expresa en radianes. La anchura se corrige para descontar el ensanchamiento que provoca el equipo durante las medidas en

XRD, se corrige de acuerdo a la siguiente expresión donde se utiliza un patrón de silicio (b) para restar el ensanchamiento:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

4.5.2 Análisis elemental

El contenido en carbono, nitrógeno e hidrógeno de una porción de la roca natural se determinó en un equipo LECO-CHNS-932 mediante la combustión de 1 mg de cada una de las muestras a 1050 °C. En estas condiciones el carbono forma CO₂ y el hidrógeno H₂O, siendo detectados y valorados por su adsorción en el espectro de infrarrojo (IR). El nitrógeno forma NO_x que son reducidos por Cu a N₂, cuantificándose esta especie a partir de la señal obtenida con un detector de conductividad térmica (TCD).

4.5.3 Picnometría de Helio

La densidad real se determinó empleando un picnómetro de helio de la marca Micromeritics (Fig. 4.3). Este analizador se utiliza para la medida de la densidad del esqueleto de sólidos utilizando helio gas como fluido picnométrico.



Fig. 4.3. Picnómetro de helio Micromeritic AccuPyc 1330

4.5.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural que una amplia gama de materiales. Se basa en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromático por el material a analizar. Los cambios de frecuencia son característicos de cada material y son independientes de la frecuencia de incidencia.

La asignación de bandas para el caso de los grafitos y grafenos estudiados en este trabajo se realiza como sigue: En primer lugar, la banda D ubicada a 1350 cm^{-1} se denomina banda de defectos. A 1590 cm^{-1} aparece la banda G asociada a los enlaces sp^2 tanto en anillos como en cadenas. Finalmente, la banda 2D (2690 cm^{-1}) que se define como una banda de segundo orden de la banda D.

4.5.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

Es una técnica de análisis superficial que proporciona información sobre los enlaces atómicos característicos de cada elemento. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo VG-Microtech Mutilab 3000, con una fuente de rayos-X de Mg-K (100W) trabajando en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV, ultra high vacuum) a 10^{-7} Pa. Se emplearon los espectros generales para determinar los porcentajes de cada elemento presente en las muestras y se analizaron los espectros de alta resolución correspondientes al pico C1s con el fin de identificar y cuantificar los grupos funcionales mediante aproximaciones gaussianas y lorentzianas. A continuación, se detalla la asignación de energía correspondiente a cada enlace (Botas Velasco 2013).

- En la banda C1s: Csp2 (284.5 eV), Csp3 (285.5 eV), C-OH (286.5 eV), C=O (287.7 eV) y COO (288.7 eV).

4.5.6 Fluorescencia de rayos-X

La espectrometría de rayos-X es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de ondas o energía de rayos-X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria. La ceniza en polvo (0.5 g) se funde con 6 g de tetraborato de litio, para destruir su composición de partículas y mineralógica, a 1200°C durante 11 minutos en una máquina de fusión (PERL X3– Philipps). El fundido resultante se somete a una colada en forma de perla de vidrio que posteriormente se introduce en el espectrómetro de FRX (SRS 3000 Bruker). En la perla se miden las intensidades de Fluorescencia de los rayos-X de los elementos requeridos y se analiza la composición química de las cenizas en relación a unas gráficas o ecuaciones de calibrado determinadas previamente y aplicando correcciones para los efectos inter-elementales. Las ecuaciones de calibrado y las correcciones inter-elementales se establecen a partir de perlas elaboradas con materiales de referencia certificados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ROCA DE PARTIDA

La roca utilizada como material de partida en este trabajo fue suministrada por los colaboradores en el proyecto ICOOP2022 de la Universidad Eduardo Mondlane de Mozambique. En concreto, la roca proviene de la mina de grafito Ancuabe. Esta mina se ubicada en el norte de Mozambique, al sur de la provincia de Cabo Delgado en el distrito de Ancuabe. Dista unos 125 km al sur de la capital de la provincia, que es la ciudad de Pemba (Fig. 5.1).

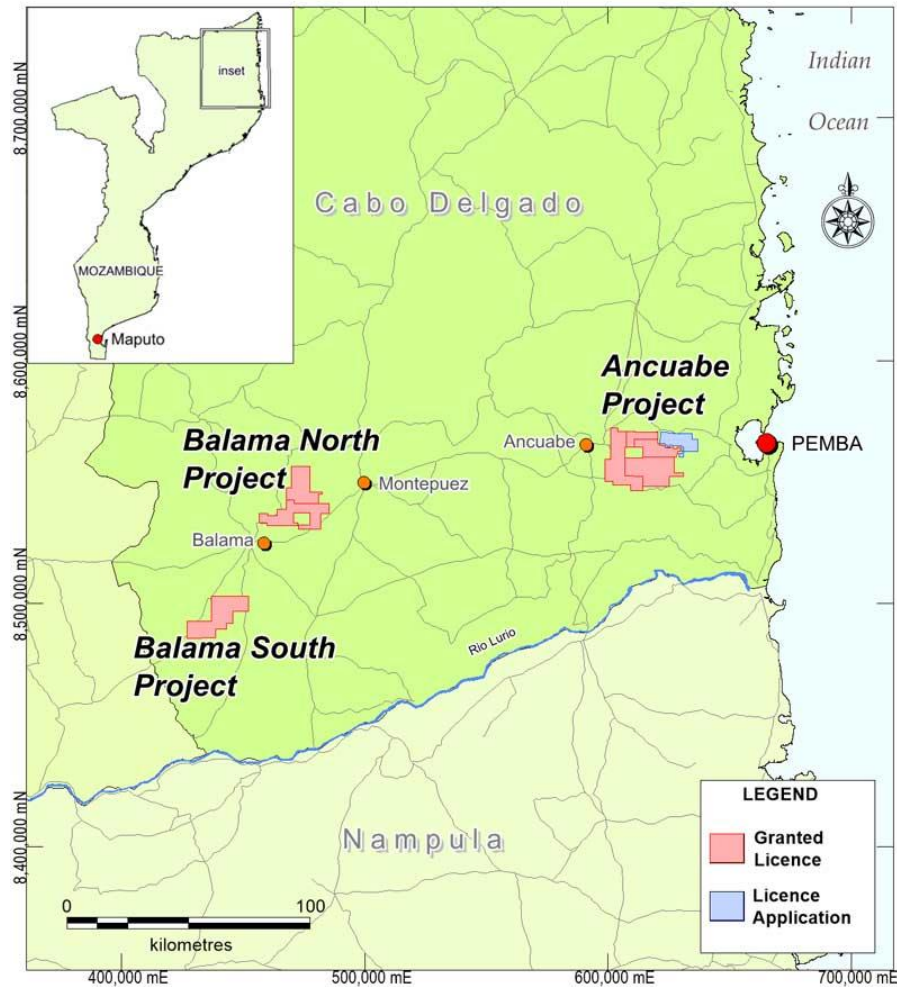


Fig. 5.1. Imagen de la región de Ancuabe, Mozambique

Geológicamente, según los estudios realizados por los investigadores de la Universidad Eduardo Mondlane, el sitio es un tajo abierto, que expone el mineral de grafito y las rocas de gneis a poca profundidad, aproximadamente a unos 3 metros. Dicha muestra proviene además del frente de producción de voladuras, como una muestra de mineral en hilera grande, cuyo tamaño se redujo para su transporte.

El trabajo inicial que se llevó a cabo en el laboratorio del INCAR fue la caracterización de la roca de partida. Para ello se han usado distintas técnicas que se discuten a continuación.

En primer lugar, se determinó la composición elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno presente en la muestra, utilizando para ello la técnica de análisis elemental. De la misma manera se determinó su contenido en cenizas. Los resultados encontrados se resumen en la tabla 5.1. Como se puede apreciar, la muestra está constituida por un ~30% de carbono, con un contenido <0.01% en hidrógeno y nitrógeno. Además, el contenido en cenizas sobrepasa el 70%. Este contenido proviene, exclusivamente, de la materia mineral que contiene la roca en su conjunto e indica que el contenido en grafito solo puede ser inferior al 30%.

Tabla 5.1 Composición elemental de la muestra

Elementos	Composición (%)
Carbono	29.7
Hidrógeno	<0.01
nitrógeno	<0.07
Cenizas	70.2

Seguidamente se determinó el orden estructural de la muestra con la idea de determinar, entre otros la presencia de grafito cristalino. Para ello se utilizó la técnica de Difracción de rayos-X, que permite además, determinar los parámetros cristalinos.

El espectro resultante del análisis de la roca en su conjunto, (Fig. 5.2) muestra un pico estrecho y de gran intensidad localizado a 26.5°. Según estudios anteriores, este pico se asocia a grafito (pico (002)) y confirma la presencia de este material en la roca. Se observan además una serie de picos que no se ajustan al grafito cristalino y que se asocian a la materia mineral (Barnakov *et al.*, 2015)

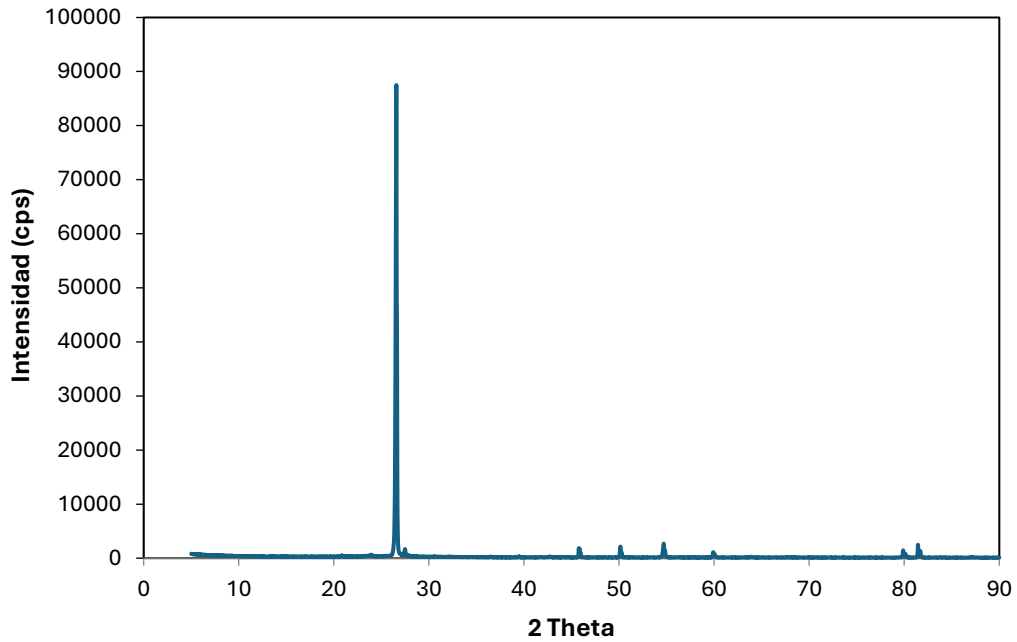


Fig. 5.2. Espectro de Difracción de la muestra de partida

Analizando en detalle los picos asociados a la estructura cristalina gráfica se pueden determinar los parámetros cristalinos de la misma. El espaciado medio entre capas, d_{002} , se determinó a partir de la posición y anchura del pico (002) aplicando la ecuación de Bragg descrita en la sección de materiales y métodos, mientras que los tamaños de cristal, L_c y L_a , fueron calculados midiendo el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los picos (002) y (110) respectivamente. El valor de d_{002} obtenido para la fracción gráfica de la roca en su conjunto fue de 0.3354 nm, con un L_c de 63.82 nm y un L_a de 153.49 nm. Considerando que en el grafito ideal el d_{002} es 0.3354 nm, y en grafito turboestrático es de 0.3440 (Franklin 1951), podemos concluir que, en la roca suministrada, el grafito se acerca más a un grafito perfecto, con elevado grado de cristalinidad.

La técnica de Difracción de rayos-X también se utilizó para caracterizar la materia mineral presente en la roca. Para ello se llevó a cabo el análisis de los picos observados en el espectro que no corresponden a la estructura gráfica antes analizada. El empleo de la base de datos del software DIFRAC.EVA permitió estimar los posibles compuestos que conforman la materia mineral. Según los datos obtenidos en ella se encuentra como estructuras cristalinas identificables en mayor proporción, cuarzo y microclina (Fig. 5.3).

Por un lado, el cuarzo es un mineral compuesto de dióxido de silicio (sílice, SiO_2), la microclina, por otro, es un mineral de la clase de los tectosilicatos, grupo de los feldespatos.

Es un aluminosilicato de potasio, que frecuentemente lleva distintas impurezas como Fe, Ca, Na, Li, Cs, Rb o Pb (Friedrich 1830).

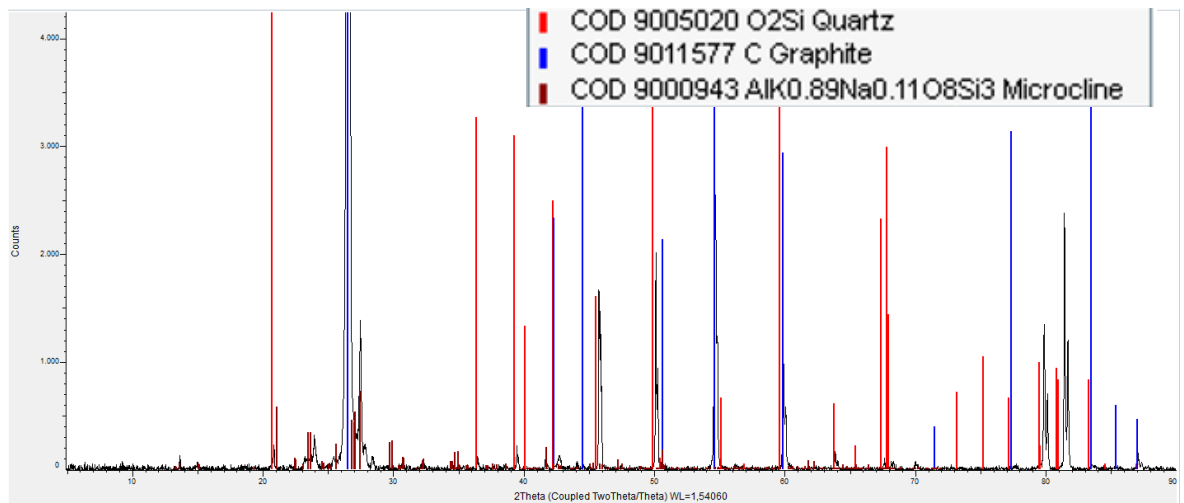


Fig. 5.3. Identificación de los compuestos presentes en la materia mineral

Además de las formas cristalinas determinadas por Difracción de rayos-X, es interesante determinar la composición atómica de la materia mineral presente en la roca, que como se ha comentado antes, constituye más del 70% de la roca suministrada (tabla 5.1). Con ello se busca determinar la presencia de elementos presentes en menor proporción pero que sean de alto interés para la sociedad. Este análisis se realizó mediante Fluorescencia de rayos-X aplicada a las cenizas obtenidas de la roca suministrada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2.

Como se puede observar, la materia mineral está compuesta mayoritariamente por silicio (contenido en SiO_2 del ~75%) y en menor medida de Al (contenido en Al_2O_3 del 8.7%) y K, Fe y Zn, todos estos últimos en torno a ~3-4%. Esto está de acuerdo con la determinación cristalina de la roca por Difracción de rayos-X, que mostraba sílice y microclina como compuestos cristalinos principales (Fig. 5.3).

Este análisis indica, además, la presencia de Vanadio (~0.71% de V_2O_5), Magnesio (~0.68% de MgO), Titanio (~0.4% de TiO_2) o Estroncio (~0.03% de SrO). Como se observa, todos ellos se encuentran en una proporción por debajo del 1%, mucho menor a silicio o aluminio. Sin embargo, estos elementos se encuentran entre los definidos como “critical raw materials” por la UE, y cuyo posible interés en explotación es muy alto («Critical raw materials - European Commission»). Por lo tanto su presencia, aunque en pequeñas proporciones, resulta de muy elevado interés.

Tabla 5.2 Resultados de Fluorescencia de rayos-X

Compuesto	%
Na ₂ O	1.13
MgO	0.68
Al ₂ O ₃	8.7
SiO ₂	75
P ₂ O ₅	< 0.01
K ₂ O	4.60
CaO	1.80
TiO ₂	0.39
Fe ₂ O ₃	3.09
SO ₃	< 0.001
MnO	< 0.001
ZnO	3.20
SrO	0.029
V ₂ O ₅	0.71
Cr ₂ O ₃	0.23
BaO	< 0.001
PbO	< 0.001
Cl	< 0.001
As ₂ O ₃	< 0.001
Hf ₂ O ₃	< 0.001
NiO	0.253
ZrO ₂	< 0.001

5.2 SEPARACIÓN DEL GRAFITO DE LA MATERIA MINERAL EN LA ROCA DE PARTIDA

Una vez caracterizada la roca suministrada y determinado el contenido y las características del grafito que contiene, el siguiente paso en esta memoria consistió en la separación de dicha fracción grafitica de la materia mineral que la contiene, ya que es esta fracción el objeto de estudio en este trabajo. Con vistas a realizar esta separación, se sometió a la roca a un proceso complejo de trituración, filtrado y flotado de la misma. Este procedimiento es cercano al utilizado a escala industrial para el mismo fin («Grafito» 2011) Mediante los procesos iniciales de triturado y filtración, se obtuvieron inicialmente tres muestras separadas por tamaños, de acuerdo a lo que se indica en la tabla 5.3.

Como se observa, la fracción de menor tamaño (<0.1 mm, **M1**) es la mayoritaria con un 51% de rendimiento, seguido de la fracción 0.1-0.4 mm (**M2**, 41% de rendimiento), siendo la minoritaria la de >0.4 mm (**M3**, 8% de rendimiento).

Tabla 5.3 Rendimientos de purificación de las muestras

Muestra	Tamaño de luz (mm)	Rendimiento de filtrado (%)	Rendimiento de flotación (%)	Nombre fracción grafitica
M1	<0.1	51	3	p-M1
M2	0.1-0.4	41	9	p-M2
M3	>0.4	8	100*	p-M3

* No requiere flotado

Mediante Picnometría de helio se determinó la densidad real de las tres muestras filtradas (tabla 5.4)

Tabla 5.4 Valores de densidad reales de las muestras

Muestras	Masa (g)	Volumen (cm³)	ρ (g/cm³)
M1	0.3164	0.1432	2.2094
M2	0.4494	0.1996	2.2515
M3	0.6072	0.2327	2.6090

Las tres fracciones anteriores se caracterizaron mediante microscopía óptica (Fig. 5.4). Como se puede observar, la fracción de tamaño de partícula más grande (M3), está compuesta casi en su totalidad por grafito en forma de lascas de gran tamaño (Fig. 5.4a). Por otro lado, en las otras dos fracciones M2 (Fig. 5.4b) y M1 (Fig. 5.4c), junto a una porción de grafito de tamaño menor a M3 se observa la presencia de otro tipo de materiales (materia mineral, partículas blanquecinas tridimensionales), siendo este último mucho más mayoritario en M1.

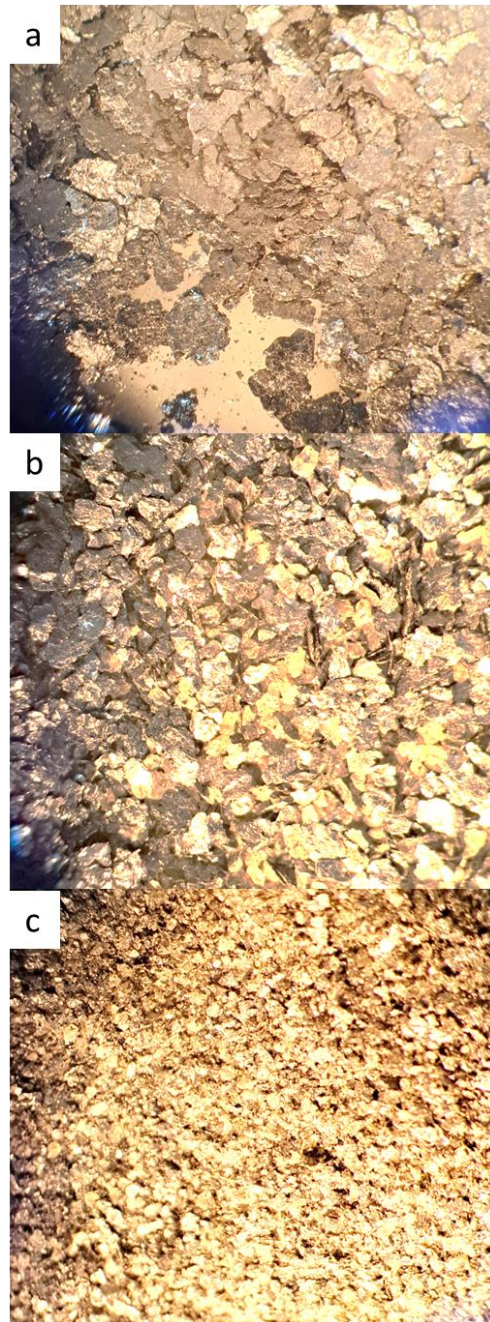


Fig. 5.4. Imágenes ópticas (x2) de las fracciones de roca M3 (a), M2 (b) y M1 (c).

Tomando en cuenta los resultados anteriores se determinó que la fracción M3 no requiere el paso de flotación posterior. Sin embargo, para las fracciones anteriores M2 y M1, la presencia de materia mineral sugiere el uso de la flotación con vistas a separar la fracción gráfica de la materia mineral. Obteniéndose en la tabla 5.3 los rendimientos de flotación para cada fracción. El proceso se ilustra en la Fig. 5.5.

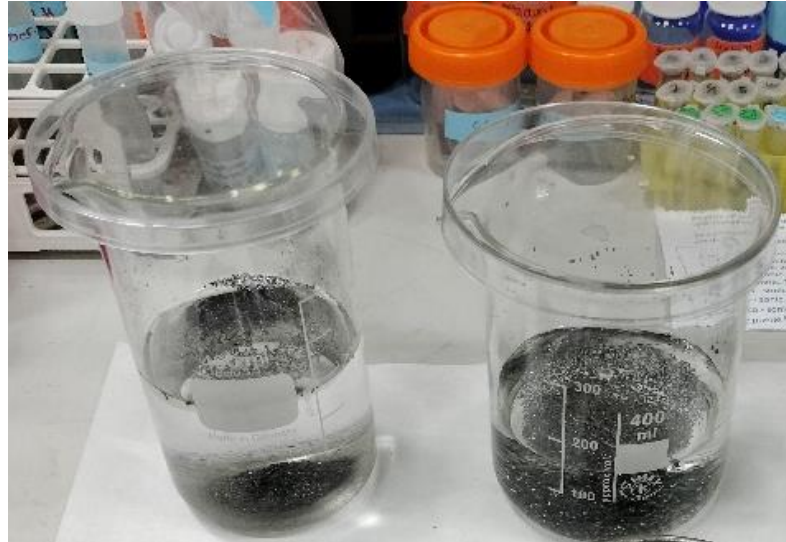


Fig. 5.5. Imágenes de la flotación de las fracciones M1 y M2.

Como se aprecia, las muestras M1 y M2 presentan rendimientos de flotación inferiores al 10%, siendo mucho menores para M1 (3%).

En general podemos concluir, que a pesar de que la fracción de mayor tamaño (p-M3) tiene el menor rendimiento de filtrado (8%), a su vez está compuesta exclusivamente por grafito. Por otro lado, la fracción de tamaños más pequeños (p-M1), mayoritaria con un 51% de filtrado, solo contiene un 3% de grafito, valores semejantes a los obtenidos por la fracción intermedia p-M2 con un 9% de grafito.

Calculando la porción de cada una de las fracciones de grafito separadas en la muestra total recombinada (**p-mix**) se obtiene que la muestra de roca contiene un 13% de grafito de los cuales un 61% corresponde a grafito en forma de láminas de gran tamaño (p-M3), un 27% de grafito de tamaño medio (p-M2) y un 12% de grafito en forma de polvo (p-M1).

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES DE GRAFITO SEPARADAS

Una vez separadas de la roca original las tres fracciones gráficas de distinto tamaño, se procedió a su caracterización.

El análisis de cada fracción flotada por Difracción de rayos-X confirma, como era de esperar, que están compuestas principalmente de grafito (Fig. 5.6), al apreciarse el pico intenso y estrecho a 26.5° y asignado al pico (002) de la estructura cristalina del grafito (ver sección 5.1). Por otra parte, se observa que han disminuido hasta casi desaparecer los picos correspondientes a la materia mineral, lo que confirma que el proceso de flotación efectivamente separa dicha fracción de la del grafito.

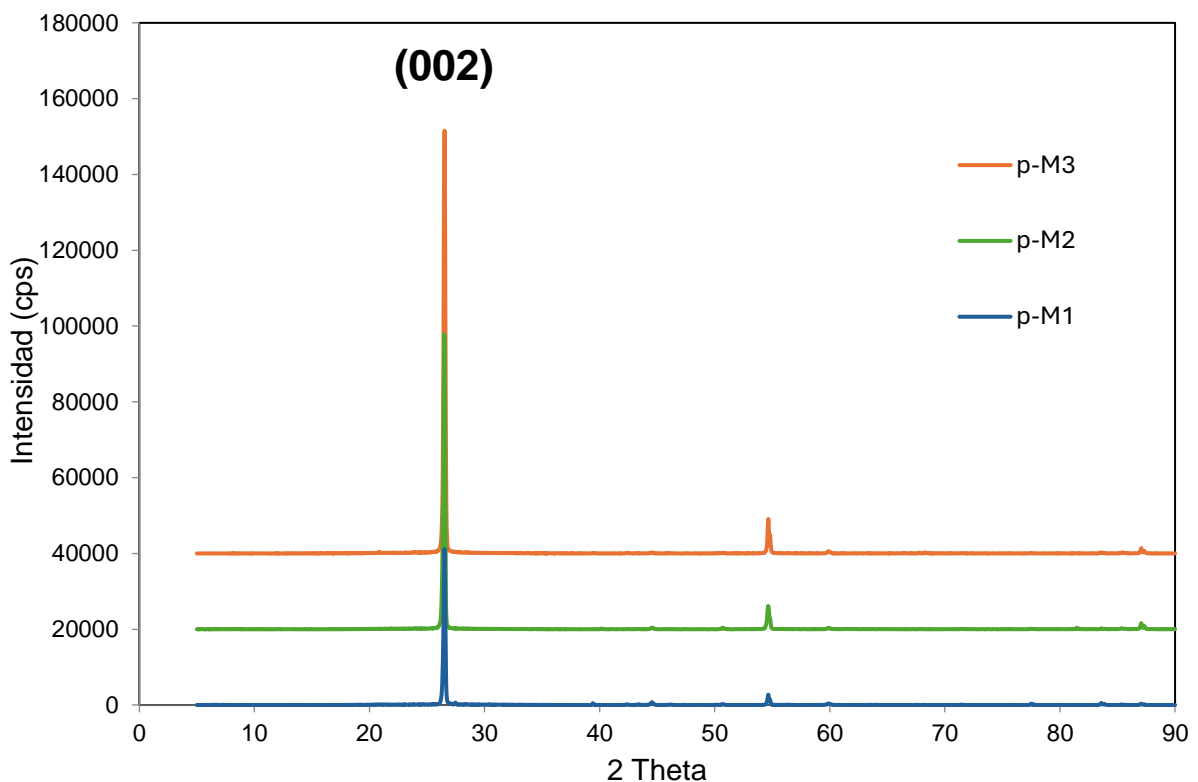


Fig. 5.6. Espectro de Difracción de rayos-X de las fracciones gráficas

Adicionalmente, y de forma análoga al procedimiento descrito en el apartado 5.1, se obtuvieron los parámetros cristalinos correspondientes a la distancia interplanar (d_{002}) y los parámetros cristalinos L_c y L_a , este último a través del pico a 77.5° correspondiente al plano (110) del grafito. Los datos se recogen en la tabla 5.4. En este punto es interesante mencionar que, para las muestras M2 y M3, la presencia del plano (110) resultó difícil de identificar. Este

efecto puede ser explicado teniendo en cuenta el gran tamaño de lámina de dichas fracciones (Ali *et al.*, 2022). Para mejorar la intensidad de esta señal se prensó la muestra y se orientó adecuadamente en el difractómetro de rayos-X. De esta manera, la intensidad de dicho pico resultó adecuada para la estimación del La.

Tabla 5.5 Parámetros cristalinicos de las tres fracciones de grafito

Muestra	Ángulo (2θ)	d_{002} (nm)	Lc (nm)	Ángulo (2θ)	La (nm)
p-M1	26.5	0.3359	45.6	77.5	116.8
p-M2	26.5	0.3361	52.4	77.5*	105.9
p-M3	26.5	0.3359	45.9	77.5*	99.5

*Pico visible tras prensado de la muestra u orientación preferente en el Difractómetro de rayos-X.

Los valores de distancia interplanar (d_{002}) obtenidos para cada una de las tres fracciones anteriores son muy semejantes entre sí (de ~ 0.336 nm) y semejante al obtenido para el grafito sin separar en la roca original (0.3354 nm, sección 5.1). Lo mismo ocurre con los valores obtenidos para el parámetro Lc (valor ligeramente inferior para p-M1). En cuanto al parámetro La, también es semejante para todas las fracciones, aunque el mayor valor se obtiene para la fracción de menor tamaño (p-M1, 116.8 nm). En este caso, sin embargo, hay que tener en cuenta que p-M2 y p-M3 tuvieron que ser procesados para obtener dicho parámetro, lo que contribuye a incrementar el error en su estimación. Teniendo todo lo anterior en cuenta se podría concluir que la estructura gráfica cristalina en cada fracción es semejante entre ellas.

Las fracciones de grafitos separadas también se analizaron mediante espectroscopia Raman. Los espectros obtenidos se recogen en la Fig. 5.7. Las curvas de todas las fracciones son semejantes entre sí y presentan la forma característica de un material gráfico. En ellos se observa una banda a 1580 cm^{-1} (denominada banda G). Esta banda G surge del estiramiento del enlace C-C en materiales gráficos, y es común a todos los sistemas de carbono sp^2 . La presencia de esta banda es característica de materiales gráficos que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como mineral. Con el avance del metamorfismo, la banda se hace más aguda y aumenta su intensidad (Beyssac *et al.*, 2002). En estas muestras la banda G es de gran intensidad, lo que indica un alto grado de cristalinidad en todos los casos.

Por otro lado, sobre 1350 cm^{-1} aparece otra banda, en estos espectros de muy baja intensidad, que se denomina banda D. Esta banda está relacionada con defectos estructurales presentes en el material (Saiful Badri *et al.*, 2017) y se puede relacionar con vacantes de coordinación en el material, límites de grano y los bordes presentes en las capas del grafito (Sharma *et al.*, 2021). Por último, la tercera banda distinguible en estos espectros es la banda 2D. Esta es un armónico de la banda D y aparece en la posición de 2700 cm^{-1} . Se divide en dos componentes. La aparición del “hombro” de menor tamaño dirigido hacia menores desplazamientos de onda corresponde a material carbonoso altamente cristalino. Como en los casos anteriores, esta banda también es similar en las cuatro muestras analizadas.

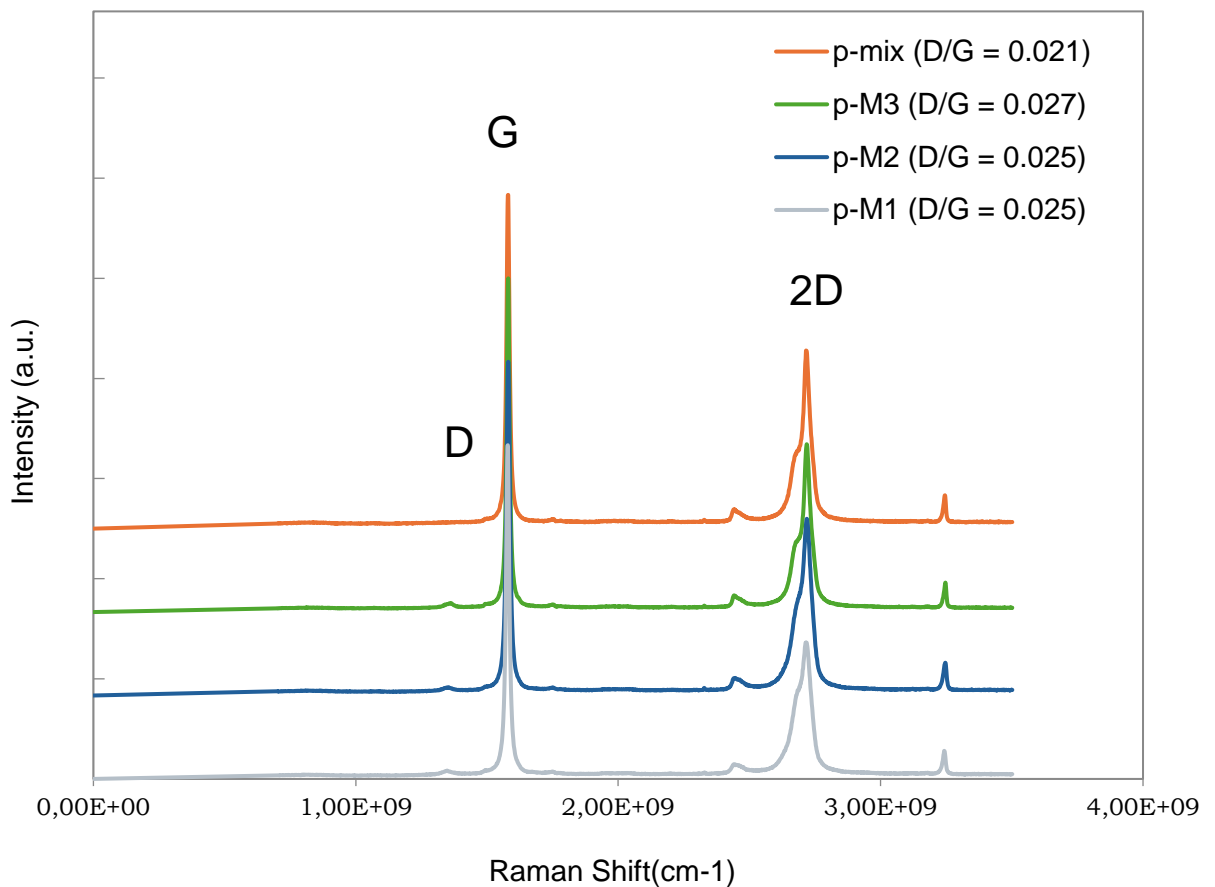


Fig. 5.7. Espectro Raman de las tres fracciones de grafito.

Uno de los parámetros que más se utilizan para comparar este tipo de materiales gráfiticos es la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G). Los valores obtenidos para las fracciones analizadas son 0.021 para p-mix, 0.027 para M3 y 0.025 para p-M2 y M1; valores muy semejantes entre sí, que sugieren un leve aumento de los defectos en la fracción de mayor tamaño, p-M3.

5.4 PREPARACIÓN DE ÓXIDOS DE GRAFENO

5.4.1 Preparación de óxido de grafeno a partir del grafito p-mix

Una vez separado el grafito de la roca suministrada, se procedió, en primera instancia, a preparar materiales grafénicos a partir de dicho material. Para ello se ha seleccionado uno de los métodos top-down más utilizados para obtener grafeno a un coste moderado, el denominado método de Hummers modificado. Este método consiste en una primera oxidación del grafito para separar las capas mediante grupos funcionales oxigenados creados en los dominios aromáticos (hidroxilos, epóxidos, etc.), que se introducen entre las capas de forma que aumenta la distancia interlaminar y disminuyen la interacción de Van der Waals, que mantiene las capas unidas en el grafito.

Como paso inicial en este trabajo se oxidó la muestra p-mix, que se corresponde con toda la fracción grafitica purificada presente en la muestra de roca (tamaños heterogéneos de partícula, 61% corresponde a grafito en forma de láminas de gran tamaño, un 27% de grafito de tamaño medio y un 12% de grafito en forma de polvo).

Después del tratamiento oxidativo y posterior limpieza con ciclos consecutivos de extracción con agua y centrifugación, se obtiene un sólido marrón que se corresponde con un óxido de grafito (Fig. 5.8a). El rendimiento de oxidación del grafito, calculado fue del 23%. Este valor es relativamente bajo comparado con el de otros grafitos oxidados comerciales (85% (Botas Velasco 2013)). El bajo rendimiento se puede explicar atendiendo al tamaño de lámina mayoritario en la muestra de grafito original p-mix, en el que predomina una lámina grafitica de gran tamaño.

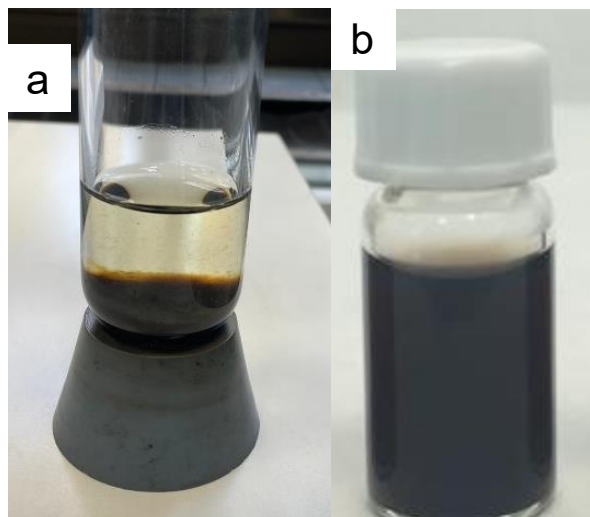


Fig. 5.8. Imagen de suspensiones acuosas de óxido de grafito (a) y óxido de grafeno (b) obtenidos a partir de la muestra grafitica p-mix.

El siguiente paso para obtener un óxido de grafeno es la exfoliación del óxido de grafito preparado anteriormente. Para ellos se somete el sólido anterior a un tratamiento de ultrasonidos por 8h seguido de una separación por ultracentrifugación, obteniéndose el óxido de grafeno como la suspensión acuosa separada de color oscuro (Fig. 5.8b).

El rendimiento de exfoliación de este óxido de grafito para dar lugar al óxido de grafeno fue del 59%, en línea con otros rendimientos de exfoliación obtenidos para grafitos comerciales (43% (Botas Velasco 2013).)

La caracterización del óxido de grafeno se realizó inicialmente, por Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). El espectro de XPS general de la muestra sirve para determinar la composición atómica de la misma. En concreto, para el óxido de grafeno preparado a partir de p-mix, la relación atómica C/O obtenida fue de 2.5 (tabla 5.6), un valor consistente con una estructura gráfénica muy oxidada (Sierra Gómez 2015).

Se realizó además el análisis del espectro de alta resolución C1s XPS de la muestra (Fig. 5.9). La curva muestra la característica banda doble de un óxido de grafeno, con dos máximos centrados a ~ 285 eV y ~ 287 eV. La primera banda se relaciona con enlaces C-C mientras que la segunda da cuenta de enlaces C-O principalmente. La deconvolución de dicha curva se ha utilizado para identificar y cuantificar los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno (tabla 5.6). En concreto, se han separado e identificado las siguientes bandas Csp2 (284.5 eV), Csp3 (285.5 eV), C-OH (286.5 eV), C=O (287.7 eV) y COO (288.7 eV).

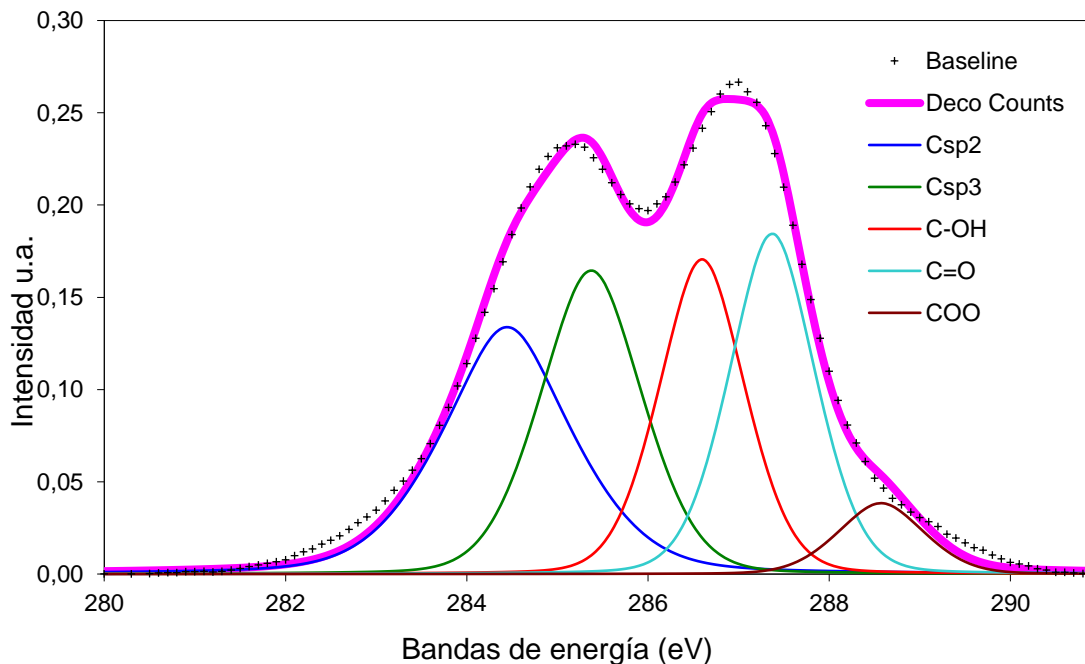


Fig. 5.9. Espectro XPS de la muestra GO-p-mix

Los resultados de la deconvolución obtenida se resumen en la Tabla 5.6

Tabla 5.6 Porcentaje de grupos funcionales presentes en GO-p-mix

(%)	C/O	Csp2	Csp3	C-OH	C=O	COO
GO-p-mix	2.5	27.7	24.2	21.3	23	4.8

Estos resultados reflejan la presencia de diversos grupos funcionales en el óxido de grafeno, indicando un proceso de oxidación que introdujo una variedad de oxígenos funcionales a la estructura de grafeno. El contenido significativo de grupos Csp2 (27.7%) sugiere que una parte importante del grafeno conserva su estructura con hibridación del carbono sp², típica de enlaces aromáticos conjugados. Sin embargo, la presencia notable de átomos de carbono con hibridación sp³ (24.2%) indica una elevada interrupción en dicha conjugación, resultado de la oxidación y la formación de enlaces con oxígeno. El análisis de los grupos funcionales oxigenados muestra que el enlace hidroxilo (C-OH) y el enlace carbonilo (C=O) son predominantes, en la muestra analizada, representando el 21.3% y 23% respectivamente sugiriendo que el método Hummers modificado fue efectivo en la introducción de estos grupos funcionales en la estructura del GO. La menor proporción de grupos carboxilo (COO), que es del 4.8%, también es consistente con la estructura grafénica oxidada esperada, donde estos grupos están presentes principalmente en los bordes de las láminas. Todo ello está de acuerdo con una estructura típica de óxido de grafeno ((Sierra Gómez 2015))

El GO obtenido también se caracterizó por Raman. El espectro correspondiente (Fig. 5.10) se asemeja al presentado por un GO estándar, caracterizado por dos picos distintivos: el pico D alrededor de 1352 cm⁻¹ y el G sobre los 1600 cm⁻¹. El incremento de la intensidad del pico D en comparación con el grafito de partida (Fig. 5.7) indica un mayor grado de desorden respecto a aquel material. Esto es consistente con la introducción de grupos funcionales en la estructura del grafeno.

En esta muestra, la relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) es de 0.89. Este valor contrasta con el obtenido para el grafito de partida (Fig. 5.7) y señala un aumento significativo de defectos y desorden en la red carbonosa debido a la oxidación y funcionalización del grafito durante su procesado.



Fig. 5.10. Espectro Raman de la muestra GO-p-mix. Entre paréntesis se muestra el cociente de intensidades.

En conclusión, la caracterización anterior confirma la viabilidad de la formación de óxido de grafeno con propiedades estándar a partir de una roca grafitica proveniente de la región de Ancuabe, Mozambique. Sin embargo, para demostrar el potencial comercial del proceso, es necesario llevar a cabo un análisis detallado y comparar los resultados obtenidos con los descritos para otros grafitos de referencia (comerciales). Se ha observado un rendimiento bajo en el proceso de oxidación del grafito mozambiqueño para producir óxido de grafeno, mediante el procedimientos estándar. No obstante, el proceso de exfoliación por ultrasonidos se encuentra dentro de los rangos esperados para este método. Por lo tanto, la mejora del proceso de obtención de grafeno a partir de la roca de grafito de partida debe ser por consiguiente, implementado con vistas a demostrar un interés industrial en este proceso, mejorando el proceso de oxidación del mismo.

5.4.2 Preparación de óxido de grafeno a partir de las fracciones gráficas separadas por tamaño

Como se ha comentado en la sección anterior, el principal problema encontrado hasta el momento en la preparación de óxido de grafeno a partir de grafito mozambiqueño radica, únicamente, en el escaso rendimiento de la reacción de oxidación del mismo.

Dado que la caracterización de las fracciones de grafito no muestra parámetros cristalinos diferenciados entre ellas, la explicación a este inusual comportamiento en oxidación podría encontrarse en el tamaño de las láminas/partículas de grafito de la nueva roca estudiada. Como se ha detallado al inicio de esta sección 5.1, está compuesta principalmente (~ 60%) por lascas de gran tamaño, mientras que el resto se divide entre partículas de tamaño medio y grafito en polvo. Este elevado tamaño de lámina, así como la heterogeneidad de tamaños pueden ser la causa del bajo rendimiento obtenido.

Con esta hipótesis en mente, se planteó en un siguiente paso, utilizar las fracciones separadas por tamaños obtenidas en el método de purificación (p-M1, p-M2 y p-M3). El gran tamaño de lámina que presenta p-M3 motivó además que se optimizase su procedimiento de oxidación. Este tipo de grafito de gran tamaño de lámina presenta usualmente menor grado de intercalación en la primera fase de tratamientos previos antes de la exfoliación en fase líquida, lo que no ocurre con grafitos de menor tamaño (grafito polvo, p-M1) (Hou *et al.*, 2020).

Por ello, para p-M1 y p-M2 se utilizó el método estándar anteriormente descrito. Sin embargo, para oxidar la fracción p-M3 se han realizado una serie de modificaciones destinadas a aumentar el grado de intercalación al inicio de la reacción y que incluyen el uso de tiempos largos de tratamiento con H_2SO_4 en agitación magnética, para posteriormente añadir el $KMnO_4$ secuencialmente en tres porciones iguales.

Una vez llevadas a cabo las reacciones de oxidación de las fracciones de grafito anteriores, se calculó el rendimiento en óxido de grafito obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 5.7, en la que se incluyen los obtenidos anteriormente para la muestra de grafito (p-mix) en su conjunto a modo de comparación.

Tabla 5.7 Rendimientos de oxidación y exfoliación de las muestras

Muestras	Rendimiento de oxidación	Rendimiento de exfoliación
p-mix	23.0	59.0
p-M1	98.2	79.0
p-M2	81.4	51.0
p-M3*	41.6	49.4

*Muestra oxidada mediante procedimiento optimizado

Como se puede observar, los rendimientos de oxidación obtenidos se elevan hasta el 98% para p-M1 o el 81% para p-M2. Destaca también el 41% de rendimiento obtenido para la fracción gráfitica de mayor tamaño de lámina (p-M3), que, aunque presente el valor más bajo, es la fracción que por tamaño resulta más difícil de oxidar. En cualquier caso, son rendimientos mucho más elevados que el 23% que presenta la muestra anteriormente estudiada (p-mix), y ponen de manifiesto la ventaja de optimizar la metodología de preparación de óxidos de grafito según el tamaño de lámina de la muestra de partida.

El análisis de los rendimientos de exfoliación de cada uno de los óxidos de grafito obtenidos resulta también significativo. Los datos obtenidos, resumidos en la tabla 5.7, indican la obtención de un óxido de grafeno en torno al 50% para p-M2 y p-M3 (las fracciones gráficas de tamaño mayor) que se elevan hasta el 79% para p-M1. El rango de estos valores es el esperado para esta etapa. En cálculos generales, los valores de rendimientos de exfoliación no distan del 59% obtenido para la muestra en su conjunto (p-mix), lo que pone de manifiesto que el nuevo proceso de oxidación de grafito optimizado para p-M3 no solo contribuye a incrementar el rendimiento de oxidación del grafito, sino que no va en detrimento del rendimiento de exfoliación posterior.

Una vez obtenidos los óxidos de grafeno de cada una de las fracciones de grafito, estos se caracterizaron mediante Espectroscopía Raman y Espectrofotometría de rayos-X (XPS). Las curvas obtenidas para los tres óxidos de grafeno mediante espectroscopía Raman se muestran en la Fig. 5.11. Al igual que ocurría con la muestra proveniente del grafito en su totalidad (GO-p-mix), las curvas obtenidas para los óxidos de grafeno GO-p-M1, GO-p-M2 y GO-p-M3 muestran la típica forma esperada para un óxido de grafeno estándar. Presentan en todos los casos dos bandas de gran intensidad a 1351 cm^{-1} (asignada a la banda D) y otra con un máximo situado a 1600 cm^{-1} , asignada a la banda G. La zona del espectro de segundo orden (banda 2D, situada por encima de 2700 cm^{-1}) es de mucha menor intensidad que en los grafitos de partida (Fig. 5.7).

Es además interesante mencionar los valores de la relación de intensidades (ID/IG) para estas muestras. Todas presentan unos valores similares, en torno a 0.88. La muestra GO-p-M3 presenta sin embargo un valor ligeramente superior (0.891) con respecto a GO-p-M1 y GO-p-M2 (0.882 y 0.877 respectivamente). Esto está de acuerdo con un aumento de defectos en esta muestra. Esta misma tendencia se observa en los grafitos de partida, lo que podría sugerir que el mayor número de defectos en GO-p-M3 podría deberse a un mayor número de defectos estructurales, como bordes de grano, en lugar a un incremento en grupos funcionales oxigenados.

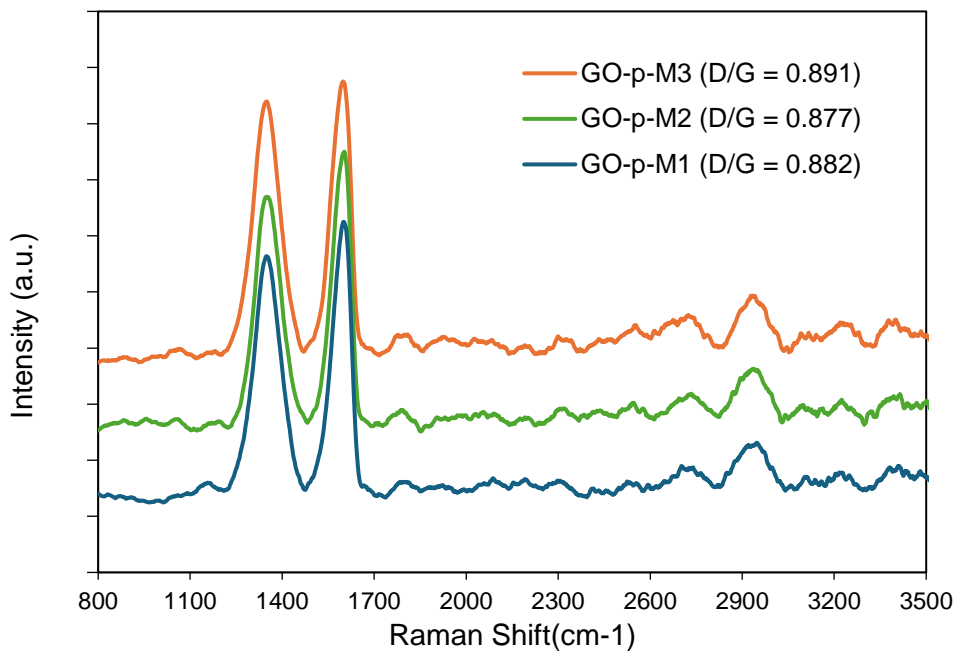


Fig. 5.11. Espectro Raman de la muestras p-M1, p-M2 y p-M3. Entre paréntesis se muestra el cociente de intensidades.

Con la idea de determinar el grado de oxidación y el tipo de grupos funcionales introducidos en los óxidos de grafeno, éstos se caracterizaron mediante espectrofotometría de rayos-X. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 5.8.

Del espectro general de cada óxido de grafeno se calculó la relación atómica carbono/oxígeno (C/O), que resultó ser del 2.6 para GO-p-M3 y 2.4 para GO-p-M1 y GO-p-M2. Esta semejanza entre los otros GOs, pone de manifiesto la eficacia del procedimiento de oxidación mejorado seguido con la muestra p-M3. Aun así, su GO correspondiente, presenta un ligero incremento en la relación C/O, lo que sugiere un contenido ligeramente inferior en funciones oxigenadas. Esto podría deberse a la dificultad de oxidación interlaminar en muestras de elevado tamaño de lámina. Además, teniendo en cuenta los resultados de relación ID/IG en Raman (mayor en esta muestra) se sugiere que, por una parte,

presenta un mayor número de defectos estructurales en la lámina de grafito respecto a las otras fracciones y que estas no conducen a una mayor funcionalización de lámina después de su oxidación.

Tabla 5.8 Relación carbono/oxígeno y porcentaje de grupos funcionales

(%)	C/O	Csp ²	Csp ³	C-OH	C=O	COO
GO-p-M1	2.4	25.2	27.9	17.3	24.3	5.3
GO-p-M2	2.4	23.1	26.0	20.2	26.3	4.4
GO-p-M3	2.6	26.4	22.8	21.6	24.7	4.6

Las curvas obtenidas en el análisis de los espectros de alta resolución de C1s de XPS correspondientes a cada uno de los óxidos de grafeno, se muestran en las figuras Fig. 5.12, 5.13 y 5.14. Los resultados de la deconvolución se recogen además en la tabla 5.8.

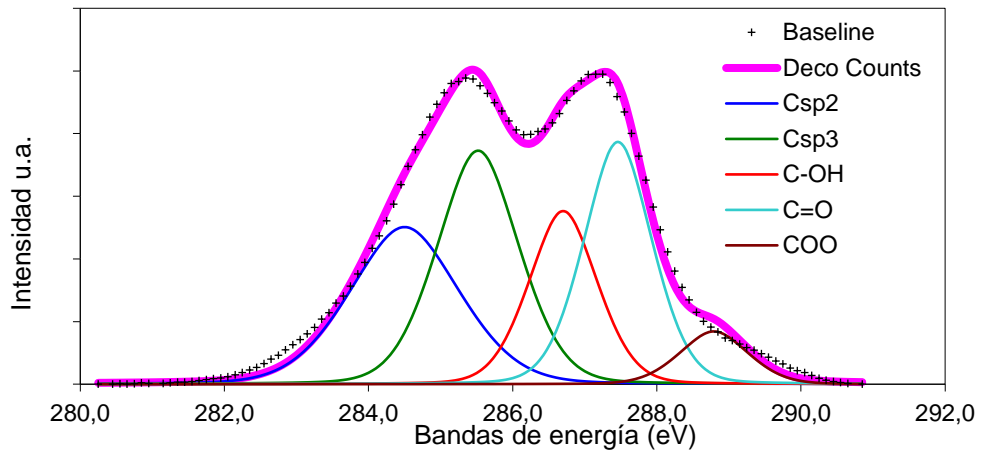


Fig. 5.12. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M1

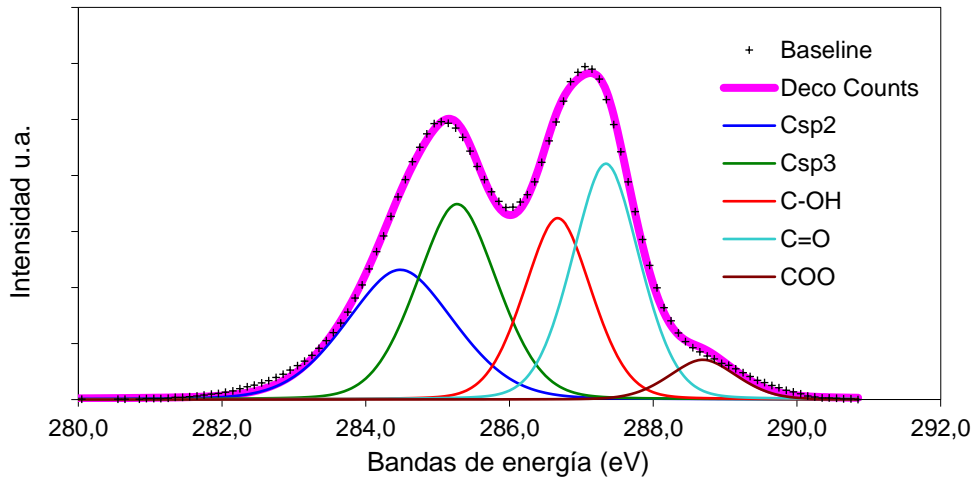


Fig. 5.13. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M2

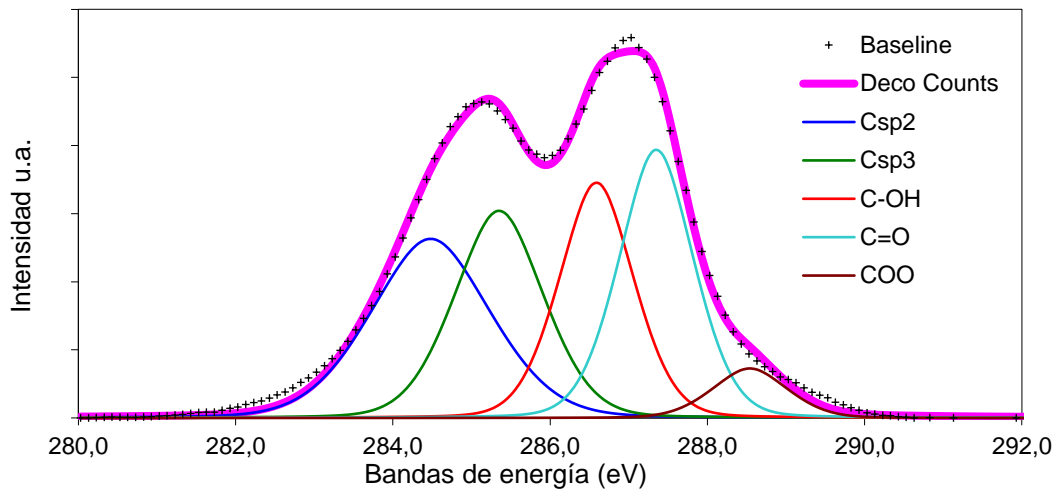


Fig. 5.14. Espectro C1s XPS y curvas de deconvolución de la muestra GO-p-M3

En todos los casos se obtienen unas curvas que se asemejan a las esperadas para un óxido de grafeno estandar, con dos bandas de intensidad similar correspondientes a enlaces C-C (por debajo de 286 eV) y a enlaces C-O (por encima de 286 eV).

Del análisis de deconvolución de los GOs (tabla 5.8) se recoge que el contenido de carbono con hibridación sp^2 es mayor en la muestra GO-p-M3 (26.4%) en comparación con GO-p-M1 (25.2%) y GO-p-M2 (23.1%). El contenido de Csp3 sigue una tendencia inversa., Así la muestra GO-p-M1 presenta el mayor contenido de Csp3 (27.9%), seguido por GO-p-M2 (26%) y GO-p-M3 (22.8%). Todo ello parece sugerir que la muestra obtenida a partir del grafito con tamaño de lámina mayor conserva en mayor medida la conjugación aromática condensada del grafito original.

Por otro lado, la proporción de grupos C-O, localizados en los planos basales, varía entre las muestras, siendo mayor en GO-p-M3 (21.6%), seguida por GO-p-M2 (20.2%) y GO-p-M1 (17.3%). En cuanto a los grupos carbonilo, es la muestra GO-P-M2 la que contiene el mayor número (26.3%), seguida por GO-p-M3 (24.7%) y GO-p-M1 (24.3%).

Por último, los grupos carboxilo, localizados en los bordes de lámina, como es de esperar, están presentes en cantidades menores en comparación con los otros grupos funcionales oxigenados. En este caso es la muestra GO-p-M1 la que presenta el mayor contenido de este tipo de grupos funcionales (5.3%), seguida por GO-p-M3 (4.6%) y GO-p-M2 (4.4%).

Estos datos de caracterización sugieren que la muestra GO-p-M3 podría estar compuestas por láminas que contienen un mayor número de defectos estructurales C-C, como bordes de grano, pero un menor grado de oxidación. Además, la funcionalización se localizaría principalmente en los planos basales de lámina.

En el extremo contrario se situaría el óxido de grafeno procedente del grafito de menor tamaño, GO-p-M1. Esta muestra estaría formada por láminas con un elevado grado de oxidación y que esta ha avanzado a través de la formación no solo de planos basales sino también de bordes de lámina (funcionalización ácida), debido posiblemente a una mayor exposición de los bordes en el grafito de partida p-M1.

Estas diferencias estructurales obtenidas en los óxidos de grafeno preparados a partir de las fracciones grafiticas de distinto tamaño permiten una adaptación precisa del GO para satisfacer las necesidades específicas de diversos procesos o estudios. Por ejemplo, una mayor presencia de grupos hidroxilo puede ser beneficiosa para aplicaciones donde se requiera una mayor interacción con matrices poliméricas, mientras que una mayor concentración de grupos carbonilo puede mejorar la funcionalización y compatibilidad con otros materiales. De esta manera, la capacidad de seleccionar y optimizar el tipo de GO según sus características funcionales proporciona una ventaja significativa en el diseño y desarrollo de materiales avanzados para aplicaciones específicas.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a lo descrito en esta Memoria, las principales conclusiones extraídas se describen a continuación:

1. Se ha caracterizado una roca de grafito natural procedente de una mina sin explotar en Mozambique. El análisis elemental confirma la presencia de un 30% de carbono, preferentemente en la forma de grafito altamente ordenado, como se determinó mediante Difracción de rayos-X. El contenido en materia mineral en la roca natural (cuantificado mediante análisis de cenizas) resultó ser superior al 70%. Además, se han determinado las fracciones cristalinas más abundantes (sílice y microclina) y el análisis de fluorescencia de rayos-X muestra que contiene cantidades por debajo del 1% de otras materias primas críticas como vanadio o titanio, lo que incrementa el interés en esta roca.
2. El procesado de la roca natural mediante triturado, filtrado y flotación permite separar el grafito de la materia mineral. El grafito se obtiene inicialmente en tres fracciones separadas por tamaños (61% correspondiente a grafito en forma de láminas de gran tamaño, 27% a grafito de tamaño medio y 12% a grafito en forma pulverulenta) que, recombinadas, dan lugar al grafito total de la roca, constituyendo un 13% de la roca natural.
3. A partir del grafito total separado de la roca natural y mediante los métodos químicos estándar, se ha preparado satisfactoriamente óxido de grafeno. El análisis de sus propiedades mediante espectroscopía Raman y espectrofotometría de rayos-X confirma que las láminas obtenidas presentan propiedades en el rango de las esperadas para este tipo de materiales. Sin embargo, el rendimiento de oxidación del grafito, primer paso del proceso, es significativamente bajo (23%), lo que podría relacionarse con el elevado tamaño de la fracción mayoritaria en el grafito total (61% de lascas de gran tamaño).
4. Se han preparado óxidos de grafeno a partir de cada una de las fracciones de grafito de diferente tamaño obtenidas del procesado de la roca natural. Ello ha permitido optimizar la metodología de preparación, adecuándola al tamaño del grafito. Así, para la fracción de mayor tamaño se incrementan los tiempos de reacción con el ácido (H_2SO_4) y la adición de agente oxidante (KMnO_4) se realiza lentamente. De esta manera se consigue obtener un rendimiento de reacción que se incrementa hasta el 41%. Más aún, para las otras dos fracciones separadas de grafito, los rendimientos de oxidación se incrementan hasta un 98% para la fracción grafitica de menor tamaño y un 81% para la de tamaño intermedio, lo que pone de manifiesto que la reacción de

oxidación transcurre con mayor rendimiento si se utilizan tamaños de partículas del grafito más pequeños y más homogéneos.

5. La caracterización de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de las fracciones separadas por tamaños, muestran características del orden de las esperadas para este tipo de materiales, pero diferenciadas entre sí. A partir de la fracción grafitica de gran tamaño se obtienen láminas de óxidos de grafeno que presentan un mayor número de defectos estructurales C-C (que podrían adscribirse a bordes de grano), pero un menor grado de oxidación. Por otro lado, el óxido de grafeno procedente del grafito de menor tamaño presenta un mayor grado de oxidación que incluye tanto a los planos basales como a los bordes de lámina. Este efecto podría utilizarse como método de preparación de óxidos de grafeno con características a la carta.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHESON, E.G., 1895. Manufacture of graphite. *Depositante: Edward Goodrich Acheson. US568323. Depósito*, vol. 27,
- ALI, A., CHIANG, Y.W. y SANTOS, R.M., 2022. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, vol. 12, no. 2, ISSN 2075163X. DOI 10.3390/min12020205.
- BARNAKOV, C.N., KHOKHLOVA, G.P., MALYSHEVA, V.Y., POPOVA, A.N. y ISMAGILOV, Z.R., 2015. X-ray diffraction analysis of the crystal structures of different graphites. *Solid Fuel Chemistry*, vol. 49, no. 1, ISSN 03615219. DOI 10.3103/S0361521915010036.
- BEYSSAC, O., GOFFÉ, B., CHOPIN, C. y ROUZAUD, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology* [en línea], vol. 20, no. 9, [consulta: 14 junio 2024]. ISSN 1525-1314. DOI 10.1046/J.1525-1314.2002.00408.X. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x>.
- BISCOE, J. y WARREN, B.E., 1942. An X-Ray Study of Carbon Black. *Journal of Applied Physics* [en línea], vol. 13, no. 6, [consulta: 14 junio 2024]. ISSN 0021-8979. DOI 10.1063/1.1714879. Disponible en: [/aip/jap/article/13/6/364/157149/An-X-Ray-Study-of-Carbon-Black](http://aip/jap/article/13/6/364/157149/An-X-Ray-Study-of-Carbon-Black).
- BOTAS VELASCO, C., 2013. Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía. [en línea], Disponible en: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/18333>.
- BRODIE, B.C., 1859. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [en línea], vol. 149, DOI 10.1098/rstl.1859.0013. Disponible en: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1859.0013>.
- CHEN, D., FENG, H. y LI, J., 2012. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews* [en línea], vol. 112, no. 11, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 00092665. DOI 10.1021/CR300115G/ASSET/CR300115G.FP.PNG_V03. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr300115g>.
- COSTANTINI, L., NWAFOR, C., LORENZI, S., MARRANO, A., RUFFA, P., MORENO-SANZ, P., RAIMONDI, S., SCHNEIDER, A., GRIBAUDO, I. y GRANDO, M.S., 2018. Caratterizzazione di varianti apirene di cultivar di vite. 7° *Convegno Nazionale di Viticoltura, Piacenza, 9-11 luglio 2018* [en línea], no. 22, [consulta: 15 junio 2024]. DOI 10.4/JQUERY-UI.MIN.JS. Disponible en: <https://clubofmozambique.com/news/china-curbs-graphite-exports-in-latest-critical-minerals-squeeze-247194/>.
- CRIADO, E., BARBA, M. y CARDIN, J., 1989. Caracterización de grafitos empleados en refractarios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 28, no. 2, ISSN 0366-3175.
- Critical raw materials - European Commission. [en línea], [sin fecha]. [consulta: 14 junio 2024]. Disponible en: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en#fifth-list-2023-of-critical-raw-materials-for-the-eu.
- DREYER, D.R., PARK, S., BIELAWSKI, C.W. y RUOFF, R.S., 2009. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 39, no. 1, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 03060012. DOI 10.1039/B917103G. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/cs/b917103g>.
- FANJUL PASARIN, F., 2002. *Preparación de grafitos poligranulares de alta densidad a partir*

de mesofase carbonosa. S.l.: s.n.

- FITZER, E., KÖCHLING, K.H., BOEHM, H.P. y MARSH, H., 1995. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure and Applied Chemistry* [en línea], vol. 67, no. 3, [consulta: 12 junio 2024]. ISSN 13653075. DOI 10.1351/PAC199567030473/MACHINEREADABLECITATION/RIS. Disponible en: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199567030473/html>.
- FRANKLIN, R.E., 1951. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallographica*, vol. 4, no. 3, ISSN 0365-110X. DOI 10.1107/s0365110x51000842.
- FRIEDRICH, J.A., 1830. Ueber die Felsite und einige neue specien ihres Geschlechts. *Jornal für chemie und physik*, vol. 60,
- GAO, W., 2015. The Chemistry of Graphene Oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* [en línea], [consulta: 13 junio 2024]. DOI 10.1007/978-3-319-15500-5_3. Disponible en: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-15500-5_3.
- GAO, X., JANG, J. y NAGASE, S., 2010. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *Journal of Physical Chemistry C* [en línea], vol. 114, no. 2, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 19327447. DOI 10.1021/JP909284G/SUPPL_FILE/JP909284G_SI_001.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp909284g>.
- GEIM, A.K. y NOVOSELOV, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials* [en línea], vol. 6, no. 3, ISSN 1476-4660. DOI 10.1038/nmat1849. Disponible en: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- GONZÁLES CARMONA, J. y HERNÁNDEZ VOZMEDIANO, MARÍA; GUINEA, F., 2010. Electrónica del grafeno. *Investigacion y Ciencia* [en línea], vol. 408, Disponible en: [https://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco Guinea-1.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco%20Guinea-1.pdf).
- Grafito. [en línea], 2011. Argentina: Disponible en: <http://repositorio.segemar.gov.ar/308849217/814>.
- Graphite: A mineral with extreme properties and many uses. [en línea], [sin fecha]. [consulta: 13 junio 2024]. Disponible en: <https://geology.com/minerals/graphite.shtml>.
- HOFMANN, U. y KÖNIG, E., 1937. Untersuchungen über Graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [en línea], vol. 234, no. 4, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1521-3749. DOI 10.1002/ZAAC.19372340405. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/zaac.19372340405>.
- Home – Physics World. [en línea], [sin fecha]. [consulta: 13 junio 2024]. Disponible en: <https://physicsworld.com/>.
- HOU, Y., LV, S., LIU, L. y LIU, X., 2020. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International* [en línea], vol. 46, no. 2, ISSN 02728842. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.09.231. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>.
- HU, W., PENG, C., LUO, W., LV, M., LI, X., LI, D., HUANG, Q. y FAN, C., 2010. Graphene-based antibacterial paper. *ACS Nano* [en línea], vol. 4, no. 7, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 19360851. DOI 10.1021/NN101097V/SUPPL_FILE/NN101097V_SI_001.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn101097v>.
- HUMMERS, W.S. y OFFEMAN, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 80, no. 6, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN

15205126. DOI 10.1021/JA01539A017/ASSET/JA01539A017.FP.PNG_V03. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017>.
- IJIMA, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991 354:6348 [en línea], vol. 354, no. 6348, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1476-4687. DOI 10.1038/354056a0. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/354056a0>.
- INAGAKI, M., KIM, Y.A. y ENDO, M., 2011. Graphene: preparation and structural perfection. *Journal of Materials Chemistry* [en línea], vol. 21, no. 10, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1364-5501. DOI 10.1039/C0JM02991B. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/jm/c0jm02991b>.
- IWASHITA, N., PARK, C.R., FUJIMOTO, H., SHIRAIISHI, M. y INAGAKI, M., 2004. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon*, vol. 42, no. 4, ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/J.CARBON.2004.02.008.
- JEGOUDEZ, J., MAZIERES, C. y SETTON, R., 1986. A study of some alkali metal-furagraphite compounds and of their charge transfer characteristics. *Carbon*, vol. 24, no. 6, ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/0008-6223(86)90185-5.
- JUNG, I., PELTON, M., PINER, R., DIKIN, D.A., STANKOVICH, S., WATCHAROTONE, S., HAUSNER, M. y RUOFF, R.S., 2007. Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets. *Nano Letters* [en línea], vol. 7, no. 12, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 15306984. DOI 10.1021/NL0714177/SUPPL_FILE/NL0714177SI20070903_030629.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0714177>.
- LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, R., VELAMAKANNI, A., JUNG, I., TUTUC, E., BANERJEE, S.K., COLOMBO, L. y RUOFF, R.S., 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* [en línea], vol. 324, no. 5932, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 00368075. DOI 10.1126/SCIENCE.1171245/SUPPL_FILE/LI.SOM.PDF. Disponible en: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1171245>.
- LIN, Y.F., HSIEH, C. Te y WAI, R.J., 2015. Facile synthesis of graphene sheets for heat sink application. *Solid State Sciences*, vol. 43, ISSN 1293-2558. DOI 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2015.03.010.
- LIN, Y.M., DIMITRAKOPOULOS, C., JENKINS, K.A., FARMER, D.B., CHIU, H.Y., GRILL, A. y AVOURIS, P., 2010. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* [en línea], vol. 327, no. 5966, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 00368075. DOI 10.1126/SCIENCE.1184289/SUPPL_FILE/LIN.SOM.PDF. Disponible en: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1184289>.
- LIPSON, H.S., STOKES, A.R. y BRAGG, W.L., 1942. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* [en línea], vol. 181, no. 984, DOI 10.1098/rspa.1942.0063. Disponible en: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1942.0063>.
- MAO, S., PU, H. y CHEN, J., 2012. Graphene oxide and its reduction : modeling and experimental progress. *RSC Advances* [en línea], vol. 2, no. 7, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 20462069. DOI 10.1039/C2RA00663D. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/ra/c2ra00663d>.
- MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J.M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W. y TOUR, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* [en línea], vol. 4, no. 8, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1936086X. DOI 10.1021/NN1006368/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2010-006368_0012.GIF.

- Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>.
- NOVOSELOV, K.S., FAL'KO, V.I., COLOMBO, L., GELLERT, P.R., SCHWAB, M.G. y KIM, K., 2012. A roadmap for graphene. *Nature* 2012 490:7419 [en línea], vol. 490, no. 7419, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1476-4687. DOI 10.1038/nature11458. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nature11458>.
- NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S. V, JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V, GRIGORIEVA, I. V y FIRSOV, A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [en línea], vol. 306, no. 5696, DOI 10.1126/science.1102896. Disponible en: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1102896>.
- ONG, B.K., POH, H.L., CHUA, C.K. y PUMERA, M., 2012. Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater. *Electroanalysis* [en línea], vol. 24, no. 11, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1521-4109. DOI 10.1002/ELAN.201200474. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/elan.201200474>.
- PAN, S. y AKSAY, I.A., 2011. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano* [en línea], vol. 5, no. 5, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 19360851. DOI 10.1021/NN200666R/SUPPL_FILE/NN200666R_SI_001.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn200666r>.
- PARK, S. y RUOFF, R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 2009 4:4 [en línea], vol. 4, no. 4, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1748-3395. DOI 10.1038/nnano.2009.58. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>.
- PEI, S. y CHENG, H.M., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, vol. 50, no. 9, ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/J.CARBON.2011.11.010.
- REINOSO, 2011. Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después. *Boletín del GEC* [en línea], vol. 19, Disponible en: https://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_019_art.1.pdf.
- ROMANCHUK, A.Y., SLESAREV, A.S., KALMYKOV, S.N., KOSYNNIKIN, D. V. y TOUR, J.M., 2013. Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Physical Chemistry Chemical Physics* [en línea], vol. 15, no. 7, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 1463-9084. DOI 10.1039/C2CP44593J. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cp/c2cp44593j>.
- ROSCOE, C. y THOMAS, J.M., 1967. The identification and some physico-chemical consequences of non-basal edge and screw dislocations in graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 297, no. 1450, ISSN 0080-4630. DOI 10.1098/rspa.1967.0075.
- SAIFUL BADRI, M.A., SALLEH, M.M., MD NOOR, N.F. ain, RAHMAN, M.Y.A. y UMAR, A.A., 2017. Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 193, ISSN 0254-0584. DOI 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.02.029.
- SCHNIEPP, H.C., LI, J.L., MCALLISTER, M.J., SAI, H., HERRERA-ALONSON, M., ADAMSON, D.H., PRUD'HOMME, R.K., CAR, R., SEVILLE, D.A. y AKSAY, I.A., 2006. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B* [en línea], vol. 110, no. 17, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 15206106. DOI 10.1021/JP060936F/SUPPL_FILE/JP060936FSI20060316_022250.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp060936f>.

- SHARMA, M., RANI, S., PATHAK, D.K., BHATIA, R., KUMAR, R. y SAMEERA, I., 2021. Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon* [en línea], vol. 184, ISSN 0008-6223. DOI <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.014>. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862232100806X>.
- SIERRA GÓMEZ, U.A., 2015. Optimización de la preparación de materiales grafénicos a través de las condiciones de procesado y el precursor. ,
- SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S.I. y SEAL, S., 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, ISSN 0079-6425. DOI 10.1016/J.PMATSCI.2011.03.003.
- SMALLEY, R.E., 1997. Discovering the Fullerenes (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* [en línea], vol. 36, no. 15, ISSN 0570-0833. DOI <https://doi.org/10.1002/anie.199715941>. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/anie.199715941>.
- SOLDANO, C., MAHMOOD, A. y DUJARDIN, E., 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, vol. 48, no. 8, ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/J.CARBON.2010.01.058.
- STANKOVICH, S., DIKIN, D.A., PINER, R.D., KOHLHAAS, K.A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S.B.T. y RUOFF, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, vol. 45, no. 7, ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/J.CARBON.2007.02.034.
- STAUDENMAIER, L., 1898. Method for the preparation of graphitic acid. *Reports of the German Chemical Society*, vol. 31, ISSN 0365-9496.
- TIWARI, S.K., MISHRA, R.K., HA, S.K. y HUCZKO, A., 2018. Evolution of Graphene Oxide and Graphene: From Imagination to Industrialization. *ChemNanoMat* [en línea], vol. 4, no. 7, ISSN 2199-692X. DOI <https://doi.org/10.1002/cnma.201800089>. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/cnma.201800089>.
- WINTTERLIN, J. y BOCQUET, M.L., 2009. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, vol. 603, no. 10-12, ISSN 0039-6028. DOI 10.1016/J.SUSC.2008.08.037.
- ZHANG, H., LV, X., LI, Y., WANG, Y. y LI, J., 2010. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* [en línea], vol. 4, no. 1, [consulta: 13 junio 2024]. ISSN 19360851. DOI 10.1021/NN901221K/SUPPL_FILE/NN901221K_SI_001.PDF. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901221k>.
- ZHEN, Z. y ZHU, H., 2018. 1 - Structure and Properties of Graphene. En: H. ZHU, Z. XU, D. XIE y Y. FANG (eds.), *Graphene* [en línea]. S.l.: Academic Press, pp. 1-12. ISBN 978-0-12-812651-6. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012812651600001X>.