

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



División de Ciencias e Ingenierías, Campus León

“Análisis del cambio estructural y morfológico del óxido de grafeno (GO) sometido a una fuente de radiación ionizante”

Tesis que presenta

L. F. Alondra Itxel Hernández Gutiérrez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Aplicadas

Asesores de la Tesis:

Dra. María de los Ángeles Mendoza

Dr. Carlos Villaseñor Mora

Dr. Manuel Iván León Madrid

León, Guanajuato, a 23 de noviembre de 2024



Asunto: Carta conformidad
Tesis Maestría

León, Gto., 06 de noviembre de 2024

Dr. Modesto Sosa Aquino
Director
División de Ciencias e Ingenierías

Estimado Dr. Sosa,

Por este conducto me permito comunicarle que, en relación con la tesis: **“Análisis del cambio estructural y morfológico del óxido de grafeno (GO) sometido a una fuente de radiación ionizante”**, que presenta la estudiante L.F. Alondra Ixchel Hernández Gutiérrez, para obtener el grado de Maestra en Ciencias Aplicadas, he leído detenidamente el documento, retroalimentando con sugerencias, correcciones, y discutido su contenido con la estudiante.

Después de lo anterior expreso mi conformidad con su contenido considerando el documento del nivel requerido para un trabajo de maestría, no teniendo inconveniente en que el mencionado trabajo sea defendido por la interesada cuando a ella le convenga.

Sin otro particular, aprovecho la presente para enviarle cordiales saludos.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Susana Gerstenmaier".

Dra. Susana Figueroa Gerstenmaier
Profesora Titular

UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



Oficio número: FMVL-24-011

Asunto: Aprobación Tesis, Alondra Itxel
Hernández Gutiérrez.

León, Gto., Noviembre 11, 2024

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino
Director
División de Ciencias e Ingenierías

Por medio de la presente me permito informar que he revisado el trabajo titulado “**Análisis del cambio estructural y morfológico del óxido de grafeno (GO) sometido a una fuente de radiación ionizante**” que para obtener el grado de **Maestra en Ciencias Aplicadas** presenta la Lic. **Alondra Itxel Hernández Gutiérrez**.

Considero que el trabajo tiene el nivel y calidad suficiente para obtener dicho grado por lo que no tengo inconveniente en que se realicen los procedimientos necesarios para su presentación ante el comité respectivo.

Sin otro en particular me despido quedando a sus órdenes para cualquier aclaración al respecto.

ATENTAMENTE
“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”

Dr. Francisco Miguel Vargas Luna
Profesor Titular B

C.c.p. Alondra Hernández
C.c.p. Archivo FMVL

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA FÍSICA,
DIVISION DE CIENCIAS E INGENIERÍAS, CAMPUS LEÓN

Loma del Bosque 103, Fracc. Lomas del Campestre C.P. 37150 León, Gto., Ap. Postal E-143 C.P. 37000 Tel. (477) 788-5100
Fax: (477) 788-5100 ext. 8410, <http://www.fisica.ugto.mx>



León, Guanajuato a 13 de Noviembre de 2024

Asunto: Carta de Aceptación de TESIS

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino

Director de la División de Ciencias e Ingenierías

Universidad de Guanajuato campus León

Estimado Dr. Sosa:

Por este medio le notifico que he leído y dado mis comentarios al **LF. Alondra Itxel Hernández Gutiérrez** (NUA 434729) sobre su trabajo de tesis titulado "**Análisis del cambio estructural y morfológico del Óxido de grafeno (GO) sometido a una fuente de radiación ionizante**".

En mi opinión, el trabajo está completo, con el nivel de una tesis de maestría en ciencias aplicadas, además he de enfatizar que el **LF. Alondra Itxel Hernández Gutiérrez**, de quien participé además como su profesora en la materia de Trabajo de Investigación II, siempre mostró un gran dominio del tema y una amplia disponibilidad para atender, en tiempo y forma, las observaciones y sugerencias realizadas, por lo cual sugiero se le autorice su defensa a fin de poder obtener el grado de Maestría en ciencias aplicadas.

Sin más por el momento me despido de usted agradeciendo su atención y quedo a sus órdenes.

Atentamente

"La Verdad Os Hará Libres"

Dra. Angélica Hernández Rayas

Técnico en Investigación D

SNI nivel I

ahernandez@ugto.mx

División de Ciencias e Ingenierías

Loma del Bosque # 103, Col. Loma del Campestre. León, Guanajuato, México. C. P. 37150

Tel: +52 (477) 7885100 | Fax. Ext. 8410. | www.dci.ugto.mx



Asunto: Carta aval de sinodal

León, Gto., Noviembre 20, 2024

Dr. Leonardo Álvarez Valtierra
Secretario Académico
División de Ciencias e Ingenierías
Estimado Dr. Álvarez Valtierra:

Por medio de la presente hago constar que he revisado la tesis titulada: "Análisis del cambio estructural y morfológico del óxido de grafeno (GO) sometido a una fuente de radiación ionizante", que para obtener el grado de Maestría en Ciencias Aplicadas presenta la **Srta. Alondra Ixcel Hernández Gutiérrez**.

En dicho trabajo se presenta un estudio experimental para determinar tanto la respuesta del óxido de grafeno a la exposición a diversas fuentes de radiación ionizante, así como su efecto en la estructura de las mismas. Cabe destacar que este trabajo es importante pues aporta información relevante sobre los efectos de campos de radiación ionizante sobre este tipo de materiales con potencial uso como dosímetros.

Le comunico que he discutido cuidadosamente dicha tesis con la sustentante, a quien le he hecho llegar mis comentarios y correcciones. Le expreso además que en lo general me parece un buen trabajo por lo que avalo su presentación.

Sin otro particular por el momento, aprovecho para reiterarle las seguridades de mi consideración más distinguida.

Atentamente

A handwritten signature in blue ink that reads "Modesto Sosa".

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino

Sinodal

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA FÍSICA,
DIVISION DE CIENCIAS E INGENIERÍAS, CAMPUS LEÓN

Loma del Bosque 103, Fracc. Lomas del Campestre, C.P. 37150 León, Gto., México. Tel. (477) 788-5100, Fax: (477) 788-5100 ext. 8410, <http://www.fisica.ugto.mx>

Agradecimientos

Al Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. y al Dr. Sergio Romero Servín, gracias a su ayuda fue posible realizar y completar el análisis propuesto como objetivo en el presente proyecto.

Al Físico Médico Reynaldo Waldo por su guía y apoyo en el acceso al hospital y en el proceso de irradiación del material. Asimismo agradezco su paciencia para resolver mis dudas.

Al Dr. Modesto Sosa y al Dr. Villaseñor, quienes me proporcionaron el acceso a la información o cualquier otra herramienta que facilitara mi investigación. En adición, agradezco sus consejos.

A la Dra. Angélica Hernández Rayas, su guía y asesoría me permitieron seguir adelante, buscar opciones, a no quedarme estancada.

Al Dr. Manuel León, por su interés y preocupación en sus estudiantes. En aquellos momentos en los que necesité claridad y tomar decisiones importantes en el rumbo de mi investigación agradezco que hayas estado ahí para escucharme y mostrarme con el ejemplo tu trayectoria.

A la Dra. Ángeles, quién confió en mí, quién me dio un espacio de trabajo, quién me permitió conocer nuevas personas y claro, quién me proporcionó la experiencia de tener nuevamente un acercamiento a la Química.

A la Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías Campus León donde tuve accesibilidad al uso de los equipos, al uso de los laboratorios y la oportunidad de convivir con mis profesores y aprender de ellos.

Finalmente, al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado durante la realización de mi maestría.

Contenido

Abreviaturas.....	9
INTRODUCCIÓN.....	10
MARCO TEÓRICO	16
2.1 Dosimetría	16
2.2 Alótropos del carbono.....	17
2.3 Óxido de grafeno.....	19
2.3.1 Modelos estructurales del GO.....	19
2.3.2 Síntesis del GO.....	21
2.3.3 Propiedades químicas y físicas del GO.....	23
2.3.4 Energías de ionización en los elementos químicos presentes en el GO.....	25
2.3.5 Energías de enlace	26
2.4 Interacción radiación electromagnética – materia.....	28
2.4.1 Ley de Lambert – Beer	28
2.4.2 Dispersión Rayleigh.....	29
2.4.3 Efecto Compton	30
2.4.4 Efecto Fotoeléctrico	31
2.4.5 Producción de pares.....	33
2.4.6 Fotodesintegración	34
2.5 Interacción de partículas cargadas con la materia	35
2.5.1 Interacción de electrones con la materia.....	35
2.6 Técnicas espectroscópicas y microscópicas.....	38
2.6.1 Termoluminiscencia	40
2.6.2 Triboluminiscencia	43
2.6.3 Difracción de rayos X (DRX).....	43
2.6.4 Espectroscopía de Infrarrojo	46
2.6.5 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	49
2.6.6 Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión	50
2.6.7 Espectroscopía Raman.....	52
2.6.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	53
MATERIALES Y MÉTODOS.....	56
3.1 Preparación del óxido de grafeno.....	56

3.1.1 Oxidación del grafito.....	56
3.1.2 Exfoliación del óxido de grafito	59
3.1.3 Repetición de la síntesis de óxido de grafeno	59
3.1.4 Elaboración de pastillas de GO	62
3.2 Irradiación del GO.....	63
3.3 Técnicas de análisis microscópico y espectroscópico	65
3.3.1 Espectroscopía Raman.....	66
3.3.2 Espectroscopía FTIR.....	67
3.3.3 Termoluminiscencia	67
3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	68
3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	69
3.3.6 Difracción de rayos X (DRX).....	70
3.3.7 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	71
3.3.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	72
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
4.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.....	73
4.1.1 EDS en muestras de GO irradiado	77
4.2.1 Difracción de rayos X en GO irradiado	83
4.3 Espectroscopía Raman	88
4.3.1 Análisis mediante espectroscopía de Raman del material GO irradiado	94
4.4 Espectroscopía FTIR	98
4.4.1. GO sometido a proceso de calentamiento.....	103
4.4.2 Espectros FTIR en muestras irradiadas.....	105
4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.....	110
4.7 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.....	127
4.7.1 SEM	127
4.7.2 TEM	129
CONCLUSIONES	133
ANEXOS	136
Referencias	137

Abreviaturas

GO Óxido de grafeno

rGO Óxido de grafeno reducido

GNP Nano Plaquetas de Grafeno

PMMA Polimetilmetacrilato

PVA Alcohol Polivinílico

PVDF Fluoruro de Polivinilideno

P(VDF - TrFE) Copolímero formado por Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) y Politrifluoroetileno (PTrFE)

PTFE Politetrafluoroetileno

FTIR Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

ATR Reflectancia Total Atenuada

DRX Difracción de Rayos X

XPS Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

EDS Espectroscopía de Energía Dispersiva

SEM Microscopía Electrónica de Barrido

TEM Microscopía Electrónica de Transmisión

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

IAEA Agencia Internacional de Energía Atómica

NCI Instituto Nacional del Cáncer

ICSD Base de datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El grafeno es un material que exhibe propiedades físicas y químicas de interés, por mencionar un par de ejemplos destaca su resistencia mecánica que le permite soportar presiones de 1,060 GPa, su conductividad eléctrica de $96 \times 10^6 \frac{S}{m}$ que es superior a la del cobre con un valor de $60 \times 10^6 \frac{S}{m}$ y, su carácter hidrófugo. Estas propiedades convierten al grafeno y a sus materiales derivados en un foco de atención para el sector industrial y, con ello la correspondiente inversión en la investigación.

Si bien, en la actualidad el estudio del grafeno y sus materiales derivados ha crecido ampliamente, su descubrimiento está relacionado con una serie de eventos que comenzó en el siglo XIX, en el cual, los científicos concentraban su atención en el grafito, y no imaginaban que, los procesos químicos a los que sometían al grafito darían lugar a un segundo material con propiedades físicas muy distintas a su precursor.

Uno de los primeros trabajos desarrollados se remonta al año de 1859 y lleva el título de "*On the Atomic Weight of Graphite*" elaborado por el químico inglés B.C. Brodie. En dicho trabajo, Brodie destaca la identificación de dos tipos de grafitos a los que etiquetó como grafito laminar y grafito amorfo; en sus experimentos empleaba grafito laminar procedente de la isla de Ceilán siguiendo un proceso de purificación que consistía en poner a hervir el grafito con una solución de ácidos (H_2SO_4 y HNO_3). Su objetivo era determinar el porcentaje en masa del carbono y de otros elementos químicos que estuviesen presentes en el grafito sujeto a un proceso de oxidación proponiendo con ello una fórmula molecular [1].

En las décadas posteriores a la publicación de B.C. Brodie, los científicos que continuaron con la línea de investigación de oxidar el grafito, enfocaron su atención en hacer más eficiente la síntesis en los tiempos de agitación y en la cantidad de grafito oxidado. Algunas metodologías incluso proponen la utilización de distintos agentes oxidantes para prevenir la formación de gases tóxicos [2]. Posteriormente, en el año de 1935 se reportaban los primeros trabajos que buscaban entender el mecanismo físico y químico que permitían la oxidación del grafito y, en 1939 Hofmann y Holst proponen un modelo estructural del óxido de grafito destacando dos características fundamentales: el tipo de grupo funcional y su distribución sobre las láminas que conforman al grafito. Vea la **Figura 1.1**.

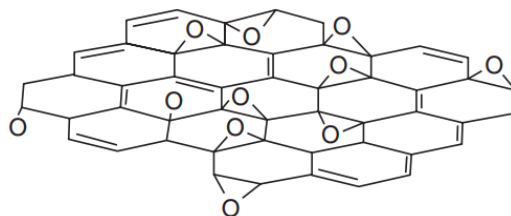


Figura 1.1. Modelo estructural propuesto por Hofmann para la distribución de grupos epoxi en una lámina simple de grafito [3].

En 1940, el término óxido de grafito o grafito ácido poseía un reconocimiento y popularidad en la comunidad científica. Por otro lado, en 1962 se reporta la primera reducción del óxido de grafito llevada a cabo con un tratamiento químico con el uso hidracina (este compuesto hasta el día de hoy sigue siendo muy recurrido). El objetivo de reducir el óxido de grafito estaba orientado en analizar la posibilidad de obtener capas simples o individuales de la estructura del grafito. Dicha publicación es un antecedente directo a la producción de grafeno [4]. En ese mismo año, Hofmann y Boehm reportaron el tamaño de una capa delgada de óxido de grafito reducido. Ese descubrimiento en particular representa una de las pautas en la diferenciación que de pronto se hace entre el óxido de grafito y el óxido de grafeno; el segundo material consiste en una lámina simple, aunque, hay quienes los definen como lo mismo [5].

Antes de 1970 la investigación seguía encaminada al estudio de la estructura del grafito y de los nuevos materiales que provenían de él al someterlo a un proceso de oxidación. En 1986 Boehm propone una definición para el término "grafeno" siendo ésta aceptada y publicada por la IUPAC en 1997 aún sin ser producido en forma experimental [6]. En cuanto al entendimiento y exploración de las propiedades físicas de los materiales a base de carbono destaca el trabajo hecho por los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov quienes lograron en el 2004 producir, aislar y caracterizar al grafeno; publicaron su trabajo de mediciones eléctricas sobre una capa de carbón, es decir el grafeno, en el año 2005 y, en el 2010 recibieron el premio Nobel por esta contribución [7].

A. Geim y K. Novosolev no sólo midieron una variable física en el grafeno mostrando su superioridad como conductor eléctrico, sino que alcanzaron la meta de muchos científicos del siglo pasado en poder aislar una sola lámina de grafito. Este logro permitió un crecimiento importante tanto en la investigación como en el desarrollo de tecnologías a base de grafeno, esto creó a su vez interés en aquellos materiales derivados de él, siendo éstos el óxido de grafeno (GO, por su siglas en inglés), el óxido de grafeno reducido (rGO), las nanocintas de grafeno, entre otros. En la **Figura 1.2** se muestra el aumento en el número de publicaciones en el grafeno y sus materiales derivados a partir del año 2004.

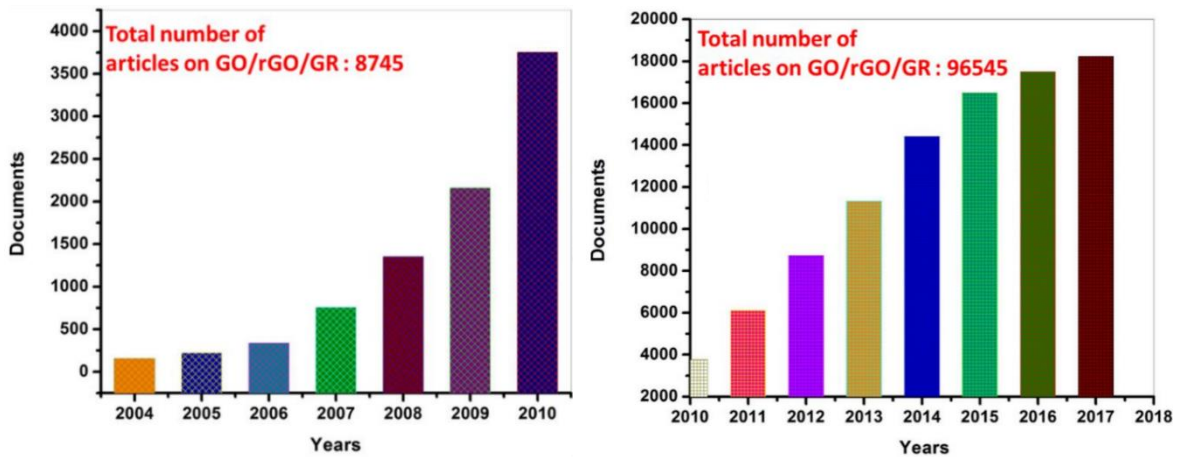


Figura 1.2. Número de publicaciones sobre el grafeno y sus materiales derivados reportados por las bases de datos “Scopus” y “Web of Science” del año 2004 al 2017 [6].

Por su parte en la **Figura 1.3** se observan los países que invierten tanto en la investigación como el desarrollo de tecnologías a partir de grafeno y sus materiales derivados.

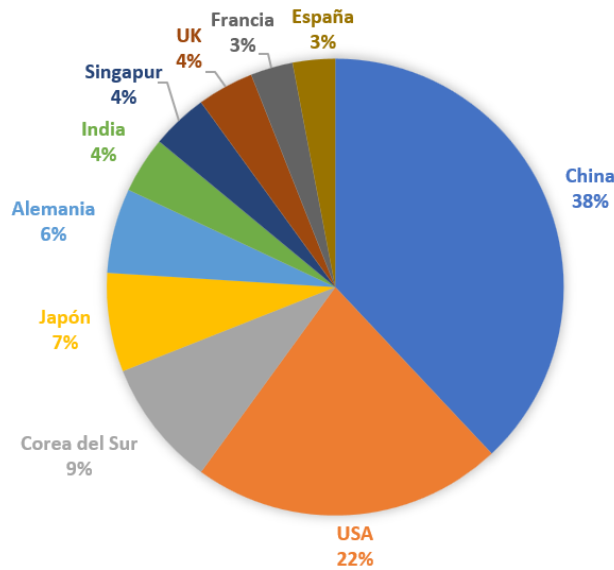


Figura 1.3. Principales países con mayor contribución e investigación del grafeno y sus derivados [8].

De la **Figura 1.3** es posible apreciar que el 62% de los artículos publicados sobre grafeno y sus materiales derivados son de origen asiático, el 16 % de Europa y sólo Estados Unidos del continente americano tiene una aportación fuerte en materia de investigación. La contribución de los países latinoamericanos es poca, siendo quizás el de mayor participación Brasil [9].

Eventualmente, el estudio extensivo del grafeno y sus materiales derivados evidenció las aplicaciones de éstos. En el caso del grafeno sus aplicaciones principales son desarrolladas en el sector aeroespacial, en electrónica, en telecomunicaciones y en la industria automotriz [10]. Por otro lado, el óxido de grafeno posee una especial ventaja sobre el grafeno siendo esta la facilidad con la que es sintetizado y, por otro lado, la versatilidad de aplicaciones que posee. En cuanto al factor de costos, producir óxido de grafeno es más accesible que producir grafeno [11]. Estos hechos sitúan al óxido de grafeno como uno de los derivados del grafeno con mayor investigación e implementación y, el trabajo presente no es la excepción a ello, de modo que, una pregunta fundamental que conviene advertir al lector es ¿Qué es el óxido de grafeno?

En términos simples, el óxido de grafeno es una red de átomos de carbono que, contiene grupos oxigenados distribuidos en forma aleatoria a lo largo de su estructura tal como se observa en la **Figura 1.4**. La presencia de esos grupos oxigenados le confiere al óxido de grafeno propiedades físicas distintas a las del grafeno.

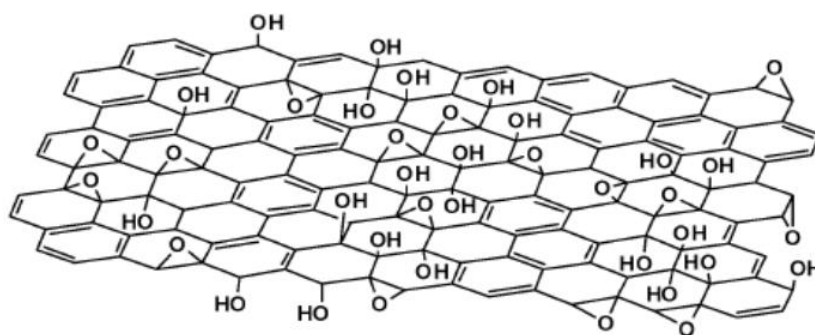


Figura 1.4. Modelo estructural del óxido de grafeno propuesto por Lerf – Klinowski [12].

Dentro de las aplicaciones del GO destaca el tratamiento de desechos en agua, administración de fármacos, detección de biomoléculas (biosensor), entre otras [6]. Además, al añadirlo en una matriz polimérica como el polimetilmetacrilato (PMMA) o el alcohol polivinílico (PVA) extiende su uso en otras áreas como la ingeniería tisular [13]. Bajo esa misma línea, también se han discutido aplicaciones de uso antimicrobiano [14].

Otro campo de investigación en el que está presente el óxido de grafeno es la *dosimetría*, siendo ésta la aplicación a evaluar en el presente trabajo. De forma similar a su manipulación en el área de ingeniería tisular, en dosimetría los materiales a base de carbono se emplean generalmente en materiales compuestos donde, se identifica una matriz polimérica y el material derivado del grafeno. Como ejemplo de ello, en el 2012 en la Universidad Minas Gerais, se analizó el copolímero P(VDF - TrFE) dopado con óxido de grafeno sometándolo a la radiación proveniente de una fuente cobalto 60 a las dosis de 50 kGy y 139 kGy [15]. En ese mismo grupo de investigación, años más tarde emplean el fluoropolímero (PVDF) combinándolo nuevamente con óxido de grafeno e irradiándolo en

el rango de dosis de 100 kGy – 1,000 kGy; se analizaron los cambios en sus propiedades ópticas con las técnicas FTIR e UV – Vis. Como investigación colateral encontraron que el PVDF con la concentración de 1.88 % de GO presenta un coeficiente de atenuación másico similar al del aluminio para rayos X en el rango de energías de 6.5 keV a 22.1 keV proponiendo así, el estudio del PVDF/GO no solo en aplicaciones dosimétricas sino extenderlo en estudios de blindaje [16].

Recientemente, en el año 2023 en el laboratorio de nano investigación en la Universidad Estatal de Bakú elaboraron nanocompuestos de PVA añadiendo óxido de grafeno (GO) en las concentraciones porcentuales en peso de 1 % y 5 %. Los nanocompuestos fueron expuestos a radiación gamma a las dosis de 10, 500 y 1,500 kGy. Se estudiaron los cambios estructurales como consecuencia de la radiación utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), los cambios morfológicos se observaron con microscopía electrónica de transmisión (TEM) además, realizaron una evaluación en la composición elemental del nanocompuesto llevando a cabo un estudio de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) [17].

Hay otras investigaciones en las que el óxido de grafeno (ya sin matriz polimérica) se coloca en una solución agua - etanol y, es irradiado con un haz de electrones generados en un acelerador lineal a las dosis de 50 kGy, 100 kGy, 200 kGy [18] y 500 kGy [19] para lograr un efecto de reducción. El objetivo de tales investigaciones no está orientado a su aplicación en dosimetría, sino que la irradiación del óxido de grafeno a altas dosis se propone como un método de obtención de óxido de grafeno reducido. En el 2019 se publicó una investigación similar agregando la variante de irradiar al óxido de grafeno con una fuente de Co – 60 a las dosis de 14, 21, 28, 35 y 42 kGy, respectivamente [20].

Finalmente, en el 2020 en la Universidad Beni – Suef en Egipto presentaron un trabajo en el que irradian el óxido de grafeno con rayos gamma y partículas beta usando una fuente de Co – 60 y Sr – 90 respectivamente con la novedad de emplear bajas dosis. La dosis administrada al GO fue de 2.286 mGy con la fuente de rayos gamma y 438.912 mGy con las partículas beta [21].

Esta revisión permite observar que, cuando se trata de estudiar el óxido de grafeno sometido a radiación ionizante, hay dos vertientes, una en la que se le somete a dosis muy altas de radiación y la otra en la que se irradia a dosis bajas, pese a ello, hace falta un tercer escenario relacionado con las dosis de radiación que se emplean a un nivel clínico en el tratamiento de pacientes con cáncer, estas dosis en un esquema típico de tratamiento cubren valores de 25 a 50 Gy en forma global, y hay que hacer énfasis incluso en el tipo de radiación empleada, es decir, rayos X u electrones. Además, como se ha observado con anterioridad, la investigación en el óxido de grafeno y otros derivados del grafeno en Latinoamérica y por ende en México tiene un nivel bajo en el número de publicaciones y trabajos desarrollados.

El presente trabajo tiene por objetivo general:

- Analizar el cambio estructural y morfológico que presenta el óxido de grafeno mediante el uso de técnicas espectroscópicas y microscópicas al exponerlo a una fuente de radiación de alta energía en el rango de dosis de 0 Gy – 20 Gy evaluando su viabilidad como material dosimétrico de uso clínico.

Incluyendo los objetivos específicos:

1. Caracterizar el óxido de grafeno prístino utilizando técnicas espectroscópicas y microscópicas para establecer un marco de referencia de su estructura y morfología.
2. Irradiar el óxido de grafeno con una fuente de radiación implementada en servicios de radioterapia en un primer rango de dosis de 0 Gy a 20 Gy.
3. Analizar los cambios estructurales y morfológicos inducidos en el óxido de grafeno irradiado a las dosis de 0, 5, 10, 15 y 20 Gy empleando técnicas espectroscópicas y microscópicas.
4. Seleccionar para el estudio del óxido de grafeno una sola técnica espectroscópica buscando que ésta sea accesible y precisa para monitorizar los cambios estructurales en el GO.
5. Establecer si el óxido de grafeno por sí solo o sin ningún tratamiento adicional es posible de implementar en dosimetría pasiva utilizada en servicios de radioterapia.

La tesis está estructurada de la siguiente forma. En el capítulo 2 se aborda el marco teórico que engloba los conceptos físicos y químicos fundamentales para el estudio del GO. La descripción de los materiales para la síntesis del GO y los equipos utilizados en las técnicas espectroscópicas incluyendo la fuente de radiación ionizante se hace en el capítulo 3. En el capítulo 4 se discuten los resultados obtenidos y, finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

El GO puede formar enlaces con moléculas orgánicas debido a la presencia de grupos oxigenados en su estructura, posibilitando esto diversas aplicaciones como en el refuerzo de biomateriales, diagnóstico y tratamiento de cáncer, agente de contraste en imágenes, fotocatalizador, etc. Por otro lado, los grupos oxigenados también pueden ser empleados para conocer el grado de modificación de sus propiedades físicas y químicas, permitiendo su empleo en un objetivo específico de investigación; por mencionar un ejemplo, hay investigaciones que buscan cambiar la proporción de los grupos oxigenados con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del GO. En este sentido, el posible cambio en la cantidad de grupos oxigenados como consecuencia de la interacción del GO con la radiación ionizante es el fenómeno de observación a evaluar en el presente trabajo.

Al someter al GO a un campo de radiación, éste puede ser irradiado con dosis altas o dosis bajas, por ende, este capítulo se comenzará discutiendo el término *dosimetría* y su clasificación en cuanto a su magnitud. Posteriormente, se discutirá ampliamente las propiedades del GO.

2.1 Dosimetría

De acuerdo con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), la dosimetría es la ciencia que mide, calcula y evalúa las dosis de radiación [22]. Por otro lado, el Instituto Nacional del Cáncer (NCI, por sus siglas en inglés) define la dosimetría como una medida de exposición a la radiación de rayos X, rayos gamma u otros tipos de radiación que se emplean en el tratamiento de pacientes con cáncer [23]. Cabe señalar que, los hospitales no son los únicos espacios de trabajo en los que se emplea radiación ionizante pues, sectores como la industria, agricultura e incluso la docencia e investigación hacen uso de ella [24].

Los dosímetros son los dispositivos o materiales que se emplean para medir la dosis absorbida o bien, la cantidad de energía depositada por unidad de masa, es decir, $\frac{J}{kg} = Gy$ en un material al irradiarlo [25].

En la **Tabla 2.1** se presenta una clasificación en términos de intensidad de las dosis de radiación incluyendo ejemplos de pruebas clínicas en las que se usan.

Tabla 2.1. Clasificación de las dosis de radiación empleadas en el sector clínico [26].

Clasificación	Rango de dosis (Gy)	Ejemplos de exposición
Dosis muy bajas	< 0.05	Mamografía
Dosis bajas	0.05 – 0.5	Angiografía cardíaca por tomografía computarizada
Dosis medias	0.5 – 5	Dosis típica en un tratamiento fraccionado de radioterapia
Dosis altas	5 – 15	Radioterapia intraoperatoria (como refuerzo)
Dosis muy altas	> 15	Dosis acumulada en un tratamiento fraccionado de radioterapia

A modo general se establece que, las dosis bajas de radiación son aquellas que se emplean en radiodiagnóstico y las dosis altas en el tratamiento que recibe el paciente, tal como la radioterapia [27].

Otra clasificación propuesta en la serie de informes técnicos No. 205 de la IAEA divide el rango de dosis absorbida manipuladas en el sector industrial, tal como se muestra en la **Tabla 2.2**. Algunos ejemplos del uso de la radiación en la industria incluyen la medición de espesores de láminas metálicas, manufactura de plásticos, esterilización de materiales (destrucción de microorganismos), eliminación de electricidad estática, entre otras [28].

Tabla 2.2. Clasificación de las dosis de radiación manipuladas en el sector industrial [29].

Clasificación	Rango de dosis (Gy)
Dosis bajas	10 – 3,000
Dosis medias	1,000 – 10,000
Dosis altas	5,000 – 100,000

Debido a que el objetivo planteado en esta tesis es evaluar la viabilidad del GO como material dosimétrico en el rango delimitado de 0 a 20 Gy, que corresponde a dosis de radiación de uso clínico, se seguirá la clasificación mostrada en la **Tabla 2.1**.

2.2 Alótropos del carbono

La alotropía es la propiedad que poseen algunos elementos químicos en presentar dos o más estructuras cristalinas o moleculares diferentes cuando están en un mismo estado físico [30], lo cual, les confiere propiedades químicas y físicas distintivas entre una configuración y otra.

En la **Figura 2.1** se muestran los alótropos del carbono, diferenciando entre ellos el acomodo de los átomos de carbono que da lugar a estructuras tridimensionales (3D), bidimensionales (2D) y unidimensionales (1D) e incluso cero dimensionales (0D). El alótropo del carbono de interés para nuestro estudio es el grafeno, siendo el GO uno de sus materiales derivados.

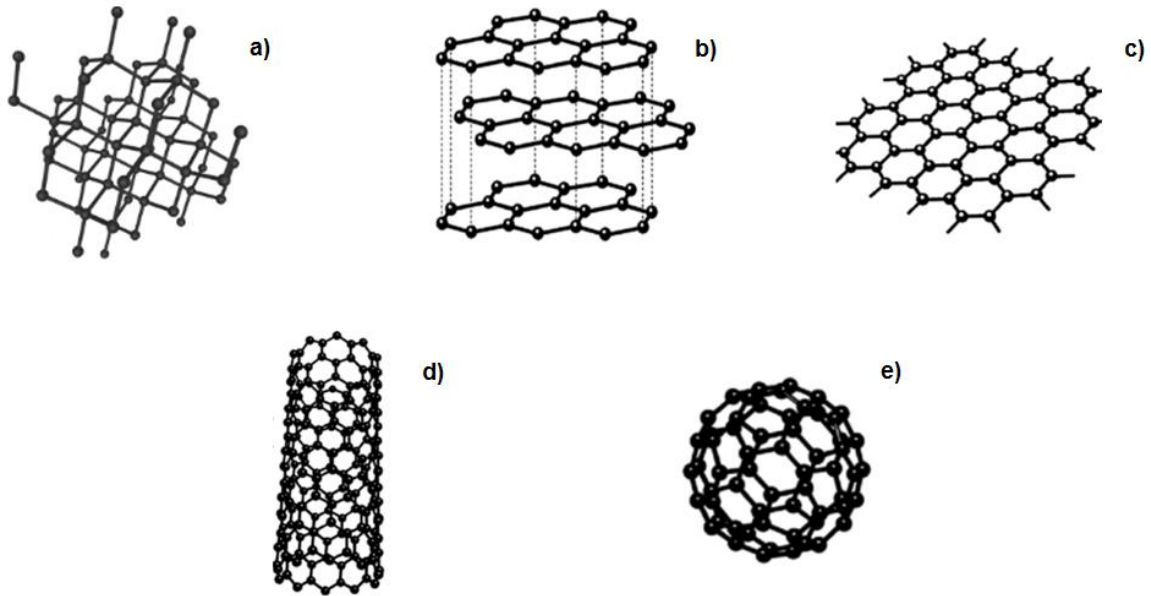


Figura 2.1. Alótipos del carbono: a) 3D diamante; b) 3D grafito; c) 2D grafeno; d) 1D nanotubos de carbono; e) 0D fullereno [31].

Cabe aclarar que el grafeno no se encuentra en la naturaleza, por ende, es necesario fabricarlo. Cada material derivado del grafeno está siendo orientado a un campo o área particular en el desarrollo de aplicaciones; por ejemplo, el GO posee en su mayoría aplicaciones del tipo biológicas [32].

En la **Figura 2.2** se muestran algunos materiales derivados del grafeno también nombrados materiales grafénicos.

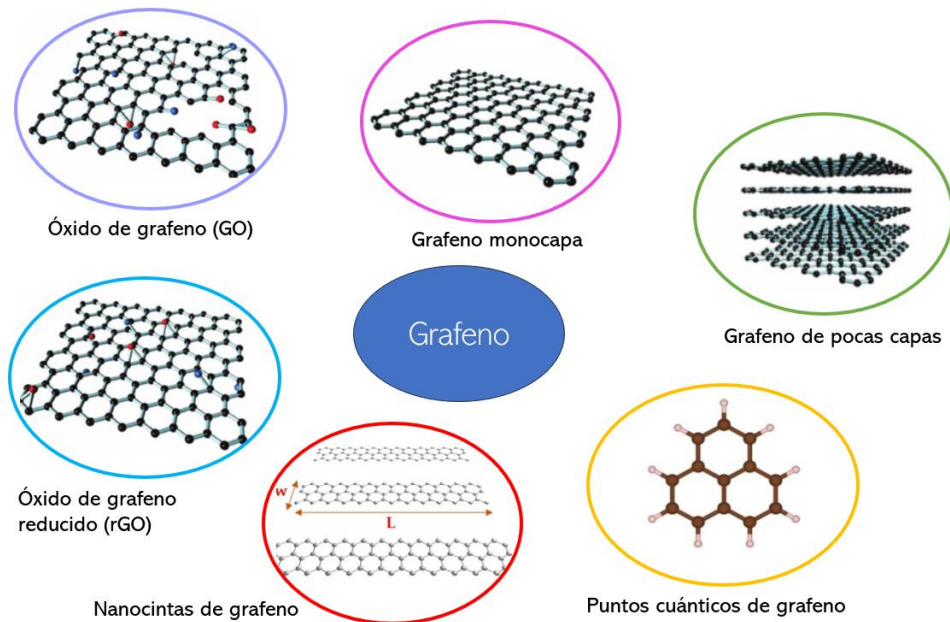


Figura 2.2. Materiales derivados del grafeno [33].

Materiales adicionales como el grafeno bicapa y las nano plaquetas de grafeno (GNP) son reportados en el grupo de materiales representados en la **Figura 2.2**.

2.3 Óxido de grafeno

El GO es un compuesto no estequiométrico que contiene diferentes grupos oxigenados distribuidos aleatoriamente sobre la superficie y periferia de planos basales formados por átomos de carbono [34], [35]. En la **Figura 2.3** se muestran algunos de los grupos funcionales reportados en los diferentes modelos estructurales del GO, donde R y R' corresponden a grupos alquilo iguales o distintos.

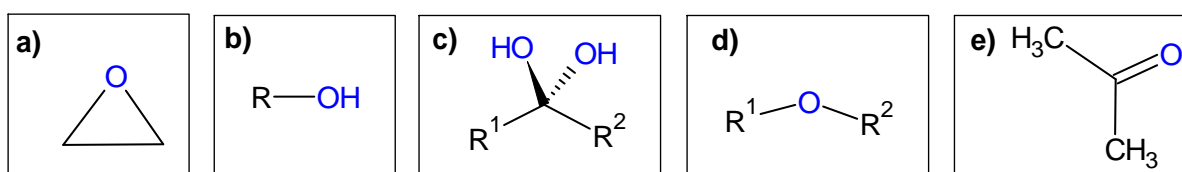


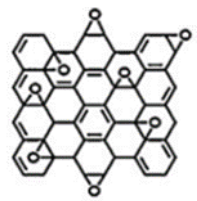
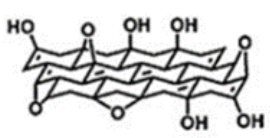
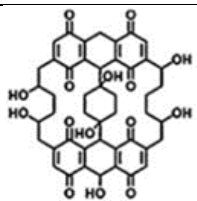
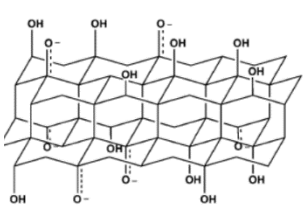
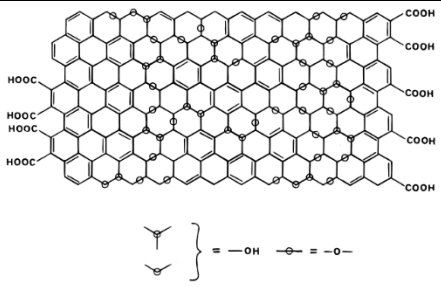
Figura 2.3. Grupos funcionales identificados en el GO. En a) grupo epoxi, en b) grupo hidroxilo, en c) un diol geminal, en d) el grupo éter y en e) el grupo cetona.

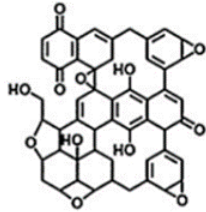

En los diferentes modelos estructurales del GO los átomos de carbono se interconectan entre sí formando anillos aromáticos de tamaños aleatorios o bien, pueden formar ciclohexanos en configuración silla (aun cuando el ciclohexano puede tomar el acomodo o conformación bote, eventualmente tiende a la conformación silla ya que, ésta es más estable o dicho de otra forma, la energía total de la molécula es menor) . Una estructura u otra del GO se han propuesto a lo largo de los años comenzando con el modelo de Hofmann y Holst en 1939 hasta uno de los modelo más recientes planteado por Dékány en el 2006 [12].

2.3.1 Modelos estructurales del GO

La estequiometría del GO depende tanto del tipo de grafito precursor como de las condiciones operacionales bajo las que fue sintetizado [12], estas dos variantes generan diferencias estructurales entre una síntesis y otra de GO. En la **Tabla 2.3** se resumen los modelos estructurales propuestos para el GO.

Tabla 2.3. Características generales de los principales modelos estructurales para el GO [36].

Año de publicación	Autor	Acomodo de los átomos de carbono	Grupo oxigenado en la estructura	Representación gráfica del modelo
1939	Hofmann y Holst	Ciclohexanos, ciclohexenos y bencenos no oxidados [3, 12].	Epoxi	
1946	Ruess	Ciclohexanos y ciclohexenos en configuración silla [3].	Hidroxilo y Éter	
1969	Scholz y Boehm	Ciclohexanos unidos a quinonas [37].	Hidroxilo y carbonilo	
1994	Nakajima y A. Matsuo	Carbonos adyacentes de capas vecinas se unen entre sí por medio de un enlace covalente para dar origen a una monocapa de doble piso [38].	Hidroxilo y carbonilo donde, ésta última tiene efecto resonancia	
1998	Lerf y Klinowski	Bencenos oxidados y no oxidados, ciclohexanos y ciclohexenos [36].	Epoxi, Hidroxilo y Carboxilo (localizados en los bordes)	

2006	Dékány	Retoma el acomodo propuesto por Scholz y Boehm. Incorpora bencenos oxidados [12].	Epoxi, Éter, Hidroxilo y carbonilo	
2009	Ajayan	Retoma el acomodo propuesto por Lerf y Klinowski.	Hidroxilo, Epoxi, Lactoles y lactonas en anillos de cinco o seis miembros [36].	

El modelo más popular para aquellos óxidos de grafeno preparados con el agente oxidante permanganato de potasio (KMnO_4) es el modelo propuesto por Lerf y Klinowski mientras que el modelo de Dékány es específico para un GO con nivel de oxidación alto y cuyo agente oxidante empleado es el KClO_4 [39].

2.3.2 Síntesis del GO

La primera etapa para la producción de GO es la oxidación del grafito seguido de una segunda etapa en la que el producto (óxido de grafito) se somete a un proceso de exfoliación que da lugar al GO. Vea la **Figura 2.4**.

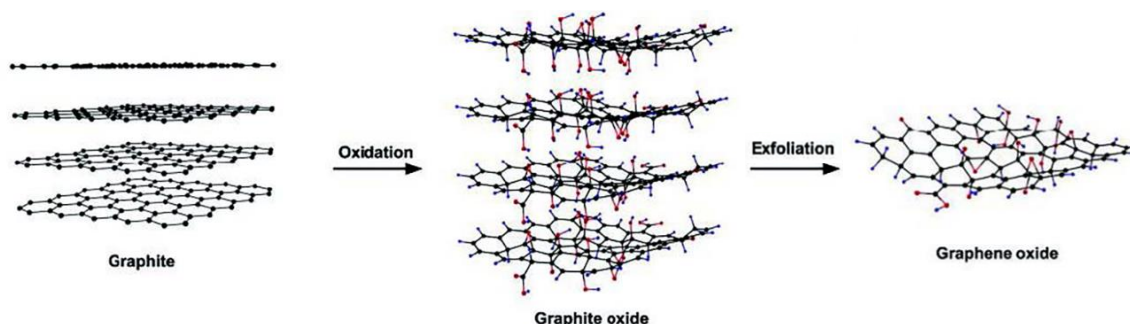


Figura 2.4. Pasos generales que dan lugar a la formación de GO [40].

A continuación, se discuten brevemente algunos de los métodos más populares para la oxidación del grafito.

El grafito fue oxidado por primera vez en 1840 por Schafhaeutil y en 1859 por el químico británico B. C. Brodie mientras exploraba la estructura del grafito y su reactividad. Posteriormente, en 1898 L. Staudenmaier continuó con el trabajo hecho por Brodie simplificando el proceso original. En el siglo XX, en 1958 Hummers y Offeman desarrollaron

un método alternativo para la oxidación del grafito cambiando el agente oxidante de $KClO_3$ por $KMnO_4$. Sin embargo, se encontró que el producto obtenido por el método de Hummers contenía grafito oxidado en forma incompleta, por ende, ello conllevó a la creación de los llamados métodos de Hummers modificados [41].

Un método de Hummers modificado es el método de Tour publicado en el 2010 y cuya diferencia principal es la no formación de gases tóxicos, lo cual lo hace más amigable con el medio ambiente [42].

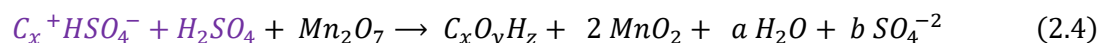
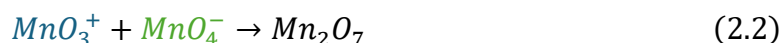
En la **Tabla 2.4** se resume la comparación de algunos métodos de oxidación del grafito.

Tabla 2.4. Principales métodos de oxidación del grafito.

Método	Oxidante	Solvente	Tiempo de oxidación	Relación C/O	Inconvenientes
Brodie	$KClO_3$	HNO_3	3 – 4 días	2.16	Desprendimiento de ClO_2
Staudenmaier	$KClO_3$	HNO_3 fumante, H_2SO_4	4 días	2.6	
Hummers	$KMnO_4$, $NaNO_3$	H_2SO_4	2 horas	2.25	Generación de N_2O_4 , NO_2 Iones residuales Na^+ , NO_3^-
Tour	$KMnO_4$	H_2SO_4 , H_3PO_4	12 horas	1.6 a 2.57	--
Hummers mejorado [43]	$KMnO_4$	H_2SO_4	≈ 1 hora	--	Iones residuales Mn^{2+} Tiempo de lavado y filtrado

En el presente trabajo se siguió como método de oxidación una versión modificada del método de Hummers, similar al último método enlistado en la **Tabla 2.4**. A continuación se desglosan las ecuaciones químicas involucradas en el proceso de oxidación del grafito.

El ácido sulfúrico actúa como solvente del grafito, la reacción química da inicio tras añadir el permanganato de potasio [40]:



En la ecuación (2.1) el permanganato de potasio es disociado en los iones K^+ y MnO_4^- . Posteriormente, el ion H^+ proveniente del ácido sulfúrico conduce la transformación de MnO_4^- a MnO_3^+ . Cabe aclarar, el grafito es representado por C_x asumiendo que éste se

compone únicamente de carbono. Los productos MnO_3^+ y el ion bisulfito serán importantes para las reacciones subsecuentes.

En la ecuación (2.2) el MnO_3^+ reacciona con un ion permanganato MnO_4^- para producir al óxido de manganeso (VII) o Mn_2O_7 .

En la ecuación (2.3) el óxido de manganeso (VII) al recibir calor (calentar la solución) experimenta una descomposición térmica en la que forma óxido de manganeso (IV) o MnO_2 y oxígeno molecular. El óxido de manganeso (VII) se ha reportado como explosivo al ser calentado a temperaturas superiores a 55 °C [41].

En la ecuación (2.4) el bisulfato de grafito $C_x^+HSO_4^-$ en combinación con los productos del óxido de manganeso (VII) dan lugar al óxido de grafito representado por $C_xO_yH_z$ que, al no conocer la fórmula estequiométrica del grafito precursor difícilmente se plantea una fórmula molecular para el material sintetizado.

En adición, en la ecuación (2.4) aun cuando se indica explícitamente la participación del Mn_2O_7 en la formación del óxido de grafito, otros autores señalan que el Mn_2O_7 no es el único agente responsable del proceso de oxidación del grafito sino que el MnO_3^+ también posee un papel importante en ello [39].

2.3.3 Propiedades químicas y físicas del GO

Las propiedades químicas y físicas del GO son afectadas por el *tipo y la cantidad de grupos oxigenados* en la superficie del GO. Algunos de los grupos oxigenados reportados tales como el grupo hidroxilo (OH), carbonilo (C = O) y epóxidos pueden formar fácilmente enlaces con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno.

El GO es un material poroso e higroscópico. Se dispersa fácilmente en agua y en solventes orgánicos como la N, N – dimetilformamida (conocida simplemente como DMF), la N – metil – 2 – pirrolidona (o bien, NMP), el tetrahidrofurano (THF) y el etilenglicol [44].

Además, se ha demostrado que el GO tiene una excelente adsorción de iones metálicos pesados como el Pb (II) y de contaminantes orgánicos [45].

Con relación a sus propiedades físicas, el GO es térmicamente inestable. La respuesta ante un cambio de temperatura es distinta para los grupos oxigenados y la red de átomos de carbono. Se sugieren cuatro etapas de pérdida de masa en el GO como resultado de la variación de temperatura, éstas se resumen en la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Rangos de temperatura en los que el GO exhibe pérdida de masa [46].

Número de etapa	Rango de temperatura (°C)	Porcentaje de pérdida de masa respecto a la masa inicial (%)	Producto
1	< 120	10 – 20	Evaporación de H_2O
2	160 – 200	18 – 30	Formación de gases CO y CO_2 . Evaporación de H_2O
3	200 – 300	15	Formación de gases CO , CO_2 y SO_2 .
4	> 500	7 – 10	Red de átomos de carbono alterada.

Los distintos grupos funcionales que puede contener el GO influyen también sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, el módulo de Young y la resistencia a la tracción (*tensile strength*) no poseen valores únicos, sino que se emplean rangos por las diferencias estructurales de una muestra de GO a otra de acuerdo con el método de oxidación, el grafito precursor empleado e incluso el grosor del material; los valores reportados en hojas de GO del módulo de Young van de 6 a 42 GPa y para la resistencia a la tracción de 76 a 293 MPa [47].

En cuanto a sus propiedades eléctricas, el GO se considera un material aislante. Su resistencia de lámina (*sheet resistance*) posee valores superiores a $10^{10} \frac{\Omega}{sq}$, sin embargo, es importante destacar que la conductividad eléctrica del GO se mejora a través de la eliminación de los grupos oxigenados presentes en la estructura mediante un proceso de reducción [35], el cual, puede ser de índole químico, térmico e incluso reducción utilizando radiación ionizante.

En la **Tabla 2.6** se realiza una breve comparación de algunas propiedades físicas (mecánicas y eléctricas) y químicas del grafeno, GO y el rGO.

Tabla 2.6. Propiedades físicas y químicas del grafeno, GO y rGO [48].

Propiedad	Grafeno	GO	rGO
Carbono (C), Oxígeno (O) cantidad en la estructura (%)	C (99) O (--)	C (62 – 65) O (35 – 48)	C (77 – 87) O (13 – 22)
Tamaño de cristal (nm)	175.49	21.14	15.13 – 15.95
Distancia interplanar (nm)	0.33	0.93	0.36
Tamaño de plano (μm)	0.5 – 5	1 – 2	1 – 7
Número de láminas	3 – 5	1 – 3	1 – 3
Grosor de las láminas (nm)	0.34	0.76 – 0.84	0.35 – 0.36
Cociente de intensidades en Raman	0.25	0.79	1.10 – 1.16

	No es dispersable	Altamente dispersable	Moderadamente dispersable
Dispersabilidad en agua			
Resistencia a la tracción (GPa)	130	0.29	--
Modulo elástico (GPa)	1,000 – 1,060	23 – 42	3 – 9.5
Cambio de longitud al romperlo (%)	80	0.6	--
Conductividad eléctrica (S/m)	96×10^6	No conductivo	667

Como complemento a las propiedades físicas del GO se discuten a continuación sus propiedades ópticas. Se ha encontrado que la proporción de grupos funcionales en las láminas de GO determinan el valor del band gap del material. Un estudio llevado a cabo en el 2008 observó que tras incrementar la relación de O/C del 0 % al 50 % el band gap del GO incrementó de 0 eV a 3.39 eV [49].

Por otro lado, la transmitancia de películas de GO depende del grosor de éstas y del grado de reducción. En general, a mayor grosor menor transmitancia del material. Asimismo, una muestra de GO reducido presenta mayor absorbancia [35].

Finalmente, cabe mencionar que el GO exhibe fluorescencia en el infrarrojo cercano, en el visible y en la región ultravioleta [50].

2.3.4 Energías de ionización en los elementos químicos presentes en el GO

La energía de ionización denotada por E_i es la energía mínima requerida para arrancar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental [51]. A mayor energía de ionización es más difícil extraer el electrón. Esquemáticamente se le representa con la ecuación:



donde X representa un átomo cualquiera, g denota el estado gaseoso y e^- es el electrón arrancado del átomo X .

A la energía de ionización que desprende el electrón menos ligado se le conoce como primera energía de ionización. En la extracción de los electrones menos ligados subsiguientes se tiene la segunda, tercera, cuarta y así sucesivamente energías de ionización [52].

Tomando como referencia las ecuaciones (2.1) a (2.4) los únicos elementos químicos que pueden estar presentes en el material sintetizado como parte del GO o como material residuo son el: H, C, O, S, K y Mn. Por ende, en la **Tabla 2.7** se hará énfasis en las energías de ionización de estos elementos químicos identificando a su vez qué región del espectro electromagnético (EM) posee la energía necesaria para causar el efecto de ionización.

Tabla 2.7. Elementos químicos presentes en el material producto en la síntesis del GO y sus respectivas primeras energías de ionización [52].

No. Atómico	Elemento químico	Primera energía de ionización (eV)	Región del EM asociada a la primera energía de ionización
1	H	13.6	EUV
6	C	11.26	UVC
8	O	13.62	EUV
16	S	10.36	UVC
19	K	4.34	UVB
25	Mn	7.43	UVC

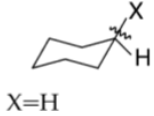
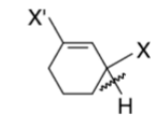
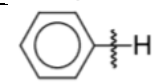
Nota: Ultravioleta extremo (EUV), Ultravioleta C (UVC) e Ultravioleta B (UVB).

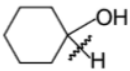
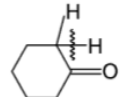

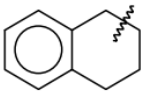
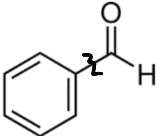
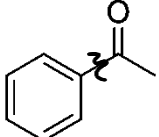
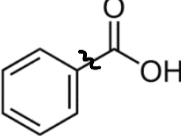
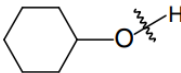
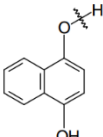
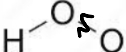
2.3.5 Energías de enlace

La energía de enlace traducida al inglés como *bond energy* y conocida también como entalpía de enlace o fuerza de enlace, es la cantidad de energía requerida para romper el enlace que une a dos átomos [53]. La energía de enlace se establece en unidades de kJ/mol o kcal/mol.

En la **Tabla 2.8** se realiza un resumen de las energías de enlace para las moléculas identificadas en los modelos estructurales propuestos del GO mencionados con anterioridad en la sección 2.3.1. Las unidades estándares de kJ/mol son transformadas a eV/molécula, lo cual que permite a su vez asociar al valor de energía en eV a una longitud de onda y a su subsecuente localización en el espectro electromagnético.

Tabla 2.8. Energías de enlace de las posibles moléculas en la estructura del GO [54].

The broken bonds (boldface = dissociated atom)		Bond Energy (kJ/mol)	Bond Energy (eV/molécula)	Longitud de onda (nm)	Zona del espectro EM
Ciclohexano	 X=H	416.3	4.315	287	UV – B
Ciclohexeno	 X=H, X''=H	364 ± 13	3.773 ± 0.134	328 ± 11	UV – A
Benceno		472.2 ± 2.2	4.894 ± 0.023	252 - 253	UV – C

Ciclohexanol		388.4	4.026	308	UV - B
Ciclohexanona		394.1	4.085	303	UV - B
Metil - ciclohexano	$\text{CH}_3\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	377 ± 7.5	3.908 ± 0.077	317	UV - A
Metil - benceno	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$	426.8 ± 4.2	4.424 ± 0.043	280	UV - C
Ciclohexeno		313	3.244	382	UV - A
Tetralin		305	3.161	392	UV - A
Benzaldehído		408.4 ± 4.2	4.233 ± 0.043	293	UV - B
Fenil - metil - cetona (acetofenona)		406.7 ± 4.6	4.216 ± 0.047	294	UV - B
Ácido benzoico		429.7 ± 8.4	4.454 ± 0.087	278	UV - C
Agua	HO-H	497.10 ± 0.29	5.153 ± 0.003	240	UV - C
Hidroxilo	O-H	429.91 ± 0.29	4.456 ± 0.003	278	UV - C
Ciclo - hexanol		438.5	4.545	273	UV - C
Ácido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)O-H}$	464.4 ± 16.7	4.814 ± 0.173	257	UV - C
Fenol	PhO-H	378.2 ± 4.2	3.92 ± 0.043	316	UV - A
Naftaleno - 1, 4 diol		333.5	3.457	358	UV - A
Oxígeno	O-O	497.375 ± 0.013	5.155 ± 0.0001	240	UV - C
Hidroperoxilo		274.26 ± 0.33	2.843 ± 0.003	436	Violeta
Fenol	$\text{HO-C}_6\text{H}_5$	463.6 ± 4.2	4.805 ± 0.043	258	UV - C
Ciclo - hexanol	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{-OH}$	398.7 ± 6.3	4.133 ± 0.065	300	UV - A

Etil – fenil – éter	$C_2H_5-OC_6H_5$	269.0 ± 4.8	2.788 ± 0.049	445	Violeta
Etil – fenil - éter	$C_2H_5O-C_6H_5$	416.7 ± 5.4	4.319 ± 0.056	287	UV – B
Ácido benzoico	$C_6H_5C(O)-OH$	447.7 ± 10.5	4.641 ± 0.108	267	UV – C
Monóxido de carbono	$C-O$	1076.38 ± 0.67	11.157 ± 0.007	111	UV – C
Dióxido de carbono	$O=CO$	532.2 ± 0.4	5.516 ± 0.004	224	UV – C

2.4 Interacción radiación electromagnética – materia

Existen diferentes mecanismos por medio de los cuales la radiación interactúa con la materia dependiendo esencialmente del tipo y origen de la radiación. Es diferente la forma como interactúa un haz de electrones con la materia a como lo hace un haz de fotones.

Por ejemplo, cuando la luz interacciona con la materia, recordando que la luz es una onda electromagnética, los átomos presentan dos posibles respuestas en función de la frecuencia ν de la onda incidente, siendo una de ellas el *scattering* (conocido en español como dispersión) y por otro lado el proceso de absorción [55] que da lugar a su vez a los fenómenos de ionización y excitación.

Existe una tercera respuesta en la materia ante la interacción con radiación que involucra tanto a la radiación electromagnética como la radiación corpuscular (partículas cargadas y neutrones) donde el resultado produce ruptura de enlaces químicos; esta respuesta se conoce como disociación o radiólisis [56].

Para entender los mecanismos de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, se discute a continuación una ley fundamental, la ley de Lambert-Beer.

2.4.1 Ley de Lambert – Beer

Esta ley describe la absorción de fotones en una muestra de material al ser atravesada con radiación electromagnética. La cantidad de fotones que son absorbidos depende de la intensidad y energía del haz incidente y el espesor y la composición de la muestra [57]; en cuanto a la composición se evalúa la naturaleza química y homogeneidad puesto que hay materiales compuestos.

Considere el esquema de la **Figura 2.5.a** en el que un haz de luz (o fuente de iluminación) es filtrado en el colimador (**Figura 2.5.b**) generando un nuevo haz de luz monocromático con una intensidad inicial I_0 , dicho haz incide sobre una muestra de material homogéneo con espesor x (**Figura 2.5.c**) tal que, al atravesarlo reduce su intensidad a un nuevo valor denotado por I . El haz de luz final alcanza el detector (**Figura 2.5.d**) para dar lugar al procesamiento de la señal.

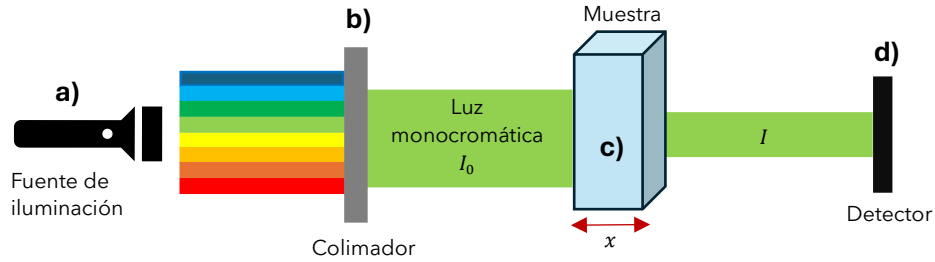


Figura 2.5. Atenuación de la radiación electromagnética al atravesar una muestra de material [58].

Tras evaluar cómo es el cambio de la intensidad del haz de luz a distancias específicas dentro del material, se deduce la expresión de Lambert – Beer dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

siendo μ el coeficiente de atenuación lineal que, determina la capacidad de un material para absorber radiación. En el caso bosquejado en la **Figura 2.5** al tener un haz de luz monocromático incidente sobre la muestra, el parámetro μ es constante. Por otro lado, si el haz no fuese monocromático μ cambia para cada valor de energía entrante, consulte un par de ejemplos en la **Tabla 2.9**.

Tabla 2.9. Coeficiente de atenuación lineal para el agua y plomo en función de la energía del haz incidente [59].

Energía del haz incidente (keV)	Coeficiente μ ($\frac{1}{cm}$)	
	Agua	Plomo
100	0.167	59.7
200	0.136	10.15
500	0.097	1.64

2.4.2 Dispersión Rayleigh

También conocida como dispersión coherente, se trata de un fenómeno de interacción entre un átomo o molécula con un fotón donde, los átomos poseen un tamaño que es menor a un décimo de la longitud de onda del fotón incidente [60].

La consecuencia de la interacción del fotón con la molécula es la excitación de la nube electrónica de ésta, lo que permite pasar a un *estado excitado virtual* lejos de las resonancias, esto genera a su vez la emisión de un fotón para que la molécula regrese al estado fundamental.

En la dispersión Rayleigh la interacción del fotón con la molécula es del tipo elástica ya que, la frecuencia del fotón emitido coincide con la frecuencia del fotón incidente [61] por tanto, el átomo o molécula no pierde ni gana energía en el proceso. Vea la **Figura 2.6**.

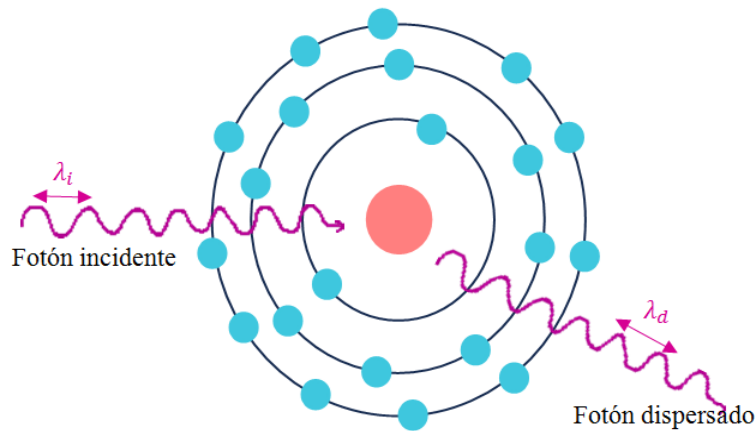


Figura 2.6. Representación esquemática de la dispersión Rayleigh [62].

2.4.3 Efecto Compton

Conocido también como dispersión Compton, consiste en la interacción entre un fotón y un electrón ligado en las capas más externas del átomo, como resultado de ello el fotón incidente cede parte de su energía al electrón ligado logrando extraerlo del átomo, es decir, se genera un proceso de ionización y, el fotón aún con energía restante es desviado de su trayectoria original [62]. Consulte la Figura 2.7.

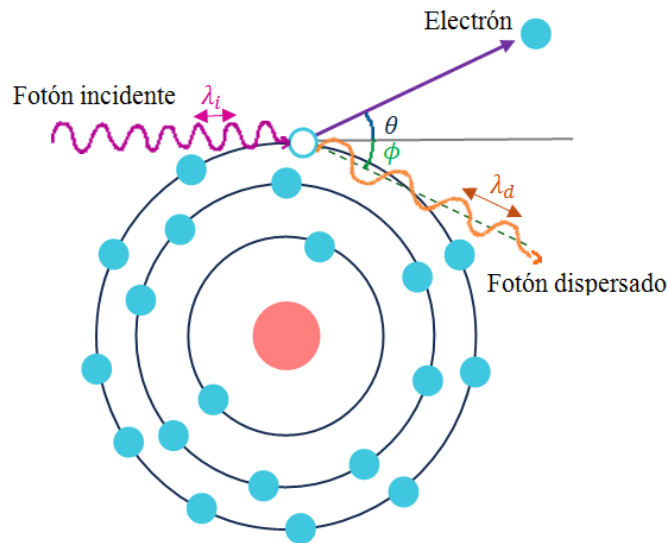


Figura 2.7. Representación esquemática del efecto Compton [62].

La diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón dispersado es la energía que se transfiere al electrón, esto es:

$$E_i = E_d + E_o + E_c \quad (2.7)$$

donde:

E_i : Energía del fotón incidente

E_d : Energía del fotón dispersado

E_o : Energía de ligadura del electrón

E_c : Energía cinética que adquiere el electrón al ser liberado del átomo

De la expresión (2.7) es fácil notar que la energía del fotón dispersado es menor a la energía del fotón incidente, lo cual implica que la longitud de onda del fotón dispersado es mayor a la longitud de onda del fotón incidente, es decir, $\lambda_i < \lambda_d$.

Por otro lado, al despreciar el término de la energía E_o de la ecuación (2.7) debido a que son electrones muy débilmente unidos al átomo, al resolver la nueva ecuación bajo el principio de conservación de energía y de momento se llega a la expresión que permite conocer la energía del fotón dispersado, dada por:

$$E_d = \frac{E_i}{1 + \frac{E_i}{m_e c^2} (1 - \cos \phi)} \quad (2.8)$$

donde que ϕ es el ángulo con el que sale el fotón dispersado, m_e la masa del electrón y c la rapidez de la luz en el vacío.

Finalmente, el efecto Compton se presenta en fotones incidentes cuya energía oscila en el rango de 30 keV a 30 MeV [56].

2.4.4 Efecto Fotoeléctrico

Es un fenómeno originado por la interacción entre un fotón y un electrón ligado, el cual, se localiza en las capas más internas del átomo. Como consecuencia de la "absorción" o transferencia total de energía del fotón incidente se produce un fotoelectrón que consiste en un electrón libre extraído del átomo, siendo este un resultado de ionización. En la **Figura 2.8** se ilustra el efecto fotoeléctrico.

Para lograr el efecto de ionización la energía del fotón incidente E_i debe de ser igual o mayor a la energía de ligadura E_o del electrón, matemáticamente esto se representa como:

$$E_i = E_o + E_c \quad (2.9)$$

donde E_c es la energía cinética que adquiere el electrón al ser liberado siempre que se cumpla la condición $E_i > E_o$. La energía E_o en algunos textos se denota como ϕ (que no representa un ángulo) y recibe el nombre de función de trabajo.

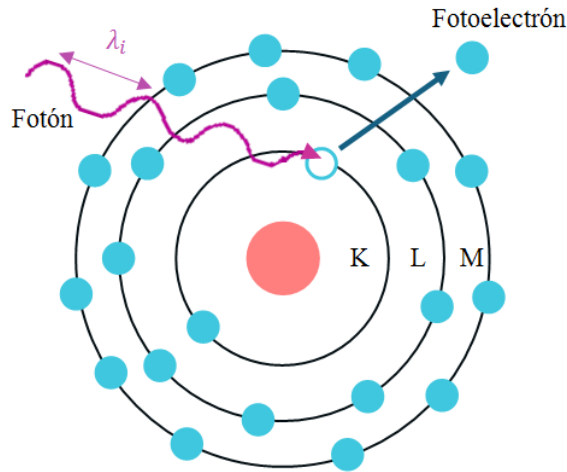


Figura 2.8. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico [62].

En la **Tabla 2.10** se muestran las energías de ligadura de los electrones en la capa K para algunos elementos químicos.

Tabla 2.10. Energía de ligadura de los electrones en la capa K de algunos elementos químicos presentes en el cuerpo humano y, algunos usados en blindaje para protección radiológica [62].

Elemento	Energía de ligadura (keV)
Hidrógeno	0.02
Carbono	0.3
Nitrógeno	0.4
Oxígeno	0.5
Aluminio	1.6
Calcio	4.1
Yodo	33
Tungsteno	69
Plomo	88

Conforme va aumentando el número atómico del elemento químico aumenta la energía necesaria para producir un fotoelectrón. En el diagnóstico clínico con rayos X se emplea el rango de energías de 30 a 120 keV [63], los cuales poseen la energía necesaria para interactuar con los átomos en el cuerpo humano a través del efecto fotoeléctrico, sin embargo, existe un resultado empírico que establece lo siguiente:

“Aun cuando el rayo incidente posee la energía suficiente, la probabilidad p de que experimente el efecto fotoeléctrico es inversamente proporcional a la energía E del rayo elevada al cubo y, es directamente proporcional al número atómico Z del material elevado al cubo, es decir, $p \approx (Z/E)^3$ [62]”.

Finalmente, un proceso que acompaña al efecto fotoeléctrico es la emisión de rayos X característicos (que serán descritos en la sección 2.6.5 en la técnica EDS) como consecuencia de la creación de vacantes o huecos en las capas internas del átomo al ser ionizado.

2.4.5 Producción de pares

La energía de un electrón en reposo se puede calcular mediante la relación:

$$E = m_e c^2 \quad (2.10)$$

donde m_e corresponde a la masa del electrón y c la rapidez de la luz en el vacío. Por tanto, tras sustituir los respectivos valores se obtiene el resultado de 0.51 MeV. Este valor es importante porque permite determinar la energía requerida en un haz de radiación electromagnética para producir el fenómeno de producción de pares, el cual consiste esencialmente en la conversión de energía en materia; la energía del fotón incidente es usada para la creación de un electrón y un positrón, por lo que, la energía en dicho fotón debe de ser de al menos $2 \times 0.51 \text{ MeV} = 1.02 \text{ MeV}$ (recordando que el positrón tiene la misma masa que el electrón). Así, cualquier energía adicional en el fotón se traduce en energía cinética ganada en las partículas generadas.

La ecuación que establece la conservación de energía en la producción de pares es:

$$h\nu_i = 2 m_e c^2 + E_+ + E_- \quad (2.11)$$

siendo ν_i la frecuencia del fotón incidente y, E_+ y E_- la energía cinética del positrón y el electrón, respectivamente [64]. En la **Figura 2.9** se bosqueja el fenómeno de producción de pares, el cual, no ocurre por la interacción del fotón incidente con un electrón ligado, sino que es el producto de la interacción del fotón con el campo eléctrico del núcleo atómico [65].

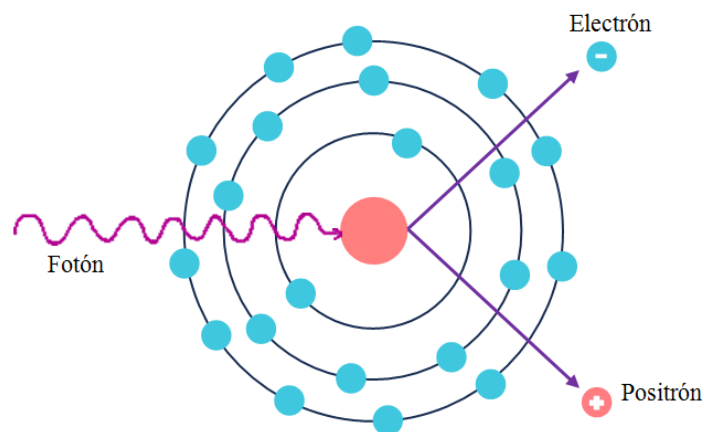


Figura 2.9. Representación esquemática del fenómeno de producción de pares [62].

En el caso particular del positrón, si éste colisiona con un electrón libre en el medio se produce un fenómeno colateral conocido como aniquilación de pares en el que, a diferencia de la producción de pares, la masa de ambas partículas se transforma en energía, de hecho, el resultado de tal interacción genera dos fotones antiparalelos cada uno con energía de 0.51 MeV [66], vea la **Figura 2.10**.

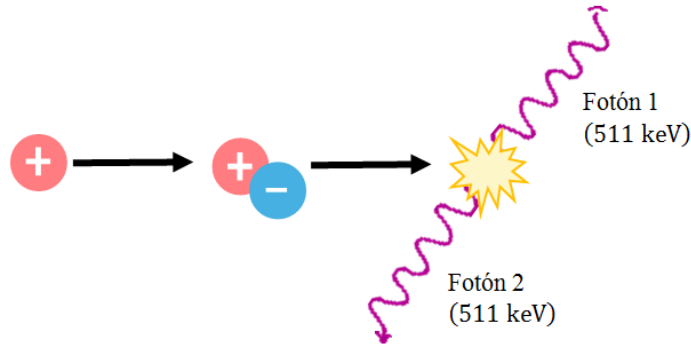


Figura 2.10. Representación esquemática del fenómeno de aniquilación de pares [67].

2.4.6 Fotodesintegración

Es el proceso mediante el cual un fotón de alta energía es absorbido por un núcleo produciendo como resultado la expulsión de un neutrón y la conversión del núcleo blanco a uno de sus isótopos. Se representa con la siguiente ecuación:



donde el fotón es representado con la letra γ , el núcleo blanco con X , el número másico A , el número atómico Z y finalmente n corresponde al neutrón liberado.

Para conocer la energía mínima ($h\nu_0$) que requiere el fotón incidente para producir el fenómeno de fotodesintegración se realiza el balance de masa – energía de la ecuación (2.12) dada por:

$$h\nu_0 + m_x c^2 = m_y c^2 + m_n c^2 \quad (2.13)$$

despejando $h\nu_0$:

$$h\nu_0 = (m_y c^2 + m_n c^2) - m_x c^2 \quad (2.14)$$

siendo m_x la masa del núcleo blanco con número másico A , m_y la masa del isótopo resultante con número másico $A - 1$ y c la rapidez de la luz en el vacío.

En la desintegración del deuterio (el isótopo más simple con un par neutrón - protón):



Es fácil calcular con la ecuación (2.14) que la energía mínima que requiere el fotón incidente es 2.22 MeV [68]. Para isótopos más complejos la energía del fotón incidente es mayor a 2.22 MeV.

2.5 Interacción de partículas cargadas con la materia

La radiación corpuscular incluye a los neutrones y a las partículas cargadas, las cuales se dividen a su vez en dos grupos identificados en la **Figura 2.11**.

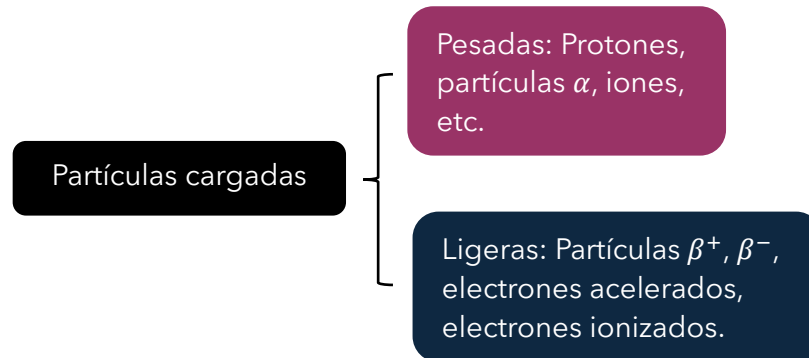


Figura 2.11. División de partículas cargadas en función de su masa [56].

Las partículas cargadas interactúan con la materia mediante fuerzas de Coulomb. Similar a lo que ocurre en el efecto Compton, cuando una partícula cargada interactúa con un electrón ligado cede parte de su energía y sale desviada en otra dirección en la que puede interactuar con un segundo electrón ligado y repetir el proceso; de esta forma la partícula cargada incidente interactúa con una cierta cantidad de electrones hasta perder en forma total su energía cinética así, durante este proceso ésta recorre una distancia a la que se llama longitud de trayectoria. El alcance es el promedio de las longitudes de trayectoria recorridas por el cúmulo de partículas cargadas incidentes sobre la materia [56]. Entonces se observa que las partículas cargadas no tienen una atenuación (descrita por la Ley de Lambert – Beer) como la radiación electromagnética, sino que, se habla de un alcance.

En esta sección se hablará del caso particular de interacción de la materia con partículas cargadas ligeras, es decir, electrones.

2.5.1 Interacción de electrones con la materia

Cuando un electrón externo incide sobre la materia, dependiendo de con qué parte del átomo interactúa da lugar a la formación de un proceso u otro, estos se colocan en el esquema de la **Figura 2.12**.

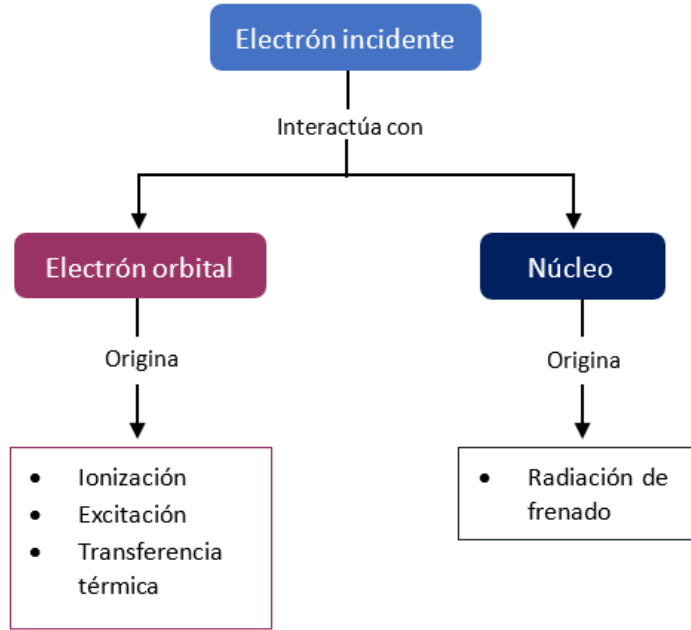


Figura 2.12. Procesos que se originan en la interacción del átomo con el electrón incidente [56].

En el caso particular de la interacción del electrón con el núcleo, la expresión para conocer la fracción de energía del electrón incidente que se transforma en radiación de frenado es:

$$f = 3.5 \times 10^{-4}(Z E) \quad (2.16)$$

donde Z es el número atómico y E la energía del electrón incidente.

En adición, el alcance de los electrones se calcula mediante el siguiente par de expresiones empíricas:

$$\begin{aligned} R &= 412 E^{1.25-0.0954 \ln(E)} & 0.01 < E < 2.5 \text{ MeV} \\ R &= 530 E - 106 & E > 8 \text{ MeV} \end{aligned} \quad (2.17)$$

con las unidades de R en $\frac{mg}{cm^2}$ y E es la energía del electrón incidente. La ecuación (2.17) también es válida para positrones.

En la **Figura 2.13** se representa la interacción del electrón incidente con los electrones ligados y con el núcleo atómico. En A, el electrón incidente provoca la ionización de un electrón ligado, el cual a su vez comienza a interactuar con los electrones ligados vecinos o circundantes; al electrón liberado como resultado del efecto de ionización y que por sí solo puede seguir produciendo más ionizaciones se le conoce como electrón delta. En B el electrón incidente colisiona con otro electrón ligado generando la respuesta de excitación o transferencia térmica y, finalmente en C el electrón incidente experimenta desaceleración debido a su interacción con el campo eléctrico del núcleo. A causa de la desaceleración el electrón incidente pierde parte de su energía cinética liberándola en forma de radiación electromagnética.

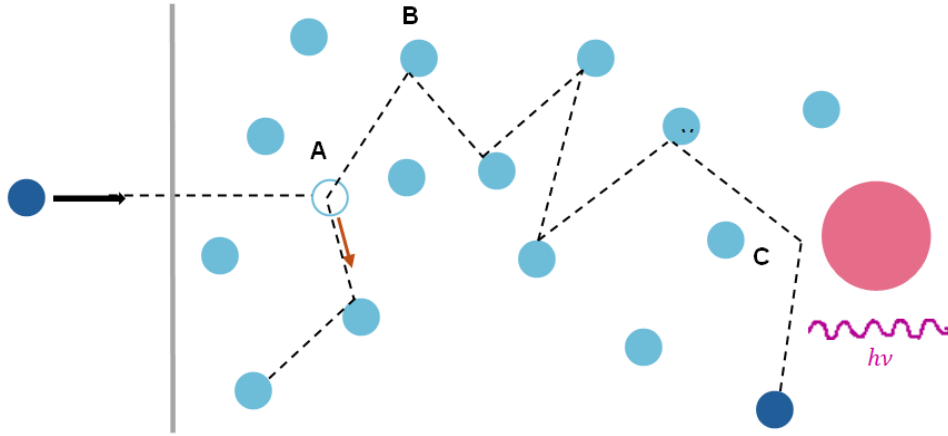


Figura 2.13. Múltiple desviación que experimenta el electrón incidente al interactuar con electrones ligados al átomo [69].

Entonces, de acuerdo con la **Figura 2.13** los electrones incidentes sobre la muestra van perdiendo su energía cinética por las colisiones múltiples y por la radiación de frenado que experimentan pudiéndose escribir esto como:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{collision} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{radiation} \quad (2.18)$$

siendo el cambio de la energía E por unidad de longitud x el poder de frenado total de la partícula cargada ligera [70].

Para el término de poder de frenado asociado con la radiación de frenado se tiene la siguiente fórmula empírica de Bethe – Bloch [70]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_r = \frac{N E Z(Z + 1)e^4}{137 m^2 c^4} \left(4 \text{Ln} \left\{ \frac{2E}{mc^2} \right\} - \frac{4}{3}\right) \quad (2.19)$$

De igual forma se tiene una fórmula de Bethe – Bloch para el término relacionado con la pérdida de energía debido a las colisiones [70]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \frac{2 \pi N Z e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m v^2} \left[\text{Ln} \left(\frac{m v^2 E}{2 I^2 (1 - \beta^2)} \right) - \text{Ln}(2) (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - \beta^2}) \right] \quad (2.20)$$

donde:

N : Número de átomos por centímetro cúbico

E : Energía del electrón incidente

Z : Número atómico del material u átomo con el que interacciona

e : Carga del electrón

m : Masa del electrón

c : La rapidez de la luz en el vacío

ϵ_0 : Constante de permitividad del vacío

v : Rapidez con la que viaja el electrón en el medio

I : Energía de ionización del átomo

β : Rapidez relativa dada por el cociente $\left(\frac{v}{c}\right)$

2.6 Técnicas espectroscópicas y microscópicas

Las técnicas espectroscópicas estudian las características de la materia en función de su interacción con la radiación. Estas técnicas implican la aplicación de un haz de radiación sobre la muestra y la subsecuente medición de su respuesta [71]. Se basan en los fenómenos ópticos de luminiscencia (fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia, etc.), absorción, emisión y dispersión. Cada técnica espectroscópica cuenta con tres elementos básicos: fuente de luz o excitación, la muestra del material que se desea analizar y un detector [72].

La información del comportamiento de la materia ante una longitud de onda específica o rango de ellas se captura en un espectro. Un espectro es la representación gráfica de la distribución de la intensidad de radiación electromagnética emitida o absorbida por un material en función de la longitud de onda incidente en él [73].

Existe una clasificación general de la espectroscopía basada en la estructura de la materia o bien en la respuesta que ésta presenta al interactuar con un haz de radiación (particularmente ondas EM), vea la **Figura 2.14**.

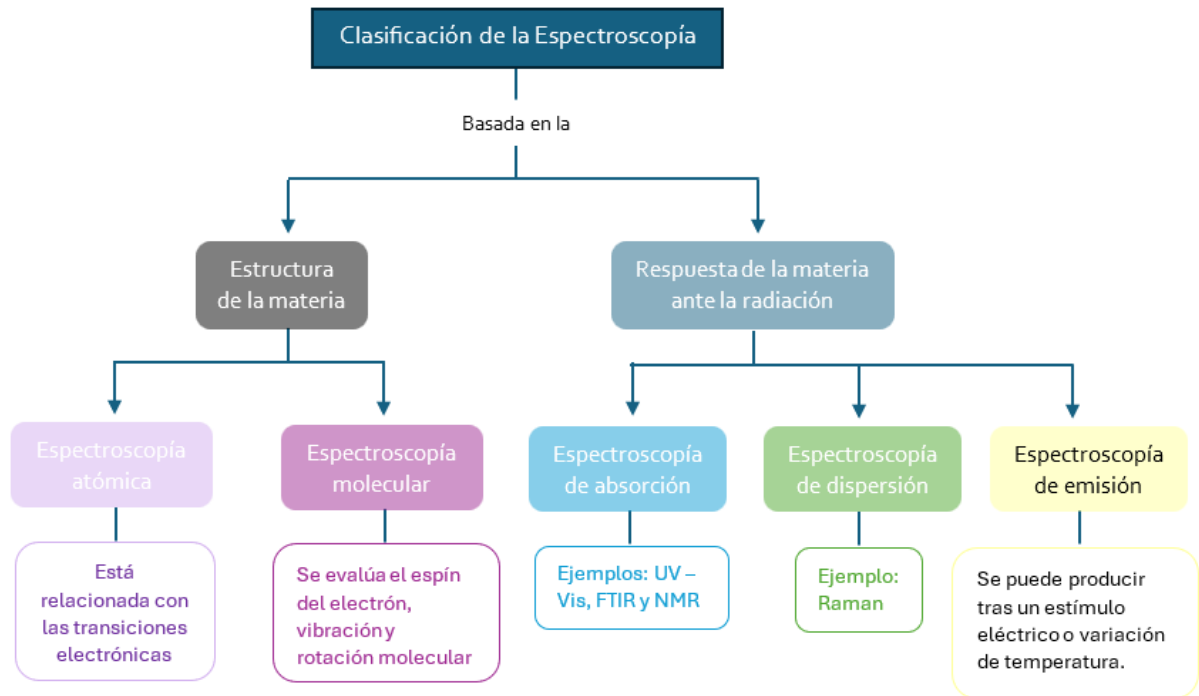


Figura 2.14. División alterna de la espectroscopía [74].

Otra clasificación de la espectroscopía se lleva a cabo tomando en cuenta la zona o región del espectro electromagnético en la que se localiza el láser o fuente de iluminación que se incide sobre la muestra de análisis. Consulte la **Tabla 2.11**.

Tabla 2.11. Técnicas espectroscópicas en diferentes zonas del espectro EM [75].

Región del espectro EM	Técnica
Ondas microondas	Espectroscopía de microondas
Infrarrojo	Espectroscopía FTIR
	Espectroscopía Raman
Ultravioleta – Visible	Espectroscopía UV – Vis
	Espectroscopía de absorción atómica
	Espectroscopía de fluorescencia
	Espectroscopía de fosforescencia
Rayos X	Difracción de rayos X
	Fluorescencia de rayos X
Rayos gamma	Espectroscopía Mössbauer

Hay otras técnicas de espectroscopía que no emplean ondas EM en el estudio de la muestra, tal como se observó en la espectroscopía de emisión de la **Figura 2.14**. Algunas técnicas ejemplo que entran en este escenario son la espectroscopía de dispersión de energía, abreviada como EDS, en la que se utiliza un haz de electrones para irradiar el

material o bien la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) donde se usa corriente alterna.

En adición, cabe mencionar que hay estudios como la microscopía óptica y la microscopía electrónica que también emplean radiación en la muestra de análisis, aunque, con otro objetivo: obtención de imágenes o visualización de estructuras que son imperceptibles para el ojo humano [76].

2.6.1 Termoluminiscencia

La luminiscencia se entiende como la capacidad que poseen algunos materiales para emitir luz tras absorber energía externa [77]. Los métodos de excitación que proporcionan energía al material conllevan fenómenos físicos que van desde ondas mecánicas como el sonido, estímulos mecánicos como la presión y fricción y, ondas electromagnéticas (infrarrojo, luz visible, UV y radiación ionizante) incluyendo un cambio de energía en el material provocado por una reacción química.

En el caso específico de la radiación ionizante, ultravioleta y la luz visible como métodos de excitación, la luminiscencia se divide en dos ramas principales bosquejadas a continuación en la **Figura 2.15**: La fluorescencia y la fosforescencia, las cuales se diferencian entre sí fundamentalmente por el tiempo τ_c en el que la luz es emitida.

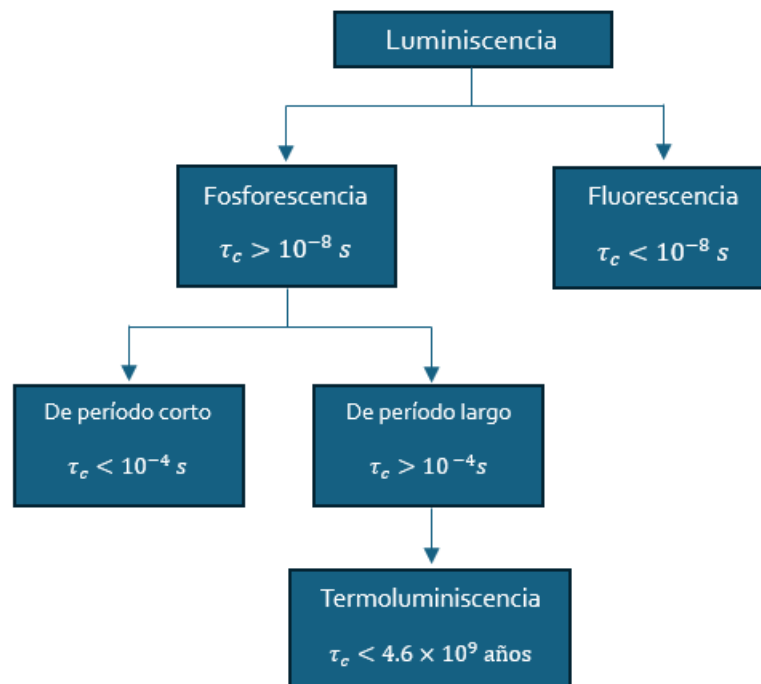


Figura 2.15. Clasificación de la luminiscencia de acuerdo con el tiempo característico τ_c en el que se presenta la emisión de luz [78].

La termoluminiscencia, como se ha observado en la **Figura 2.15**, es un caso de fosforescencia en el que la emisión de luz en el material previamente irradiado es provocada debido a un proceso de calentamiento (incremento de temperatura constante en intervalos de tiempo específicos) [79]. La termoluminiscencia se observa en materiales aislantes y semiconductores caracterizados por la presencia o identificación de una banda prohibida en el *modelo de bandas de energía*.

En la **Figura 2.16** se muestra un primer esquema que ejemplifica el cambio que experimenta el material a nivel de los electrones cuando absorbe energía.

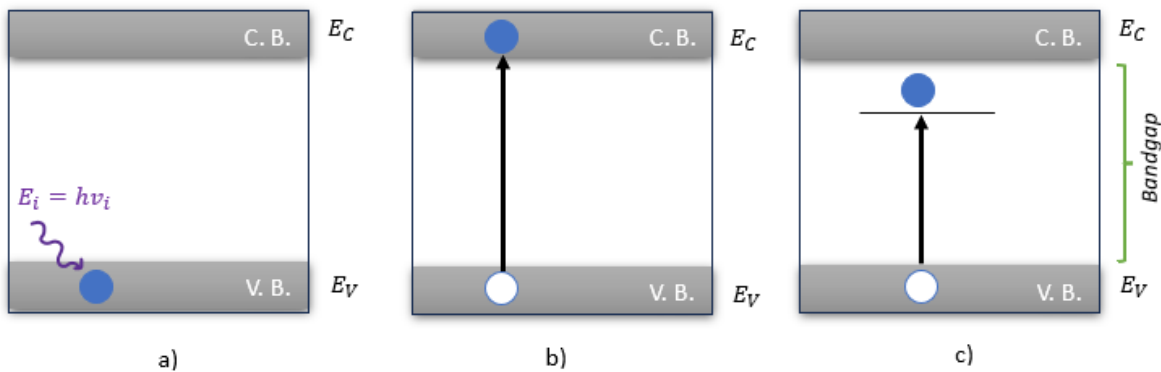


Figura 2.16. Absorción de energía en el sistema electrónico del material irradiado. En a) el electrón se localiza en la banda de valencia (V.B.) con un nivel de energía E_V . A continuación, absorbe la energía E_i de la radiación incidente, tal absorción da lugar a dos posibles escenarios: en b) $E_i > E_C - E_V$ permite la liberación del electrón hacia la banda de conducción (C.B.) con la respectiva creación de un hueco en la banda de valencia. En c) $E_i < E_C - E_V$ donde el electrón alcanza un estado metaestable o trampa situada en el *band gap* [79].

Un estado metaestable o trampa al hablar de los átomos y la red que éstos conforman consisten en defectos o impurezas (vacantes, intersticios, átomos diferentes a los átomos constituyentes, etc.)

En el caso específico en el que el electrón se encuentra en la banda de conducción no permanece en ese estado por un periodo largo de tiempo, sino que vuelve al estado inicial, es decir, a la banda de valencia siguiendo distintas rutas (mecanismos de recombinación).

El esquema de la **Figura 2.16** pertenece a la primera etapa del fenómeno de la termoluminiscencia: *La irradiación del material*. Por su parte, en la segunda etapa: *Calentamiento del material*, se debe tener en cuenta que uno de los procesos probables que pueden tener lugar es que el electrón al pasar de la banda de conducción a la de valencia, quede atrapado en una trampa localizada en la banda prohibida (conocida también como band gap). Así mismo, si el material continúa siendo calentado por un tiempo suficientemente largo, los electrones atrapados adquieren la energía suficiente para salir

de las trampas y alcanzar nuevamente la banda de conducción. Una vez que los electrones están en la banda de conducción experimentan los procesos ilustrados en la **Figura 2.17**.

El proceso que experimenta el electrón en la banda de conducción en su transición a la banda de valencia en la **Figura 2.17** es:

- Ser atrapado nuevamente. Señalando en el esquema la existencia de trampas con diferente profundidad (diferentes nivel de energía).
- Experimentar una recombinación radiativa o no radiativa con un hueco ubicado en la banda de valencia.
- Ser capturado en un centro luminescente activado previamente por un hueco. Si la interacción electrón – hueco es radiativa, la luz emitida con energía $E_l < E_c - E_v$ da lugar al fenómeno de termoluminiscencia.

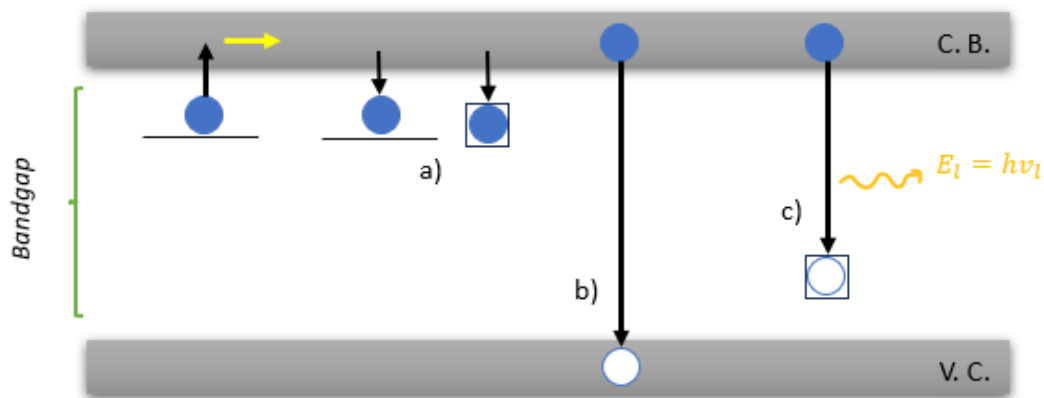


Figura 2.17. Procesos que experimenta el electrón una vez que alcanza la banda de conducción (el material fue calentado) [79].

Con el modelo simplificado presentado de la termoluminiscencia, se definen una serie de variables llamadas en su conjunto parámetros cinéticos, los cuales son:

E: energía de activación o profundidad de la trampa (eV). Es la diferencia de energía entre la banda de conducción y un estado metaestable (trampa).

s: factor frecuencia (*segundos*⁻¹). Representa el número de veces por segundo que el electrón atrapado interactúa con fonones reticulares [80].

b: orden de la cinética. Cubre un rango de valores de 1 a 2 teniendo los siguientes significados:

- $b = 1$ corresponde a cinética de primer orden, los electrones en la banda de conducción no experimentan el proceso de retratamiento, sino que caen de forma directa en los centros luminescentes (**Figura 2.17c**).

- ii. $b = 2$ es cinética de segundo orden, los electrones en la banda de conducción experimentan el proceso de reatrapamiento (**Figura 2.17a**).
- iii. $1 < b < 2$ es nombrada cinética de orden general. Representa un caso intermedio en el que ocurre tanto cinética de primer orden como segundo orden.

Un caso especial en el que $b = 0$, los electrones en la banda de conducción regresan a la banda de valencia mediante procesos de recombinación no radiativos (una variante de la **Figura 2.17b**).

Finalmente, al hablar de emisión de luz, la curva característica que muestra la distribución de intensidad de dicha luz emitida es la curva de brillo. La curva de brillo consiste en un gráfico en el que se registra intensidad I como función de la temperatura o tiempo. La intensidad $I(T)$ está relacionada con la cantidad de fotones emitidos por el material en una temperatura específica al ser sometido al proceso de calentamiento.

2.6.2 Triboluminiscencia

Es un fenómeno de emisión que involucra la transformación de energía mecánica en luz visible [81]. La emisión de luz es generada por la transición radiativa del electrón en la banda de conducción hacia la banda de valencia previamente mencionada en la sección 2.6.1.

La palabra "triboluminiscencia" fue creada en 1895 por Wiedemann quién partió del prefijo "tribo" que significa frotar, lo tomó de la palabra griega "tribein". Hoy en día, la triboluminiscencia no incluye solo el esfuerzo mecánico de frotar dos objetos entre sí para observar el fenómeno, sino que pasa a ser un concepto con mayor alcance donde se añaden los estímulos mecánicos de: trituración, deformación, escisión, compresión o tratamiento con ultrasonido [81].

La triboluminiscencia y la mecanoluminiscencia son términos usados indistintamente, sin embargo, la emisión de luz en la mecanoluminiscencia ocurre cuando el material es deformado bajo tensión [82].

2.6.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de estructuras cristalinas (o grado de cristalinidad) en materiales compuestos [83].

El acomodo de los átomos en un cristal es posible ubicarlo en un plano de modo que, la estructura total se visualice como una familia de planos; en el análisis particular en el que se tiene planos paralelos separados por una distancia constante d , éstos se conocen como planos de Bragg [84]. Vea la **Figura 2.18**.

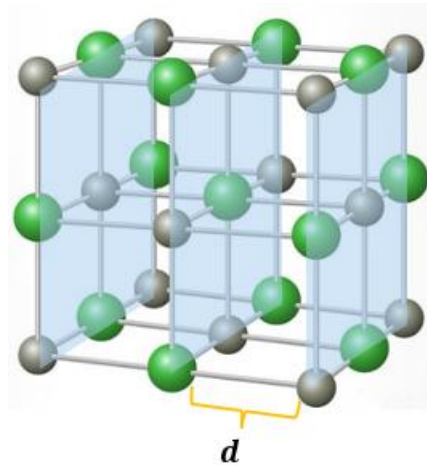


Figura 2.18. Un ejemplo de planos de Bragg en la estructura cristalina del cloruro de sodio. Los iones de Cl^- se representan por las esferas en color verde y el Na^+ las esferas en color gris [85].

En DRX, como su nombre lo indica, se emplea un haz de rayos X con la característica de que sea monocromático. Cuando el haz incide sobre el material, los átomos constituyentes presentan el fenómeno de *scattering*, particularmente la dispersión Rayleigh; dependiendo del número atómico Z y energía de los rayos X aparecen también los mecanismos de efecto fotoeléctrico y dispersión Compton [86].

En la disposición ordenada de átomos en el cristal teniendo en cuenta que cada uno de ellos dispersa la luz incidente, aquellas ondas secundarias resultantes que tengan la misma fase presentarán interferencia constructiva [84].

De la interferencia constructiva se deduce la ley de Bragg cuyo esquema representativo se muestra en la **Figura 2.19**. Dos haces provenientes de la fuente de rayos X impactan en la muestra a diferentes profundidades, de modo que, el haz 2 recorre una distancia mayor con relación a la que recorre el haz 1, la diferencia en distancia se conoce como diferencia de camino, la cual, es señalada en color verde en el esquema de la **Figura 2.19**.

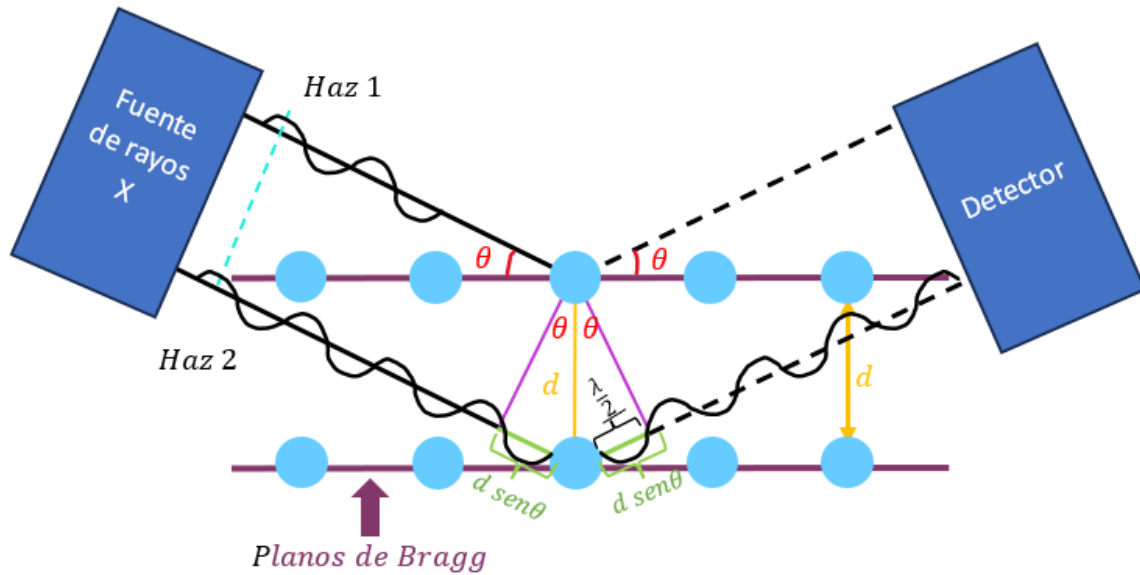


Figura 2.19. Incidencia y dispersión de luz en átomos localizados en los planos de Bragg [84].

La ley de Bragg permite calcular la diferencia de camino mediante la expresión:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.21)$$

donde la constante n es el orden del haz dispersado [87].

En la práctica se conoce la longitud de onda λ de los rayos X que se hacen incidir sobre la muestra, el ángulo θ por otro lado, se obtiene del espectro de difracción de rayos X, por ende, la variable de interés o que se desea calcular es la distancia d empleando entonces la siguiente ecuación:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (2.22)$$

Por otro lado, se utiliza la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño promedio de los cristalitos en el material, siendo ésta:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \operatorname{Cos} \theta} \quad (2.23)$$

con el siguiente significado en las variables:

τ : Es el tamaño promedio de los cristalitos

K : Es la constante de Scherrer. Es adimensional. Puede tomar el valor en el rango de 0.62 – 2.08, usualmente se toma alrededor de 0.89. En este trabajo se usará el valor de 0.9 tomando como referencia [88].

β : Es el ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM). Se manipula en radianes.

θ : Es el ángulo de Bragg en grados.

Los métodos DRX para la determinación del tamaño del cristalito son aplicables en cristalitos cuyo tamaño cae en el rango de 1 – 100 nm [89], [90].

Finalmente, al conocer la distancia interlaminar d y el tamaño promedio de cristalito τ el número de láminas N se calcula con la expresión [91]:

$$N = \frac{\tau}{d} + 1 \quad (2.24)$$

2.6.4 Espectroscopía de Infrarrojo

La base teórica de la espectroscopía por infrarrojo parte del hecho fundamental del movimiento inherente de las moléculas: sus enlaces se contraen y se estiran en forma constante con una frecuencia particular, este tipo de movimiento en la molécula se nombra modo vibracional recordando que, la molécula también posee modos rotacionales y traslacionales [92].

Los modos vibracionales se dividen a su vez en:

1. Vibraciones de tensión o estiramiento
2. Vibraciones de flexión o doblamiento

En las vibraciones de **estiramiento** se produce un cambio en la longitud del enlace que une a dos átomos vecinos mientras que en las vibraciones de **doblamiento** lo que cambia es el ángulo del enlace respecto a una posición inicial o de equilibrio [93]. Los movimientos posibles en los átomos en los modos vibracionales se bosquejan en la **Figura 2.20**.

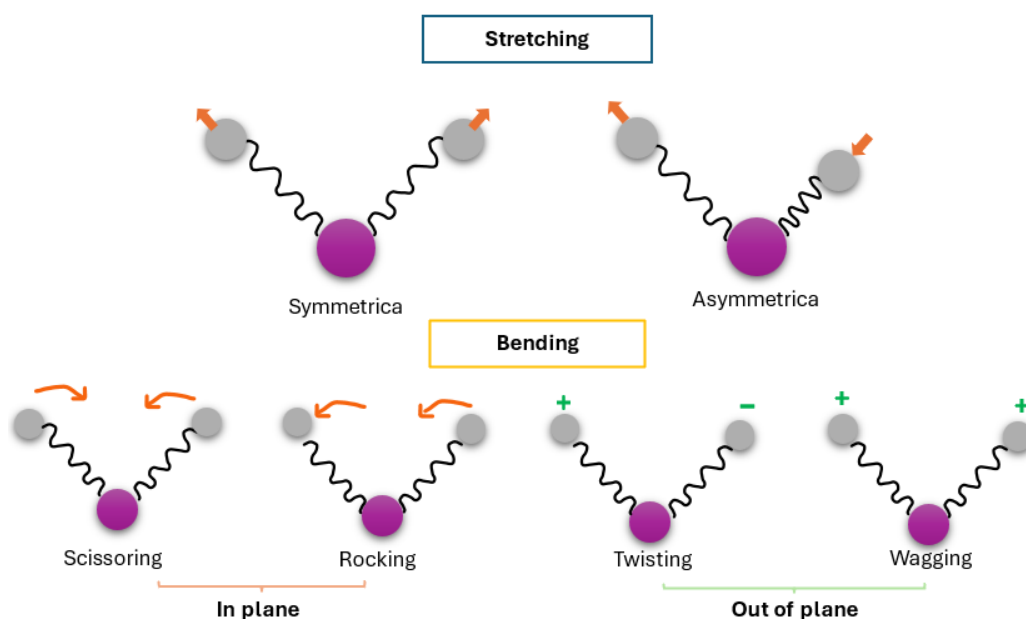


Figura 2.20. Movimientos generados en las vibraciones moleculares [94].

Una vez identificados los movimientos que experimentan los átomos de una molécula en las vibraciones de estiramiento y doblamiento no hay que dejar de lado la **frecuencia** con la que se llevan a cabo. Así, una molécula presenta estiramiento o doblamiento a frecuencias específicas que son asociadas a su vez a niveles de energía. Por otro lado, una molécula absorbe energía de una fuente o estímulo externo si la frecuencia de ésta coincide con la frecuencia de vibración de la molécula. El resultado de tal absorción de energía se ve reflejada en el incremento de amplitud del estiramiento o doblamiento según sea el caso [95]. Eventualmente la molécula tiende a su estado inicial liberando el exceso de energía en forma de calor.

El cálculo de la energía para los niveles vibracionales de una molécula diatómica se realiza partiendo de un sistema simple: dos masas conectadas por un “resorte” sin masa. Vea la **Figura 2.21**.



Figura 2.21. Representación del enlace como un “resorte” que mantiene unidos a dos átomos.

Las ecuaciones conocidas para el oscilador armónico clásico se reescriben para el oscilador armónico cuántico tal que la expresión para los niveles de energía es [96]:

$$E_n = h\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{donde } n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.25)$$

donde h es la constante de Planck y la variable ω engloba la información respecto a la frecuencia de vibración. Se definen dos variables ω , una para la vibración de estiramiento (stretching) y otra para la vibración de doblamiento (bending):

$$\omega_{stretch} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \quad \text{y}; \quad \omega_{bend} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_b}{\mu}} \quad (2.26)$$

k_s es la constante de fuerza en la vibración de estiramiento (*stretching force constant*), su valor incrementa de acuerdo con el tipo de enlace, es decir, si se tiene un enlace simple, doble o triple, siendo éste último el de mayor valor. Por otro lado, k_b (*bending force constant*) representa la resistencia al cambio en el ángulo original del enlace. La variable μ es la **masa reducida** dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.27)$$

Entonces, al tomar las expresiones en (2.26) y (2.27) vemos que son dos factores los que determinan la absorción de la luz incidente: la constante k (según el tipo de vibración) y la masa reducida μ .

Por otro lado, ¿Qué mide entonces un equipo de espectroscopía infrarroja? Consulte la **Figura 2.22**.

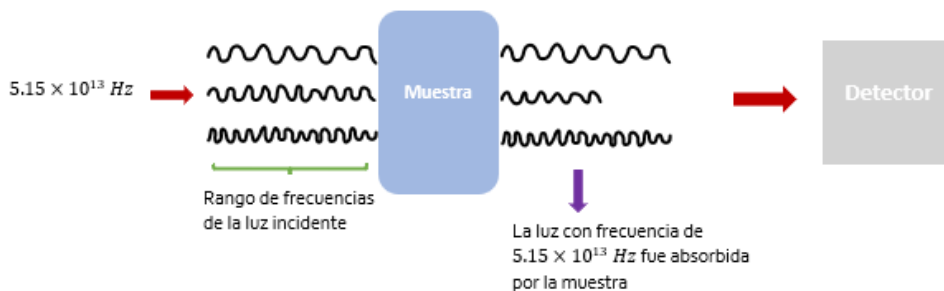


Figura 2.22. Conteo o medición en el detector de un equipo de espectroscopía infrarroja [92].

De acuerdo con la **Figura 2.22**, para una fuente de luz compuesta por varias frecuencias, la luz con frecuencia $5.15 \times 10^{13} \text{ Hz}$ (onda central) fue absorbida en la muestra de modo que, el detector registra para dicha frecuencia una intensidad I dada por:

$$I = x I_0 \quad (2.28)$$

siendo $x < 1$ e I_0 la intensidad inicial del haz incidente con la frecuencia $5.15 \times 10^{13} \text{ Hz}$. Entre mayor absorción de luz a una frecuencia específica la constante x tenderá a cero; a nivel de la muestra significa que posee una gran cantidad de moléculas idénticas que están siendo excitadas a dicha frecuencia.

En la práctica, se establece un rango de número de onda en el que un grupo funcional absorbe la radiación incidente (porción infrarroja del espectro electromagnético, generalmente en el rango de $4,000$ a 400 cm^{-1} para moléculas orgánicas). Algunos ejemplos de enlaces típicos son mostrados en la **Figura 2.23**.

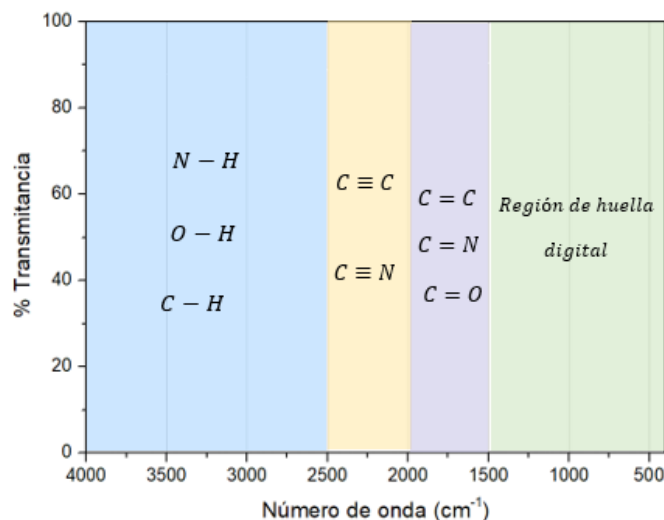


Figura 2.23. Las cuatro regiones de absorción en las vibraciones de estiramiento de acuerdo con los átomos enlazados [95].

2.6.5 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Es una técnica que permite conocer la composición cercana a la superficie de la muestra. Es importante enfatizar que el modelo de capas de electrones en el átomo establece que los electrones giran alrededor del núcleo siguiendo una trayectoria específica conocida como órbita o capa, las cuales, están caracterizadas por un valor de energía específico. Las capas se etiquetan con números o con las letras K, L, M, N, etc., correspondiendo la capa K a la capa 1, la capa L a la capa 2, etc., [97]. Cada capa posee un número fijo de electrones, tal como se observa en la **Figura 2.24**. En un átomo el llenado de capas se realiza de la capa más interna hacia la más externa de acuerdo con su configuración electrónica.

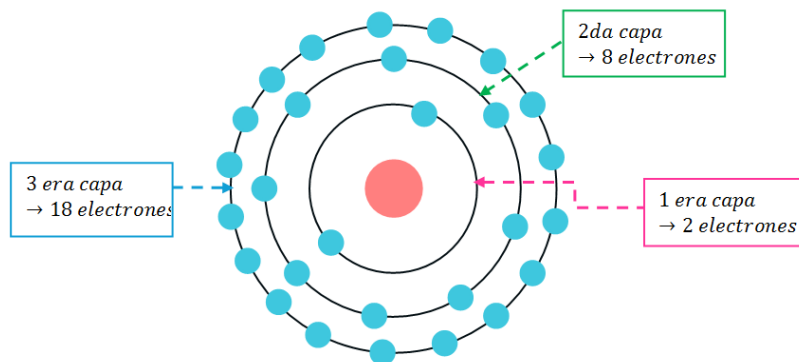


Figura 2.24. Cantidad de electrones permitidos en función de las capas o nivel de energía [97].

Como se mencionó en las secciones 2.4 y 2.5, existen diversos fenómenos por los cuales la materia puede ser ionizada, en la técnica EDS el efecto de ionización ocurre por la incidencia de electrones de alta energía sobre la muestra; estos electrones son producidos

en un microscopio electrónico de barrido (SEM) [98]. Entonces, cuando el electrón incidente interactúa con un electrón localizado en una capa interna del átomo teniendo la suficiente energía para liberarlo se crea una vacante. Así pues, la consecuencia de generar una vacante en una capa interna del átomo deriva en la emisión de **rayos X característicos**.

La **Figura 2.25** ilustra la producción de rayos X característicos.

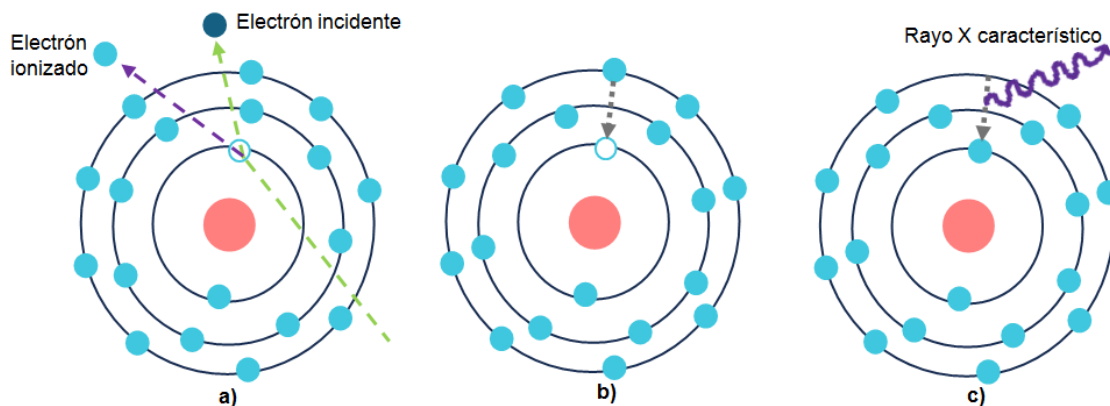


Figura 2.25. Producción de rayos X característicos. En a) un electrón incidente interactúa con un electrón de la capa K logrando extraerlo, en b) un electrón en una capa externa ocupa la vacante creada en la capa K y en c) el exceso de energía del electrón de una capa más externa al ocupar ahora la capa interna se libera con la emisión de rayos X característicos [62].

De acuerdo con los niveles de energía involucrados, los rayos X característicos reciben un nombre en particular, los rayos X característicos que se producen por el salto energético del electrón en la capa L hacia la capa K son los rayos K_{α} y, aquellos que se producen por la transición de la capa M a la capa K son los rayos K_{β} . En el caso de la transición de la capa M hacia la capa L se tienen los rayos L_{α} y así sucesivamente.

Con esta breve descripción, cabe aclarar que la técnica EDS permite conocer la composición superficial de la muestra detectando los rayos X característicos generados tras incidir en ésta un haz de electrones; esto es posible porque cada elemento químico posee su propio espectro de emisión de rayos X característicos.

2.6.6 Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite analizar la superficie de un material en cuanto a su morfología y composición química. Esto es posible gracias a la interacción de un haz de electrones (de decenas de keV) con la muestra que se desea analizar [99].

Los electrones que impactan en la muestra son generados por *efecto termoiónico* en un filamento de tungsteno que forma parte de una componente del equipo denominado “cañón de electrones”. En la **Figura 2.26** se muestran los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

En la **Figura 2.26a)**, tras ser generados los electrones en el filamento de tungsteno son acelerados hacia el ánodo (**Figura 2.26b**). En el caso de la luz, tanto su trayectoria como su intensidad pueden ser controladas mediante lentes, por ende, esta idea se mantiene en la manipulación de los electrones solo que, en lugar de usar lentes ópticas se emplean “lentes magnéticas” (**Figura 2.26c**) que consisten en bobinas de alambre. En las lentes magnéticas se controla la trayectoria, el diámetro y la corriente del haz de electrones [99].

Las bobinas de barrido en la **Figura 2.26d)** permiten el control del haz de electrones sobre la superficie de la muestra (**Figura 2.26e**) y, a través de ellas se hace el barrido horizontal y vertical cubriendo un área determinada [100]. De la **Figura 2.26 f) a h)** se muestran los detectores de electrones que darán a continuación lugar a la creación de imágenes.

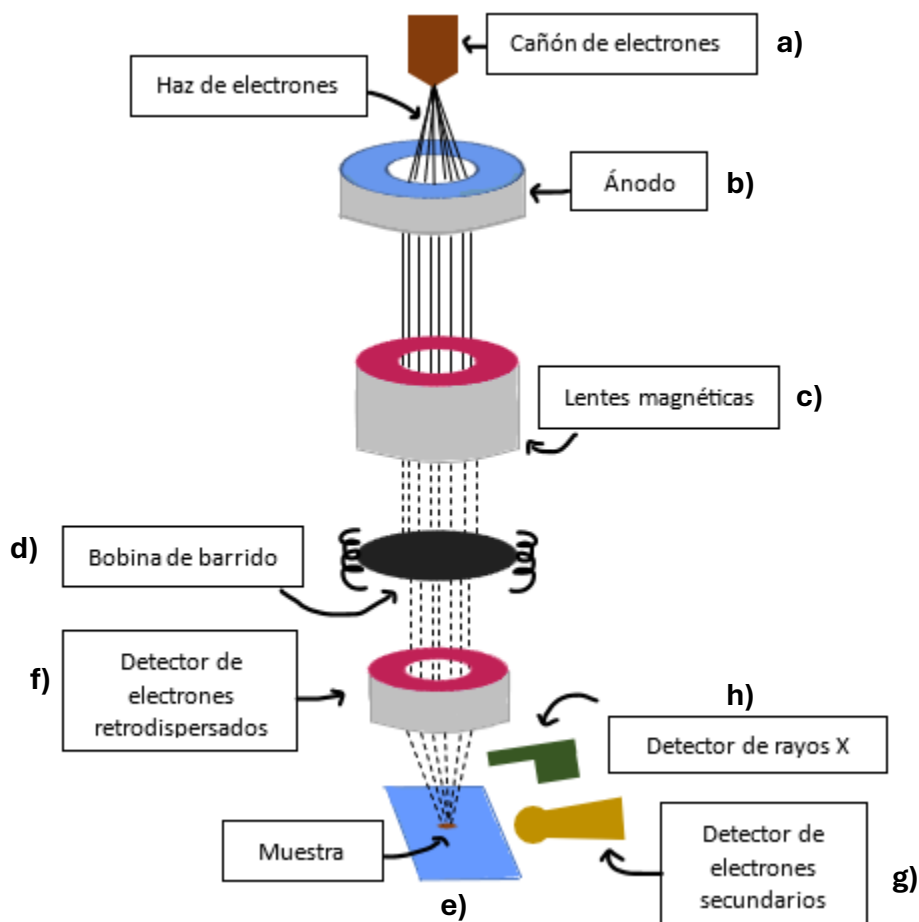


Figura 2.26. Componentes básicos de la columna electrón – óptica del microscopio en la técnica de análisis SEM [101].

Una vez que los electrones alcanzan la muestra de análisis se generan señales que provienen de electrones o fotones, tal como se presenta en la **Figura 2.27**.

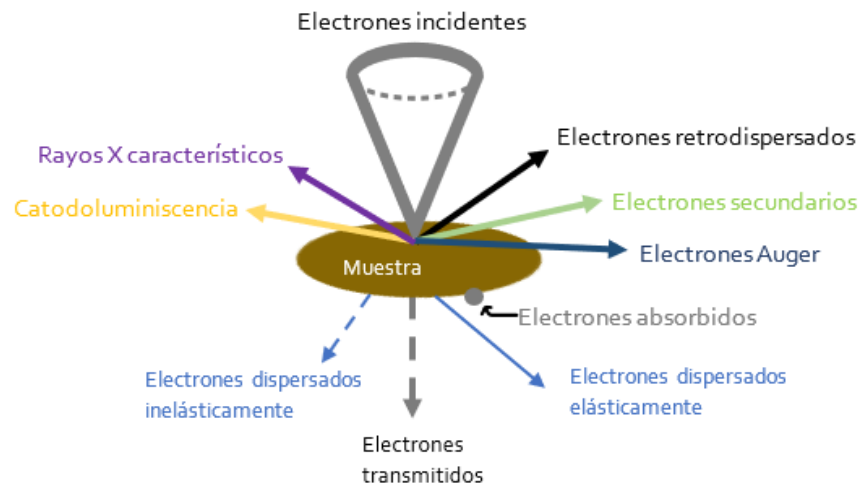


Figura 2.27. Productos resultantes de la interacción del haz de electrones incidentes con la muestra de análisis [102].

En SEM se utilizan los electrones secundarios y los electrones retrodispersados para la creación de imágenes que revelan la morfología del material. Los electrones secundarios provienen de una profundidad en la muestra menor a 10 nm mientras que los electrones retrodispersados son generados en profundidades de 10 a 100 nm [103]. Hay autores que definen el rango de profundidad menor a 100 nm para los electrones secundarios y la profundidad de 1 μm para los electrones retrodispersados [100].

Por otro lado, los rayos X característicos vistos en la **Figura 2.27** son los que se emplean en la técnica EDS para conocer la composición química de la muestra, tal como se describió en la sección anterior.

En cuanto al análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (**TEM**, por sus siglas en inglés), la información que se utiliza para la construcción de una imagen es la fracción de electrones incidentes que logra atravesar o abandonar (electrones transmitidos de acuerdo con la **Figura 2.27**) la muestra de análisis [104].

2.6.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman examina la luz dispersada por una muestra de material tras incidir en ésta un haz de luz monocromático con frecuencia ν_i .

El efecto Raman es un análogo a la dispersión Rayleigh, salvo que, la interacción que experimenta el fotón incidente con el átomo o molécula es inelástica, implicando entonces la pérdida o ganancia de energía a nivel de la molécula; la molécula no vuelve a su estado inicial o de origen, sino que pasa a un estado rotacional o vibracional distinto [61].

El 0.0000001 % de la luz incidente sobre la muestra experimenta dispersión Raman [105].

En la transición del estado virtual al estado inicial ocurren tres posibles escenarios, como se muestra en la **Figura 2.28**.

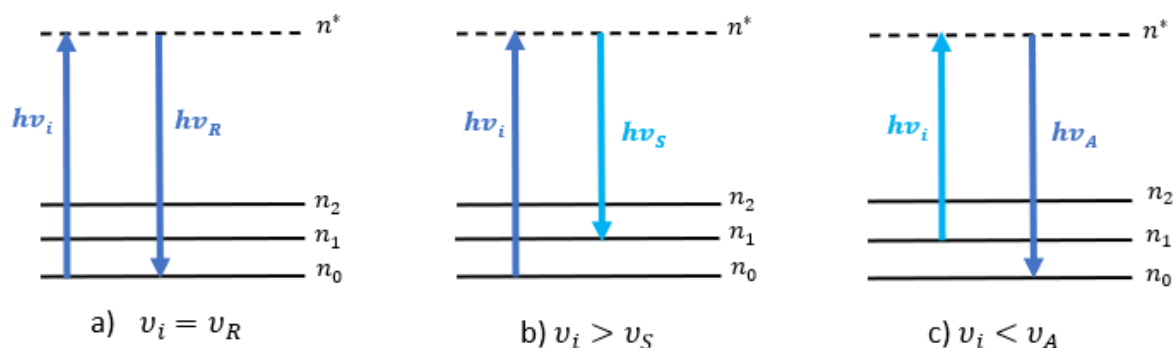


Figura 2.28. Escenarios posibles en el fenómeno de dispersión [106].

En la **Figura 2.28a)** el fotón dispersado con energía $h\nu_R$ posee la misma frecuencia ν_i del fotón incidente; este fenómeno corresponde a la **dispersión Rayleigh**. En la **Figura 2.28b)** el fotón dispersado tiene una frecuencia ν_S menor a la frecuencia ν_i del fotón incidente, en este caso se produce la **dispersión Raman Stokes**. Finalmente, en la **Figura 2.28c)** el fotón dispersado adquiere una frecuencia ν_A mayor la frecuencia ν_i del fotón incidente (**dispersión Raman anti – Stokes**).

2.6.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se conoce también como espectroscopía electrónica para análisis químico o ESCA. Es una técnica cuantitativa que permite analizar la composición elemental de la superficie de un material y, también determinar los enlaces que forman los elementos presentes. El análisis se realiza típicamente en un rango de profundidad que va de los 0 nm a 10 nm [107].

Esta técnica permite detectar todos los elementos químicos con números atómicos mayores a 2 [108].

La muestra es irradiada con un haz de rayos X monocromático así, el fundamento teórico que permite explicar el análisis XPS es el **efecto fotoeléctrico** en el que hay ionización [109]. La ecuación (2.9) de la sección 2.4.4. permite conocer la energía cinética del fotoelectrón generado dada por:

$$E_c = E_i - E_o \quad (2.29)$$

donde E_i es la energía del fotón incidente y E_o la energía de ligadura del electrón localizado en capas internas del átomo. Solo los electrones cercanos a la superficie logran llegar al detector del equipo; los fotoelectrones producidos a distancias mayores de 10 nm respecto a la superficie van disminuyendo su energía cinética como consecuencia de la interacción

(choques inelásticos) con electrones ligados circundantes entonces, no poseen la energía cinética necesaria que para llegar al detector [110].

El espectro resultante consiste en un gráfico del número de fotoelectrones como función de la energía de ligadura E_o , la cual, es calculada a partir de la energía cinética E_c medida. La curva visualizada es una serie de picos agudos donde cada uno de ellos representa un elemento químico [110]. Cada pico producto se somete a un proceso de deconvolución, de modo que se obtienen una serie de curvas superpuestas, tal como se observa en la **Figura 2.29**. Conociendo el área bajo cada curva se puede estimar el porcentaje de cada enlace presente; en el caso de la señal del carbono de la **Figura 2.29** es interesante investigar con qué átomos forma uniones y en qué proporción.

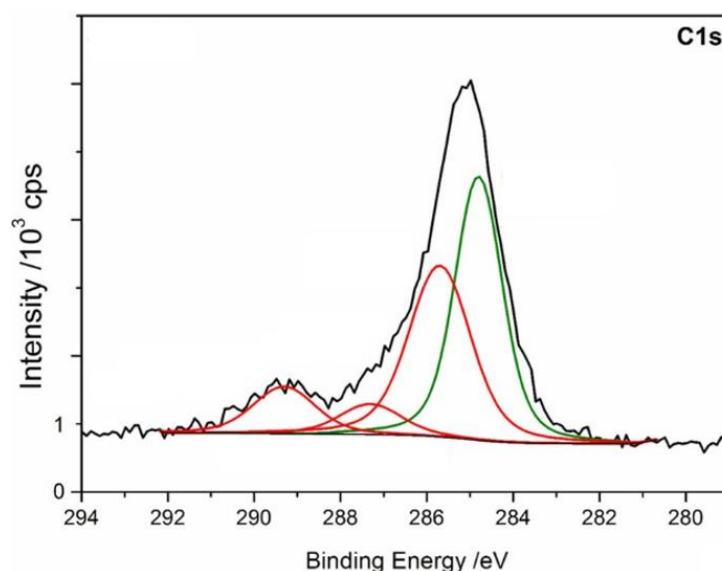


Figura 2.29. Deconvolución de la señal (pico) asociada al carbono en un espectro XPS [111].

Finalmente, en la **Tabla 2.12** se presenta un resumen de las técnicas espectroscópicas y microscópicas que son empleadas en el presente trabajo.

Tabla 2.12. Resumen de las técnicas espectroscópicas analizadas.

Técnica	Fenómeno físico que analiza	Procedimiento	Qué información da el espectro o imagen resultante
Termoluminiscencia	Transiciones electrónicas	Se somete el material (aislante o semiconductor) previamente irradiado a un proceso de calentamiento [79].	Profundidad de las trampas, factor frecuencia, orden de la cinética.
DRX	Dispersión elástica de un haz de radiación	Se irradia la muestra de material con un haz de rayos X monoenergético (aproximadamente 1.5 Å) [84].	Grado de cristalinidad en el material.
IR	Modos vibracionales (stretching y bending)	Se somete a la muestra a un rango de longitudes de onda que van desde los 2,500 nm a 25,000 nm (infrarrojo medio) [95].	Grupos funcionales presentes en el material.
EDS	Emisión de rayos X característicos	La muestra es bombardeada con electrones de alta energía (típicamente en el rango de 60 keV a 300 keV para TEM, para SEM 30 keV [112]).	Composición elemental de la superficie de la muestra.
SEM	Electrones retrodispersados y electrones secundarios		Morfología de la superficie de un material con un poder de aumento de 1 – 2 millones de veces.
TEM	Electrones transmitidos	*Nota para TEM: Grosor de la muestra < 100 nm [113].	Produce una imagen de la morfología interna del material. Tiene un poder de aumento de 10 – 50 millones de veces.
Raman	Dispersión inelástica de un haz de radiación	Se incide en la muestra un haz de luz monocromático (se manejan las longitudes de onda de 785 nm, 633 nm y 532 nm) [114].	La proporción de defectos respecto a la cantidad de átomos de carbono con hibridación sp ² (hablando de alótopos del carbono)
XPS	Fotoelectrones	La muestra es irradiada con un haz de radiación monocromático cuya energía depende del material del ánodo. Si el ánodo es de Mg, la energía del haz de radiación es de 1.25 keV [115].	Composición elemental de la superficie de un material y el análisis de los diferentes ambientes químicos de un elemento químico en particular (generalmente el carbono).

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describirán los materiales, equipos y las metodologías experimentales empleadas en esta tesis, tanto para la síntesis de óxido de grafito y su posterior exfoliación para la obtención de GO, así como las técnicas espectroscópicas y microscópicas que se utilizaron para la caracterización del material, tales como: Termoluminiscencia, DRX, FTIR, SEM, EDS, TEM, Raman y XPS, las cuales, permitieron en un primer caso verificar la síntesis del GO y posteriormente, se usaron para realizar estudios comparativos con las muestras irradiadas.

El GO fue manipulado en dos presentaciones: en polvo y en pastillas así, de acuerdo con la técnica espectroscópica o microscópica de análisis se utilizó una versión u otra.

3.1 Preparación del óxido de grafeno

Se identificaron 2 etapas globales en la preparación del GO, siendo éstas la oxidación del grafito y la exfoliación del óxido de grafito. La primera consistió en la adición de grupos oxigenados en las láminas que componen al grafito mientras que la exfoliación es un proceso en el que son separadas las láminas o capas que constituyen al material a través de la ruptura de los enlaces existentes entre capas vecinas. La exfoliación se puede llevar a cabo mediante un procedimiento físico (microondas, mecánico e ultrasonido), químico o térmico [116]; en el presente trabajo se hace uso de una exfoliación por ultrasonido. Se describen a continuación las dos etapas mencionadas.

3.1.1 Oxidación del grafito

La oxidación del grafito se llevó a cabo partiendo de uno de los métodos modificados al método original de Hummers & Offeman, recordando que éste último fue propuesto en 1958. El método empleado es el que reportó Ulloa – Vázquez, 2017 [117]. Cabe aclarar que en el presente trabajo fueron implementados cambios en cuanto al tiempo y temperaturas de reacción respecto al método de síntesis de referencia. El grafito precursor (de grado técnico) fue adquirido en la plataforma comercial Mercado Libre con el número de publicación #553807087.

En cuanto a los reactivos, se empleó:

- 1) ácido sulfúrico concentrado (95 al 98 %) (grado reactivo) marca CTR Scientific, el cual, contiene 0.2 ppm de hierro, 0.2 ppm de cloruros y 0.5 ppm de nitratos.

- 2) permanganato de potasio (grado analítico), marca Karal con especificaciones porcentuales de 99 % KMnO_4 , 0.005% cloruros y cloratos y 0.02 % sulfatos.
- 3) peróxido de hidrógeno al 30 % (grado reactivo) marca Karal con composición porcentual de 0.0003 % cloruros, 0.005 % sulfatos, 0.01% amonio, 0.03 % fosfatos, 0.03 % nitratos, 0.0001 % metales pesados (como el plomo) y 0.00005 % hierro.
- 4) agua desionizada (grado reactivo) marca Meyer contiene cloruros (0.4 ppm), nitratos (0.4 ppm), fosfatos (1.0 ppm), sulfatos (1.0 ppm) y plomo (0.01 ppm).

El procedimiento para la oxidación del grafito se describe a continuación: a 115 ml de H_2SO_4 concentrado colocado previamente en baño de hielo (temperatura a $4^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) se le adicionaron 5.0 g de grafito en polvo, vea la **Figura 3.1, paso 1**.

La reacción se mantuvo en agitación constante durante 30 min. Bajo la misma temperatura, se añadieron a continuación 15 g de KMnO_4 (**Figura 3.1, paso 2**) y se mantuvo en agitación durante 30 min. Después de ese tiempo, se llevó la reacción a una temperatura de $35^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$ (**Figura 3.1, paso 3**) y durante 2 horas estuvo en agitación constante. Posteriormente, se adicionaron lentamente 230 ml de H_2O desionizada (**Figura 3.1, paso 4**) y se dejó en agitación durante 30 min. Finalmente se adicionaron 83 ml de H_2O_2 al 30 % (**Figura 3.1, paso 5**) y se mantuvo en agitación durante 30 min. El producto resultante (un sólido color marrón) se lavó con H_2O desionizada hasta obtener el pH de ésta (**del paso 6 al 9 en la Figura 3.1**). Se centrifugó y/o decantó el producto y se dejó secar a la temperatura de 65°C en un tiempo mayor a 12 horas (**Figura 3.1, paso 10**).

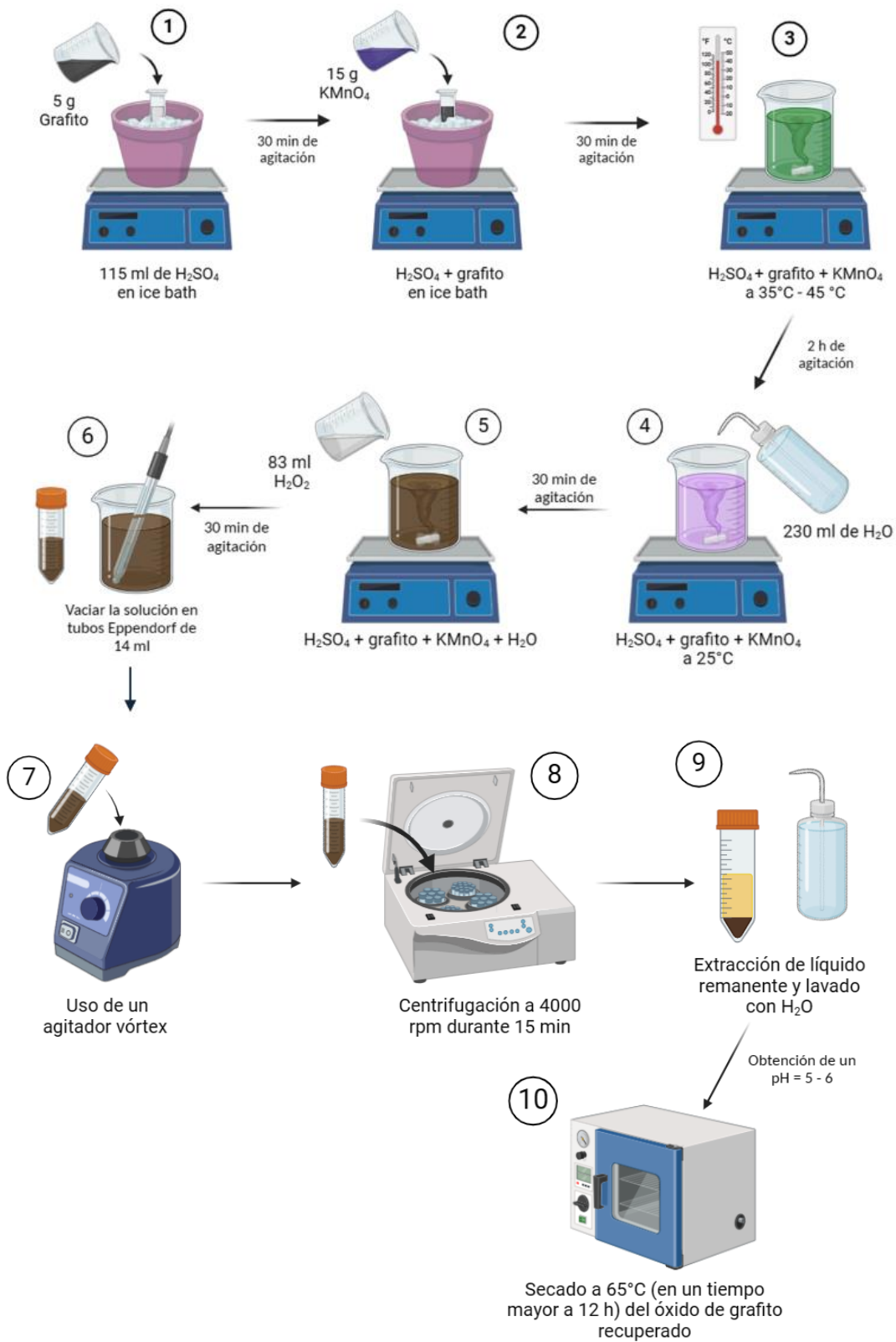


Figura 3.1. Pasos ejecutados en la síntesis de óxido de grafito.

3.1.2 Exfoliación del óxido de grafito

En esta segunda etapa se preparó una solución 0.1 g de óxido de grafito en 10 ml de agua destilada y se sonicó en un baño de ultrasonidos en un equipo con frecuencia de $42 \text{ kHz} \pm 6 \%$ en un tiempo de 4.5 horas. Tras culminar el proceso de exfoliación por ultrasonido, la solución fue decantada, se extrajo el líquido y se dejó secando a la temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (nuevamente considerando un tiempo mayor a 12 horas). El sólido final obtenido se trituró en un mortero de ágata.

La **Figura 3.2** muestra el óxido de grafeno una vez que éste es retirado del horno; como se aprecia, el óxido de grafeno se agrupa en gránulos que, son deshechos posteriormente con el proceso de molido.



Figura 3.2. Óxido de grafeno recuperado del proceso de secado.

3.1.3 Repetición de la síntesis de óxido de grafeno

La primera síntesis desarrollada fue una síntesis de prueba que permitió la familiarización con el método de Hummers modificado. A partir de la segunda síntesis se fueron implementando variaciones al método reportado por Ulloa – Vázquez, las cuales se fundamentan en observaciones experimentales propuestas como un complemento al procedimiento ejecutado en la primera síntesis, esto con el fin de hacer más seguro el proceso, ajustar los tiempos a la disponibilidad de los equipos o materiales y disminuir la cantidad de reactivos con el fin de generar una ruta de síntesis de menor costo y cuyo producto resultante cumpla con las características deseadas para su aplicación.

En la **Tabla 3.1** se muestra el número de síntesis de GO efectuadas, tiempos de agitación, temperaturas manipuladas y los rendimientos de la reacción en cada una de ellas.

Tabla 3.1. Comparación de los parámetros de reacción en las síntesis de GO.

Parámetro de la reacción	No. Síntesis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Grafito (g)	0.50	5.01	5.01	5.01	2.00	5.03	5.02	*3.01
H_2SO_4 (ml)	12	115	115	115	46	115	116	70
Temperatura de agitación <i>grafito</i> + H_2SO_4 (°C)	4	4	4	5	5	5	5	5
Tiempo de agitación <i>grafito</i> + H_2SO_4 (min)	10 – 15	33	30	30	30	36	31	32
$KMnO_4$ (g)	1.50	15.00	15.02	15.03	6.01	15.02	15.02	9.04
Tiempo de agitación <i>grafito</i> + H_2SO_4 + $KMnO_4$ en ice bath (min)	8 – 10	30	30	30	30	31	31	30
Segunda temperatura de agitación con el $KMnO_4$ (°C)	35 – 38	37	42	24	43	42	45	43
Tiempo de agitación <i>grafito</i> + H_2SO_4 + $KMnO_4$ al incrementar la temperatura (horas)	2.08	2	2	2	2	2.03	2.02	2.03
Agua destilada (ml)	23	230	230	230	92	230	230	138
Tiempo de agitación <i>grafito</i> + H_2SO_4 + $KMnO_4$ + H_2O (min)	27	30	30	33	30	30	30	32
** Temperatura de <i>grafito</i> + H_2SO_4 + $KMnO_4$ + H_2O al terminar la agitación (°C)	Temperatura ambiente				91	69	89	90
H_2O_2 (ml)	2.5	82	83	83	33	83	83	50
Tiempo de agitación de <i>grafito</i> + H_2SO_4 + $KMnO_4$ + H_2O + H_2O_2 (min)	17	33	54	30	30	30	30	30
Método de separación	Filtración al vacío	Centrifugado	Filtración al vacío y centrifugado	Centrifugado				
Tiempo de exfoliación por ultrasonido (h)	4.5	4.5	4.13	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Tiempo de reposo de H_2O + GO (días)	0	0	0	0	23	23	23	15
GO recuperado (g)	0.3	5.84	4.35	6.26	1.98	4.70	4.57	3.07
% Rendimiento de la reacción	60	116.56	86.82	124.94	99	93.43	91.03	101.99

Nota: *El grafito precursor en la síntesis ocho fue substituido por un grafito de grado reactivo marca KEM.
 **De la síntesis 1 a la 4 se mantuvo la solución a temperatura ambiente, de la 5 a la 8 se incrementó la temperatura en el rango de 69°C a 91°C.

Particularmente, en el producto de la síntesis 2, 4 y 8 se reporta un rendimiento de reacción mayor al 100 %, debido a la presencia de humedad, considerando que el GO es un material higroscópico.

Los dos pasos principales señalados en la **Tabla 3.1** que dan lugar a la oxidación del grafito son:

- Agitación de *grafito* + H_2SO_4 + $KMnO_4$ en ice bath.
- Agitación de *grafito* + H_2SO_4 + $KMnO_4$ fuera del ice bath, donde se realiza un incremento de temperatura.

La forma de cuantificar tales pasos se relaciona con el tiempo de agitación. A partir de la **Tabla 3.1** se construyó la **Tabla 3.2**, la cual, retoma la información de las cantidades de

masa utilizadas en el proceso de oxidación del grafito, siendo éstas el grafito, el ácido sulfúrico y el permanganato de potasio. Adicionalmente se incluye una quinta y sexta columna: en la quinta columna se tomó la suma de los tiempos de agitación del *grafito* + H_2SO_4 + $KMnO_4$ tanto en ice bath como fuera del ice bath. En la sexta columna se calculó un parámetro que corresponde con la cantidad de masa total agitada por minuto.

Tabla 3.2. Masas y tiempo de agitación de los reactivos bajo los cuales se lleva a cabo el proceso de oxidación del grafito.

No. síntesis	Grafito (g)	H_2SO_4 (g)	$KMnO_4$ (g)	Tiempo de agitación (min)	Tasa de agitación (g/min)
1	0.5	22.08	1.5	135	0.178
2	5.01	211.60	15	150	1.544
3	5.01	211.60	15.02	150	1.544
4	5.01	211.60	15.03	150	1.544
5	2	84.64	6.01	150	0.617
6	5.03	211.60	15.02	153	1.514
7	5.02	213.44	15.02	152	1.536
*8	3.01	128.80	9.04	152	0.927

*Recordando que en la octava síntesis se utilizó un segundo grafito precursor. Además, debe tenerse en cuenta la conservación en el número de revoluciones por minuto utilizada en la parrilla (450 rpm), el mismo valor para las ocho síntesis.

En la sexta columna de la **Tabla 3.2** puede observarse la variación en la cantidad de material agitado por unidad de tiempo de una síntesis a otra.

Se espera que dicho parámetro refleje el grado de oxidación en el producto. Se ha reportado que, la oxidación de las láminas de grafito sigue una dirección específica (de los bordes hacia el centro) y, va alcanzado puntos de saturación [118].

La tasa de agitación planteada en la **Tabla 3.2** se emplea a continuación como un parámetro de agrupación para los productos teniendo en cuenta la siguiente clasificación:

Tabla 3.3. Asignación en grupos de los productos sintetizados.

Tipo de grafito empleado	No. Síntesis	Nombre del grupo	Condición seleccionada
Grado técnico u industrial	1	A	Tasa de agitación < 0.5 g/min
	2	B	Tasa de agitación > 1 g/min (Promedio de 1.536 g/min)
	3		
	4		
	6		
	7	C	0.5 g/min < Tasa de agitación < 1 g/min
5	D		
Grado reactivo	8		

Nota: Aun cuando la cantidad de masa agitada en la quinta síntesis y octava síntesis cumple con la condición propuesta, no debe olvidarse que difieren en el grafito utilizado como precursor, por lo que, no pueden unificarse en un solo grupo.

3.1.4 Elaboración de pastillas de GO

El producto final de la síntesis del GO consistió en un polvo. Cabe hacer mención que hay algunas técnicas espectroscópicas y microscópicas en las que el estudio del material requiere la manipulación de polvo, en otras el polvo se añade a un solvente y, se tiene un tercer caso en el que el uso de polvo dificulta la toma de datos, por ende, en algunos casos se necesitó manipular el GO en forma de pastillas.

La elaboración de las pastillas se realizó tomando muestras de GO con una masa aproximada de 50 mg. Para la compresión del GO se empleó un gato hidráulico de botella de la marca *Tamer*, el cual se observa en la **Figura 3.3**.

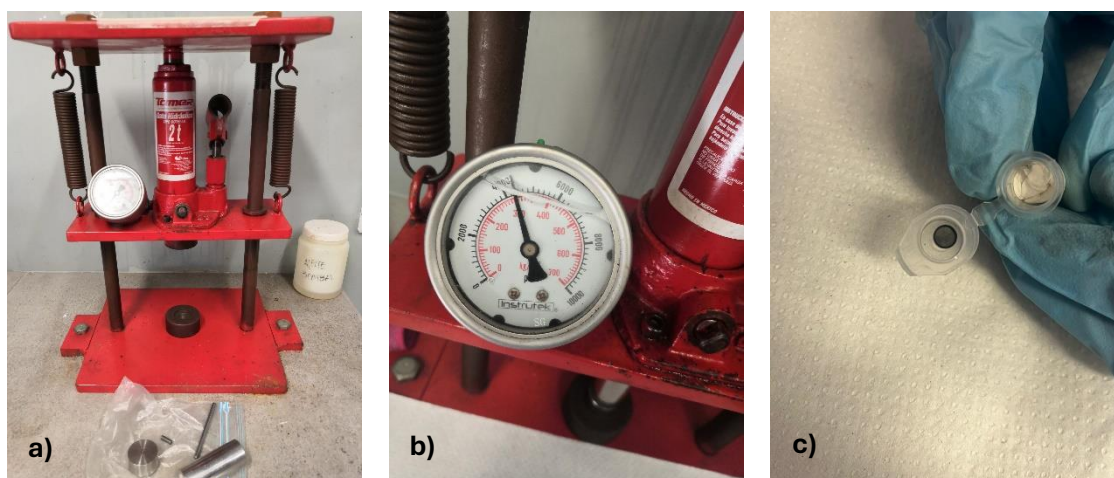


Figura 3.3. Gato hidráulico tipo botella de dos toneladas marca *Tamer*. En a) el instrumento completo, en b) se hace un acercamiento a la válvula reguladora de presión y en c) la pastilla elaborada almacenada en un tubo Eppendorf.

Los 50 mg de GO se depositaron en el interior de un cilindro de 6 cm de largo que posee un orificio con diámetro de 5 mm, una vez colocado el polvo de GO, sobre el mismo orificio se insertaba la varilla metálica; con esta varilla se alcanzaba la compresión del GO al comprimirla a su vez con el actuador (cilindro hidráulico). En la **Figura 3.3.b)** se muestra la presión generada para la elaboración de las pastillas de GO teniendo ésta un valor aproximado de 4,400 psi. Cabe aclarar que al no tener un control digital sobre la válvula reguladora de presión se tuvo el cuidado de manipular un rango de presión de 4000 a 4600 psi. Las pastillas resultantes de GO tenían un diámetro de 4.8 mm y un grosor de 2 mm.

Particularmente, para el estudio de termoluminiscencia donde la pastilla es sometida a un proceso de calentamiento se utilizó politetrafluoroetileno (teflón) en polvo en adición al GO: se utilizó una concentración del 20% m/m de teflón.

En la **Tabla 3.4** se resume el formato de GO y la cantidad utilizada según la prueba de análisis.

Tabla 3.4. Manipulación y cantidad de GO empleada según la técnica microscópica o espectroscópica utilizada.

TÉCNICA DE ANÁLISIS	FORMATO DEL GO
TERMOLUMINISCENCIA	Pastillas (50 mg de GO)
DRX	Polvo (200 - 400 mg)
FTIR	Polvo (15 – 20 mg)
EDS	Disolución (30 – 40 mg de GO en agua)
SEM	Disolución (100 mg de GO en agua)
TEM	Disolución (30 – 40 mg de GO en etanol)
RAMAN	Polvo (50 mg) Pastillas (50 mg)
XPS	Polvo (1 mg)
CANTIDAD TOTAL APROXIMADA DE GO	596 mg \approx 0.6 g

De la **Tabla 3.4** es posible observar que se requieren aproximadamente 0.6 g de muestra de GO para llevar a cabo todas las técnicas de caracterización. Sin embargo, debe de tenerse en cuenta el número de mediciones a repetir, además se debe considerar el material irradiado o no irradiado por ende, si se emplean 5 dosis de radiación se requieren cantidades por encima de los 3 g de GO; el producto de la primera, quinta y octava síntesis no cumplieron con dicho requisito, las síntesis restantes donde la cantidad de GO es mayor a 3 g fueron divididas y destinadas a las pruebas de caracterización según la disponibilidad de los equipos y en algunos casos la contratación de servicios externos.

Cabe mencionar que el GO en polvo o pastilla se colocó y mantuvo en tubos Eppendorf de 1.5 ml y estos en gel sílice para evitar lo más posible la presencia de humedad en la muestra a examinar.

3.2 Irradiación del GO

Para irradiar el GO se empleó un acelerador lineal Synergy de la marca *Elekta* localizado en el hospital Ángeles León en el servicio de radioterapia [119], ver **Figura 3.4**.



Figura 3.4. Acelerador lineal Synergy de Elekta.

Para el proceso de irradiación en el acelerador, las muestras de GO en polvo o pastillas se resguardaban en el interior de un tubo Eppendorf, los cuales eran colocados sobre la mesa de tratamiento y expuestos a un campo de 10 cm × 10 cm con una distancia fuente – superficie (SSD, por sus siglas en inglés) de 100 cm.

Al operar el acelerador en la modalidad de rayos X se seleccionó el voltaje de operación de 6 MV con una tasa de dosis de 480 MU/min, o bien, 480 cGy/min, lo cual es equivalente a entregar una dosis de radiación de 4.8 Gy por minuto. En la modalidad de electrones, se seleccionaron electrones de 6 MeV con la tasa de dosis de 640 MU/ min, esto es, 640 cGy/min.

Los parámetros de irradiación descritos forman parte del protocolo TRS – 398 de la IAEA [120]. Se consideraron además las distancias en las que se absorbe la dosis máxima de radiación tanto para los electrones como para los rayos X de acuerdo con las configuraciones seguidas, siendo éstas de 1.5 cm para rayos X de 6 MV y 1.2 cm para electrones de 6 MeV [121], [122].

Para asegurar las distancias de 1.5 cm y 1.2 cm respectivamente, se utilizaron placas de agua sólida de la marca *Sun Nuclear* [123] que presentan una respuesta ante la radiación (fotones y electrones) similar a la del agua, presentando una diferencia del 0.5 % respecto a ésta. La densidad de las placas de agua sólida es de $1.032 \pm 0.005 \frac{g}{cm^3}$.

En la **Figura 3.5.a)** se muestra la colocación de los tubos Eppendorf sobre la mesa de trabajo tal como se mencionó previamente y, en la **Figura 3.5.b)** la adición de las placas de agua sólida con el grosor de 1 cm y 0.5 cm en la parte superior de los tubos Eppendorf. Cabe mencionar que en el caso de electrones se cambió la placa de agua sólida de 0.5 cm por la de 0.2 cm. Finalmente, en la **Figura 3.5.c)** se observa el montaje de “un cono” sobre el

cabezal que permite dirigir la trayectoria de los electrones generados para que lleguen al material objetivo.

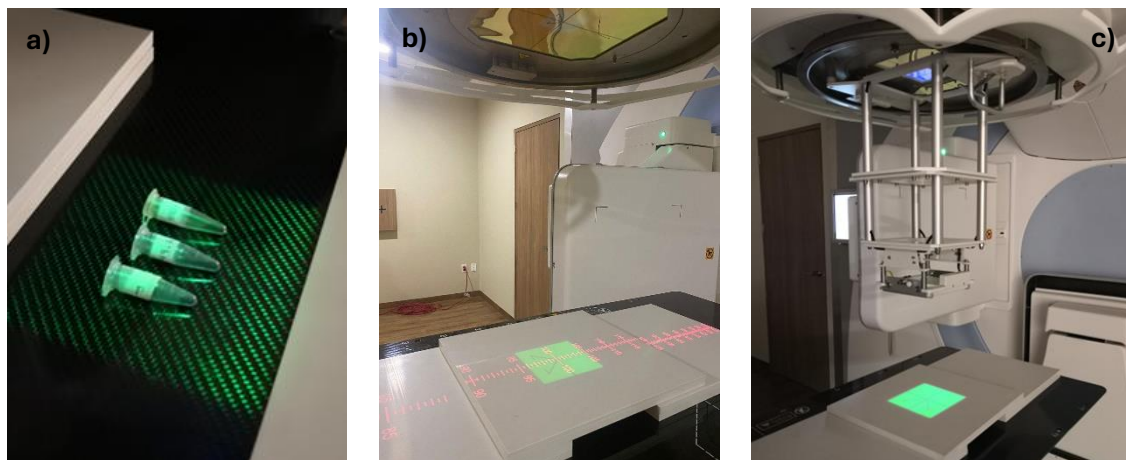


Figura 3.5. Montaje experimental. En (a) el posicionamiento de los tubos Eppendorf dentro del campo de 10 cm × 10 cm, en (b) la adición de las placas de agua sólida por encima de los tubos Eppendorf asegurando una distancia de 100 cm entre la fuente y la superficie de la placa. En (c) la irradiación con electrones involucra el montaje de un accesorio que permite controlar su trayectoria.

El rango de dosis empleado fue de 0 a 20 Gy para el GO en intervalos de 5 Gy, es decir, 0, 5, 10, 15 y 20 Gy. Cada una de estas dosis corresponde a un valor representativo de las categorías enlistadas en la **Tabla 2.1**. Se seleccionó máximo 20 Gy con la finalidad de acotar la evaluación de cambios en el GO en un primer rango de dosis de radiación. En el supuesto de que el GO no mostrara evidencia alguna de modificaciones se buscaría irradiar el material a dosis mayores (pero siempre manteniendo la magnitud de las dosis de radiación a las que se emplean en radioterapia, puesto que el objetivo del presente trabajo es evaluar la viabilidad del GO como material dosimétrico en un rango de dosis de uso clínico).

3.3 Técnicas de análisis microscópico y espectroscópico

Una vez identificados el procedimiento de síntesis y sus parámetros además del montaje en la irradiación del GO se describirán en la presente sección aquellos equipos e instrumentos utilizados en el estudio del GO. Cabe señalar que el GO se analizó en dos etapas: La primera de ellas para verificar su síntesis (caracterización del material obtenido) y la segunda para estudiar cambios estructurales y morfológicos como un efecto posible generado por la radiación.

En la Universidad de Guanajuato campus León se dispone de los equipos de: espectroscopía Raman, Termoluminiscencia y FTIR. El estudio SEM se realizó en campus Guanajuato en la sede Pueblito de Rocha, el estudio EDS y DRX se llevó a cabo en el Centro

de Investigaciones en Óptica (CIO) y la prueba TEM, así como el análisis XPS se llevaron a cabo en el Instituto de Neurobiología de la UNAM y el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del IPN, respectivamente. A continuación, se presenta la descripción de los equipos empleados.

3.3.1 Espectroscopía Raman

Se empleó un equipo DXR Raman Microscope de la marca Thermo Scientific, el cual se muestra en la **Figura 3.6**. El láser empleado fue el de 633 nm con el objetivo de microscopio de 10x. Se usaron dos configuraciones en las mediciones: La primera un análisis de puntos aleatorios que fueron posicionados en diferentes regiones de la muestra y la segunda configuración fue un mapeo de 5 por 5 con tamaño de paso (o distancia entre puntos consecutivos) de 40 μm . Cabe mencionar, la resolución espacial es de 1 μm .

Los parámetros utilizados para el análisis de puntos aleatorios (de 6 a 12 puntos) consistieron en una potencia de láser de 7 mW, un tiempo de exposición para la recopilación de 12 s, un tiempo de exposición previo de 6 s y una cantidad de exposiciones o barridos de 12.

Respecto al mapeo de 5 por 5 que en total da una cantidad de 25 puntos analizados se usó la potencia de láser de 7 mW, el tiempo de exposición para la recopilación de 6 s, el tiempo de exposición previo de 6 s y el número de exposiciones de 6.

En ambos casos se empleó el rango de número de onda de 200 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} .

El GO, sea en polvo o pastilla se depositó sobre un portaobjetos y éste se introdujo a continuación en la bandeja del espectrómetro.

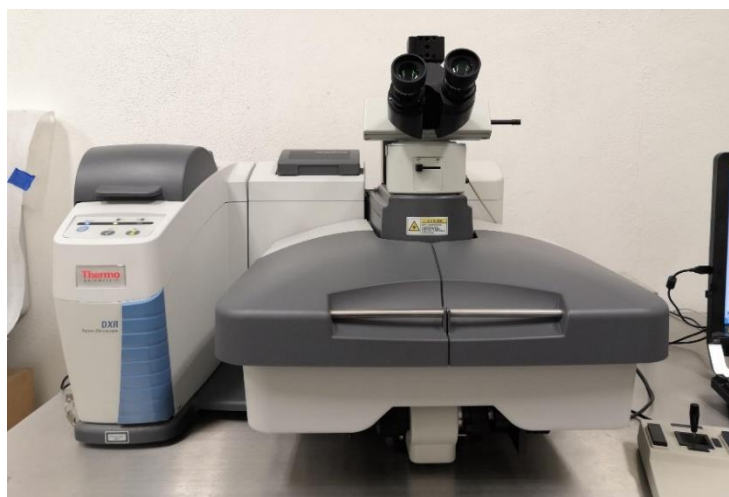


Figura 3.6. Equipo DXR Raman Microscope.

3.3.2 Espectroscopía FTIR

Se utilizó un espectrofotómetro IR Tracer – 100 FTIR de la marca *Shimadzu*, vea la **Figura 3.8.a)**. A diferencia de otros equipos IR, el IR Tracer – 100 cuenta con un accesorio o instrumento (el QATR 10) que permite hacer uso de la técnica ATR (Attenuated total reflectance) para el análisis de muestras (sean sólidas o líquidas) sin requerir la preparación previa de pastillas de bromuro de potasio con el material de interés (en este caso el GO). El QATR 10 tiene un cristal de diamante sobre el cual se coloca la muestra, a su vez la muestra se comprime ligeramente con una punta sujeta a una manivela tal como se observa en la **Figura 3.8.b)** [124].

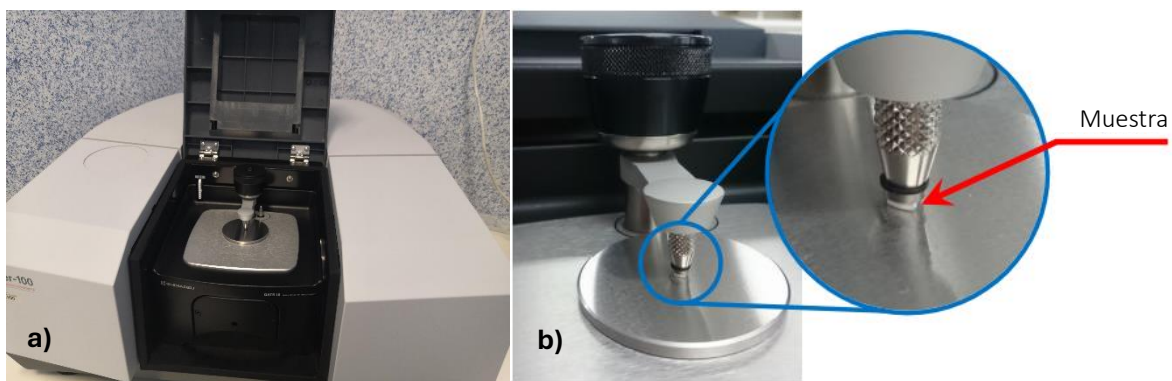


Figura 3.8. Equipo IR – Tracer 100. En a) se muestra el QATR 10 montado en el equipo y en b) la colocación de la muestra sobre el cristal para la captura de espectros.

Los parámetros indicados en el software LabSolutions™ IR para la toma de mediciones fueron: un fondo o background de aire, el rango de número de onda de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (equivalente a $2,500\text{ nm}$ a $15,384\text{ nm}$), modo de medición en transmitancia, el método de apodización de Happ – Genzel, el número de escaneos de 30 y finalmente una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3.3 Termoluminiscencia

Se utilizó el lector Harshaw TLD modelo 3500 de la marca ThermoScientific™ mostrado en la **Figura 3.9a)**. Para las mediciones se requirió la elaboración de las pastillas mencionadas con anterioridad en la **Tabla 3.4**. Las pastillas se colocaron sobre una plancheta utilizando pinzas, ver **Figura 3.9b)**; las pinzas permitían desplazar y sostener la pastilla para evitar el contacto directo o manipulación con las manos.

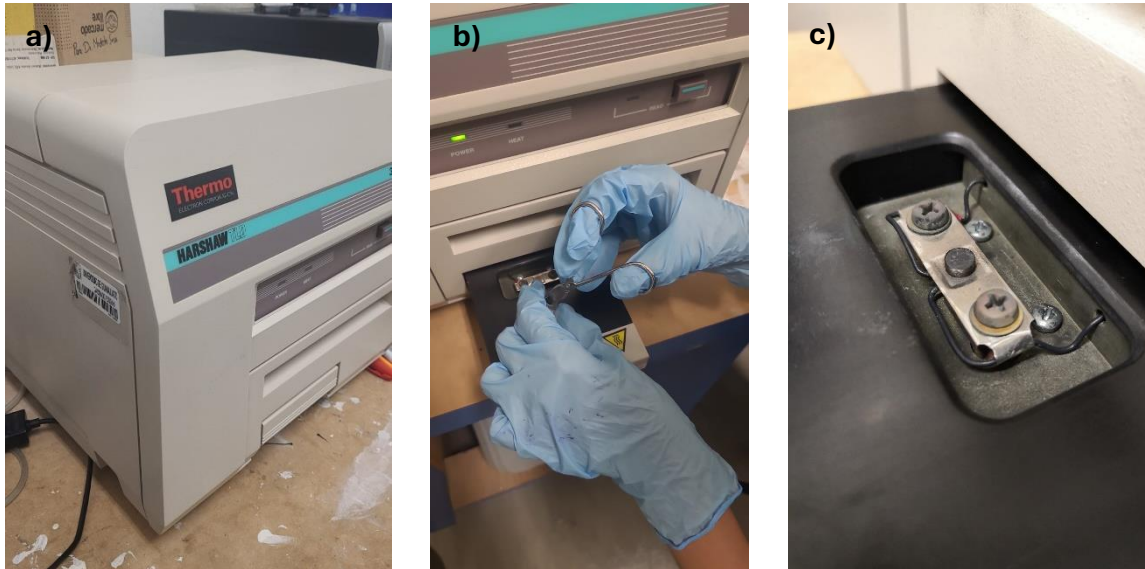


Figura 3.9. Obtención de respuesta luminiscente del GO. En a) el equipo Harshaw TLD, en b) la colocación y manipulación de la pastilla y en c) la pastilla sobre la resistencia tipo tira para iniciar el proceso de calentamiento.

El lector Harshaw cuenta con un sistema de calentamiento programable y un tubo fotomultiplicador. El sistema operativo incluido es el WinREMS™ que proporciona al usuario el control sobre el lector. El interior del equipo se mantiene en una atmósfera de nitrógeno gaseoso.

Los parámetros manipulados en el software WinREMS™ conllevaron una etapa de *precalentamiento* a 50 °C durante 10 s, tasa de calentamiento (β) de 10 °C/s y la temperatura máxima de 300 °C. Esta configuración tenía una duración aproximada del ciclo de lectura de 36 s. Así, el rango de temperatura sobre el cual se registró la respuesta del GO fue de los 50 °C a los 300 °C.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE – SEM) de la marca Zeiss, modelo Sigma HDVP. Vea la **Figura 3.10**. El equipo cuenta con dos detectores de electrones secundarios y un detector de electrones retrodispersados. Su voltaje de aceleración cubre el rango de 0.1 a 30 kV, la corriente de sonda de 3 pA a 40 nA y posee dos modalidades para la adquisición de imágenes: El modo de alto vacío para muestras conductoras y el modo de presión variable para muestras no conductoras [125].



Figura 3.10. Equipo FE – SEM en campus Guanajuato, sede Pueblito de Rocha.

En el caso del GO, los parámetros proporcionados por el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular de la Universidad de Guanajuato, donde se llevaron a cabo los estudios, incluyen un voltaje de aceleración de 4 kV y la toma de imágenes con las magnificaciones de 68, 100 y 50,000x respectivamente.

La muestra del grafito precursor se depositó sobre una cinta de carbón y se observó directamente bajo el microscopio sin darle un tratamiento adicional. Por otro lado, en el caso del GO las muestras fueron recubiertas con una capa fina de oro para reducir los efectos generados por la carga electrostática debido a la acumulación de electrones en la superficie de la muestra durante el análisis.

3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis TEM se llevó a cabo en un microscopio JEOL modelo JEM – 1010 (ver **Figura 3.11a**) que cuenta con una cámara digital modelo GATAN Orius. Alcanza un voltaje de aceleración que va desde los 60 kV a los 80 kV, magnificación de 800 a 600,000x y resolución de 0.25 nm [126].

Para la adquisición de imágenes se utilizó un voltaje de aceleración de 80 kV y una magnificación de 100,000x.

En cuanto a la manipulación del GO éste se disolvió en etanol. Una gota de la solución GO – etanol se colocó en una película *Formvar* [127] vista en la **Figura 3.11b**).

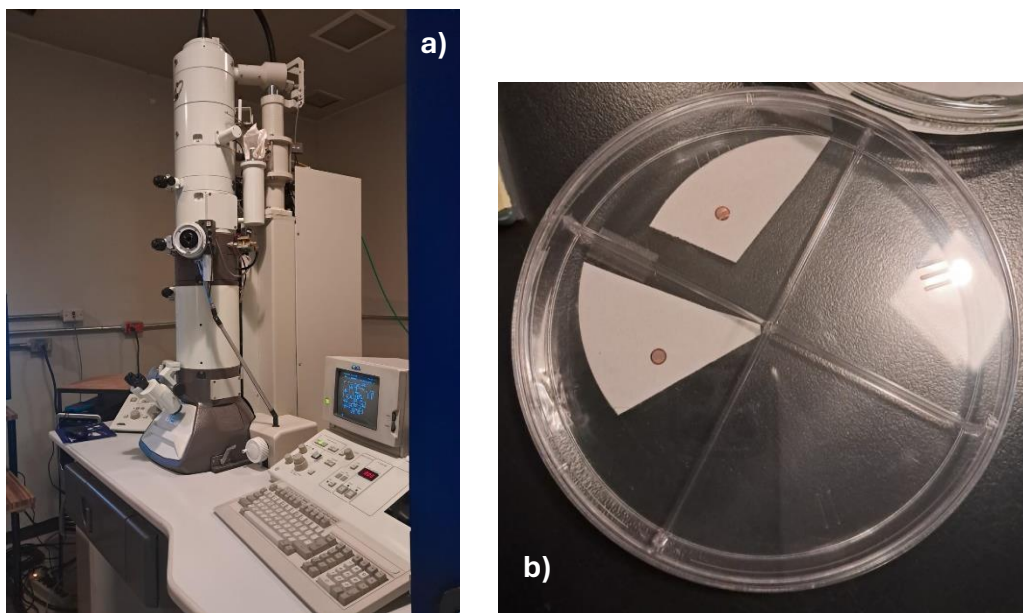


Figura 3.11. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1010 en el Instituto de Neurobiología, UNAM, Campus Juriquilla. En a) se muestra el equipo y en b) la película *Formvar* colocada encima de papel filtro.

Al secarse el etanol asegurando la adherencia del GO en la superficie de la película *Formvar*, la muestra se introdujo en el microscopio para su observación.

3.3.6 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó un equipo BRUKER modelo D2 PHASER (vea la **Figura 3.12a**) cuyo haz monoenergético tiene una longitud de onda $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ generada en un blanco de $\text{CuK}\alpha$. El equipo es controlado mediante el software DIFRAC.SUITE [128].

Para el estudio realizado, el tubo de rayos X se operó con un voltaje de aceleración de 30 kV y una corriente eléctrica de 10 mA. En el barrido del detector, es decir el ángulo 2θ , se utilizó un tamaño de paso de 0.02° cubriendo el rango de 5° a 45° para el grafito y el rango de 5° a 35° para el GO. Se utilizaron como apoyo las cartas difractográficas 01-089-0032 y 01-082-2261 del ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) las cuales pertenecen a los compuestos $\text{C}_6\text{o}(\text{CO}_2)$ y C_6oO_2 respectivamente.

Cabe señalar que con este equipo únicamente se pueden manipular muestras sólidas, sean éstas en polvo o pastillas, las cuales se colocan sobre la bandeja (o plataforma) señalada en la **Figura 3.12b**).

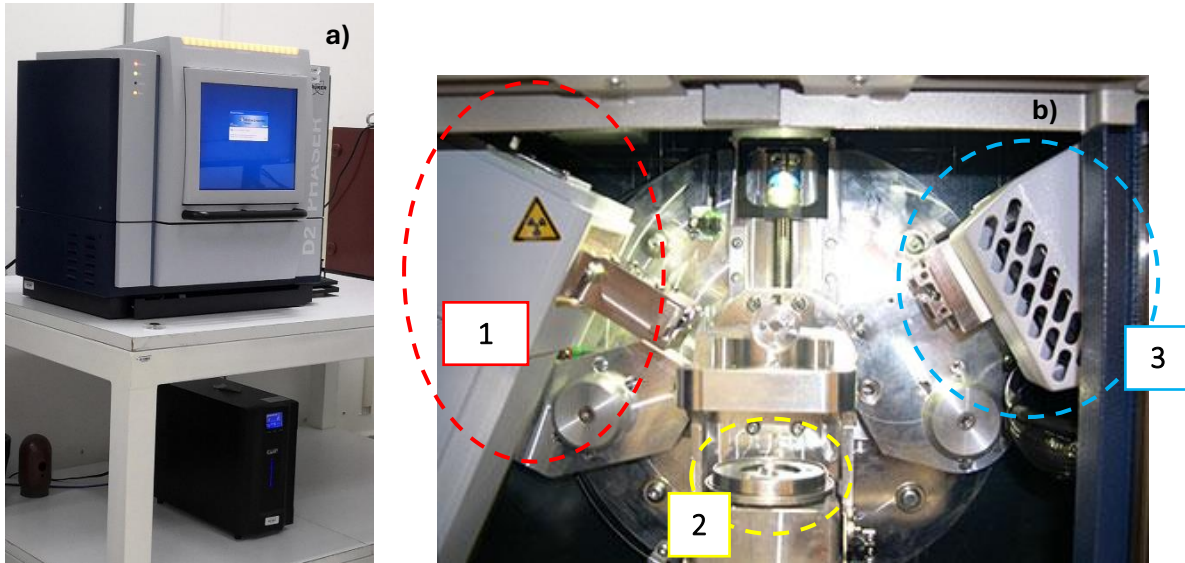


Figura 3.12. En a) equipo DRX en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y en b) una captura del interior del equipo identificando la fuente de rayos X (marcada con 1), la bandeja en la que se deposita la muestra (marcada con 2) el detector (marcado con 3) [129].

3.3.7 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis EDS se llevó a cabo mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido ubicado en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO). El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE – SEM) marca JEOL modelo JSM – 7800F, vea la **Figura 3.13a**). El equipo alcanza una magnificación de 25x a 1,000,000x. Opera en el rango de voltajes de 0.01 kV a 30 kV [130],[131]. Para este estudio se utilizó el voltaje de 15 kV y la región analizada en cada punto posee las dimensiones de 18.5 μm \times 13.95 μm .

Para este análisis, el GO inicialmente se dispersó en agua. Posteriormente se tomó una gota y se colocó sobre una cinta de cobre, tal como se observa en la **Figura 3.13b**). Cabe señalar que la dispersión y colocación de la gota de GO – agua se hizo con 24 horas de anticipación al estudio para asegurar la evaporación del agua y adherencia del GO sobre la cinta de cobre.

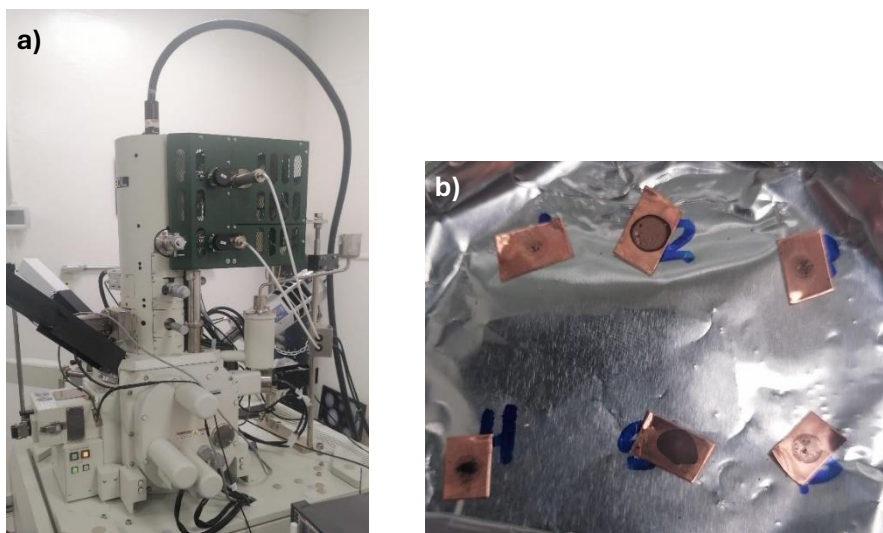


Figura 3.13. En a) el equipo FE – SEM en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y en b) la colocación de GO en cintas de cobre.

3.3.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se utilizó un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X modelo K – Alpha de la marca ThermoScientific™ visualizado en la **Figura 3.14**. Un haz de rayos X generado en un ánodo de aluminio (Al) impacta sobre la muestra de interés.

En esta prueba el GO fue manipulado en polvo y no requirió ningún tipo de preparación adicional. La cantidad de material empleada fue 1 mg y se analizaron tres diferentes zonas para cada muestra con un área equivalente a 0.25 mm². Las condiciones en las que se realizó el análisis fueron: utilización del modo CAE (Constant Analyzer Energy) en el rango de 279 eV a 298 eV para la obtención de espectros de alta resolución de C1s con una corriente de operación de 6 μ A. La resolución espectral fue de 0.5 eV con resolución analítica \leq 0.1 wt %.



Figura 3.14. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X modelo K – Alpha [132].

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La técnica EDS al igual que el estudio XPS proporciona información sobre la composición elemental del material, aunque, a distinta profundidad respecto a la superficie; en el estudio XPS se estudia el material en una profundidad menor a 10 nm mientras que en la técnica EDS es de $1\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ [100]. Otra diferencia entre ambas técnicas es el objeto material que produce la señal siendo en XPS los fotoelectrones y, en la técnica EDS los rayos X característicos. En resumen, el detector en una técnica mide electrones y en la otra fotones. No hay que olvidar en adición que, el estudio XPS proporciona también información sobre el entorno químico del elemento, en cambio en EDS únicamente se determina la presencia del elemento sin conocer si éste forma o no enlaces.

Dado que la técnica EDS y XPS tienen diferentes limitaciones y profundidades de análisis, pueden proporcionar resultados diferentes entre sí (los resultados de la técnica XPS se discutirán más adelante en la sección 4.6). Además, cabe mencionar que en la técnica EDS la rugosidad o forma de la superficie influye en la cuantificación de la composición elemental [133]. En la **Figura 4.1** se observa el resultado del estudio EDS de una muestra del material sintetizado.

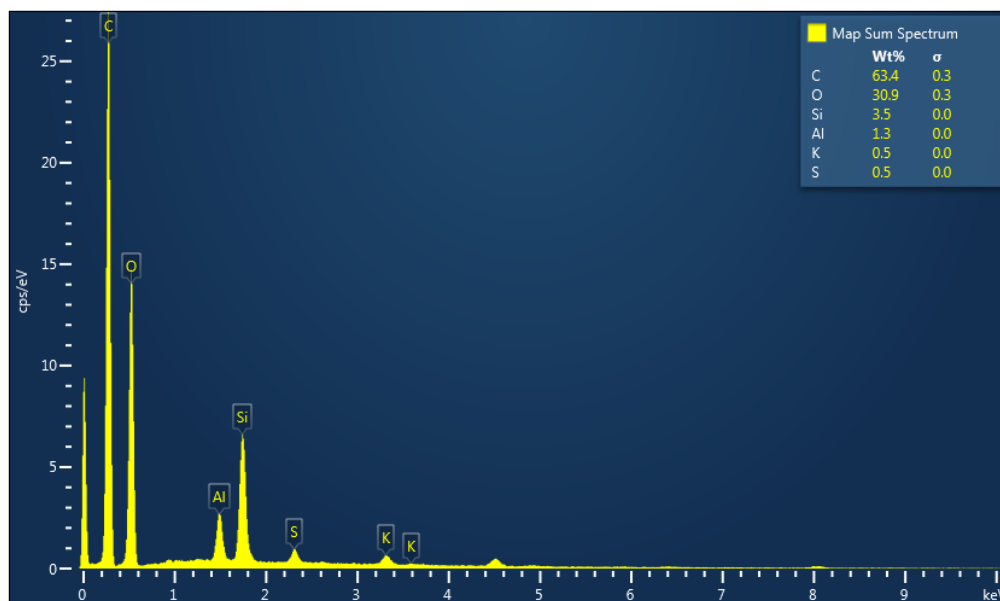


Figura 4.1. Ejemplo de resultado EDS de una muestra de material proveniente de la cuarta síntesis.

A continuación, en la **Tabla 4.1** se muestran los elementos presentes en los productos sintetizados. El objetivo de comparar dichos valores recae en evaluar el grado de oxidación que se alcanzó en cada una de las síntesis (esto mediante el cociente del porcentaje en peso del carbono respecto al oxígeno, es decir, C/O) incluyendo la observación y/o identificación de los elementos traza. Cabe aclarar la incertidumbre o variación reportadas en dicha tabla corresponde a la desviación estándar generada tras la comparación de 3 medidas (3 puntos analizados sobre cada muestra).

Tabla 4.1. Composición elemental (% wt) del GO de acuerdo con el número de síntesis. Resultados provenientes del estudio EDS.

Elemento	Grafito técnico	Grafito KEM	No. Síntesis						
			2	3	4	5	6	7	*8
C	87.83 ± 1.57	86.3 ± 1.6	62.7 ± 4.8	61.56 ± 8.29	62.7 ± 2.13	53.9 ± 0.5	60.7 ± 4.8	58.8 ± 2.4	70 ± 1.1
O	8.93 ± 1.19	9.3 ± 0.4	31.6 ± 4.3	32.06 ± 3.93	28.2 ± 2.3	43.8 ± 0.4	33.1 ± 0.4	33.5 ± 3	28 ± 1.3
Si	2.13 ± 0.92	2.1 ± 0.9	2.8 ± 0.1	3.36 ± 2	5.3 ± 1.7	0.8 ± 0.1	4 ± 3	5.8 ± 2.3	1.6 ± 0.5
Al	0.7 ± 0.3	1.4 ± 0.5	1.3 ± 0.1	1.6	2.1 ± 1.1	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.5	1.2 ± 0.4	0.3 ± 0.1
S	--	--	0.6 ± 0.3	1.6 ± 1	0.6 ± 0.4	1.0 ± 0.1	1.5 ± 2	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.1
K	0.17 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.9 ± 0.7	--	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1
Mn	--	--	0.2 ± 0.1	0.3	--	--	--	--	--
Fe	0.35 ± 0.1	0.7	0.2	0.2	--	--	--	--	--
Ca	--	--	0.1 ± 0.1	0.1	--	--	--	--	--
Cl	--	--	--	0.1	--	0.1	--	--	--
Mg	0.1	0.2	--	--	--	--	--	--	--
Relación C/O	9.83 ± 1.48	9.28 ± 0.57	1.98 ± 0.42	1.91 ± 0.49	2.22 ± 0.26	1.23 ± 0.02	1.83 ± 0.17	1.76 ± 0.23	2.50 ± 0.16

Nota: * El grafito utilizado como precursor fue el grafito grado reactivo (KEM), en las síntesis restantes se utilizó el grafito grado técnico.

Se observó que en ambos grafitos utilizados como precursores se tienen los mismos elementos químicos presentes e incluso un grado de oxidación (proporción C/O) similar; químicamente son parecidos, sin embargo su estructura y tipos de defectos difieren entre sí.

Se grafica a continuación la comparación de los resultados EDS del grafito KEM contra los valores del GO de la octava síntesis, considerando que en ésta se empleó tal grafito como material precursor. Consulte la **Figura 4.2**, en ésta se presenta una disminución de la cantidad de carbono "captado" en el GO, lo cual, tiene que ver con el átomo con el interactúa el electrón incidente (recordando que éste es generado en el cañón de electrones del microscopio).

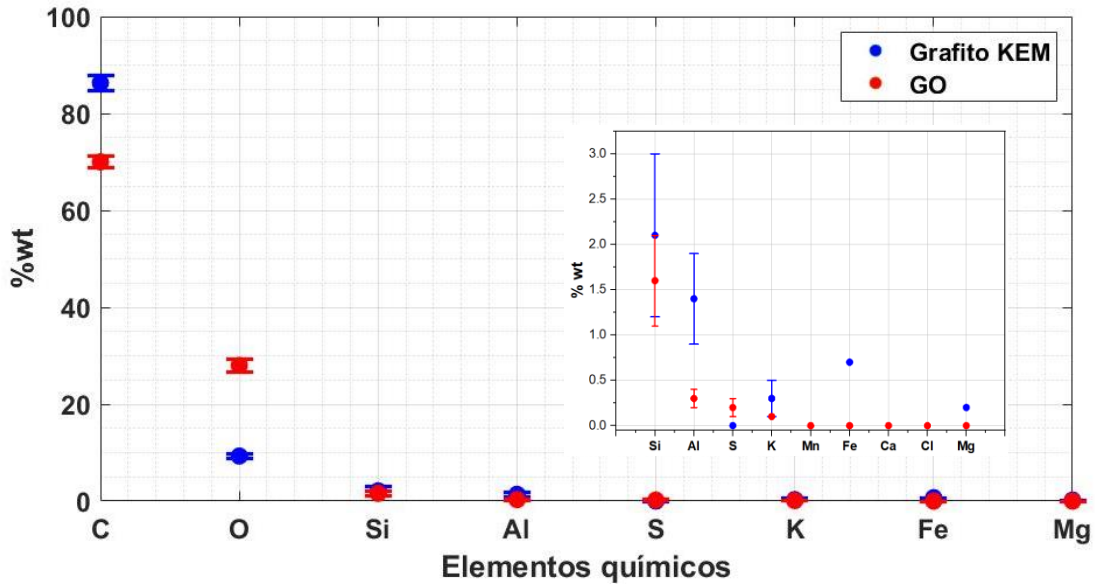


Figura 4.2. Comparación de porcentaje en peso (%wt) de los elementos químicos presentes en el grafito precursor y en el GO de la octava síntesis. Se incluye la ampliación del silicio al magnesio.

El aumento en el porcentaje de oxígeno en el GO se puede explicar cómo sigue: retomando que el electrón incidente interactúa con un átomo de carbono en el grafito (**Figura 4.3a**), al tener átomos de oxígeno que se extienden o distribuyen sobre la red de átomos de carbono, el electrón interactúa entonces con algún átomo de oxígeno registrando dicha señal, es decir, en el GO se crea una capa externa o barrera conformada por los grupos oxigenados en la **Figura 4.3b**).

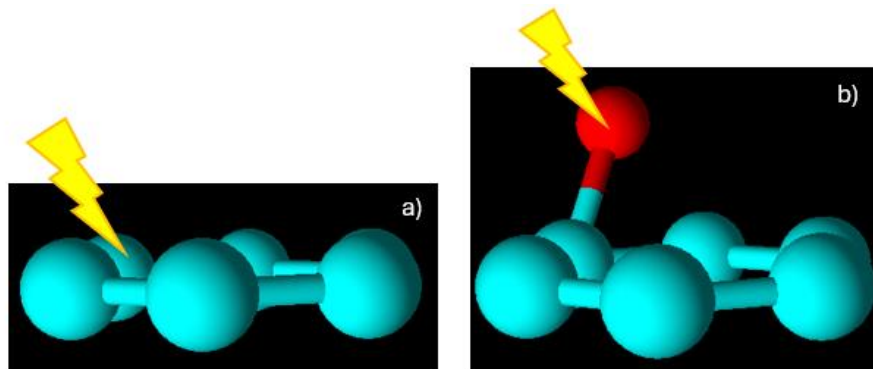


Figura 4.3. Interferencia de los átomos de oxígeno en el GO. En a) el grafito compuesto en su mayoría por carbono y en b) la adición de grupos oxigenados en la red de átomos de carbono.

En cuanto a la cantidad del silicio se observó una disminución del 23 % cuando se compara el valor promedio del GO respecto al grafito. El aluminio por otro lado disminuye su concentración en el GO (alrededor de un 78 %), lo cual, se atribuye a la pérdida de alguna especie química del aluminio en el proceso de purificación del GO; esto a su vez muestra

que el silicio puede formar enlaces con átomos de carbono y oxígeno presentes en la red del GO tal que el proceso de lavado no es suficiente para quitarlo (romper enlaces). En el caso del azufre éste aumenta en cantidad en el GO, lo cual proviene de los reactivos utilizados durante la síntesis, principalmente por el ácido sulfúrico y por los elementos traza en el permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno y el agua desionizada. El potasio, hierro y magnesio decrecen en su respectiva concentración en el GO y se atribuye a que sus respectivas especies químicas se van en el proceso de purificación del material. Cabe mencionar, el manganeso presente en la segunda y tercera síntesis proviene del reactivo KMnO_4 , el hecho de que el manganeso no se detecte de la síntesis 4 a 8 no significa que se trate de una remoción completamente exitosa sino que la cantidad es tan pequeña que no cae en el rango sensibilidad de la técnica EDS.

En la **Tabla 4.2** se retoma parte de la información discutida en la **Tabla 3.2** para comparar la tasa de agitación contra el grado de oxidación en el producto final. El producto con mayor grado de oxidación es el de menor magnitud en el cociente carbono – oxígeno.

Se establecieron grupos en función de la tasa de agitación y, se encontró que el producto de la segunda, tercera, cuarta, sexta y séptima síntesis cumplieron con la condición de tasa de agitación $> 1 \text{ g / min}$. En la **Tabla 4.2** es posible observar que dichas síntesis (2, 3, 4, 6 y 7) poseen valores similares en el grado de oxidación alcanzado en el GO. Por otro lado, la quinta y octava síntesis cumplieron con la condición de $0.5 \text{ g/min} < \text{tasa de agitación} < 1 \text{ g/min}$ y, lo que puede apreciarse ahora en la **Tabla 4.2** es que la quinta síntesis es la que alcanzó el mayor grado de oxidación mientras que la octava síntesis es la que posee el menor grado de oxidación; dicha diferencia en el grado de oxidación de la quinta y octava síntesis se atribuye al grafito precursor, mostrando entonces que el grafito grado técnico permite un nivel de oxidación mayor respecto al grafito grado reactivo.

Tabla 4.2. Relación en el grado de oxidación alcanzado en el producto con la cantidad de material agitado por unidad de tiempo.

No. síntesis	Tasa de agitación (g/min)	Relación C / O
1	0.178	--
2	1.544	1.56 – 2.4
3	1.544	1.42 – 2.4
4	1.544	1.96 – 2.48
5	0.617	1.21 – 1.25
6	1.514	1.66 – 2.0
7	1.536	1.53 – 1.99
*8	0.927	2.34 – 2.66

Es posible establecer que a menor cantidad de material agitado en un intervalo de tiempo específico (en este caso, las 2.5 horas con un número de revoluciones por minuto constante de una síntesis a otra) el grado de oxidación alcanzando en el producto final será mayor.

Una posible hipótesis de ello es que a la hora de escalar la cantidad de grafito precursor, el factor correspondiente para escalar la cantidad de ácido sulfúrico y permanganato de potasio no siguen una relación lineal, es decir, no se sigue la ley de proporciones definidas. Influye a sí mismo la potencia en la agitación, al conservar el tamaño del imán y las revoluciones por minuto no es idéntica la cantidad de masa que se desplaza alrededor del imán si se introducen 5 g de grafito versus 2 g.

4.1.1 EDS en muestras de GO irradiado

La técnica EDS únicamente permite detectar los elementos sin dar información sobre su configuración u entorno químico. Solo es posible saber si los átomos disminuyen u aumentan en cantidad. Aterrizando esta idea se tiene que, aun cuando en una primera configuración el carbono está enlazado con otro carbono u oxígeno, proporcionará la misma información que cuando se encuentra aislado tras ser roto el enlace como efecto de la radiación.

Bajo una primera configuración en la que se tiene el GO prístino, **Figura 4.4.a**, los átomos no desaparecen de la muestra tras ser rotos los enlaces como efecto de la radiación pero, sí pueden quedar fuera de la región analizada al ser fragmentada la lámina (incrementa la distancia entre átomos), vea la **Figura 4.4.b**.

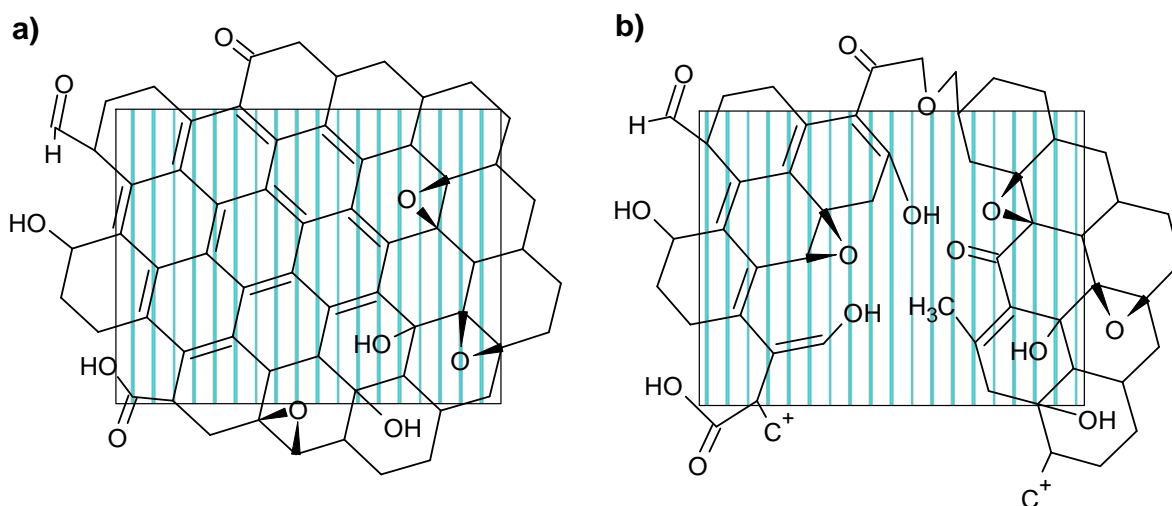


Figura 4.4. Esquematización de la región analizada ($18.5 \mu\text{m} \times 13.95 \mu\text{m}$) en la técnica EDS. En a) una muestra sin irradiar y en b) una muestra irradiada en la que, la ruptura de enlaces C – C fragmenta la lámina en segmentos causando su separación así, algunos átomos salen del alcance del haz de electrones incidentes. En adición, los átomos de oxígeno promueven la formación de nuevos enlaces C – O.

Los átomos pueden abandonar la muestra si forman un compuesto gaseoso y a continuación éste se volatiliza, ejemplos de ello son el dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), etc.

En la **Tabla 4.3** se colocan los resultados de la prueba EDS para el GO expuesto a un campo de rayos X de 6 MV. Se proporcionaron mediciones únicas en las muestras irradiadas, de modo que la incertidumbre visualizada en las lecturas del carbono y oxígeno corresponden con la incertidumbre del instrumento.

Tabla 4.3. Resultados EDS (%wt) del GO irradiado a las dosis de 0, 5, 10 y 20 Gy con rayos X de 6 MV.

Elemento	% Peso			
	0 Gy	5 Gy	10 Gy	20 Gy
C	62.7 ± 4.8	46.7 ± 0.2	59.3 ± 0.3	63.7 ± 0.1
O	31.6 ± 4.3	41.4 ± 0.1	35.5 ± 0.3	31.9 ± 0.1
Si	2.8 ± 0.1	1.1	2.2	1.9
Al	1.3 ± 0.1	0.7	0.9	0.9
S	0.6 ± 0.3	8.6	1.8	1.0
K	0.4 ± 0.1	0.7	0.4	0.3
Fe	0.2	0.2	--	0.2
Mn	0.2 ± 0.1	0.4	--	--
Cl	--	0.1	--	--

De acuerdo con los resultados antes mencionados, la lectura en el porcentaje en peso del carbono que tiene una diferencia significativa respecto al GO no irradiado es el GO irradiado a 5 Gy. Idénticamente se repite la situación con el oxígeno en el GO no irradiado e irradiado a 5 Gy. Con el silicio, se observa que hay una disminución en el porcentaje en peso en las muestras irradiadas. El aluminio también disminuye en el GO tras ser irradiado. El azufre que varía de 0.3 a 0.9 %wt se mantiene en el GO irradiado a 20 Gy pero, a la dosis de 5 y 10 Gy aumenta su valor (probablemente a causa de la formación de SO₂). El potasio permanece constante o similar en cantidad en el GO irradiado y no irradiado y en cuanto al hierro, manganeso y cloro se establece una conclusión similar: valores constantes y, los elementos no reportados en esta técnica de medición, se debe a su concentración mínima en la muestra tal que no son detectables. La técnica EDS no puede detectar elementos cuya concentración sea menor al 0.1 %wt [134].

Con la información en la **Tabla 4.3**, se establece que la radiación genera un mayor cambio en el GO a la dosis de 5 Gy respecto a la muestra sin irradiar. Dado que las muestras irradiadas corresponden a una medición única, dicho resultado difícilmente se puede generalizar, sin embargo, plantea un antecedente en el que se puede establecer que los cambios estructurales inducidos en el GO no guardan una relación lineal con la dosis de radiación, es decir, una dosis de radiación mayor no necesariamente genera un mayor cambio o desorden estructural en el GO.

4.2 Difracción de rayos X

El GO sintetizado fue estudiado a su vez con la técnica de difracción de rayos X de polvos para examinar su cristalinidad. Se analizó tanto el grafito como el material sintetizado. Cabe mencionar, el difractograma de grafito puro presenta tres picos importantes, el primero de ellos alrededor de $2\theta = 25.2^\circ$ (pico 002), el segundo en $2\theta = 33.7^\circ$ (pico 003) y el tercero cerca de $2\theta = 43^\circ$ (pico 004) [135], [118].

El patrón de difracción de rayos X de los grafitos precursores se coloca en la **Figura 4.5**, en ella se indican las posiciones de los picos centrales. Se utilizaron las siguientes cantidades de material: 325.5 mg del grafito A y 278.3 mg del grafito B. El grafito A es el grafito grado reactivo (marca KEM) y el grafito B el grafito grado técnico (marca comercial).

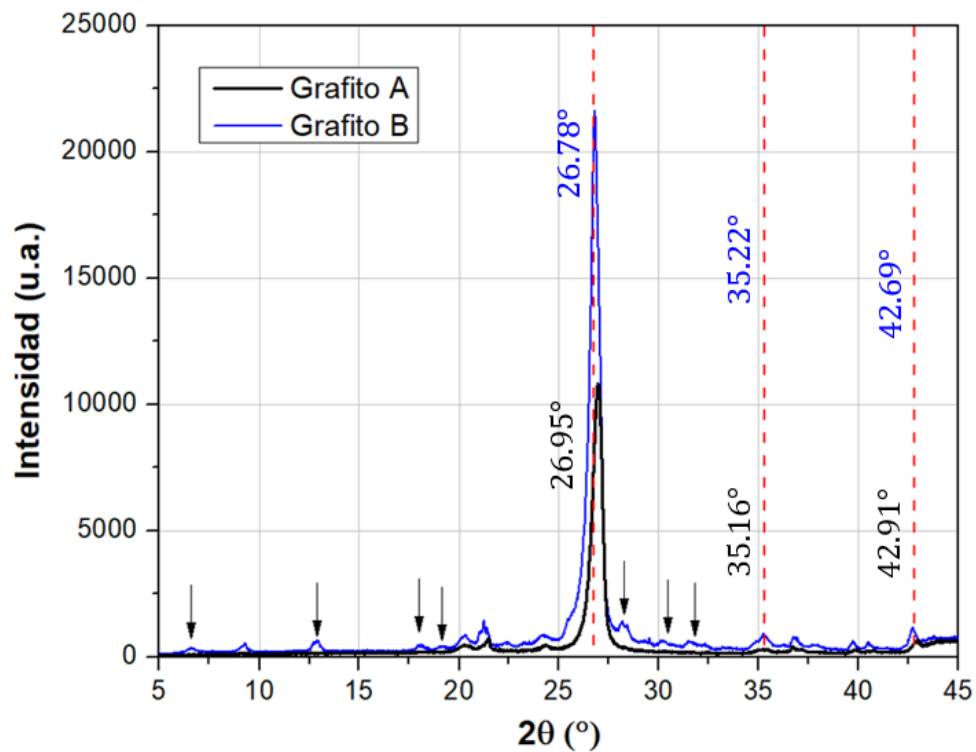


Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de los grafitos empleados como precursores en las síntesis desarrolladas de GO.

Al ser más intenso el pico centrado alrededor de los 26° en el grafito B, éste posee mayor cantidad de elementos que contribuyen a dicha señal, es decir, un orden de largo alcance mayor. A su vez, el grafito B presenta una serie de picos adicionales que no se observan en el grafito A siendo éstos señalados con flechas negras. Tales picos se atribuyen a nuevas regiones cristalinas de corto alcance en las que el carbono se enlaza con impurezas, es decir átomos distintos al carbono.

A continuación, se calculó la distancia interplanar d de cada grafito (A y B) utilizando el pico 002 y la ecuación (2.22) tomando $\lambda = 1.54184 \times 10^{-10} \text{ m}$. La distancia d para el grafito A es $d_A = 3.308 \text{ \AA}$ y para el grafito B, $d_B = 3.328 \text{ \AA}$. Cuya diferencia de 0.02 \AA puede atribuirse a la presencia de moléculas intercaladas.

El espectro DRX del material sintetizado se coloca la **Figura 4.6.a)**. Al observar la presencia del pico alrededor de los 26° indica que permanece una porción de grafito sin oxidar.

A continuación, se realizó una ampliación en el rango de 2θ en el que se reporta el pico característico del GO (vea la **Figura 4.6.b)**, siendo éste el pico de difracción (001) alrededor de los 11° [136]. El pico (001) está asociado con la unión u anclaje de los grupos oxigenados en la estructura del grafito, lo cual, es indicativo de una oxidación exitosa [41]. La señal del GO sintetizado se encuentra centrada en 11.13° . Por otro lado, en el rango de 2θ delimitado, el grafito posee tres picos centrados respectivamente en 6.60° , 9.27° y 12.92° de los cuales, solamente uno de ellos se conserva en el espectro DRX del GO sintetizado (el pico centrado en 9.27° con un descenso en su intensidad).

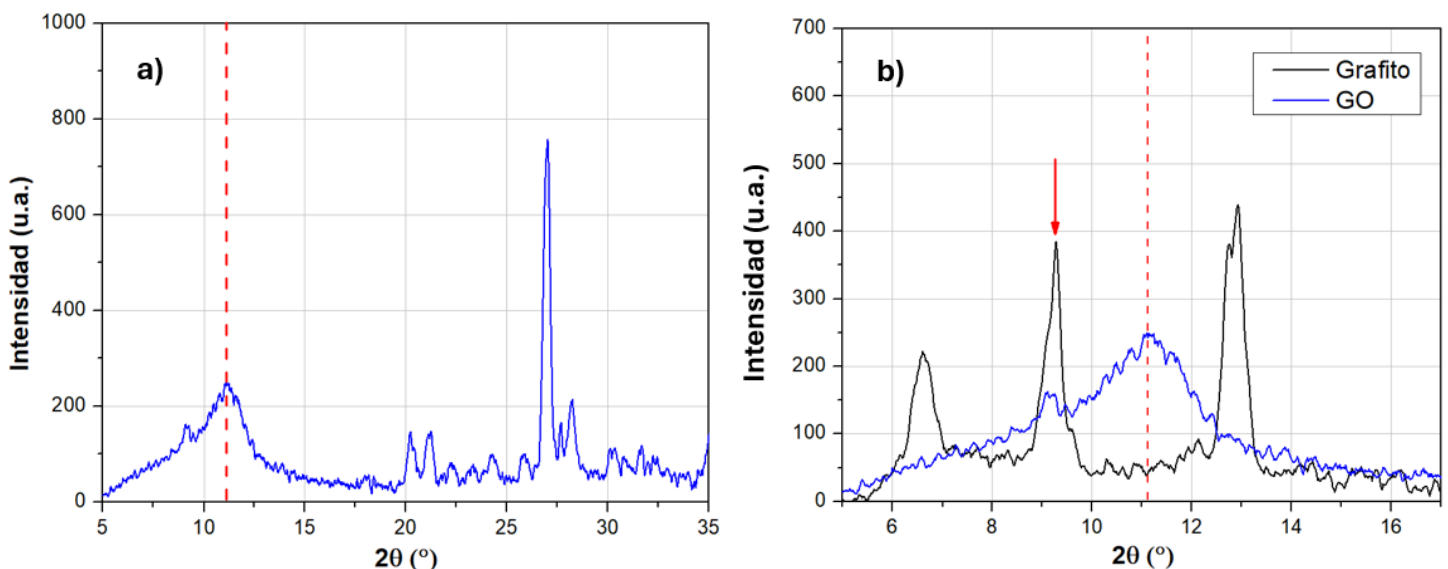


Figura 4.6. Patrón de difracción de rayos X de a) GO sintetizado y b) comparación del GO con el grafito B (grafito grado técnico).

Hay autores que reportan que el GO consiste en tres regiones: huecos, una región oxidada (aquellos carbonos enlazados con átomos de oxígeno) y una región gráfitica (región en la que no hay grupos oxigenados) que puede ser dividida a su vez en dos: región gráfitica ordenada y región gráfitica desordenada o carbono amorfo. Las tres regiones en el GO se

encuentran distribuidas aleatoriamente a lo largo de las láminas [137], [12]. Vea la **Figura 4.7**.

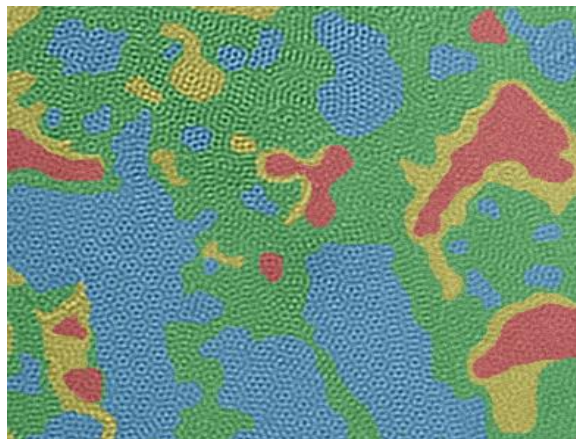


Figura 4.7. Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de GO. La región en color azul corresponde con zonas gráficas ordenadas, en color verde se tiene las regiones oxidadas o con defectos de anillos de 5 o 7 átomos de carbono, en amarillo las zonas gráficas desordenadas y en rojo la presencia de huecos [12].

Las regiones oxidadas caracterizadas por enlaces C – O no pueden generar señales de difracción pero sí pueden provocar el aumento de la distancia interlaminar. Entonces, la señal alrededor de los 11° en el material sintetizado es consecuencia de la respuesta que producen las regiones gráficas ordenadas (región color azul en la **Figura 4.7**), concretamente regiones gráficas que resultan del traslape de dos láminas vecinas de GO [118].

Una vez identificado el pico del GO en la **Figura 4.6**, centrado en 11.13° , similar a lo que se realizó con el pico del grafito alrededor de los 26° se calculó la distancia interlaminar en el GO obteniendo un valor de 7.94 \AA . El incremento de la distancia interplanar de 3.327 \AA en el grafito a 7.94 \AA en el GO es el resultado de la exfoliación por ultrasonido, intercalación y adsorción de moléculas de agua en las láminas que componen al GO y, la presencia de los grupos oxigenados.

En la **Figura 4.8** se muestran los espectros DRX del material proveniente de la síntesis 2 a la 8. Se realiza la ampliación alrededor del pico del GO. Como puede observarse en dicha figura, de acuerdo con la intensidad de la señal del GO se pueden agrupar las síntesis como sigue:

- **Grupo 1** (señales de mayor intensidad): GO de la quinta y séptima síntesis
- **Grupo 2** (señales de menor intensidad): GO de la segunda, tercera, cuarta, sexta y octava síntesis.

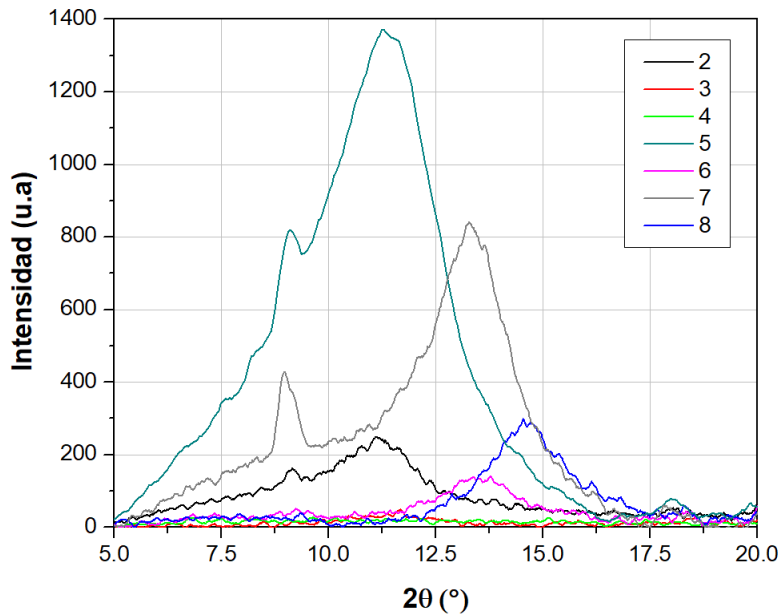


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de los productos de la síntesis 2 a la 8.

La diferencia que existe entre el grupo 1 y grupo 2 es el formato o presentación de la muestra ya que, tanto la quinta como la séptima síntesis fueron examinadas manipulando láminas/plaquetas mientras que en las síntesis restantes se utilizó polvo. Entonces se plantea que, en el proceso de transformar las láminas a polvo (por medio de la trituración) se afectan las regiones gráficas en el GO. Menor cantidad de regiones gráficas ordenadas se refleja en una menor intensidad en la señal DRX localizada alrededor de los 11° .

Considerando otro parámetro en cuánto a la interpretación de los picos en el espectro, el primero de ellos es la altura (ya mencionada) y el segundo es el ancho o grosor del pico: un pico delgado corresponde a un cristal grande (átomos con un solo acomodo) mientras que un pico ancho significa que la estructura está compuesta de cristales pequeños [138]. En un material de naturaleza amorfa el pico se va ensanchando y decreciendo en intensidad. En este sentido Song et al. reportó que el espectro DRX del GO no tiene picos agudos, y exhibe una configuración amorfa [139].

Las observaciones generales de la **Figura 4.8** se resumen en la **Tabla 4.4**, las características cualitativas de cada producto sintetizado observando la forma del pico del GO.

Tabla 4.4. Resumen de las observaciones del pico del GO en el espectro DRX en función del número de síntesis.

No. Síntesis	Intensidad del pico			Grosor del pico
	Alta = Múltiples regiones gráficas traslapadas	Baja = Pocas regiones gráficas traslapadas	Nula = No hay regiones gráficas traslapadas	Ancho = Cristales pequeños y separación variable entre capas
2				
3				
4				--
5				
6				
7				
8				

Además de la ecuación (2.22) que permite determinar la distancia o espacio entre láminas, se utilizó la fórmula de Scherrer (ecuación 2.23) para calcular el tamaño promedio de los cristalitas. Cabe mencionar, para conocer el valor de β en la ecuación (2.23) se realizó un ajuste sobre el pico del GO usando la función *Voigt* en el software *Origin*. Adicionalmente, el número de láminas se obtuvo con la ecuación (2.24). En la **Tabla 4.5** se muestran finalmente dichos valores calculados para cada espectro DRX bosquejado en la **Figura 4.8**.

Tabla 4.5. Características cuantitativas de la cristalinidad del GO en función del número de síntesis.

No. síntesis	Cantidad de material (mg)	2θ (°)	Distancia interlaminaar (Å)	Tamaño de cristalito (nm)	Número de láminas
2	364	11.13	7.94	4.68 ± 0.03	6 – 7
3	345.5	11.6	7.63	4.45 ± 0.04	6 – 7
4	375	--	--	--	--
5	244	11.28	7.84	3.52 ± 0.02	5 – 6
6	264.5	13.49	6.56	4.09 ± 0.01	7 – 8
7	200	13.26	6.67	3.64 ± 0.01	6 – 7
8	310.7	14.55	6.08	7.65 ± 0.04	13 – 14
Grafito A	325.5	26.95	3.31	22.1 ± 0.02	68
Grafito B	278.3	26.78	3.33	20.67 ± 0.02	63 – 64

Nota: Recordando que el GO de la segunda a la séptima síntesis provienen del grafito B mientras que la octava síntesis fue generada a partir del grafito A (grafito KEM).

4.2.1 Difracción de rayos X en GO irradiado

En una primera prueba, el material sintetizado fue tratado con dos fuentes de energía, una de ellas con variación de temperatura al calentarlo a 100 °C durante una hora y la otra con radiación ionizante a la dosis particular de 10 Gy producida con rayos X de 6 MV. En adición se realizó un tratamiento en el que el GO luego de ser calentado a 100 °C durante una hora fue llevado a irradiar a la dosis de 10 Gy. Vea la **Figura 4.9**.

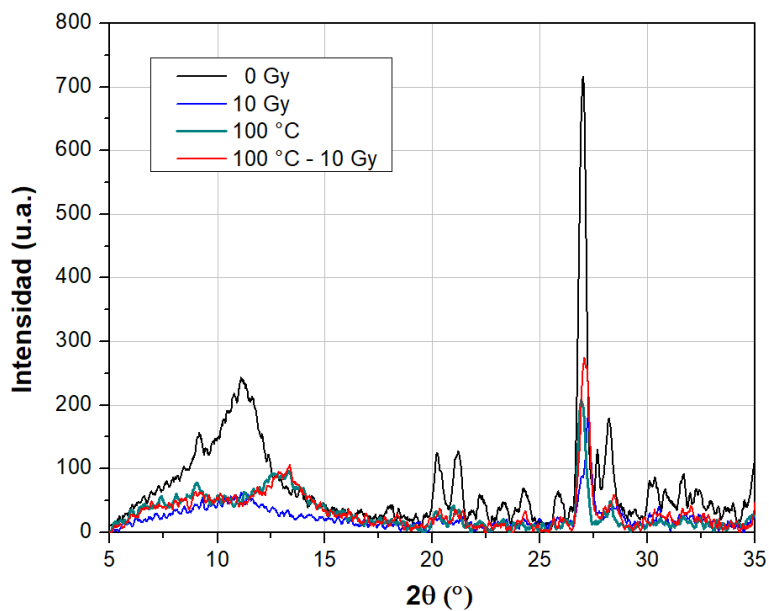


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X en prueba 1: GO calentado a 100°C durante 1 hora y GO irradiado con rayos X de 6 MV.

Los valores calculados a partir del pico del GO en la prueba 1 se colocan en la **Tabla 4.6**. A la dosis a 10 Gy no se genera un desplazamiento significativo en la posición del pico del GO de modo que se mantiene la distancia interplanar, pero si causa una disminución del 74.59 % respecto a la intensidad del GO sin irradiar. Además, se observa que otro efecto de la radiación en la estructura del GO es la disminución del tamaño del cristalito, lo cual, es asociado con la **ruptura de enlaces C – C/C = C** y por tanto relacionar esto con la formación de fragmentos (partición de la lámina del GO) o bien, con la **aparición de vacantes** en la red de átomos de carbono, ambas ideas explican el descenso en la intensidad del pico del GO pues una menor cantidad de átomos contribuyen a la generación de las ondas dispersadas. Asimismo se incluye un tercer efecto a causa de la radiación, estando éste vinculado con la **radiólisis del agua**, discutida más adelante en la sección 4.5. A modo general, la radiólisis del agua provoca la aparición de iones OH^- y radicales OH^\cdot que promueven la **formación de nuevos enlaces C – O**, de modo que, las regiones gráficas (responsables de generar la señal DRX) no solamente se ven afectadas por la creación de vacantes o rupturas de enlaces C – C.

Tabla 4.6. Características cuantitativas de la cristalinidad del GO en la prueba 1.

<i>Tratamiento</i>	<i>Material (mg)</i>	<i>Intensidad (u.a.)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>Distancia interlaminar (Å)</i>	<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>	<i>Número de láminas</i>
0 Gy	364	248.49	11.13	7.94	4.68 ± 0.03	6 – 7
10 Gy	368	63.14	11.11	7.96	2.18 ± 0.04	4
100 °C	418	89.95	12.96	6.83	2.67 ± 0.01	5
100 °C – 10 Gy	418	106.63	13.34	6.63	3.56 ± 0.02	5 - 6

Por otro lado, la distancia interlaminar del GO disminuye al ser calentado a 100 °C recordando que a dicha temperatura se eliminan las moléculas de agua adheridas al GO por fisorción [140]. Consulte la **Figura 4.10**.

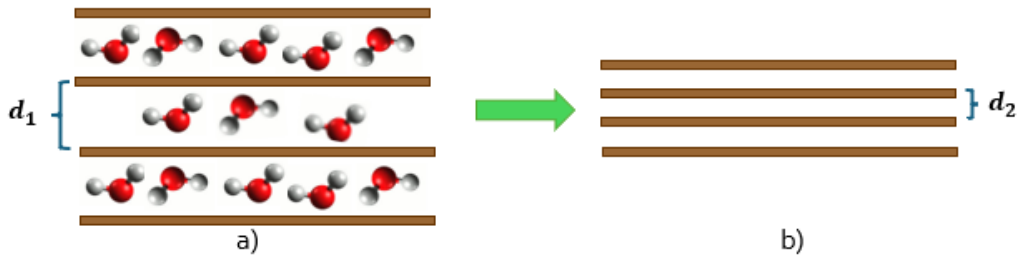


Figura 4.10. Cambio de distancia interlaminar en el GO al ser calentado a 100°C. Se evaporan las moléculas de agua unidas débilmente. En a) el material antes y en b) después de ser calentado donde $d_2 < d_1$.

En el tratamiento a 100°C – 10 Gy la disminución en la distancia entre láminas se atribuye como un efecto de la temperatura, sin embargo, el tamaño de cristalito calculado posee mayores dimensiones a las de GO irradiado a 10 Gy o calentado a 100°C; dado que se eliminaron previamente las moléculas de agua no ocurre el fenómeno de radiólisis del agua y por tanto no se induce la nueva formación de enlaces C – O que contribuyen a la disminución de regiones gráficas (oxidación), sin embargo, sí presentan rupturas de enlaces C – C/C = C o generación de vacantes atómicas como efecto de la radiación (dosis de 10 Gy empleando rayos X de 6 MV).

Tanto la radiación como la exposición del GO a la temperatura de 100°C provocan disminución en la cantidad de láminas ya que, se evaporan o rompen los enlaces de las moléculas/ grupos funcionales (localizadas en el espacio interlaminar) que favorecen o permiten la unión entre láminas adyacentes. Consulte la **Figura 4.11**.

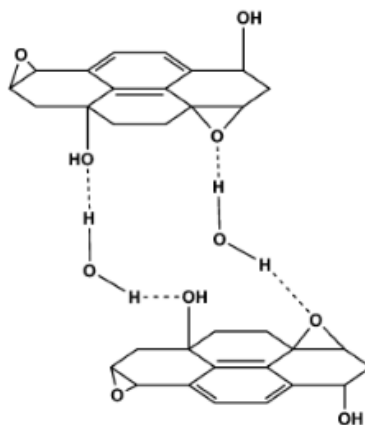


Figura 4.11. Unión de láminas de GO adyacentes mediante puentes de hidrógeno [141].

En una segunda prueba (**Figura 4.12**), el GO fue irradiado nuevamente con rayos X de 6 MV a la dosis de 10 Gy, agregando la dosis de 20 Gy. Los valores calculados a partir del pico del GO en este segundo tratamiento se muestran en la **Tabla 4.7**.

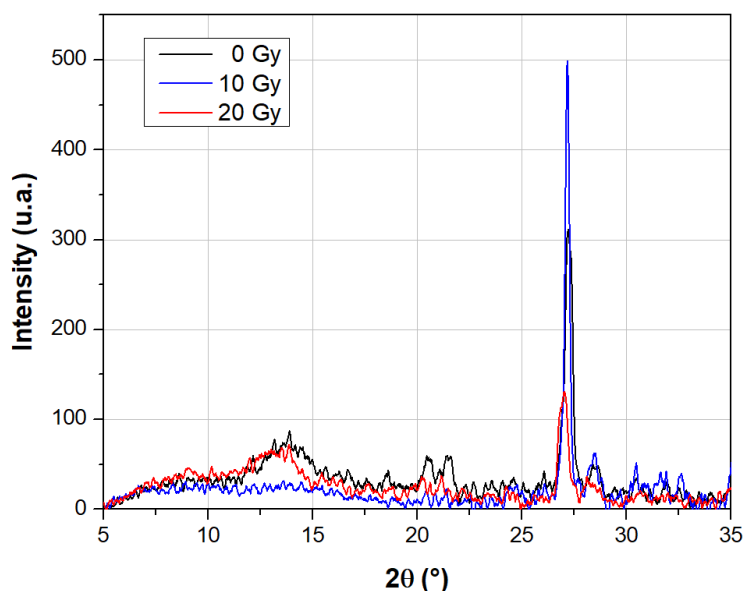


Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X en prueba 2: GO irradiado con rayos X de 6 MV a 10 y 20 Gy.

Tabla 4.7. Características cuantitativas de la cristalinidad del GO en la prueba 2.

<i>Configuración</i>	<i>Material (mg)</i>	<i>Intensidad (u.a.)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>Distancia interlaminar (Å)</i>	<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>	<i>Número de láminas</i>
0 Gy	294.4	74.94	13.73	6.45	3.77 ± 0.02	6–7
*10 Gy	291.7	31.51	13.61	6.50	--	--
20 Gy	289.9	66.35	12.94	6.84	1.94 ± 0.01	4

*No fue posible realizar el ajuste para el pico del GO a la dosis de 10 Gy.

En la **Tabla 4.7**, se observa que al aumentar la dosis de radiación aumenta la distancia interplanar. En cuanto al tamaño de los cristalitas, en el pico del GO a 10 Gy se tendría un cristalito cuyo tamaño es menor a 1 nm y en cuyo caso no aplica la fórmula de Scherrer. En el material irradiado a 20 Gy, se tiene una disminución del 48.54 % en el tamaño del cristalito, un porcentaje considerable en el que no solo se refleja la ruptura de enlaces C – C / C = C pues, se ven afectados los grupos funcionales o moléculas que permiten la unión entre láminas provocando su separación (delaminación).

A la dosis de 10 Gy en la **Tabla 4.6** se observó que el material conserva la distancia interlaminar, y en la **Tabla 4.7** tiene una variación menor al 1%; en ambas tablas el GO

experimenta una disminución en el número de láminas. Esto sugiere una dirección en el proceso de delaminación; se van removiendo las láminas superiores de tal modo que las láminas más internas o profundas conservan la distancia entre sí.

4.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales a base de carbono. Materiales como el grafito, grafeno, GO, rGO, nanotubos de carbono y fullerenos poseen una huella Raman caracterizada por la presencia de picos característicos: la banda D, la banda G, la banda D', la banda 2D, la banda D+D', la banda 2D', entre otras; lo que varía de un material a otro es la intensidad y en algunos casos la deformación del pico.

En la **Figura 4.13.a)** se coloca el espectro Raman del GO obtenido y en la **Figura 4.13.b)** se muestra el espectro Raman de los grafitos empleados como precursores.

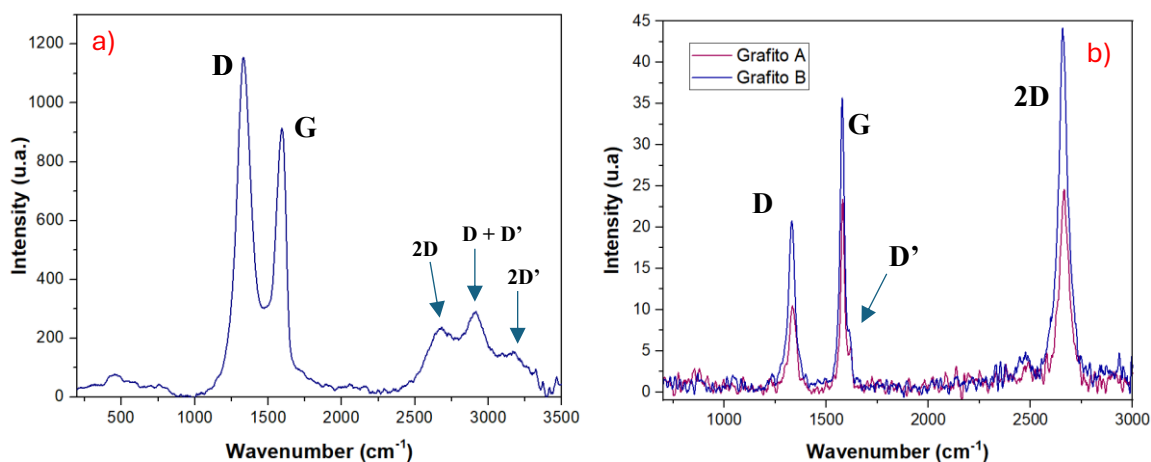


Figura 4.13. Espectros Raman, en a) el GO sintetizado y en b) el grafito A (grado reactivo) y el grafito B (grado técnico).

En cuanto a la interpretación de las bandas se tiene información específica de ello. La **banda G** (alrededor de 1580 cm⁻¹) surge del estiramiento de aquellos carbonos con hibridación sp² [142]. Estos carbonos pueden identificarse fácilmente en la red o configuración de panel que se observa en el grafito. La **banda D** (alrededor de 1350 cm⁻¹) corresponde la vibración (breathing mode vibration) de anillos aromáticos unidos a grupos oxigenados [143]. En adición, la banda D se asocia con los defectos o desorden en la red de átomos de carbono, de modo que, no incluye únicamente la respuesta de anillos aromáticos oxidados (los cuales tienen hibridación sp²) sino que también incluye la señal que generan átomos de carbono con hibridación sp³ e incluso la respuesta de aquellos anillos que se encuentran en los bordes (edge) de lámina [144].

La **banda D'** (alrededor de 1600 cm⁻¹) es una banda poco intensa que acompaña a la banda G al punto de que puede resultar indistinguible y al igual que la banda D se le relaciona con el grado de desorden en el material [145].

Por otro lado, la **banda 2D** (alrededor de 2680 cm⁻¹) es un sobretono de la banda D que refleja el número de capas en el material a base de carbono [143]. En el grafeno monocapa

la banda 2D es intensa y aguda mientras que en el grafeno multicapa dicha banda se hace menos intensa y ancha incluyendo su deformación [142], [144]. La **banda 2D'** es un sobretono de la banda D' [146]. La banda D + D' también está relacionada con defectos en la red [147].

En la **Tabla 4.8** se colocan las posiciones de los centros de las bandas características en el espectro Raman del GO en artículos de referencia y los encontrados en el material sintetizado.

Tabla 4.8. Comparación de las posiciones de las bandas características en el espectro Raman del GO.

Publicación	Láser (nm)	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)	D+D' (cm ⁻¹)	2D' (cm ⁻¹)
Muhammad, 2013 [148]	514	1343	1590	2700	2930	--
López Díaz, 2017 [149]	532	1350	1585	2690	2930	3190
Presente trabajo	633	1331	1593	2685	2917	3180

Nota: En Muhammad et al. emplean como método de oxidación una versión similar al método de Tour y, López Díaz et al. se basan en el método de Hummers.

El láser empleado para la obtención del espectro Raman ocasiona el desplazamiento de los picos característicos [150], por otro lado, la potencia del láser influye en la intensidad de éstos [151], se tiene además la influencia del propio GO en términos de su estructura pues uno de los factores que determinan la estructura del GO es el método de oxidación utilizado; se ha reportado que al sintetizar el GO partiendo del método de Staudenmaier el pico G posee mayor intensidad respecto al pico D, es decir $I_G > I_D$ mientras que al utilizar el método de Hummers la intensidad tanto del pico G como la del D son similares, ósea $I_G \approx I_D$ [152], [153]. En el caso del material sintetizado, se observa que la intensidad del pico D es mayor a la intensidad del pico G ($I_D > I_G$) recordando que el método de oxidación utilizado en este trabajo de investigación es una versión modificada al método de Hummers.

Se graficó el espectro Raman de los cuatro grupos definidos previamente: el grupo A, B, C y D. El grupo con mayor grado de oxidación es el grupo C, seguido del B y D respectivamente. Del grupo A no se conoce su grado de oxidación aunque, una posible propuesta es que corresponde al producto con mayor grado de oxidación (por encima del grupo C). Consulte la **Figura 4.14**, en la cual, una observación inmediata es que se conserva la forma del espectro Raman de un producto a otro, independientemente de su grado de oxidación.

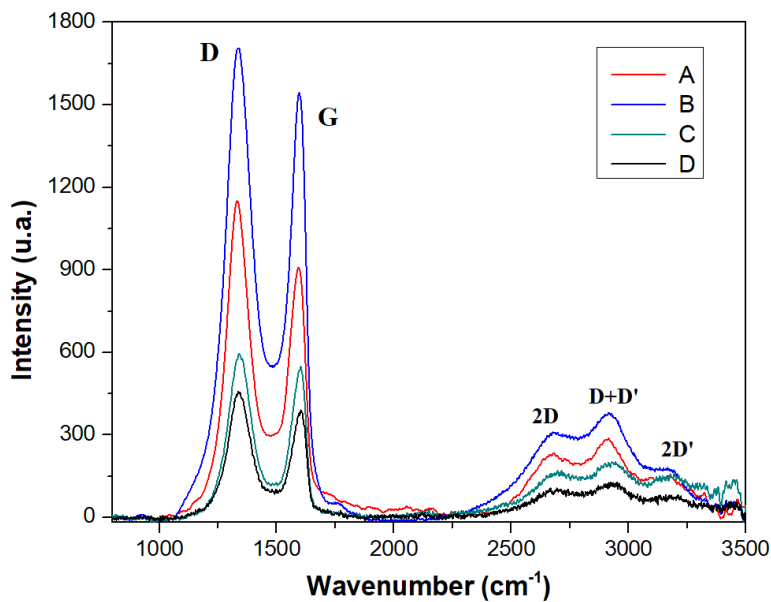


Figura 4.14. Espectro Raman de los cuatro grupos planteados del GO de acuerdo con su grado de oxidación. Análisis de puntos aleatorios.

De acuerdo con los espectros obtenidos en la figura anterior se presenta en la **Tabla 4.9** las posiciones de los centros de las bandas, además se añade una séptima columna en la que se realiza el cociente de intensidades, la intensidad del pico D (I_D) entre la intensidad del pico G (I_G). La razón por la cual se incluye I_D/I_G es porque es usado como un parámetro para estimar la cantidad de defectos de forma puntual en materiales a base de carbono [149], [143].

Tabla 4.9. Posiciones de las bandas características del espectro Raman (análisis de puntos aleatorios) de los grupos A, B, C y D.

Grupo	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)	D + D' (cm ⁻¹)	2D' (cm ⁻¹)	$\frac{I_D}{I_G}$
A	1334 ± 2	1597 ± 1	2701 ± 7	2929 ± 5	3182	1.183 ± 0.020
B	1338 ± 1	1602 ± 1	2700 ± 4	2930 ± 2	3196 ± 2	1.132 ± 0.039
C	1340 ± 2	1600 ± 1	2717 ± 4	2936 ± 3	3192 ± 4	1.089 ± 0.047
D	1337 ± 1	1602 ± 1	2694 ± 7	2932 ± 7	3191 ± 9	1.182 ± 0.008
Grafito A	1343	1578	2665	--	--	0.496
Grafito B	1331	1579	2660	--	--	0.634

Como apoyo a la interpretación del cociente I_D/I_G en la **Tabla 4.9** se realizó un mapeo. En el análisis de mapeo, al conocer la distancia entre puntos vecinos es posible elaborar un mapa de color en el que se asigna el cociente I_D/I_G a una posición específica. Consulte la **Figura 4.15**.

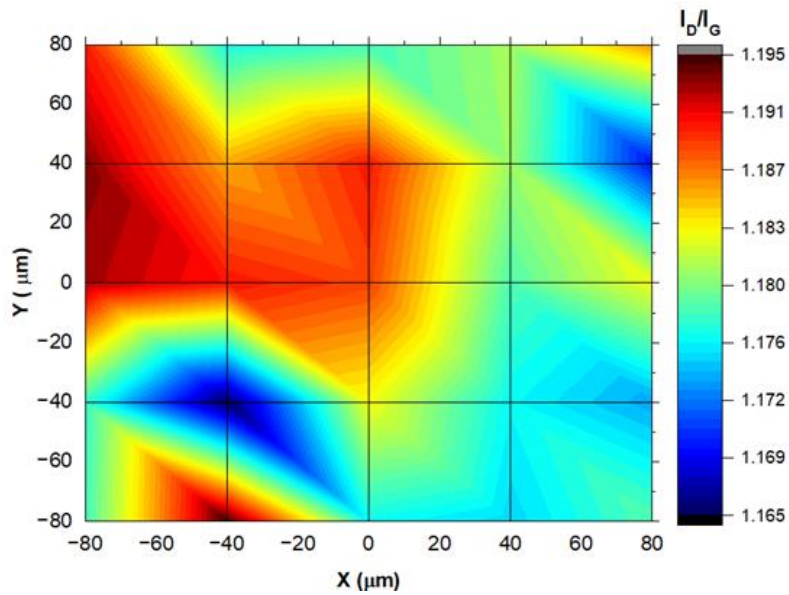


Figura 4.15. Raman map de GO del grupo D.

La región estudiada en el mapeo corresponde a un cuadrado de $160 \mu\text{m}$ por $160 \mu\text{m}$ equivalente a un cuadrado de 0.16 mm por 0.16 mm y, en esa área o porción de la muestra el valor de I_D/I_G no presenta un patrón o tendencia, es decir, no aumenta o disminuye en una dirección específica sino que es aleatorio; esto revela el acomodo de los grupos oxigenados y otro tipo de defectos en la red de átomos de carbono pues, hay segmentos en los que se tiene una mayor cantidad de grupos oxigenados/defectos tal que eso aumenta el cociente de I_D/I_G y por otro lado hay segmentos en los que la cantidad de dichos grupos oxigenados/defectos es menor, este hecho se esquematiza en la **Figura 4.16**.

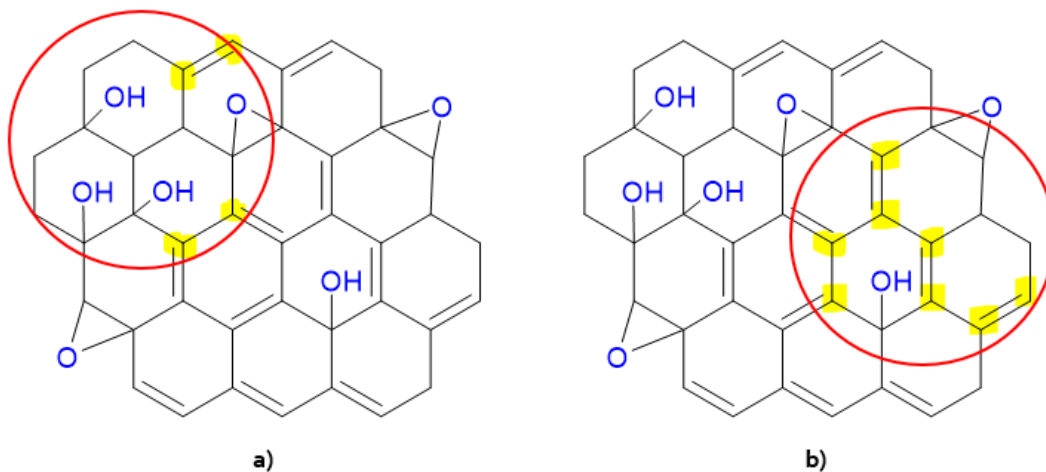


Figura 4.16. Distribución aleatoria de los grupos oxigenados en la red de átomos de carbono. En a) zonas o regiones en la red en las que la cantidad alta de grupos oxigenados ocasiona un aumento en la intensidad del pico D y por otro lado, en b) hay fragmentos en los que la intensidad del pico D disminuye. Los átomos que presentan hibridación sp^2 bajo el láser se han subrayado en amarillo.

En la **Tabla 4.9** si bien el grupo A y el grupo D obtuvieron los valores de I_D/I_G más altos (1.183 y 1.182 respectivamente), el aumento de I_D en el grupo A se atribuye a un alto grado de oxidación (previamente mencionado) mientras que en el grupo D se relaciona con la existencia de mayor cantidad de defectos (distintos a los enlaces C – O) inducidos en la reacción de oxidación o bien, que son propios del grafito precursor.

Otra prueba llevada a cabo con la técnica espectroscópica Raman es la repetición de las mediciones bajo una segunda configuración, es decir, las muestras preparadas en pastillas. En la **Figura 4.17a)** y **b)** se observa bajo el microscopio el acomodo o distribución del material en polvo y en la **Figura 4.17 c)** en pastillas donde se ha aplicado un esfuerzo mecánico para comprimir el material en un volumen (en un cilindro).

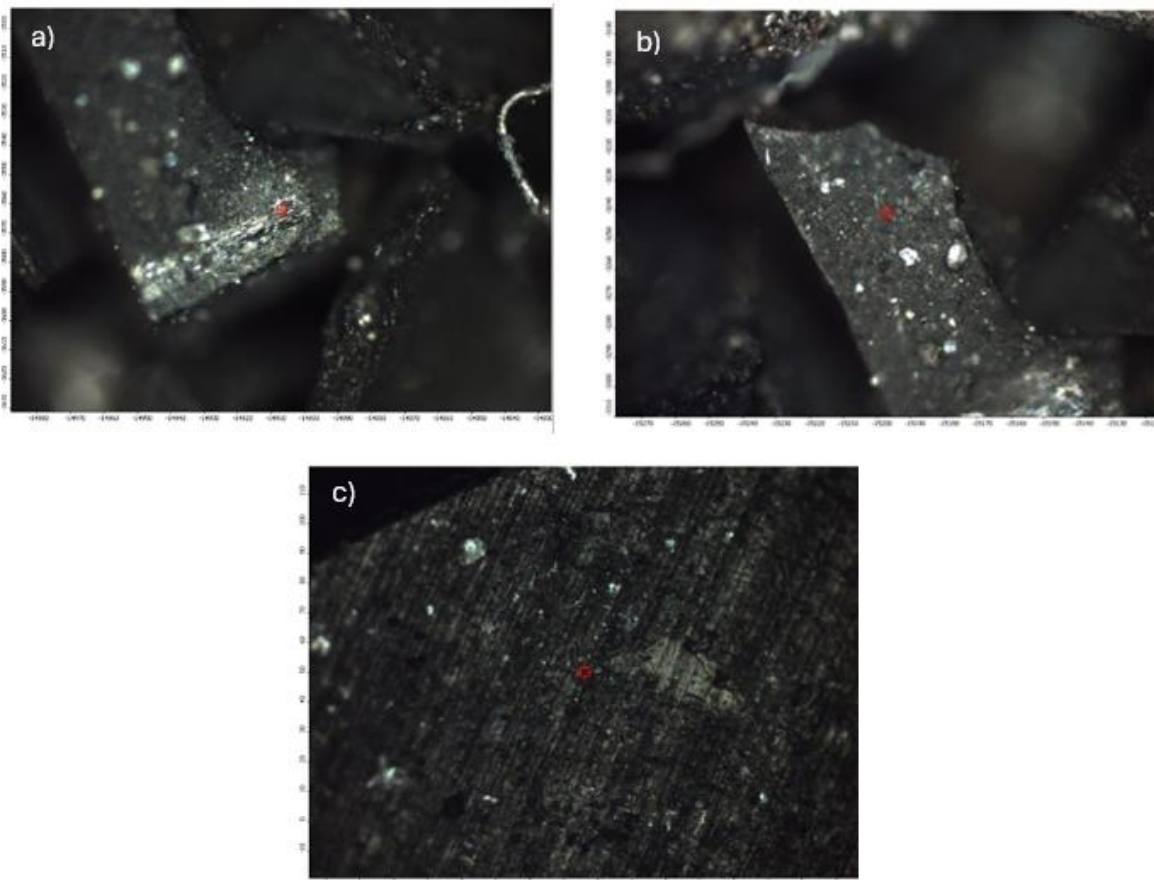


Figura 4.17. GO bajo el objetivo de 10x en el espectrómetro Raman. En a) y en b) material colocado en el portaobjetos en polvo y en c) material en pastilla.

En la **Figura 4.18** se muestra la comparación de los espectros Raman manipulando el GO en polvo y pastilla respectivamente. Se puede confirmar que la lectura es afectada por la presentación o formato del GO notando que en el GO en pastilla se reducen significativamente las intensidades del pico D y G respectivamente.

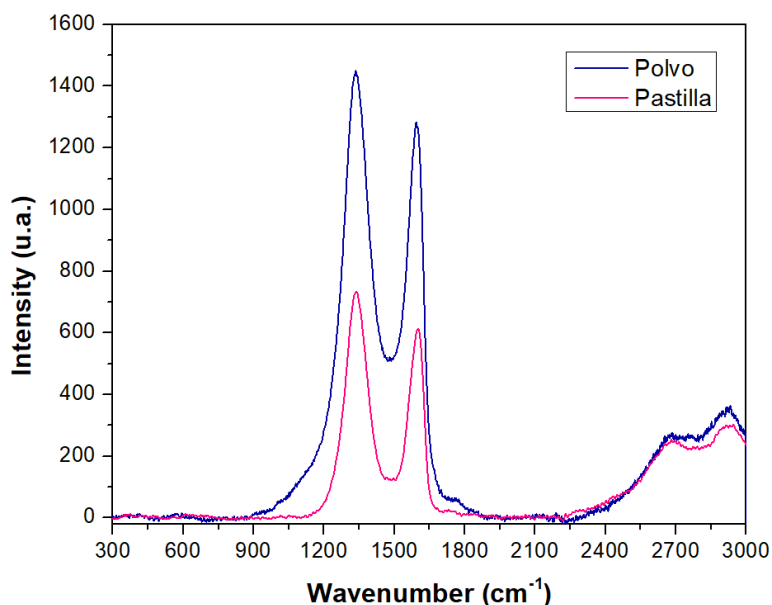


Figura 4.18. Espectros Raman de GO manipulado bajo dos presentaciones: polvo y pastilla.

De los números de onda: 1331 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 2685 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} y 3180 cm^{-1} (centros de los picos característicos del GO) se calculó la longitud de onda de los fotones dispersados generados mediante el mecanismo Raman – Stokes, los cuales, caen en el espectro visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Vea la **Tabla 4.10**.

Tabla 4.10. Conversión de número de onda (centros de los picos característicos en el espectro Raman) a longitud de onda.

Banda	D	G	2D	D+D'	2D'
Número de onda (cm^{-1})	1331	1593	2685	2917	3180
Longitud de onda Raman (nm)	7,513	6,227	3,724	3,428	3,144
Energía Raman (eV)	0.165	0.199	0.332	0.361	0.394
Longitud de onda del fotón dispersado (nm)	691	704	762	776	792

Como prueba complementaria se tomó una muestra de GO, y fue analizada durante un intervalo de tiempo. La misma muestra fue examinada con la técnica Raman durante una semana 1, semana 2, semana 3 y semana 12, esto implicó entonces la repetición y/o exposición de la misma muestra una y otra vez al láser del equipo Raman (consulte la **Tabla 4.11**).

Tabla 4.11. Monitorización del envejecimiento del GO con la técnica Raman.

Número de semana	$\frac{I_D}{I_G}$
1	1.143 ± 0.028
2	1.143 ± 0.017
3	1.105 ± 0.038
12	1.124 ± 0.015

En la **Figura 4.19** se grafican los valores de I_D / I_G monitorizados a lo largo del tiempo (12 semanas). Los valores tomados en el GO de una semana son idénticos a los del GO de 12 semanas de tiempo, por ende, en esas once semanas de diferencia de una medición a otra, el GO no presenta envejecimiento, entendiendo éste como la pérdida de grupos oxigenados.

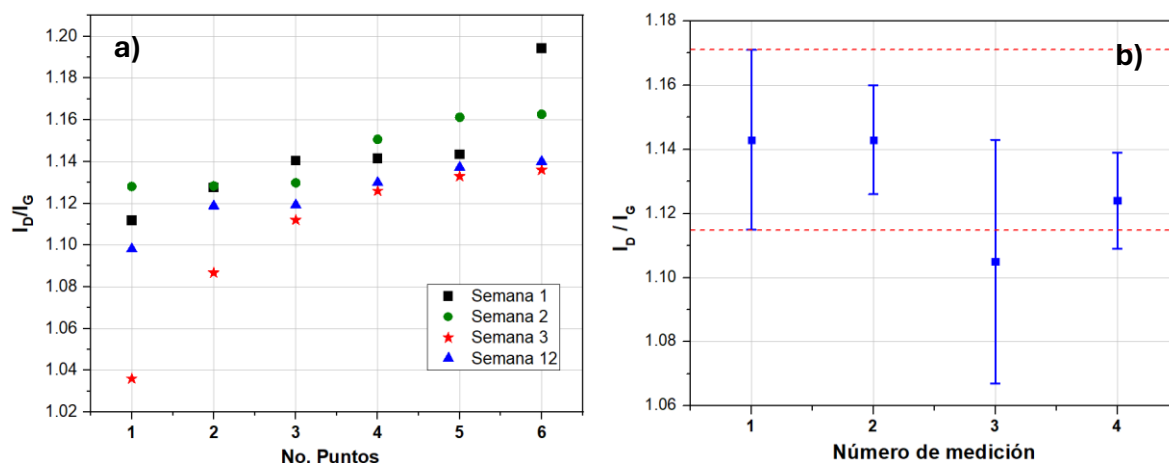


Figura 4.19. Evaluación del envejecimiento del GO. En a) la manipulación de los datos en bruto (los puntos aleatorios tomados en la muestra) y en b) los valores promedio con su respectiva desviación estándar donde, la medición 1 es la muestra con una semana de tiempo, medición 2 la muestra con dos semanas de tiempo, medición 3 con tres semanas de tiempo y la medición 4 con doce semanas de tiempo.

4.3.1 Análisis mediante espectroscopía de Raman del material GO irradiado

Se muestran a continuación los resultados pertenecientes a la etapa de irradiación del GO. Cabe señalar la atención en el parámetro I_D / I_G dado que éste indica en forma puntual el cambio que puede experimentar el GO en sus regiones gráficas, grado de oxidación y creación de nuevos defectos. De ahora en adelante se señalarán únicamente los picos D y G (región de primer orden). Las muestras fueron irradiadas con rayos X de 6 MV, **Tabla 4.12**, y con electrones de 6 MeV, **Tabla 4.13**.

Tabla 4.12. Picos centrales del espectro Raman de GO en polvo e irradiado con **rayos X de 6 MV**.

Dosis (Gy)	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G
0	1339 ± 2	1599 ± 1	1.143 ± 0.028
5	1342 ± 4	1600 ± 3	1.077 ± 0.049
10	1338 ± 1	1600 ± 1	1.131 ± 0.043
15	1341 ± 2	1600 ± 2	1.083 ± 0.037
20	1341 ± 2	1601 ± 1	1.097 ± 0.015

Tabla 4.13. Picos centrales del espectro Raman de GO en polvo e irradiado con **electrones de 6 MeV**.

Dosis (Gy)	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G
0	1338 ± 1	1596 ± 1	1.128 ± 0.009
5	1338 ± 3	1597 ± 2	1.141 ± 0.007
10	1338 ± 2	1599 ± 5	1.132 ± 0.010
20	1334 ± 5	1595 ± 4	1.142 ± 0.012

Los coeficientes I_D/I_G colocados en la **Tabla 4.12** y **Tabla 4.13** fueron graficados, vea la **Figura 4.20**. Se observa que el rango de valores de I_D/I_G de una dosis de radiación (ejemplo 10 Gy) cae en la incertidumbre de la medición de una segunda dosis de radiación, pese a, en las muestras irradiadas con electrones incrementa el valor central de I_D/I_G , indicando esto un aumento en la cantidad de defectos.

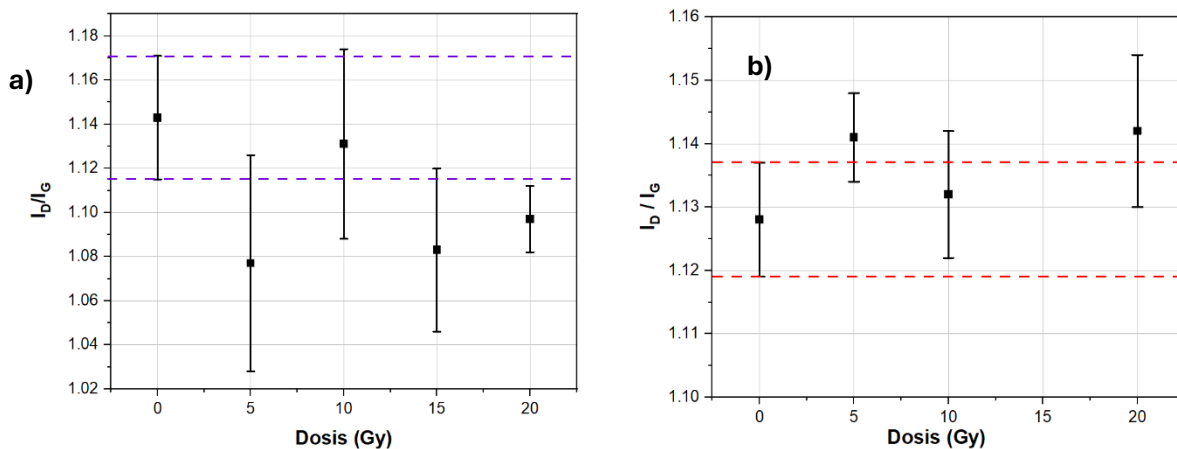


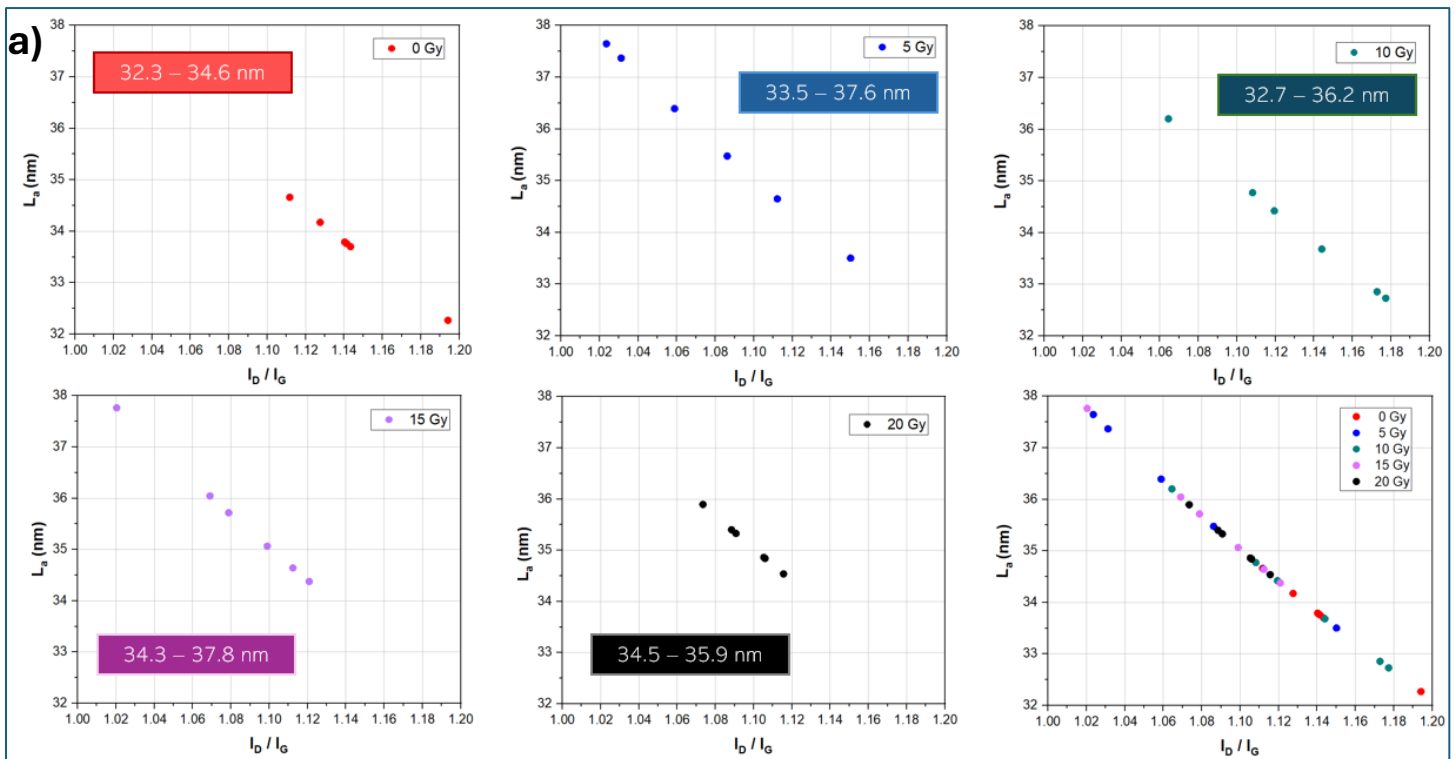
Figura 4.20. Variación del cociente de intensidades I_D/I_G en función de dosis de radiación. En a) los datos de la **Tabla 4.12** y en b) datos de la **Tabla 4.13**.

En este sentido, Bradley et al. [154] en el grafito tras irradiarlo con una fuente de Co – 60 en el rango de dosis de 0 a 20 Gy habla de un **rearrreglo de los defectos** en la red de átomos de carbono, lo cual se verifica con el cálculo tamaño promedio del cristalito (L_a) el cual, también se puede interpretar como la distancia promedio entre defectos ya que, el tamaño

del cristalito se ve interrumpido por la presencia de éstos. El valor de L_a se determina mediante la expresión:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10})(\lambda_{laser}^4) \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (4.1)$$

Idénticamente a lo que se hace en el trabajo de Bradley et al. [154] se utilizó la ecuación (4.1) con los datos en bruto obtenidos en el análisis Raman. Se graficaron los valores de L_a en función del cociente $\frac{I_D}{I_G}$, vea la **Figura 4.21**. Se observa el incremento y disminución en el tamaño promedio del cristalito según la dosis y tipo de radiación, relacionado esto con el reacomodo de los defectos. En el caso particular de la disminución en el tamaño (observado principalmente en el GO irradiado con los electrones de 6 MeV) del cristalito también puede relacionarse con la creación de vacantes atómicas.



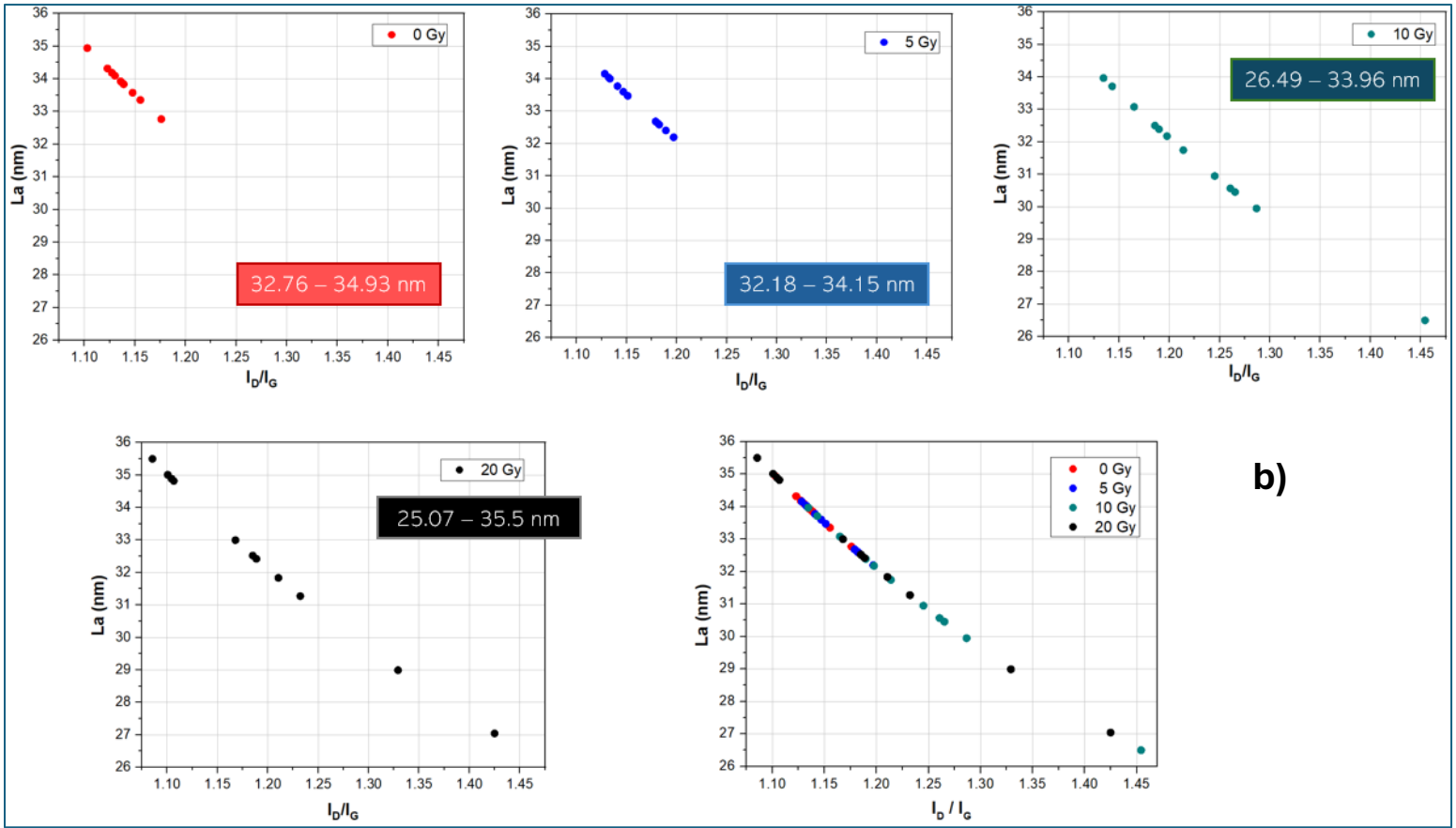


Figura 4.21. Variación en el tamaño promedio de cristalito (L_a) del GO en función de la dosis de radiación, en a) irradiado con rayos X de 6 MV y en b) irradiado con electrones de 6 MeV.

El incremento en el tamaño del cristalito en el GO irradiado con rayos X de 6 MV sugiere la formación de nuevos enlaces $C = C$, tal como se muestra en la **Figura 4.22**. La ruptura de los enlaces $C - O$ provoca que el átomo de carbono con un electrón sin enlazar se una entonces con un carbono vecino; el carbono con el electrón sin enlazar puede formar un enlace simple (hibridación sp^3) o un enlace doble (hibridación sp^2) con el carbono vecino.

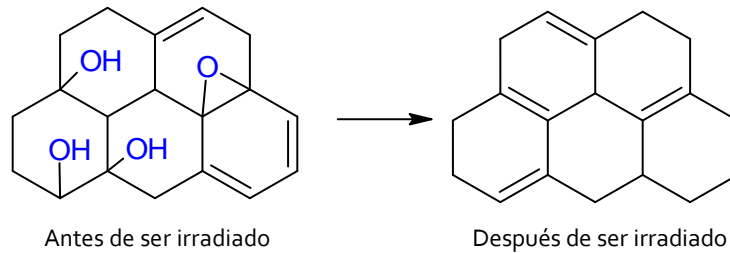


Figura 4.22. Propuesta de la reestructuración de la red de átomos de carbono en el GO tras ser irradiado.

4.4 Espectroscopía FTIR

La identificación de los grupos funcionales en el GO realizada a través de la espectroscopía FTIR permite comparar los resultados con los modelos estructurales previamente expuestos.

La presencia de los grupos oxigenados es posible observarla al comparar en un primer paso el espectro FTIR del material sintetizado respecto al del grafito precursor. Consulte la **Figura 4.23**.

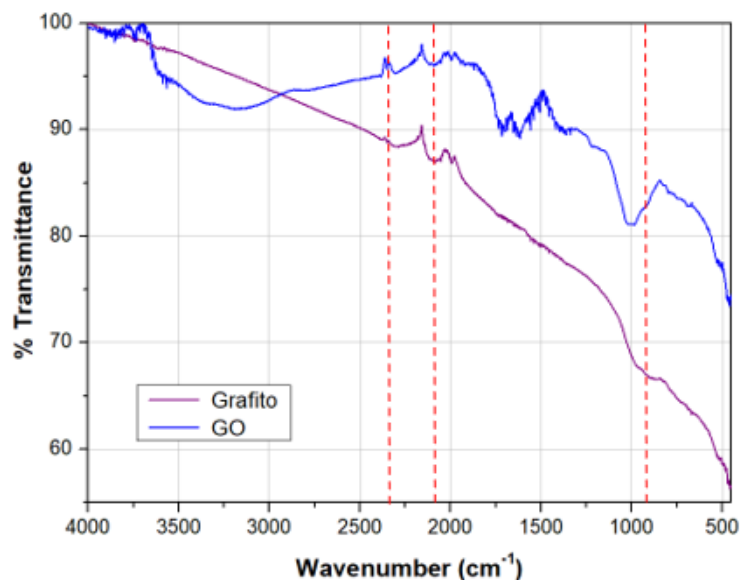


Figura 4.23. Espectros FTIR del grafito grado técnico y del GO sintetizado.

Como se puede observar en la **Figura 4.23**, el espectro del GO sintetizado contiene varias bandas de transmitancia que no se visualizan en el espectro FTIR del grafito, dichas bandas se relacionan con los grupos oxigenados. Cabe mencionar, el pico centrado alrededor de 2350 cm^{-1} es la señal correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, siendo éste la molécula de dióxido de carbono [155]. Posteriormente el pico centrado en 2086 cm^{-1} está asociado con el enlace $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (un aleno) [156], [117]. El pico del dióxido de carbono y el aleno aparecen tanto en el grafito como en el material sintetizado. Una tercera señal visualizada en el espectro FTIR del grafito localizada alrededor de 908 cm^{-1} se atribuye a la vibración de deformación fuera del plano del enlace $\text{C}-\text{H}$ presente en un benceno disustituido [156], [157].

Debido a las diferencias entre el espectro FTIR del GO sintetizado respecto al del grafito, es evidente la oxidación de dicho material precursor. A continuación, se analiza el espectro del GO sintetizado, vea la **Figura 4.24**.

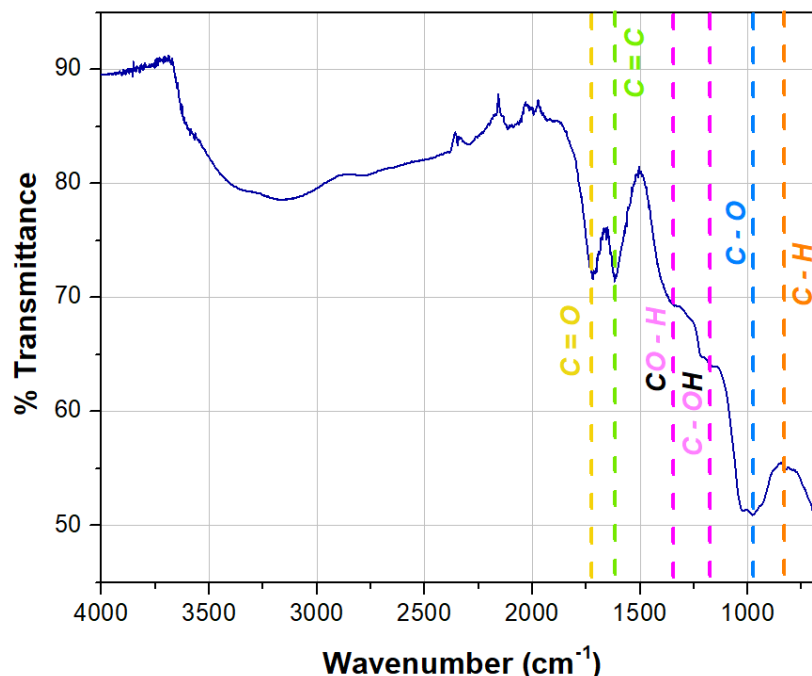


Figura 4.24. Espectro FTIR del material sintetizado (GO).

El espectro FTIR del GO mostrado en la **Figura 4.24** tiene una banda ancha que se extiende de $2,900\text{ cm}^{-1}$ a $3,600\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, la cual, se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace O – H presente en moléculas de agua (agua libre, agua ligada por puentes de hidrógeno y enlaces – OD), recordando que el GO es un material higroscópico.

La banda centrada en $1,718\text{ cm}^{-1}$ es la vibración de estiramiento del enlace C = O que, puede corresponder con el grupo carboxilo unido a un compuesto $\alpha: \beta$ insaturado o, a una cetona cíclica de seis miembros; dicha señal puede resultar de una respuesta conjunta que producen los dos tipos de grupos funcionales. En $1,618\text{ cm}^{-1}$ se identifica la vibración de estiramiento del enlace doble C = C de un compuesto aromático o de un enlace C = C – C = C (alqueno conjugado) o incluso de un alqueno no conjugado. En $1,390\text{ cm}^{-1}$ y $1,161\text{ cm}^{-1}$ se identifican respectivamente dos bandas de transmitancia que señalan la existencia de alcoholes terciarios en la estructura del material sintetizado, la primera banda es la vibración de doblamiento en el plano del enlace O – H (rango que puede ir de $1,310$ a $1,410\text{ cm}^{-1}$) y la segunda es la vibración de estiramiento del enlace C – O (reportada alrededor de $1,150\text{ cm}^{-1}$ para alcoholes terciarios y de $1,220 - 1234\text{ cm}^{-1}$ para el fenol).

En la banda que se extiende de 978 cm^{-1} a $1,026\text{ cm}^{-1}$ se tiene un enlace simple C – O correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo epoxi [137]. Finalmente, una señal débil centrada en 821 cm^{-1} es la vibración de doblamiento fuera del plano del enlace C – H presente en un benceno sustituido (el benceno trisustituido va de 720 a 685 cm^{-1} y el un benceno disustituido de 820 a 790 cm^{-1}) [156]. En algunos espectros FTIR del GO se ha reportado en adición una señal alrededor de $3,600\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la vibración de

estiramiento del enlace O – H del grupo hidroxilo localizado particularmente en los bordes de la lámina del GO [153].

Se compara a continuación las bandas descritas en el párrafo anterior contra lo que han reportado otros autores. En la **Tabla 4.14** la banda de transmitancia del enlace CO – H perteneciente a un alcohol terciario puede formar fácilmente enlaces de hidrógeno, los cuales, generan un desplazamiento en el número de onda yendo de un valor mayor a uno menor [96].

Tabla 4.14. Localización de las bandas de transmitancia de acuerdo con el tipo de enlace.

Trabajo o publicación	Vibraciones de estiramiento				Vibración de doblamiento
	O – H	C = O	C = C	C – O – C	CO – H
Bagri et al., 2010 [158]	Un pico ancho que va de 3,050 cm ⁻¹ a 3800 cm ⁻¹	1,650 cm ⁻¹ a 1750 cm ⁻¹	1,500 cm ⁻¹ a 1600 cm ⁻¹	1,000 cm ⁻¹ a 1280 cm ⁻¹	--
Rochman et al., 2019 [159]	3415 cm ⁻¹	1,722 cm ⁻¹	1,618 cm ⁻¹	1,057 cm ⁻¹	1,361 cm ⁻¹
Presente trabajo	2,900 cm ⁻¹ a 3,600 cm ⁻¹	1,718 cm ⁻¹	1,618 cm ⁻¹	978 cm ⁻¹ a 1,026 cm ⁻¹	1,390 cm ⁻¹

En la **Figura 4.25a)** se muestran los espectros FTIR del GO en función de su grado de oxidación. El grupo con mayor grado de oxidación es el grupo C, seguido del B y D respectivamente (recordando que no se tiene el dato explícito de C/O en el grupo A).

En la **Figura 4.25b)** se efectuó una ampliación sobre la huella dactilar del espectro FTIR y se observa que independientemente del grado de oxidación en la muestra de GO se tienen las mismas señales, es decir, las mismas bandas de transmitancia. Sin embargo, es cierto que el grado de oxidación en el GO influye en la intensidad de las bandas, por ejemplo, la banda asociada al grupo epoxi localizada en el rango de 970 – 1025 cm⁻¹ posee la mayor intensidad en el producto del GO proveniente del grupo A, seguido del grupo C, B y D respectivamente, lo cual, indica que aquel producto o productos en el grupo A poseen una mayor concentración/ población de grupos epoxi en su estructura.

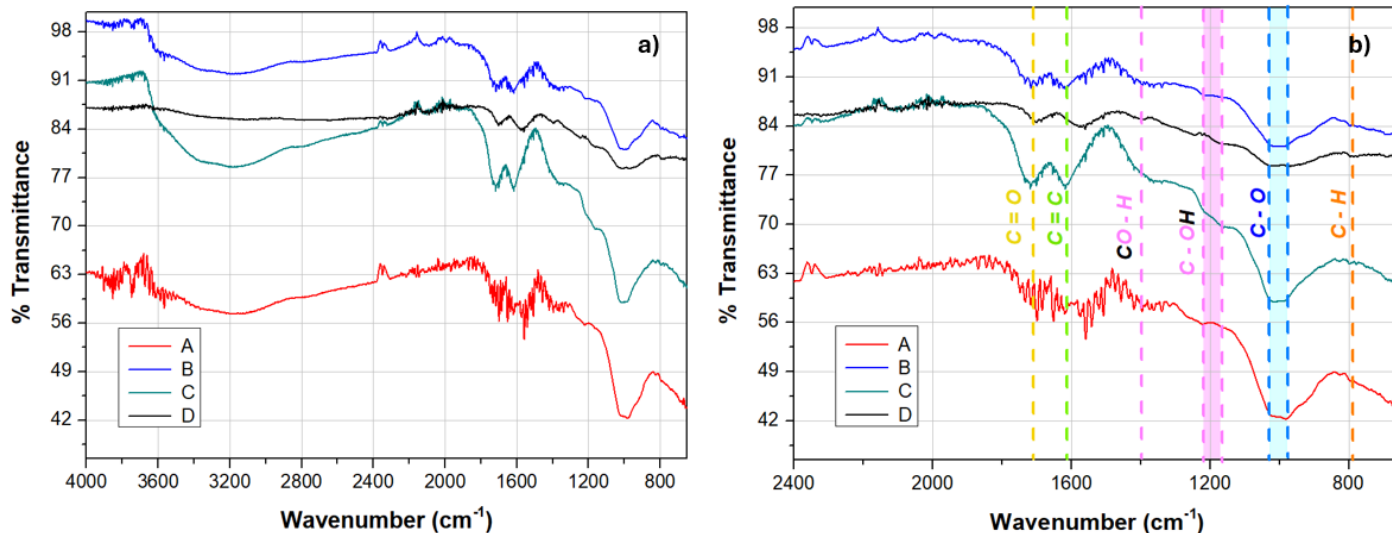


Figura 4.25. Comparación de espectros FTIR de los productos de los grupos A, B, C y D. En a) el espectro de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} y en b) se hace un zoom sobre la región de huella dactilar del espectro señalando con líneas punteadas el centro o rango de las bandas de transmitancia analizadas.

En la **Tabla 4.15** se colocan los centros o rangos en número de onda de las bandas de transmitancia identificadas en el GO sintetizado. En la **Tabla 4.16** se presentan los datos de la **Tabla 4.15** efectuando la conversión a longitud de onda (nm). En el grupo B (en el que se reporta una incertidumbre), se observa que aun cuando las síntesis o productos que lo conforman sabiendo que tienen el mismo grado de oxidación, la distribución de los grupos funcionales sobre la red cambia y esto afecta la posición de la banda.

Tabla 4.15. Ubicación (en número de onda, cm^{-1}) de las bandas de transmitancia identificadas en el material sintetizado.

Grupo	Estiramiento					Deformación	
	O-H	C=O	C=C	C-OH	C-O-C	CO-H	C-H
A	2,900 - 3,600	1,699	1,593	1,161 - 1,220	972 - 1025	1,396	825
*B		$1,713 \pm 8$	$1,607 \pm 13$	$(1,164 \pm 2) - (1,222 \pm 4)$	$(979 \pm 3) - (1026 \pm 1)$	$1,395 \pm 3$	824 ± 3
C		1,718	1,617	1,163 - 1,219	981 - 1022	1,389	825
D		--	1,702	1,560	1,164 - 1,222	**991	1,398

*Recordando que el grupo B contiene al GO de las síntesis 2, 3, 4, 6 y 7. **Centro de la banda

Tabla 4.16. Ubicación (en longitud de onda, nm) de las bandas de transmitancia en los enlaces identificados en el GO.

Grupo	Estiramiento					Deformación	
	O – H	C = O	C = C	C – OH	C – O – C	CO – H	C – H
A	3,448 – 2,777	5,886	6,277	8,613 – 8,196	10,288 – 9,756	7,163	12,121
*B		5,837 ± 27	6,222 ± 50	(8,594 ± 15) – (8,185 ± 28)	(10,210 ± 28) – (9,748 ± 10)	7,168 ± 17	12,141 ± 39
C		5,820	6,184	8,598 – 8,203	10,193 – 9,784	7,199	12,121
D	--	5,875	6,410	8,591 – 8183	10,090	7,153	--

*Recordando que el grupo B contiene al GO de las síntesis 2, 3, 4, 6 y 7.

Tomando como ejemplo el enlace C = O del producto A en la **Tabla 4.16** cuando la lámpara del equipo comienza en 2,500 nm y va aumentando hasta llegar a los 5,886 nm, en ese punto responden mayor cantidad de enlaces C = O (hay una mayor absorción de la luz en esa longitud de onda específica). Lo mismo ocurre con los grupos restantes, solo que, en lugar de observar una mayor absorción de luz a los 5,886 nm en el grupo B es en 5,837 nm, en C en 5,820 nm y en D en 5,875 nm.

En la **Tabla 4.17** se retoman las longitudes de onda vistas en la **Tabla 4.16** en el caso particular de la vibración de estiramiento del enlace C = O (grupo carbonilo) y se realiza su correspondiente transformación a unidades de energía (eV).

Tabla 4.17. Longitud de onda de mayor absorción en el enlace C = O y su respectiva conversión a unidades de energía.

Grupo	A	B	C	D
Longitud de onda (nm)	5,886	5,837	5,820	5,875
Energía (eV)	0.21064	0.21241	0.21303	0.21104

Las bandas que aparecen en el espectro FTIR de las figuras presentadas son el resultado de la transición $E_0 \rightarrow E_1$ tal que la diferencia entre ambos estados al utilizar la ecuación (2.25) es:

$$E_1 - E_0 = h\omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \quad (4.2)$$

O bien:

$$E_1 - E_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{\mu}} \quad \text{donde } \alpha = \frac{h\sqrt{k_s}}{2\pi} \quad (4.3)$$

La variable k_s que corresponde con un enlace doble (en la unión C = O, ejemplo) es idéntica del producto A al C, en el producto D puede cambiar debido a la diferencia con el grafito precursor (ósea, se puede ver favorecido otro grupo funcional que posea el grupo

carbonilo). Al fijar k_s (como aproximación), la variación de energía observada en la **Tabla 4.17** se atribuye a una diferencia en la masa reducida μ .

En la **Figura 4.26** se plantea un ejemplo en la variación de masa reducida alrededor del grupo carboxilo (COOH), teniendo éste un enlace C = O. En la **Figura 4.26a** o caso 1 el benceno se toma como la masa m_1 y la masa m_2 es el grupo carboxilo, ambas estructuras en su conjunto tienen una masa reducida menor a la que se obtiene en el caso 2 (**Figura 4.26b**) donde m_1 corresponde al benceno unido a un hidroxilo (es decir, un fenol) y m_2 sigue siendo el grupo carboxilo. De acuerdo con la ecuación (4.3) una masa reducida menor implica una energía mayor.

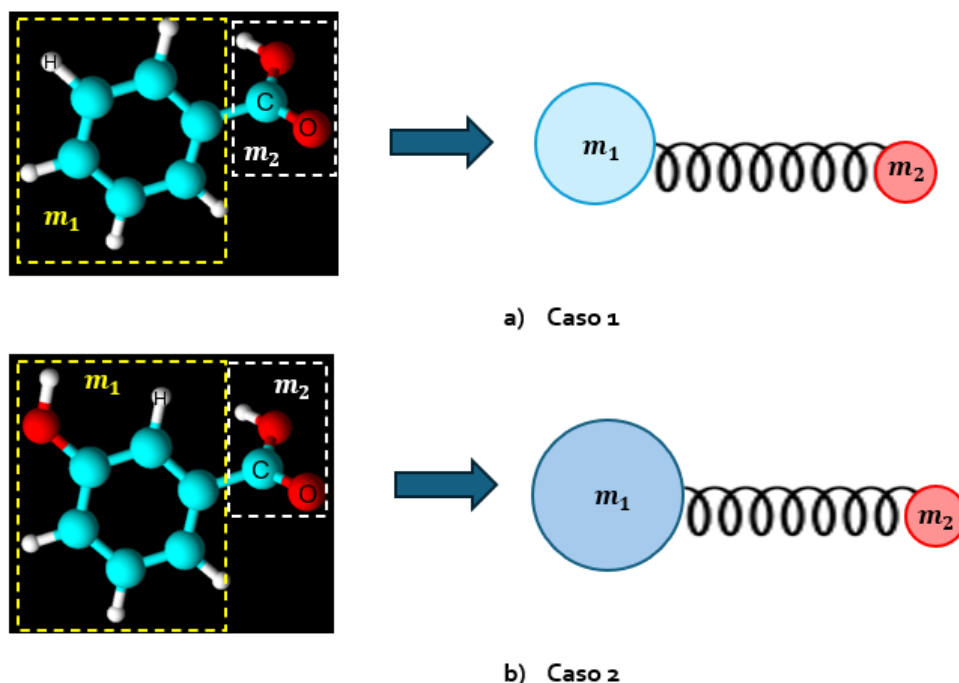


Figura 4.26. Representación del cambio en el valor de masa reducida de acuerdo con los átomos que rodean al carbono en el enlace C = O (ejemplo del grupo carboxilo).

4.4.1. GO sometido a proceso de calentamiento

En esta subsección se presenta un antecedente a la técnica de "Termoluminiscencia" recordando que en ésta el GO es sometido a un proceso de calentamiento, de 50°C a 300°C, por ende, para examinar qué grupos funcionales están siendo afectados el GO fue calentado a temperaturas particulares y llevado a continuación a la obtención del espectro FTIR.

En la **Figura 4.27** se coloca el espectro FTIR del GO tratado a 3 distintas temperaturas. Una primera observación es el aplanamiento o disminución en intensidad de la banda de transmitancia asociada a las moléculas de agua (banda que se extiende de 2,900 cm^{-1} a

3,600 cm^{-1}). A las temperaturas de 100°C y 183°C es evidente la evaporación del agua pero ¿Qué tipo de agua? pues, hay que recordar que el GO presenta dos tipos de adsorción de agua: fisorción y quimisorción. El agua adsorbida por fisorción se acumula y atrae a la superficie del GO mediante fuerzas de Van der Waals. Mientras que, el agua quimiosorbida forma enlaces con el GO mediante puentes de hidrógeno [140].

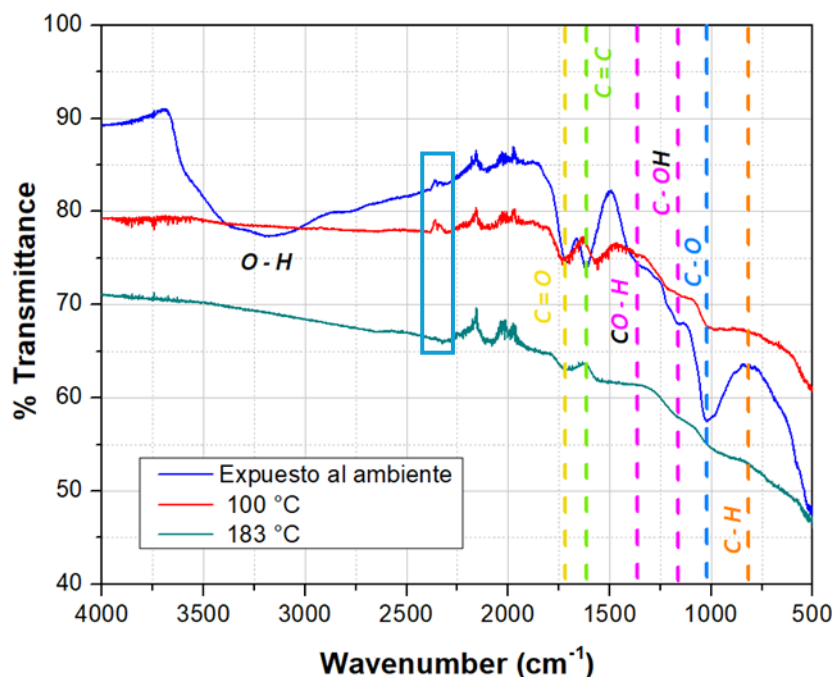


Figura 4.27. Espectro FTIR de GO sometido a tres diferentes temperaturas.

De acuerdo con el esquema presentado en la **Figura 4.28**, las moléculas de agua adsorbidas por fisorción se evaporan alrededor de los 100°C mientras que las moléculas de agua adsorbidas por quimisorción se evaporan cerca de los 185°C. Entonces, el GO al ser calentado a los 100°C pierde el agua que se encuentra ligada a él “débilmente”, luego, a los 183 °C pierde el agua unida a su estructura con puentes de hidrógeno.

Por otro lado, el grupo epoxi (banda alrededor de 1000 cm^{-1}) también presentó una disminución significativa en la intensidad de su banda, evidenciando esto su susceptibilidad a la descomposición térmica.

Finalmente, también se observó la desaparición de la señal asociada al dióxido de carbono (CO_2), el pico alrededor de 2,350 cm^{-1} ; el aplanamiento de dicha banda es evidente a la temperatura de 183 °C por lo que, es posible establecer que el CO_2 ligado en el GO es liberado. A la temperatura de 100°C hay un ligero aumento en el pico del CO_2 evidenciando ello la producción de tal compuesto en la estructura del GO. Entonces, a 100°C se genera CO_2 y a la temperatura de 183°C dicho CO_2 generado se libera.

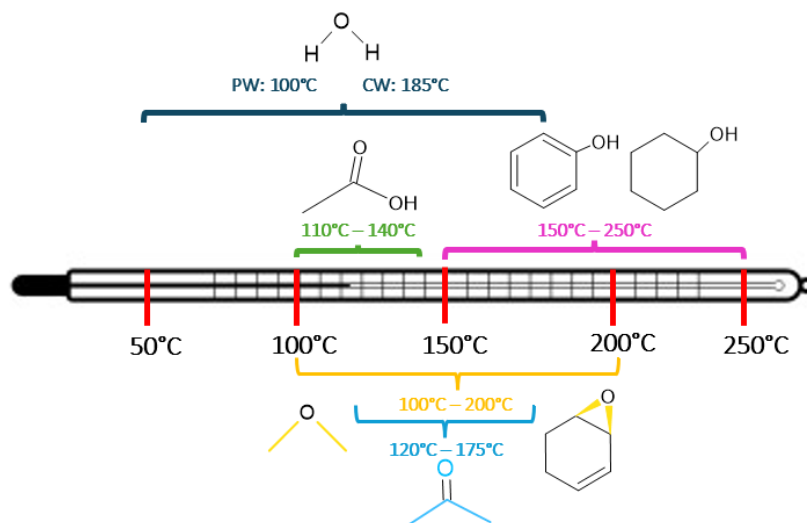


Figura 4.28. Representación esquemática de los grupos funcionales que se van afectando en el GO sometido a un proceso de calentamiento [140].

En adición a la **Figura 4.27** se tienen los siguientes desplazamientos de las bandas de transmitancia, vea la **Tabla 4.18**.

Tabla 4.18. Cambio en el centro de las bandas de transmitancia del grupo carbonilo (enlace C = O) y del enlace doble C = C en el GO.

Temperatura (°C)	Ubicación (cm ⁻¹)	
	C = O	C = C
Ambiente	1,702	1,617
100	1,706	1,560
183	1,712	1,556

En el enlace C = C, el desplazamiento de la banda a números de onda menores implica una ganancia de masa alrededor de ese enlace. En el caso del enlace C = O se tiene una pérdida de masa, lo cual, se relaciona con la evaporación de las moléculas de agua.

Además del vapor de agua y del CO₂ pueden estar originándose CO (consulte la **Tabla 2.6.**), sin embargo, éste no fue posible observarlo en el espectro FTIR.

4.4.2 Espectros FTIR en muestras irradiadas

Se presentan a continuación los resultados en FTIR del GO irradiado. Al evaluar posibles desplazamientos en las bandas de transmitancia se toma como punto de partida el espectro del GO sin irradiar. En adición, como aspecto cualitativo se busca la deformación de la banda de transmitancia y su disminución en intensidad.

En una primera prueba, en la **Figura 4.29** se observa el espectro de FTIR del GO irradiado con electrones de 6 MeV. Comenzando por visualizar los cambios en el espectro en función de la dosis de radiación se observa la disminución de intensidad de la banda de

transmitancia correspondiente al enlace O – H de las moléculas de agua, es decir, la radiación rompe los enlaces del agua unida a la muestra, particularmente el cambio es evidente a las dosis de 15 y 25 Gy.

A las dosis de 5, 10 y 20 Gy los espectros de FTIR mantienen la forma del espectro del GO a 0 Gy, de hecho, se mejora la definición de la banda de transmitancia asociada al enlace CO – H ($1,360\text{ cm}^{-1}$) en las muestras del GO irradiado; hay un afinamiento en la banda como consecuencia de la eliminación de las moléculas de agua.

En adición, a las dosis de 15 y 25 Gy, la señal asociada al enlace C = C decrece significativamente (al grado en el que resulta difícil identificar el centro de la banda) y la banda correspondiente al enlace C = O también se ve modificada en intensidad.

El grupo menos afectado por la radiación es el grupo epoxi (C – O – C) cuya banda se localiza alrededor de los 1000 cm^{-1} .

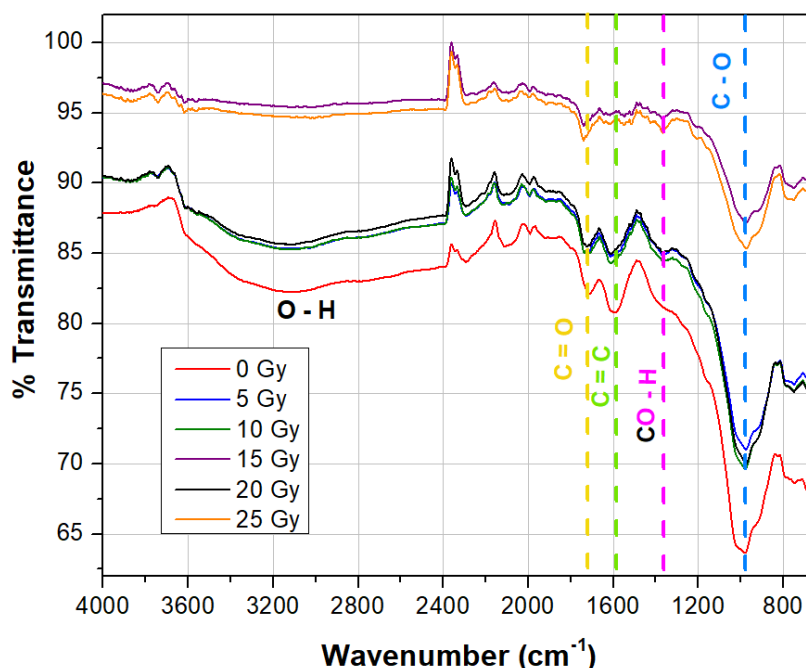


Figura 4.29. Espectro FTIR del GO irradiado con electrones de 6 MeV.

En la **Tabla 4.19** se señalan los centros de las bandas de transmitancia del GO irradiado con electrones de 6 MeV.

Tabla 4.19. Ubicación (en número de onda, cm^{-1}) del centro de las bandas de transmitancia en el GO irradiado con electrones de 6 MeV.

Dosis (Gy)	Estiramiento				Doblamiento
	O – H	C = O	C = C	C – O – C	CO – H
0	2,800 - 3,600	1,711	1,591	978	1,363
5		1,726	1,614	977	1,365
10		1,724	1,612	979	1,365
15	--	1,737	--	974	1,365
20	2,800 - 3,600	1,724	1,614	976	1,365
25	--	1,739	--	976	1,367

En la tabla anterior, la posición de la banda de transmitancia del grupo epoxi (C – O – C) se mantiene alrededor de un valor constante ($976 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$). La banda del enlace CO – H idénticamente al grupo epoxi, se conserva en el valor $1365 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Cabe señalar, aquellos desplazamientos en la banda menores a la resolución del equipo (4 cm^{-1}) se establece que la banda conserva su posición.

En el enlace C = C y C = O se observa el desplazamiento de la bandas de transmitancia hacia números de onda mayores cuando el GO es irradiado; aterrizando el ejemplo del grupo carbonilo (C = O) el desplazamiento de la banda en términos de energía se esquematiza en la **Figura 4.30**. Conforme crece la magnitud del número de onda se requiere de la absorción de mayor energía, tal como se muestra en la **Figura 4.30a**). Por otro lado, una energía de mayor magnitud (considerando que no cambia la constante k presentada en la ecuación 4.2) implica una masa reducida μ de menor valor (**Figura 4.30b**). Tiene sentido que disminuya la masa circundante alrededor del enlace C = O pues la radiación está ocasionando rupturas en los enlaces (sea alrededor del átomo de carbono u oxígeno).

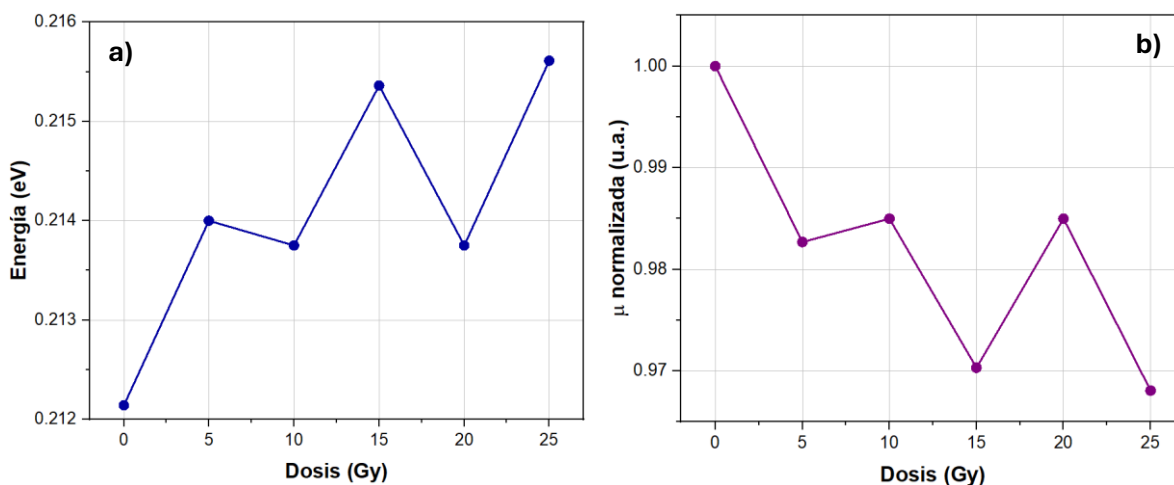


Figura 4.30. Desplazamiento de la banda de transmitancia del enlace C = O en función de la dosis de radiación. En a) la conversión en términos de energía y en b) a masa reducida.

En una segunda prueba, en la **Figura 4.31** se observa el espectro de FTIR del GO irradiado con rayos X de 6 MV. El espectro de FTIR del GO irradiado a 5 Gy y 20 Gy aunque mantienen la forma del espectro en la huella dactilar del GO no irradiado se observa una disminución en la banda de transmitancia correspondiente a las moléculas de agua (enlace O – H). Se

repite el comportamiento visto en el GO irradiado con electrones de 6 MeV, es decir, el GO a 20 Gy parece mantener la estructura del GO a 0 Gy (recordando que, con la técnica Raman se plantea el fenómeno de reestructuración). A las dosis de 10 Gy y 15 Gy se aprecia una significativa disminución en las bandas de transmitancia, principalmente en los enlaces O – H (moléculas de agua), C = C, CO – H y C = O; el grupo epoxi (C-O-C) es el de menor cambio.

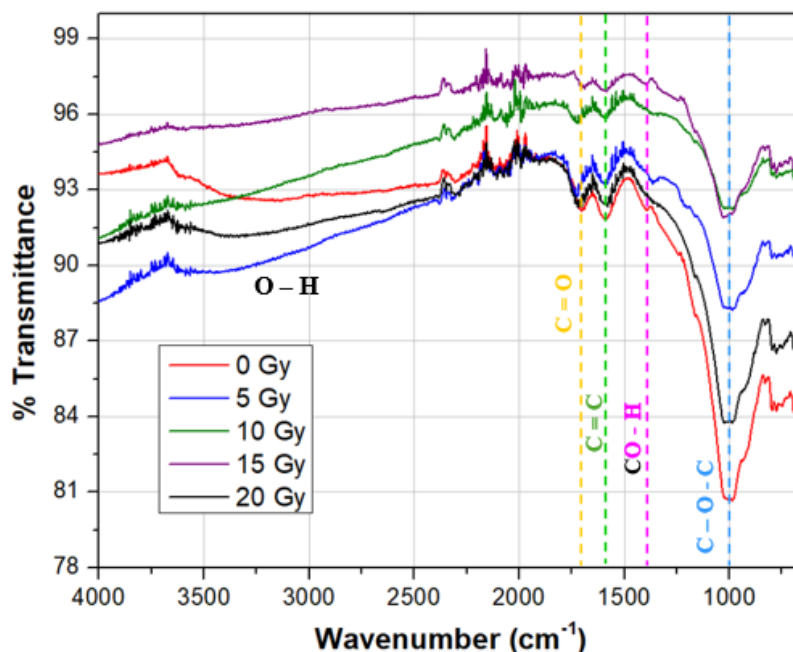


Figura 4.31. Espectro FTIR del GO irradiado con rayos X de 6 MV.

En la **Tabla 4.20** se señalan los centros de las bandas de transmitancia del GO irradiado con rayos X de 6 MV.

Tabla 4.20. Ubicación (en número de onda, cm^{-1}) del centro de las bandas de transmitancia del espectro de FTIR del GO irradiado con rayos X de 6 MV.

Dosis (Gy)	Estiramiento				Doblamiento
	O – H	C = O	C = C	C – O – C	CO – H
0	2658 – 3500	1703	1593	975 – 1026	1390
5		1724	1593	974 – 1026	1364
10	--	1720	1595	972 – 1026	1368
15	--	1689	1595	975 – 1026	1396
20	2658 – 3500	1718	1593	974 – 1026	--

En este segundo tratamiento, el centro de la banda del enlace doble C = C se mantiene constante alrededor de $1594 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. El enlace C – O del grupo epoxi aun cuando posee variaciones en el límite inferior de su rango, esto se puede expresar como $973 \text{ cm}^{-1} \pm$

2 cm^{-1} (manteniéndose constante). En la banda del grupo CO – H se presenta alternancia, la disminución u aumento en el número de onda.

El enlace C = O experimenta desplazamiento hacia números de onda mayores conforme es irradiado, excepto en la dosis de 15 Gy. Tomando como ejemplo esta, recordando que puede corresponder con el grupo carboxilo o cetonas se hace una esquematización estructural según la dosis de radiación, vea la **Figura 4.32**.

En la **Figura 4.32a)** a la dosis de 0 Gy el GO tiene moléculas de agua en su estructura y por ende unidas u interaccionando con el grupo OH y carbonilo (C = O) del carboxilo. En la **Figura 4.32b)** al tener un desplazamiento hacia un número de onda mayor eso implica la pérdida de masa alrededor del enlace C = O, la propuesta es que la radiación rompe los enlaces existentes con moléculas de agua.

En la **Figura 4.32c)** a la dosis de 10 Gy respecto a la dosis de 0 Gy también disminuye la masa circundante alrededor del enlace C = O relacionado esto idénticamente con la ruptura de enlaces formados con moléculas de agua. De hecho, en la **Figura 4.31** a la dosis de 10 Gy se observa el aplanamiento de la banda asociada a las moléculas de agua.

En la **Figura 4.32d)** a la dosis de 15 Gy en la que también se ve el aplanamiento de la banda asignada a las molécula de agua se considera el escenario en el que el anillo aromático es quién está formando un nuevo enlace con la estructura R. En este caso hay ganancia de masa, con $\text{masa } R > 3 \text{ masa } H_2O$.

Finalmente, en la **Figura 4.32e)** a la dosis de 20 Gy, en la **Figura 4.31** puede apreciarse la presencia de moléculas de agua, por lo que, es posible que el grupo carboxilo forme enlaces con ésta mediante puentes de hidrógeno.

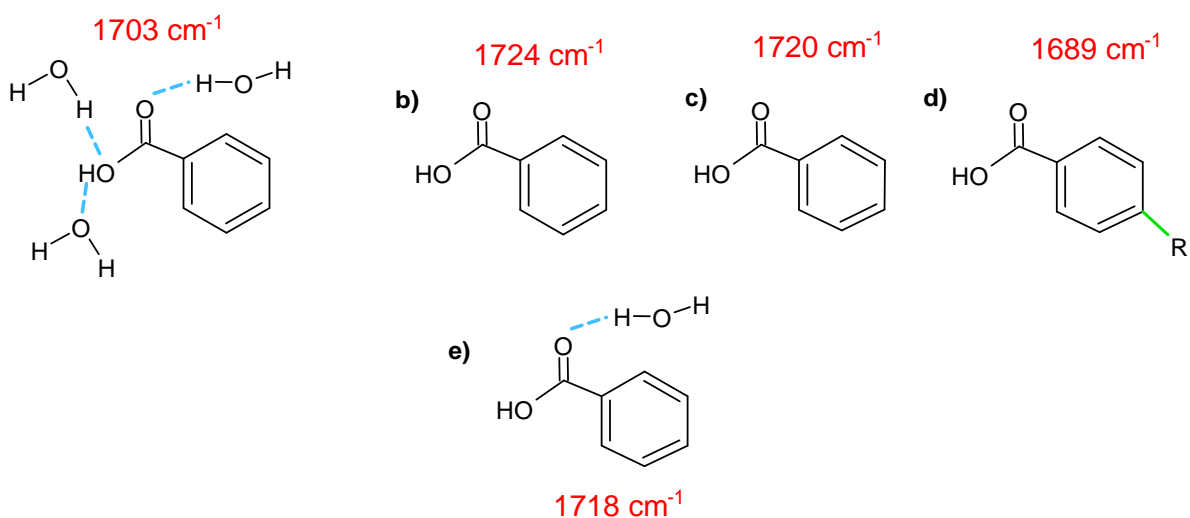


Figura 4.32. Formación de posibles nuevos enlaces alrededor del enlace C = O del grupo carboxilo (COOH) en el GO tras ser irradiado.

4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

Es una técnica que permite determinar los elementos presentes en un material en una profundidad de 0 a 2 nm.

En la **Figura 4.33** se muestra el espectro resultante del análisis XPS del GO sintetizado. Los picos de interés son el pico asociado al carbono y al oxígeno, los cuales están centrados respectivamente en 285.08 eV y 532.08 eV, por otro lado, la pureza del grafito utilizado como precursor, en este caso el grafito grado técnico es evidenciada en dicho espectro al notar la presencia del silicio, sodio, aluminio, hierro y magnesio. También se observan los residuos que quedan tras realizar la síntesis del GO, siendo éstos el azufre y el manganeso, adicionalmente se contemplan los elementos traza (como el N) mencionados en la sección 3.1.1 en la descripción de los reactivos utilizados.

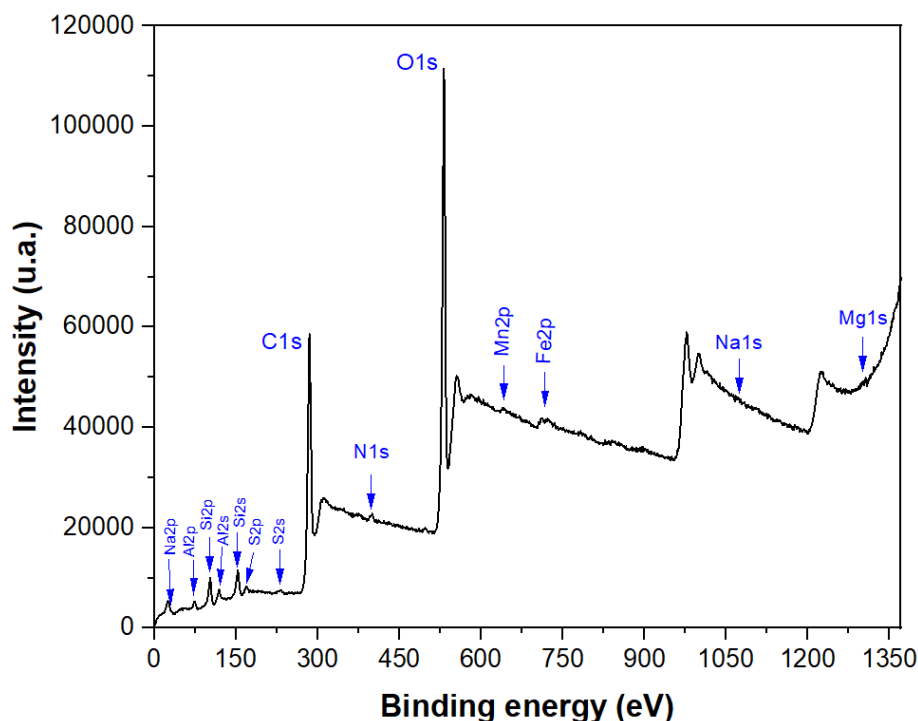


Figura 4.33. Espectro XPS del GO sintetizado.

Dependiendo del átomo B con el que está formando un enlace el átomo A es el desplazamiento del pico en el espectro XPS. En la **Tabla 4.21** se han consultado en el National Institute of Standards and Technology (NIST) las energías de ligadura de los electrones en los átomos bajo dos configuraciones: el elemento (átomos del mismo tipo) y en compuestos (átomos de distinto tipo) [160].

Tabla 4.21. Desplazamientos en energías de ligadura de acuerdo con los elementos identificados en el material sintetizado (Figura 4.33).

Elemento	Orbital	Posición del pico en la Figura 4.33 (eV)	Elemento (eV)	Compuestos (eV)
Na	2p	25.08	30.60 ± 0.2	NaF: 24.20 NaCl: 27.50 NaBr: 27.70
Al	2p	74.08	72.65 ± 0.15	AlN: 70.60 AlO(OH): 74.60
Si	2p	103.08	99.35 ± 0.25	SiC: 100.35 SiO: 102 SiO ₂ : 103.55
Al	2s	119.08	118 ± 0.1	AlN: 115.6 Al(OH) ₃ : 119.35
Si	2s	153.08	150.60 ± 0.1	SiC: 151.7 SiO ₂ : 154.60
S	2p	169.08	163.80 ± 0.2	FeS ₂ : 162.50 Na ₂ SO ₄ : 168.60
S	2s	231.08	229.20	FeS ₂ : 226.40 MnSO ₄ : 233.40 MnS: 225.90
C	1s	285.08	284.50 ± 0.58	C grafito: 284.40
N	1s	400.08	399.30 ± 0.6	AlN: 396.75 NaNO ₂ : 403.30
O	1s	532.08	--	AlO(OH): 531.50 MnO: 529.80 C ₆ H ₅ OH: 535.47
Mn	2p _{3/2}	639.08	640 ± 1	MnO: 641.30 MnO ₂ : 642.40 MnS: 640.90 MnSO ₄ : 642.70 KMnO ₄ : 647
Fe	2p _{3/2}	706.08	706.75 ± 0.25	FeO: 709.75 FeS ₂ : 707.03 FeSO ₄ : 713.60
Na	1s	1071.08	1071.58 ± 0.22	Na ₂ O: 1072.50 NaOH: 1072.59 Na ₂ SO ₄ : 1071.85 NaNO ₃ : 1071.40
Mg	1s	1303.08	1303.40 ± 0.4	MgO: 1303.90 Mg(OH) ₂ : 1302.70 MgAl ₂ O ₄ : 1304

Nota: Los detectores empleados en un equipo de análisis XPS posee variaciones de ± 0.1 eV [161].

La **Tabla 4.21** muestra en el caso del sodio que, al unirse éste con un átomo cuya electronegatividad es cada vez mayor, el pico asociado al compuesto NaR (donde R es un átomo distinto al sodio) se desplaza a energías de ligadura menores, por ende, en el

material sintetizado es posible observar que el sodio presente forma enlaces con otro átomo cuya electronegatividad es mayor a la del cloro pero menor a la del flúor (el oxígeno cumple con dicha condición). Tanto para el átomo de aluminio como el silicio, los picos centrados en 74.08 eV y 103.08 eV respectivamente, al ser comparados con el AlO(OH) y con el SiO₂ se sugiere que éstos se encuentran unidos a un átomo de oxígeno. En el azufre, los orbitales 2p y 2s tienen un aumento en la energía de ligadura respecto al elemento y de acuerdo con los compuestos encontrados, se propone que el azufre presente en el material sintetizado es parte de un sulfato. Suponiendo un grafito puro, éste está conformado únicamente por átomos de carbono, de modo que el valor 284.40 eV coincide con el rango reportado de 284.50 ± 0.58 eV. En el átomo de oxígeno no se establece un valor para el elemento, sino que éste tiende a formar compuestos con elementos distintos. En el manganeso, si bien el centro de 639.08 eV se acerca más al valor reportado por el NIST de 640 ± 1 eV, existe la posibilidad de que éste se una con algún derivado del ácido sulfúrico o bien, tener el remanente de óxidos de manganeso considerando su aparición y evolución durante la reacción química. Finalmente, hablando del nitrógeno, hierro y magnesio, los centros encontrados se asemejan en mayor medida al valor del elemento, pese a, se cree que éstos forman enlaces con otro elemento, principalmente con el oxígeno u algún derivado del ácido sulfúrico (recordando que dicho solvente se tiene en exceso durante la reacción). Entonces, a modo general se puede observar que los elementos “captados” con la técnica XPS forman parte de un compuesto, en el que se unen átomos de la misma especie o un átomo A enlazado con un átomo B, donde A y B son elementos distintos.

En la **Tabla 4.22** se muestra los porcentajes atómicos de los elementos detectados en el material sintetizado.

Tabla 4.22. Valores promedio del porcentaje atómico (at%) de los elementos presentes en el material sintetizado bajo dos configuraciones: no irradiado e irradiado con **Rayos X** de 6 MV.

Elemento	% Atómico				
	0 Gy	5 Gy	10 Gy	15 Gy	20 Gy
C	50.2	47.2	49.0	47.4	46.6
O	36.9	40.4	38.0	39.6	40.2
Si	5.9	6.5	7.1	6.7	6.9
Elementos traza	7.0	6.1	5.9	6.3	6.2

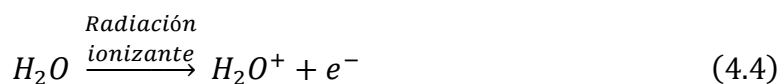
Nota: Recordando de la sección 3.3.8 se utilizaron de rayos X K – Alpha del aluminio (1486.6 eV [115]) como fuente de energía en el equipo XPS, la variación entre el contenido real y el contenido medido por el equipo XPS es del 1 al 2%.

El aluminio, nitrógeno, azufre, hierro, magnesio, manganeso y sodio conforman el grupo de elementos traza.

Ahora bien, un átomo tiene un grosor aproximado de 10^{-10} m lo cual es equivalente a 0.1 nm, eso quiere decir que en el análisis XPS la información proviene de las primeras 10 a 20 capas de átomos [161], [162]. El porcentaje atómico (at%) da información sobre la cantidad de átomos de un elemento presente en la muestra, de modo que, las variaciones observadas en la **Tabla 4.22** tras irradiar el GO muestran el cambio en la cantidad de átomos de un elemento en particular en las primeras 3 a 4 capas o láminas (no hay que olvidar que en el GO se tiene una distancia interlamina que va de los 6 a 8 Å).

Comenzando la discusión de la **Tabla 4.22** se observa en el carbono una disminución en el porcentaje atómico cuando el material es irradiado, teniendo la mayor variación (del 7.17 %) en la muestra irradiada con 20 Gy. La disminución en el porcentaje atómico del carbono es congruente con el resultado discutido en la sección 4.2.1, siendo éste la ruptura de enlaces C – C/C = C y la creación de vacantes atómicas en las láminas del GO.

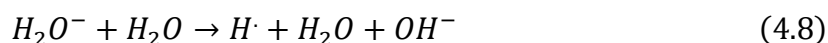
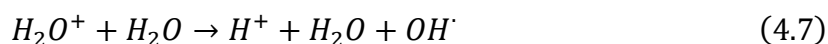
En cuanto al aumento en la cantidad de oxígeno hay que recordar de la sección 4.4.1 la identificación de dos tipos adsorción de las moléculas de agua: fisisorción y quimisorción donde, las moléculas adheridas por fisisorción se unen a las láminas del GO mediante fuerzas de Van der Waals (dipolo – dipolo) y las de quimisorción a través de puentes de hidrógeno. En este caso se cree que inicialmente la técnica XPS solo detecta el oxígeno presente en las moléculas de agua unidas al GO con puentes de hidrógeno (además de los otros grupos oxigenados). Posteriormente al ser irradiado el material se crean vacantes en las láminas ocasionadas por las rupturas de enlaces C – C, incluyendo que la propia radiación en las moléculas de agua provoca la siguiente cadena de reacciones conocida como **radiólisis del agua**:



Luego el electrón liberado es capturado por otra molécula de agua o molécula de oxígeno:

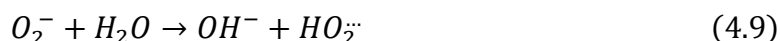


Los iones formados, es decir, el H_2O^+ y el H_2O^- interactúan a su vez con otras moléculas de agua:



Siendo el radical hidroxil (OH^\cdot) y el anión superóxido (O_2^-) especies altamente reactivas.

Posteriormente la presencia del anión superóxido en contacto con el agua produce el radical peroxidante (HO_2^\cdot), el cual es tres veces más reactivo que el radical hidroxil [163]:



De modo que, al tener carbonos con electrones sin enlazar o cargados positivamente, rápidamente éstos serán el blanco de las especies ricas en electrones producidas en las ecuaciones (4.4) a (4.9) conteniendo la mayoría de ellas átomos de oxígeno.

Entonces, en la configuración sin irradiar solo se contempla la participación de las moléculas de agua unidas por quimisorción, continuamente, al ser el material irradiado tanto las moléculas de agua adheridas por fisisorción como quimisorción experimentan la radiólisis del agua proporcionando ambas así mayor cantidad de oxígeno al material.

Por su parte el silicio proveniente del grafito precursor al poseer propiedades similares al carbono puede substituir u ocupar alguna vacante generada en la ruptura del enlace C – C. El silicio proviene del óxido de silicio presente en el material sintetizado.

Posteriormente, la obtención de espectros de alta resolución proporciona información sobre el entorno químico de un elemento específico; en este estudio se obtuvo el espectro de alta resolución del pico C1s. Consulte la **Figura 4.34**. La deconvolución de la curva se llevó a cabo en el software *Origin* usando la función *Gaussiana*. La curva total o ajuste realizado (con un R^2 de 0.997) equivale a la superposición de cinco picos cuya interpretación consiste en [161]:

- Pico 1: Enlaces C – C / C=C (hibridación sp^2 y sp^3)
- Pico 2: Enlaces C – O que incluyen al grupo hidroxilo u éteres
- Pico 3: Enlaces C = O correspondiente a carbonilos (aldehídos o cetonas)
- Pico 4: Enlaces O – C = O que particularmente representan al grupo carboxilo
- Pico 5: Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

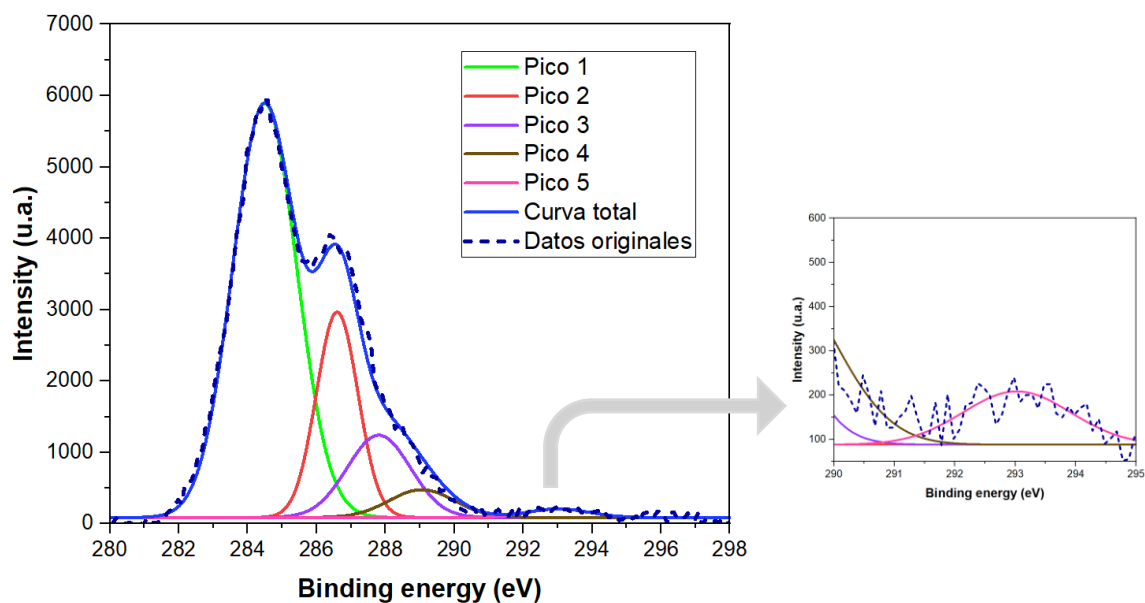


Figura 4.34. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico C1s del GO sintetizado (muestra sin irradiar). Se incluye un acercamiento alrededor del pico 5.

En la **Tabla 4.23** se muestran los centros de los picos obtenidos en la deconvolución del espectro XPS de alta resolución del C1s siendo éstos comparados con otras publicaciones.

Tabla 4.23. Entorno químico del átomo de carbono en el material sintetizado.

Trabajo	Método de oxidación	Centro del pico (eV)					
		C – sp ²	C – sp ³	C – O	C = O	O – C = O	Señal $\pi - \pi^*$
Pumera et al. 2012 [152]	Staudenmaier, Hofmann y Hummers	284.5	285.7	286.8	288.0	289.2	290.8
Gang Xu et al. 2019	Hummers modificado	284.46		286.54	287.08	288.13	--
Setkiewicz et al. 2016 [164]	Hummers	284.5		286.5	287.6	288.9	--
Atieh et al. 2019 [165]	Tour	284.80		286.82	288.30	289.70	292.51
Presente trabajo	Hummers modificado	284.42 ± 0.14		286.51 ± 0.15	287.48 ± 0.17	288.53 ± 0.18	292.71 ± 0.5

En la **Figura 4.35** se muestran los espectros XPS de alta resolución del C1s en el GO irradiado con rayos X de 6 MV. En cuanto a los efectos provocados por la radiación, fue evaluada el área de cada pico resultante en el proceso de deconvolución. A continuación, se tomó el cociente del área del pico X_i entre el área total bajo la curva, éste parámetro permitió estimar el porcentaje o concentración de un enlace particular en el material de acuerdo con la dosis de radiación. Consulte la **Tabla 4.24**.

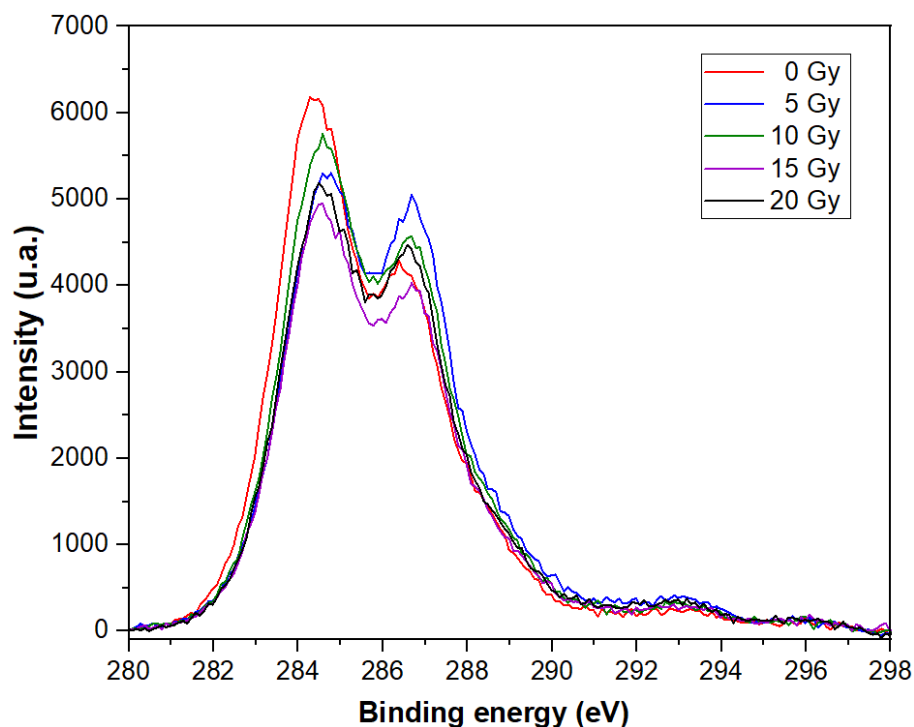


Figura 4.35. Espectro XPS de alta resolución del pico C1s del GO sintetizado e irradiado con rayos X de 6 MV.

Tabla 4.24. Estimación de la concentración de los enlaces que forma el átomo de carbono en el material sintetizado en función de la dosis de radiación.

Pico	Cantidad (%)				
	0 Gy	5 Gy	10 Gy	15 Gy	20 Gy
C – C	60.97 ± 2.72	55.33 ± 2.67	57.88 ± 0.46	56.82 ± 1.67	55.70 ± 0.45
C – O	18.78 ± 1.25	19.14 ± 3.98	20.79 ± 2.57	21.33 ± 2.01	18.19 ± 1.76
C = O	11.02 ± 0.72	10.36 ± 2.82	12.84 ± 3.10	9.10 ± 0.70	9.39 ± 1.10
O – C = O	7.09 ± 0.90	12.31 ± 1.24	6.26 ± 2.71	9.56 ± 0.38	11.41 ± 2.56
$\pi \rightarrow \pi^*$	1.97 ± 1.00	2.85 ± 0.41	2.23 ± 1.07	3.18 ± 0.59	5.30 ± 1.43

La información en la tabla anterior se muestra a su vez en la **Figura 4.36** y tal como se puede apreciar el átomo de carbono experimenta transiciones de un enlace a otro. Resulta clara la observación de una relación inversa entre el enlace C = O (cetonas o aldehídos) y el enlace O – C = O pues, mientras el valor de uno aumenta el otro disminuye; se cree que dicha alternancia se debe a un efecto resonante como se muestra en la **Figura 4.37**, regulado por la presencia del ion OH^- planteado con anterioridad en la radiólisis del agua.

Por otro lado, la disminución de los enlaces C – C se debe principalmente a dos eventos: el primero de ellos es la transición hacia la formación de enlaces C – O pues, los átomos de carbono que quedan libres tras ser roto el enlace C – C se unen a continuación con átomos de oxígeno. El segundo evento tiene que ver con la creación de vacantes atómicas. Otra

observación es el incremento de las señales $\pi \rightarrow \pi^*$ a medida que crece la dosis de radiación, recordando que el estado π^* es un estado excitado originado por la absorción de energía (proveniente de la radiación) a nivel de los electrones, los cuales, buscarán regresar a su estado basal.

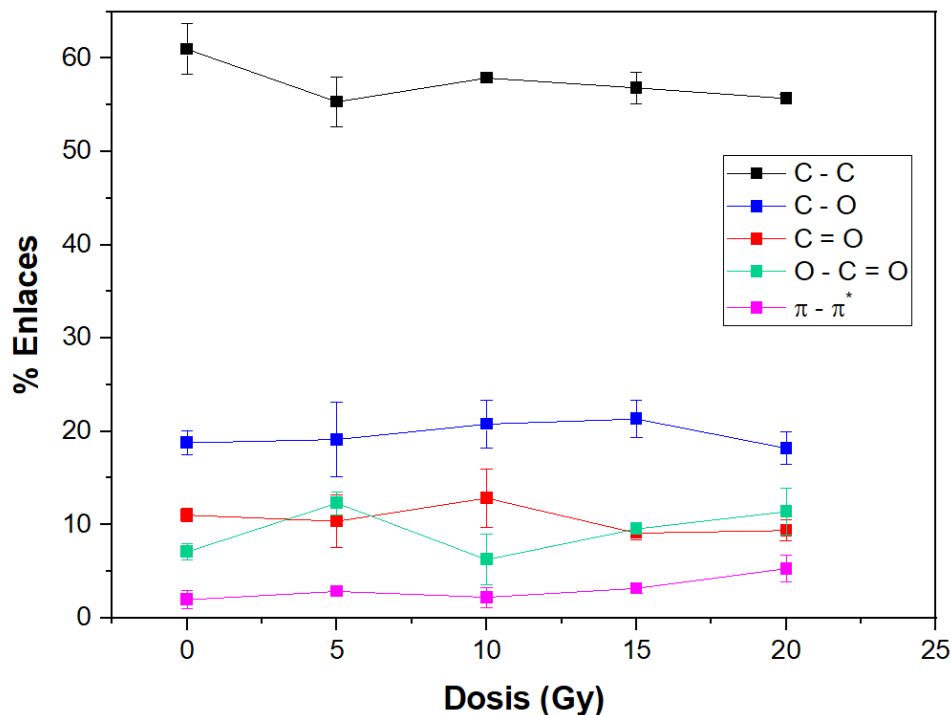


Figura 4.36. Variación en la cantidad de enlaces que forma el átomo de carbono en el material sintetizado en función de la dosis de radiación de rayos X de 6 MV.

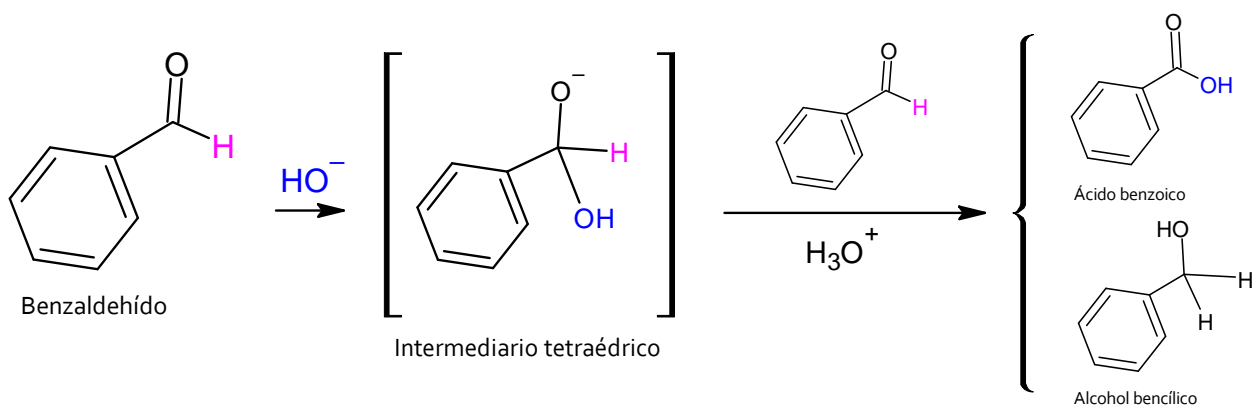


Figura 4.37. Transformación de un grupo aldehído a un grupo carboxilo [166].

Para finalizar esta sección se retomará la información en la **Tabla 4.22** desplegando los porcentajes atómicos de los elementos traza identificados, únicamente para el material sin irradiar. Consulte la **Tabla 4.26**.

Tabla 4.26. Porcentaje atómico (%at) de los elementos identificados en el material sintetizado.

Elemento	0 Gy
C	50.2
O	36.9
Si	5.9
Al	2.9
N	1.7
S	1.1
Fe	0.5
Mg	0.4
Mn	0.2
Na	0.2

Con los elementos presentes en el material sintetizado y conociendo además su porcentaje atómico (%at) es posible obtener a continuación el número atómico efectivo (Z_{Eff}) mediante la ecuación de Mayneord:

$$Z_{Eff} = (a_1 Z_1^m + a_2 Z_2^m + a_3 Z_3^m + \dots + a_n Z_n^m)^{\frac{1}{m}} \quad (4.10)$$

Donde los respectivos coeficientes a_i representan la fracción de cada elemento al número total de electrones en el material, Z_i por otro lado es el número atómico del elemento y m es una constante cuyo valor es 2.94 [154]. Tras sustituir los valores correspondientes en la ecuación (4.10) se obtuvo el número atómico efectivo de $Z_{Eff} = 10.53$.

Idénticamente, con el procedimiento descrito se calculan los números atómicos efectivos para el GO irradiado con rayos X de 6 MV a las dosis restantes de 5, 10, 15 y 20 Gy. En la **Figura 4.38** se muestran los valores resultantes.

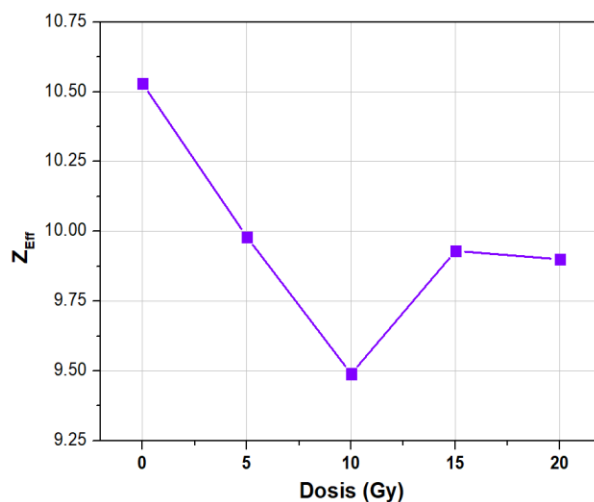


Figura 4.38. Número atómico efectivo “variable” en función de la dosis de radiación.

4.6 Luminiscencia

La fosforescencia y fluorescencia discutidas en la sección 2.6.1 implican una condición en el material de interés, siendo ésta la presencia de una banda prohibida o *bandgap*, ante ello es necesario recordar que tal brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción existe solo en materiales semiconductores y aislantes. De hecho, en la sección 2.3.3 se mencionó que el GO se considera un material aislante y que, al ser sometido a un proceso de reducción puede mejorar su conductividad llegando a ser un material semiconductor. Al final, el requisito para aplicar esta técnica es que el GO posea un *bandgap*.

En una primera prueba, la pastilla compuesta únicamente con GO (51.0 mg) fue sometida al proceso de calentamiento de 50°C a 300°C llevado a cabo en el equipo de forma automática, vea la curva de luminiscencia obtenida en la **Figura 4.39**. Se observan dos mediciones consecutivas, la lectura 1 y lectura 2 realizadas sobre la misma pastilla.

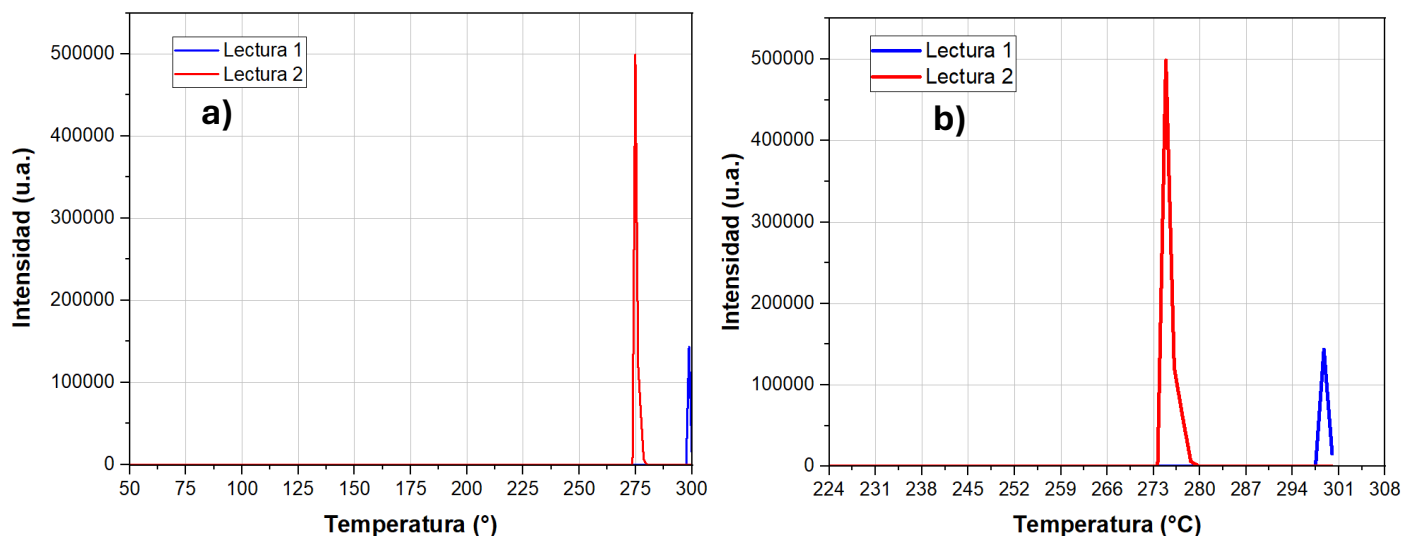


Figura 4.39. Primera prueba en la obtención de la respuesta luminiscente del GO (51.0 mg), en a) sobre el rango de operación del Harshaw, es decir de los 50°C a 300°C y en b) se realiza un zoom en el rango de temperatura de 224°C a 308°C.

Posteriormente, en una segunda prueba una nueva pastilla de GO (51.1 mg) fue sometida a un campo de rayos X de 6 MV a la dosis de 10 Gy. Vea la respuesta luminiscente de la pastilla irradiada en la **Figura 4.40**.

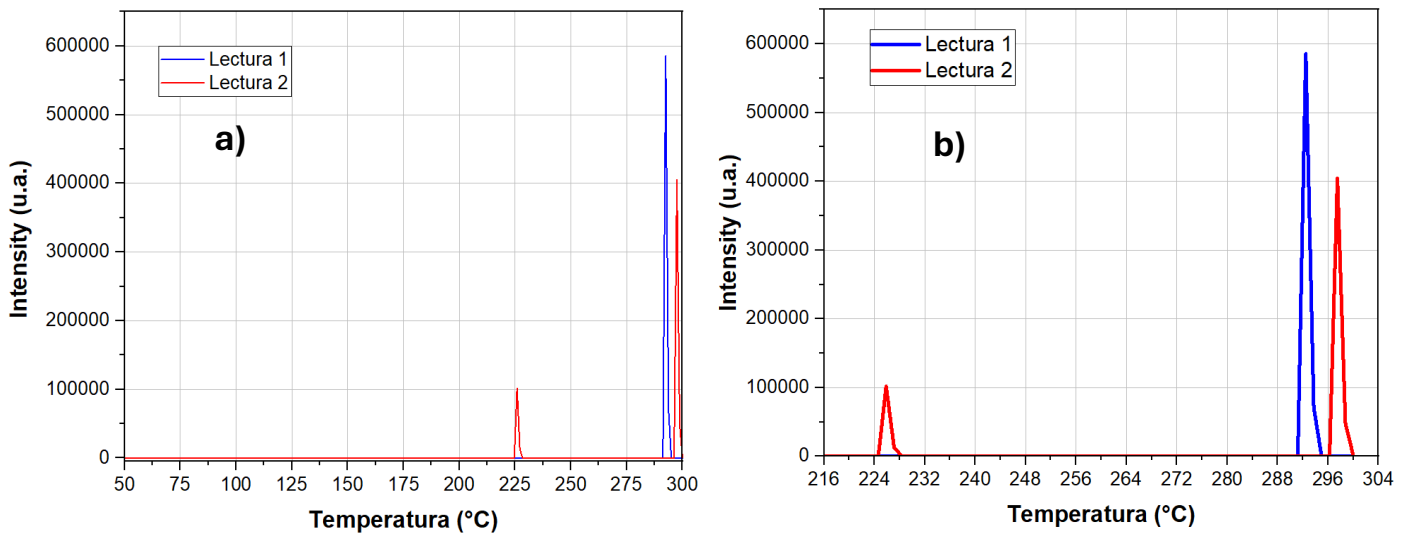


Figura 4.40. Segunda prueba en la obtención de la respuesta luminiscente del GO (51.1 mg) irradiado con rayos X de 6 MV a 10 Gy. En a) sobre el rango de operación del Harshaw, es decir de los 50°C a 300°C y en b) se realiza un zoom en el rango de temperatura de 216°C a 304°C.

En la **Tabla 4.27** se resumen los resultados en cuanto a las intensidades y desplazamientos de los picos observados en las dos primeras pruebas.

Tabla 4.27. Comparación de las señales generadas en la prueba 1 y 2 de las pastillas de GO en medición de respuesta luminiscente .

Dosis (Gy)	Cantidad de GO (mg)	Número de lectura	Centro del pico (°C)	Intensidad del pico (u.a.)
0	51.0	1	298	143,598
		2	275	498,797
10	51.1	1	292	585,646
		2	297 y 226	404,704 y 101,659

De acuerdo con los datos en la **Tabla 4.27** se establece la aparición de un pico en el rango de temperatura de 290 °C – 300 °C al ser calentada por primera vez la pastilla de GO. Destaca la intensidad del pico en la lectura 1 al comparar la pastilla a 0 Gy y 10 Gy respectivamente puesto que, aun cuando ambas pastillas tienen masas idénticas, la pastilla irradiada tiene una mayor intensidad en dicho pico, del orden de 4.07 veces la intensidad del pico en la pastilla sin irradiar, lo cual, evidencia cierta influencia de la radiación en la respuesta luminiscente del GO; una posible interpretación se relaciona con plantear una analogía con la respuesta que exhiben los dosímetros TLD – 100, en los que, la radiación provoca que los electrones queden atrapados en estados metaestables (trampas) localizados en el *bandgap* así, al calentar los dosímetros en el Harshaw los electrones son liberados de las trampas hacia la banda de conducción, lo cual, conduce a la subsecuente emisión de luz (transición de la banda de conducción a la banda de valencia). En resumen,

La radiación ionizante genera una mayor población de electrones atrapados y en consecuencia mayor cantidad de luz emitida.

En cuanto a la toma de mediciones, un hecho observado tanto en la prueba 1 como en la prueba 2 tras manipular la respectiva pastilla y colocarla por segunda ocasión en la plancheta fue la fractura de la pastilla de una lectura a otra, vea la **Figura 4.41**. Entonces, el hecho de que la pastilla se fracturara implicó que ésta fuera modificada con la adición de politetrafluoroetileno o PTFE tomando como antecedente la estructuración de los dosímetros TLD – 100.

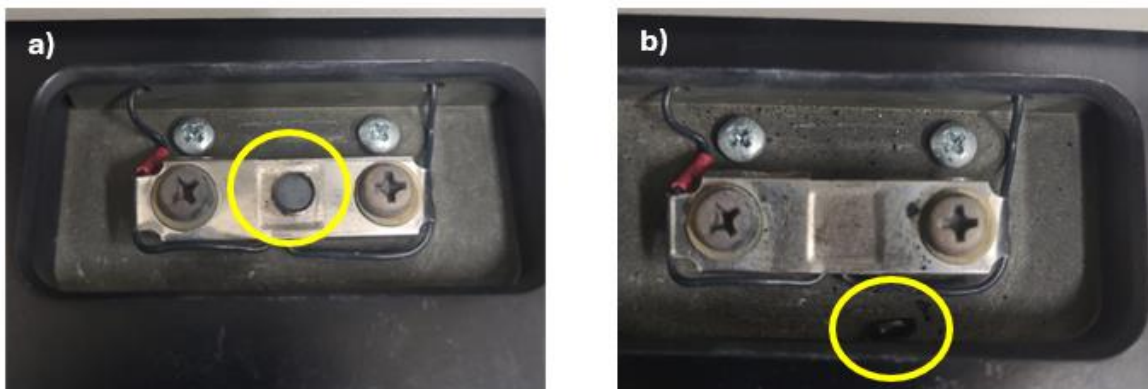


Figura 4.41. Pastilla de GO (51.1 mg) irradiada a 10 Gy con rayos X de 6 MV antes (a) y después (b) de ser calentada en la plancheta del equipo Harshaw TLD.

En la tercera prueba la nueva pastilla de GO (50.1 mg) con PTFE (10 mg) fue irradiada con rayos X de 6 MV a la dosis de 10 Gy, vea la respuesta del GO en esta configuración en la **Figura 4.42**. Resalta el orden de magnitud en la intensidad ya que, en las figuras presentadas con anterioridad la intensidad de los picos toma valores por encima de las 100,000 u.a. mientras que en la **Figura 4.42** adquiere valores en el rango de 10 a 110 u.a., de hecho, tales valores son similares a las intensidades en lecturas de fondo y/o ruido. Otra característica que permite establecer que la lectura obtenida en la tercera prueba corresponde con información de fondo es la curva visualizada, siendo ésta un patrón con oscilación y amplitud variable.

La explicación para la curva visualizada en la **Figura 4.42** es el efecto que genera el PTFE o teflón en el polvo del GO ya que, la fractura mencionada en la **Figura 4.41** no se visualizó en la pastilla con teflón.

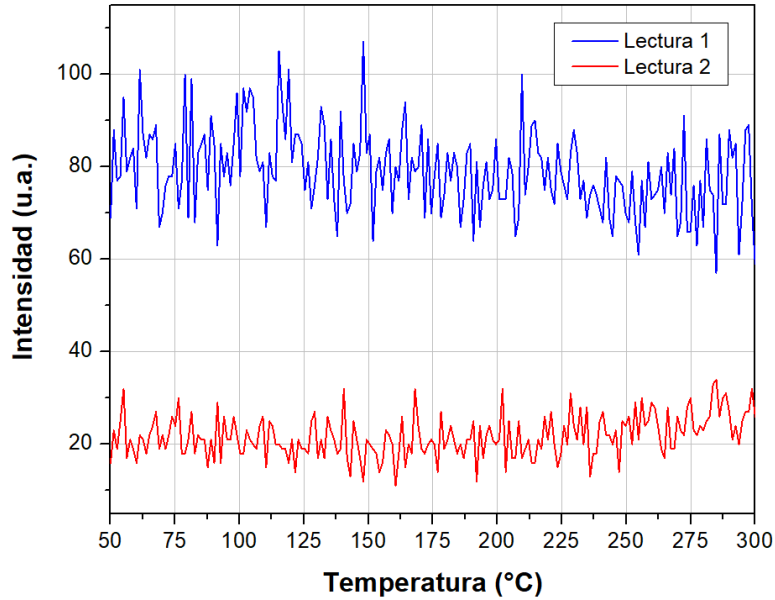


Figura 4.42. Tercera prueba en obtención de respuesta luminiscente de una pastilla de GO (50.1 mg) con PTFE (10 mg) e irradiada con rayos X de 6 MV a 10 Gy.

En la cuarta prueba, se tomó una pastilla de GO (55.5 mg) con teflón (6 mg) y fue calentada a 100 °C durante 1 hora antes de ser irradiada con rayos X de 6 MV a la dosis de 10 Gy. Vea la respuesta generada en la **Figura 4.43**. A diferencia de las pruebas anteriores en las que fue posible realizar dos mediciones consecutivas sobre la misma pastilla generando así la lectura 1 y lectura 2, en esta configuración la pastilla tras ser calentada una sola ocasión de los 50°C a los 300°C bastó para causar el desmoronamiento de la pastilla por lo que, no fue posible generar una segunda lectura.

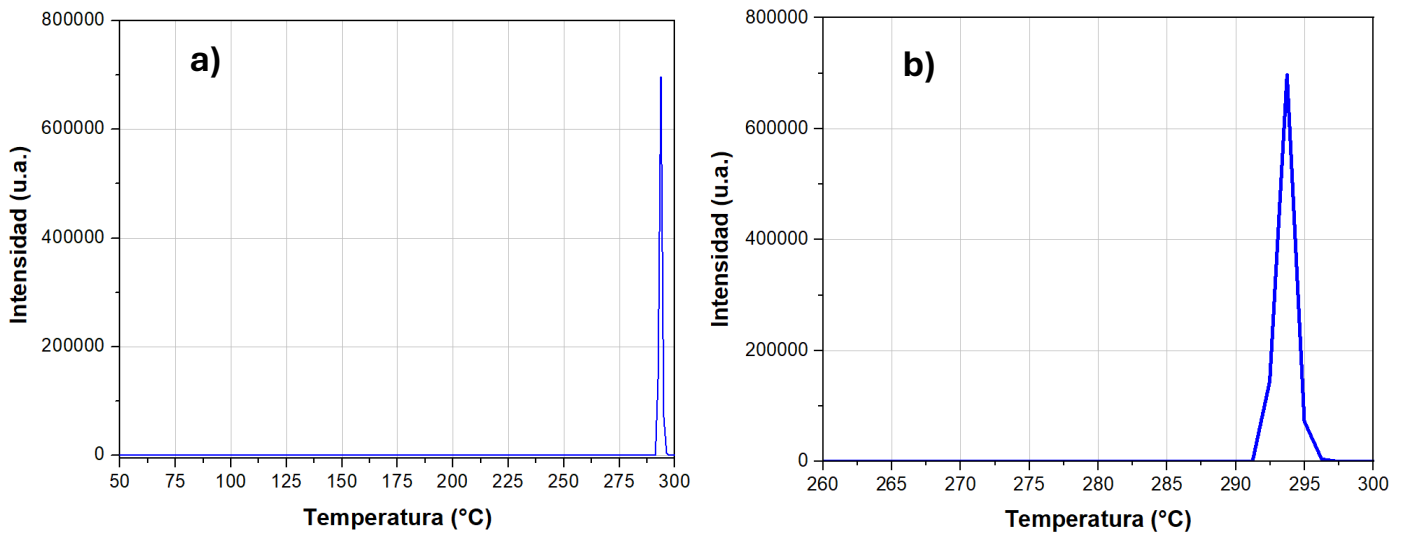


Figura 4.43. Cuarta prueba en la obtención de la respuesta luminiscente del GO (55.5 mg) con PTFE (6 mg) calentado a 100°C durante una hora y llevado posteriormente a irradiar con rayos X de 6 MV

a la dosis de 10 Gy. En a) sobre el rango de operación del Harshaw, es decir de los 50°C a 300°C y en b) se realiza un zoom en el rango de temperatura de 260°C a 300°C.

En la **Tabla 4.28** se hace una comparación en la intensidad y posición del pico en la lectura 1 vista en la prueba 1, prueba 2 y prueba 4 respectivamente.

Tabla 4.28. Comparación de la lectura 1 en las pastillas de GO según el tipo de configuración.

Configuración	Cantidad de GO (mg)	Centro del pico (°C)	Intensidad del pico (u.a.)
Sin PTFE, sin calentar, 0 Gy	51.0	298	143,598
Sin PTFE, sin calentar, 10 Gy	51.1	292	585,646
Con PTFE, calentada a 100°C durante 1 hora, 10 Gy	55.5	294	697,065

De la **Tabla 4.28** se extraen las siguientes observaciones:

1. El hecho de irradiar la pastilla de GO provoca un desplazamiento del pico hacia temperaturas menores.
2. Irradiar la pastilla de GO genera a su vez un aumento en la intensidad del pico.

Sin embargo, en la configuración con PTFE, calentada a 100°C durante una hora e irradiada a 10 Gy se tiene incluso una intensidad mayor (de 697,065 u.a.) a la registrada en la configuración sin PTFE, sin calentar e irradiada a 10 Gy, esa diferencia de intensidad entre una configuración y otra tiene un carácter ambiguo debido a que se puede atribuir a la mayor cantidad de masa del GO, es decir, 55.5 mg o bien al tratamiento térmico (calentamiento a 100°C durante 1 hora); en este último escenario, retomando la analogía con los dosímetros TLD – 100, éstos dentro de su protocolo de uso y/o reutilización tienen un proceso de borrado u annealing [167] que permite reestructurar la red cristalina y liberar cualquier electrón remanente o que haya quedado atrapado en un estado metaestable así, las trampas quedan nuevamente libres para su ocupación en la etapa de irradiación.

Con relación al cambio que sufren las pastillas del GO al ser calentadas en el rango de temperatura de 50°C a 300°C se realizó una prueba complementaria, la cual, consistió en lo siguiente: se calentó en el horno una pastilla A con 55.5 mg de GO y 6 mg de PTFE a 100°C durante 1 hora, posteriormente se calentó una segunda pastilla (llamada pastilla B) con 51.3 mg de GO y 7.5 mg de PTFE a la temperatura de 225°C durante 15 minutos, vea a continuación en la **Figura 4.44** las pastillas finales de acuerdo a la temperatura y tiempo de calentamiento.

Se observa que la pastilla A en una hora de calentamiento a 100°C no estalló ni experimentó desprendimiento de polvo (Figura 4.44a).

En la Figura 4.44b) se debe tener en cuenta que la pastilla a 225°C fue calentada durante 15 minutos entonces, tanto la temperatura como el tiempo de calentamiento “debilitaron” los enlaces con el teflón favoreciendo la ruptura de la pastilla pues, en la prueba 3 (mencionada con anterioridad) aun cuando la pastilla del GO con teflón fue calentada en el rango de temperatura de 50°C a 300°C no se observó la ruptura de la pastilla, en tal caso se tiene un ciclo de lectura de 36 s, es decir, el tiempo que dura el GO en ser calentado en el equipo Harshaw.

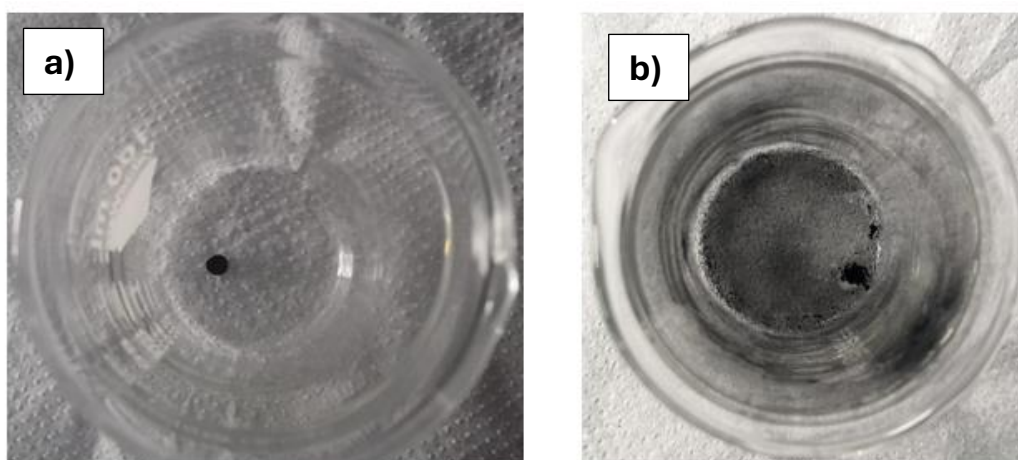


Figura 4.44. Comparación de la estructural final de la pastilla A y B en función del tratamiento térmico. En a) la pastilla A (55.5 mg de GO, 6 mg de teflón) fue calentada durante 1 hora a la temperatura de 100°C y en b) la pastilla B (51.3 mg de GO, 7.5 mg de teflón) fue calentada durante 15 minutos a la temperatura de 225°C.

Entonces, a la temperatura de 225°C existe un factor que provoca la ruptura de la pastilla. Se tiene la hipótesis de que algún grupo funcional presente en el GO experimenta descomposición térmica a dicha temperatura dando lugar a la formación de un compuesto gaseoso que ejerce presión sobre las láminas al expandirse y por tanto, dicha presión provoca una especie de estallido u explosión que origina la ruptura de la pastilla, vea la Figura 4.45.

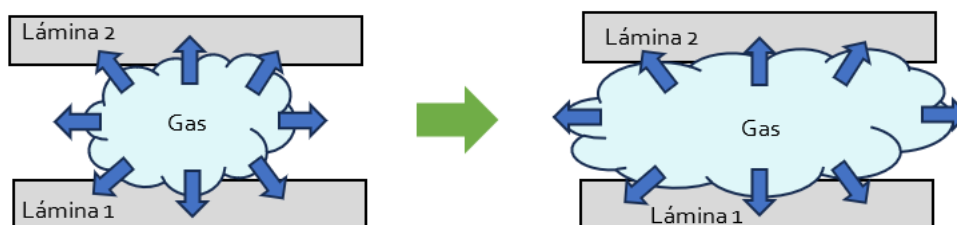


Figura 4.45. Formación y expansión de un gas entre láminas adyacentes en el GO a la temperatura de 225°C.

De acuerdo con lo discutido en la sección 2.3.3 en la **Tabla 2.5** los gases que se van acumulando tras someter al GO en un rango de temperatura de 200 °C a 300°C además del dióxido y monóxido de carbono se incluye al dióxido de azufre siendo pues éstos los responsables de la ruptura de la pastilla del GO. En el caso del dióxido y monóxido de carbono éstos comienzan a desprenderse y acumularse a la temperatura aproximada de 160°C, recordando a su vez lo visto en la sección 4.4.1 en el espectro FTIR del GO calentado a dos temperaturas distintas.

En el Harshaw TLD se tienen señales a las temperaturas de 226°C, 275°C y el rango de 290°C - 300°C. La hipótesis planteada sustenta a su vez el por qué el equipo Harshaw TLD registra una señal. El equipo Harshaw TLD cuenta con un tubo fotomultiplicador que, para arrojar una señal eléctrica se debe a que recibe en su entrada o en el fotocátodo fotones, entonces, a la temperatura de 295°C (en la lectura 1) el GO está emitiendo fotones, fotones que pueden provenir del fenómeno de **triboluminiscencia** ocasionado por la presión que ejerce el gas formado y cuya expansión ocurre en un rango de temperatura. Esto también ocurre con las temperaturas de 226°C y 275°C.

Finalmente, en una quinta prueba se evaluó un parámetro de salida distinto: la cantidad de carga medida por el lector Harshaw. Entonces, con la cantidad de carga como parámetro de salida el GO fue sometido a distintas dosis de radiación (2, 5, 10, 15, 20 y 25 Gy) empleando rayos X de 6 MV. Consulte la **Figura 4.46**. El área o cantidad de carga empleada corresponde con el área del pico resultante en la lectura 1 (el pico que aparece constante sobre el rango de 290 °C a 300°C). Por otro lado, en las mediciones elaboradas en esta quinta prueba consistieron en pastillas únicamente de GO, no se añadió PTFE.

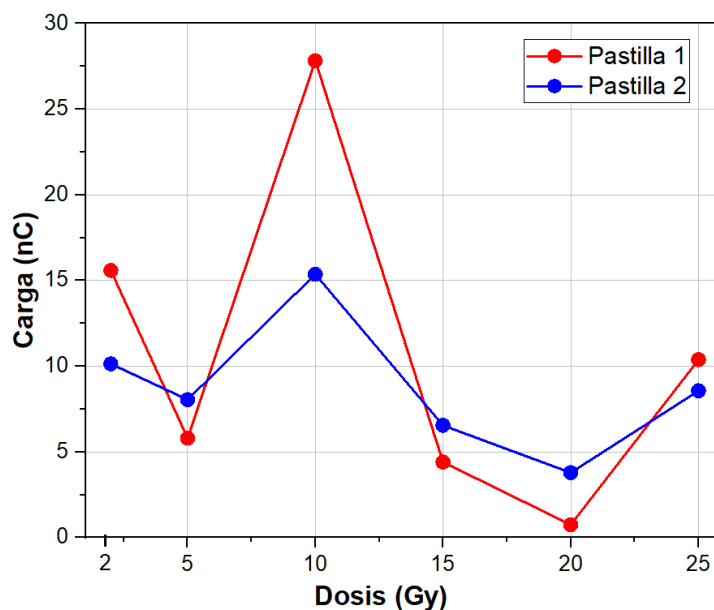


Figura 4.46. Respuesta del GO (carga, nC) en función de la dosis de radiación (rayos X de 6 MV).

El resultado de interés en la figura anterior es el patrón exhibido que se repite de una pastilla a otra siendo éste una relación de oscilación entre la cantidad de carga y la dosis de radiación, es decir, no existe una relación lineal entre dichas variables.

Ahora bien, los factores que influyen en la diferencia de intensidad de la pastilla 1 a la pastilla 2 incluyen la cantidad de masa en la pastilla, la presión empleada en la botella hidráulica a la hora de realizar la pastilla, la cantidad de carbono, oxígeno y azufre en la estructura del GO, la distancia interlaminar, número de láminas, etc.

4.7 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión

4.7.1 SEM

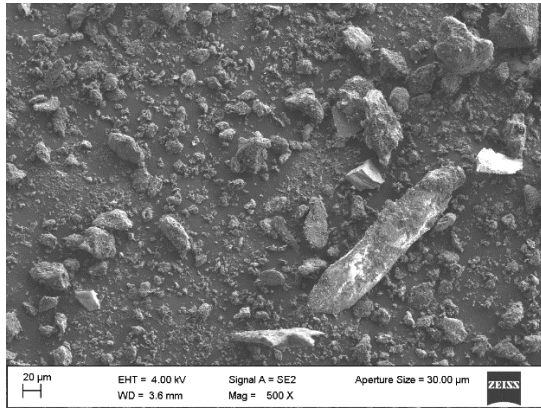
Las técnicas descritas con anterioridad mostraron cambios estructurales en el GO inducidos por la radiación. En esta sección se tratan los resultados generados con las técnicas microscópicas SEM y TEM enfocadas a la búsqueda de cambios morfológicos tras irradiar el material sintetizado.

En el estudio SEM se utilizan electrones secundarios y retrodispersados obtenidos en el rango de profundidad de 10 nm a 1 μm mientras que en el estudio TEM, que emplea electrones transmitidos, se requiere un grosor menor a 100 nm para la obtención de la imagen.

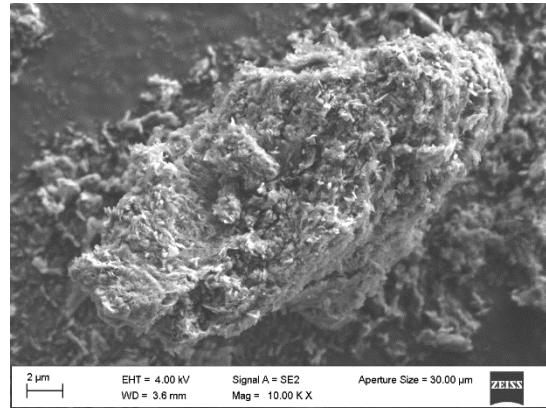
En la **Figura 4.47** se presentan las imágenes SEM del material sintetizado. Se incluyen las imágenes SEM de ambos grafitos, el grafito grado técnico (el grafito precursor para el GO mostrado) y el grafito grado reactivo.

En las imágenes SEM correspondientes a los grafitos se observan estructuras granulares. En el grafito grado técnico al realizar el aumento o magnificación a 5,000X (**Figura 4.47d**) es posible apreciar el apilamiento de láminas referida en la literatura como estructura multilaminar.

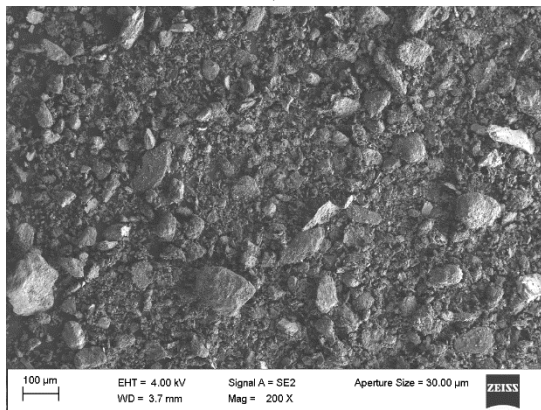
Por otro lado, la imagen SEM del material sintetizado, (**Figura 4.47e**), muestra la presencia de "poros" cuya formación no tiene una interpretación clara hasta el momento, sin embargo, se cree que es un efecto de la interacción entre los átomos de carbono y oxígeno durante el proceso de oxidación (considerando que tales poros no se observan en las imágenes SEM del grafito). Una propuesta planteada es que: los grupos oxigenados inducen tensiones sobre la red de átomos de carbono que pueden llevar a la formación de poros [168]. A su vez, en la **Figura 4.47e** se observa la presencia de estructuras granulares similares a las que están en la **Figura 4.47c**, lo que comprueba el resultado discutido en la sección 4.2 en la técnica DRX con la aparición del pico centrado alrededor de los 26° indicando una fracción del grafito que se queda sin oxidar.



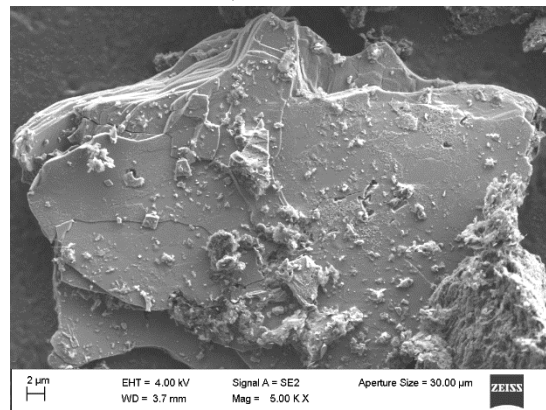
a)



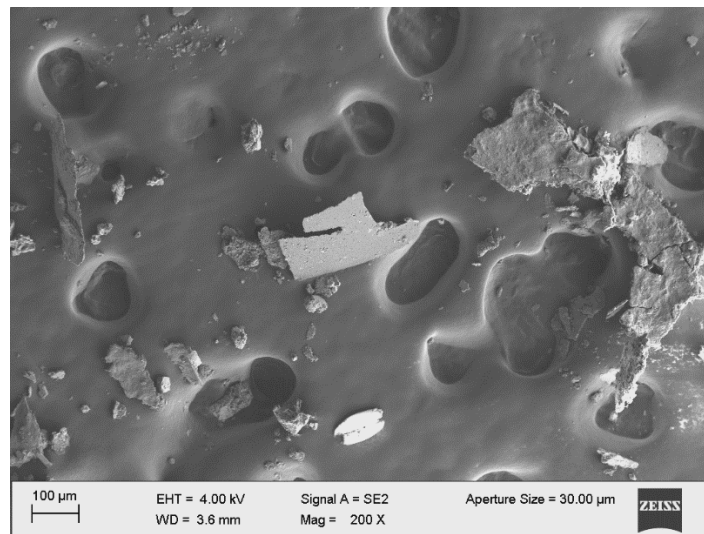
b)



c)



d)



e)

Figura 4.47. Imágenes SEM del material precursor y producto sintetizado. En a) y b) el grafito grado reactivo con magnificación de 500X y 10,000X respectivamente. En c) y d) el grafito grado técnico con magnificación de 500X y 5,000X respectivamente. Finalmente, en e) el material sintetizado.

En la **Figura 4.48** el material sintetizado fue manipulado bajo dos configuraciones, la primera de ellas sin irradiar y la segunda con radiación solo que, a diferencia de los resultados presentados en las secciones anteriores, el material fue irradiado con luz ultravioleta (con picos de emisión a las longitudes de onda de 254 nm, 298 nm, 303 nm, 314 nm, 335 nm y 365 nm) durante dos horas. En dicha figura se aprecia el “desorden” provocado por la radiación, entendiéndolo como “desorden” las múltiples fracturas que dan lugar a su vez a la obtención de segmentos del material con tamaños variables. Así pues, la superficie observada en la **Figura 4.48b)** se relaciona con la ruptura de enlaces y la fragmentación de las láminas, viéndose tales efectos reflejados en una propiedad macroscópica, es decir, en la morfología.

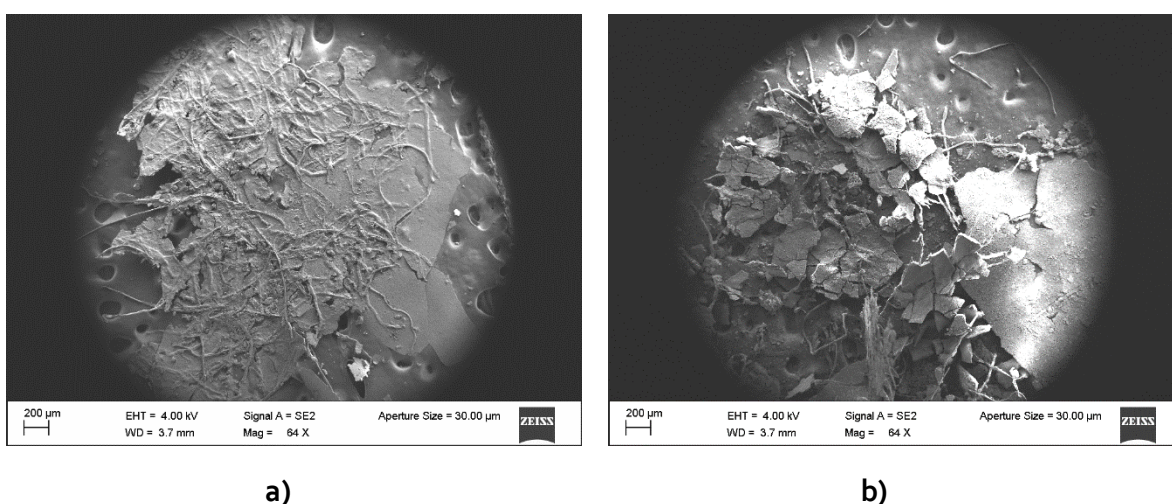


Figura 4.48. Imágenes SEM del material sintetizado bajo dos configuraciones. En a) sin irradiar y en b) irradiado con luz ultravioleta en un tiempo de dos horas.

De acuerdo con las energías de enlace enlistadas en la **Tabla 2.8** la mayoría de los grupos funcionales que conforman al GO requieren de radiación ultravioleta para romper sus enlaces, de modo que, la longitud de onda menor en la lámpara ultravioleta utilizada, es decir los 254 nm, posee la energía suficiente para lograr tal propósito (ruptura de enlaces).

4.7.2 TEM

En TEM zonas oscuras indican una concentración alta de material y zonas claras una concentración baja del material, con ello es posible apreciar y/o identificar si el GO sintetizado tiene pocas o múltiples capas. Así, las zonas oscuras pueden ser el indicativo de la aglomeración y compactación de láminas, lo que revela un proceso de exfoliación incompleto [169].

Las imágenes TEM de un GO que ha sido exfoliado mediante baño de ultrasonidos muestran una morfología típica arrugada. Además, se han reportado láminas de GO con bordes enrollados y plegados [170].

En las imágenes TEM también se pueden identificar los elementos traza o contaminantes en el material sintetizado, particularmente compuestos inorgánicos o metálicos [169].

En la **Figura 4.49** se colocan las imágenes TEM de los productos del GO utilizando como precursor el grafito grado técnico y el grafito grado reactivo respectivamente.

En la **Figura 4.49a)** es posible observar la distribución de puntos (señalados con la circunferencia amarilla) a lo largo de las láminas que no se visualizan en la **Figura 4.49b)**. Los puntos corresponden con ciertos átomos o moléculas residuo tales como: silicio, hierro, azufre, aluminio, etc. [169]. Se evidencia nuevamente que los elementos contaminantes se encuentran en mayor concentración en el grafito grado técnico.

En adición, en la **Figura 4.49** aquellas zonas que han sido señaladas (como ejemplos) con una circunferencia azul se tratan de láminas simples (un GO monocapa o bicapa) mientras que las regiones marcadas con una circunferencia roja son varias capas apiladas entre sí (GO multicapa con más de tres láminas). Para estudios TEM con el fin de facilitar la transmisión de los electrones suelen utilizarse películas ultrafinas con un grosor de 1 a 2 nm, es decir, de 2 a 3 láminas de GO [171].

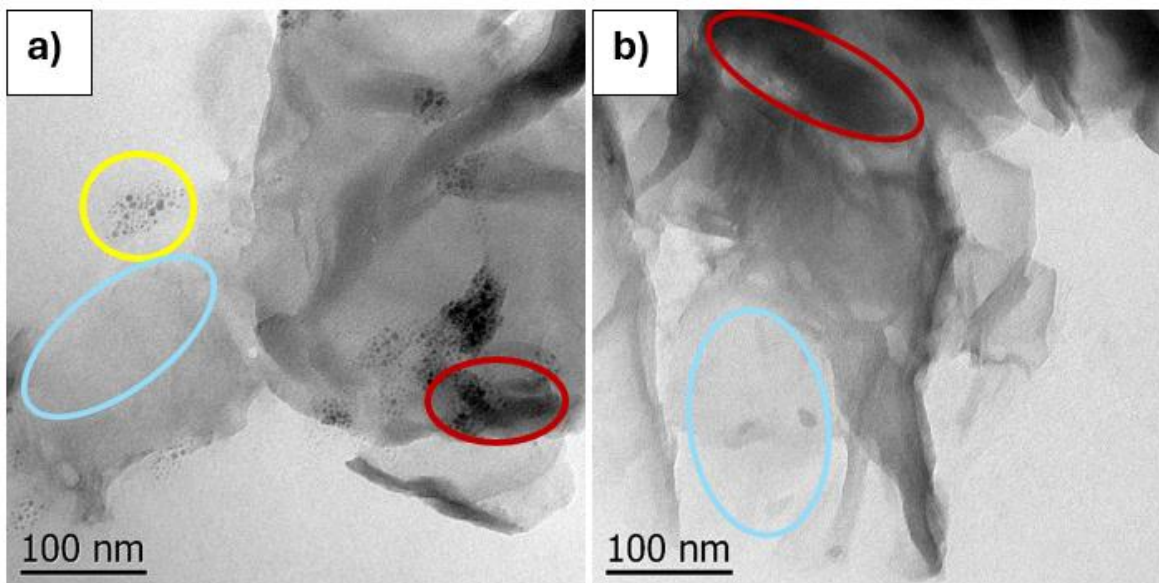


Figura 4.49. Imágenes de TEM de GO sintetizado a partir de a) grafito grado técnico y b) grafito grado reactivo.

La **Figura 4.50** muestra las imágenes TEM del material de GO sintetizado bajo las configuraciones de: irradiado y no irradiado.

En la **Figura 4.50a)** se observa un GO de pocas láminas con un pliegue en el centro, de tal modo que la imagen se observa más oscura en esa zona en particular, asimismo es posible apreciar en los bordes los puntos negros mencionados con anterioridad y, tomando como

referencia la vara de calibración en la parte inferior de la imagen, la extensión o longitud de la lámina del GO es de aproximadamente 500 nm.

En la **Figura 4.50b)** también se observa un GO de pocas láminas, aunque, una de ellas comienza a enrollarse siguiendo la dirección de la flecha y, ello deja expuesta a una sola lámina (región delimitada por la circunferencia azul). Se visualiza además una morfología arrugada que, más que un efecto de la radiación es consecuencia del proceso de exfoliación por ultrasonidos.

En la **Figura 4.50c)** se tiene una distribución aleatoria en cuanto al número de láminas ya que, hay regiones con transparencia (una o dos láminas) y zonas grisáceas/oscuras que se asocian a un GO de varias láminas. En adición aparecen nuevamente los puntos negros en los bordes y pliegues de las láminas. De forma similar a la **Figura 4.50b)** se tiene una morfología arrugada.

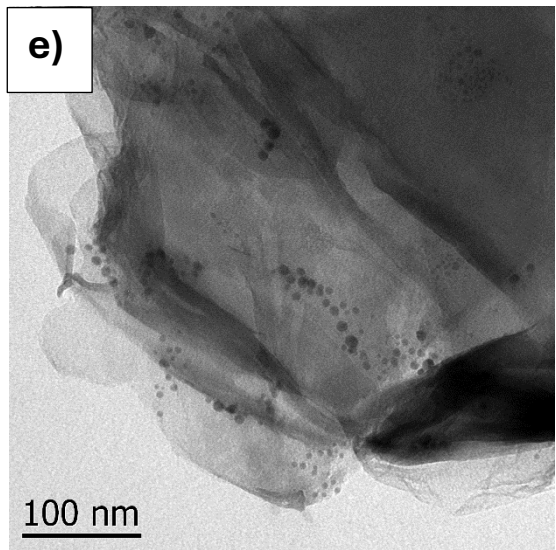
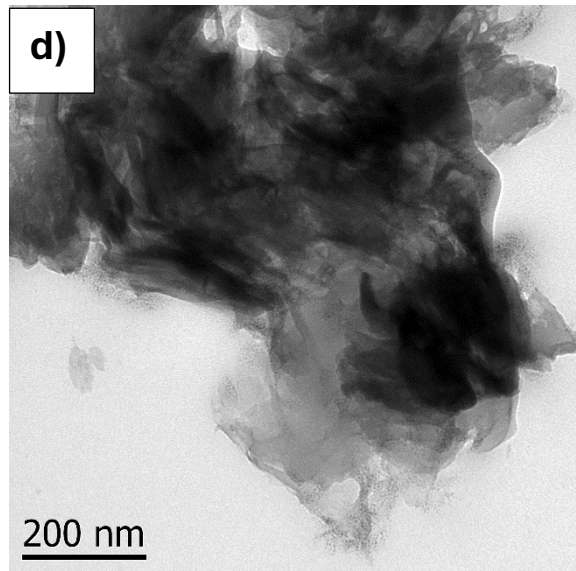
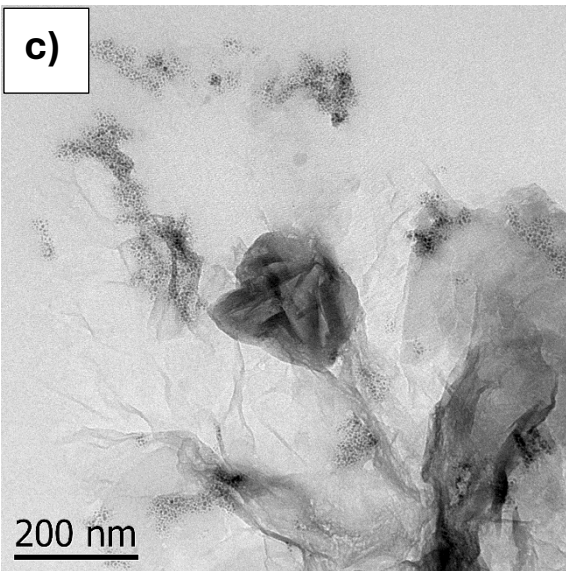
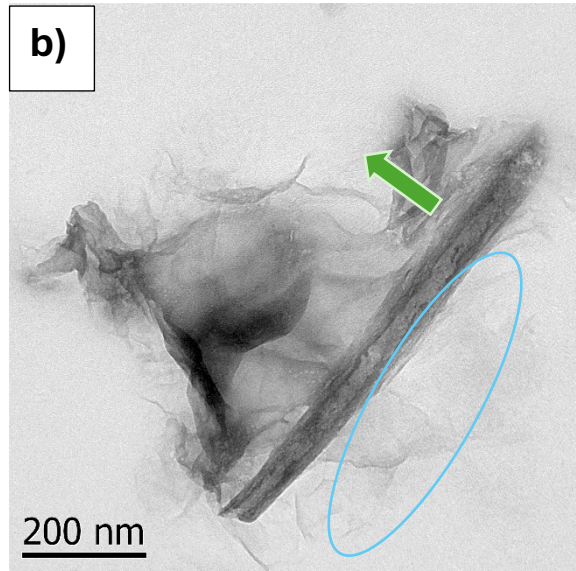
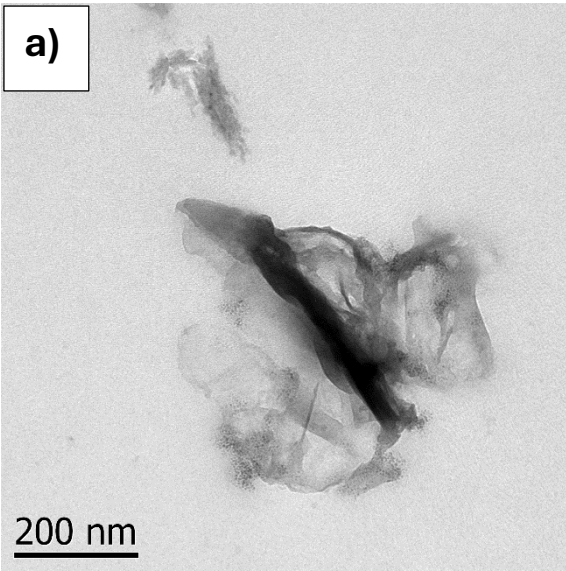
En la **Figura 4.50d)** las zonas oscuras revelan el apilamiento de varias láminas de GO, la presencia o distribución de los puntos negros en los bordes de las láminas y, se repite la visualización de morfología arrugada.

Finalmente, en la **Figura 4.50e)** se observa enrollamiento en los bordes de las láminas, doblamiento en las láminas más externas o superficiales, la presencia de los puntos negros y el apilamiento de varias láminas.

Se ha reportado en imágenes TEM el descenso en el número de láminas conforme aumenta la dosis de radiación, por ende, hay un cambio de observación de imágenes con zonas oscuras a imágenes donde se visualiza la transparencia de una sola lámina [17]; en el caso de la **Figura 4.50** no se observó tal resultado de separación de láminas como consecuencia de la radiación, aunque, tal resultado sí fue encontrado con la técnica DRX.

En general, las características de: morfología arrugada, presencia de pliegues, enrollamiento de los bordes y distribución aleatoria de una sola lámina y pocas láminas están presentes en las imágenes de la **Figura 4.50** por lo que, no es posible adjudicar u atribuir la aparición de tales características como efecto de la radiación.

Figura 4.50. Imágenes TEM del material sintetizado a partir del grafito grado técnico e irradiado con rayos X de 6 MV a las dosis de a) 0 Gy, b) 5 Gy, c) 10 Gy, d) 15 Gy y e) 20 Gy.



Capítulo 5

CONCLUSIONES

Como parte de la tesis se sintetizó óxido de grafeno (GO) partiendo de una de las variantes que se han propuesto al método de oxidación original de Hummers (1958) cuya constante común es el uso de los reactivos de ácido sulfúrico (como solvente) y permanganato de potasio (como agente oxidante). Mediante las técnicas espectroscópicas se caracterizó el material y fue posible verificar la correcta síntesis del GO.

Con la técnica FTIR se analizaron los distintos productos sintetizados y se pudo observar la presencia de los mismos grupos funcionales, sin embargo la concentración de éstos está determinada principalmente por el grafito empleado como precursor, cantidad de reactivos empleados, la potencia y tasa de agitación e incluso el proceso de exfoliación. Además con las técnicas de EDS y XPS fue posible detectar los elementos impurezas (S, Na, Mg, Al ...) notando que éstos tienen concentraciones similares de un producto a otro, lo cual, se atribuye al proceso de purificación.

Con las técnicas DRX y SEM se observó que en el material sintetizado existe una fracción de grafito que permanece sin oxidar, la cual, es mínima dado que en las técnicas restantes prácticamente la respuesta visualizada correspondió a la del GO.

Tal como se planteó en el objetivo general, el material sintetizado fue expuesto al campo de una fuente de radiación ionizante, en una primera configuración con rayos X de alta energía (rayos X de 6 MV) y en la segunda configuración con electrones de 6 MeV. En ambos casos el material fue irradiado en el rango de dosis de 0 a 20 Gy, un rango típico de dosis implementado en tratamientos de radioterapia.

Mediante el análisis de cada técnica espectroscópica utilizada, se presenta que los efectos generados por fotones y electrones al irradiar el material son similares, y se establecen los siguientes efectos inducidos por la radiación: **transiciones electrónicas, ionización, ruptura de enlaces químicos y creación de radicales libres.**

Los materiales al presentar los efectos inducidos mencionados anteriormente derivan los siguientes efectos secundarios: (1) la reestructuración y reordenamiento de los átomos que componen las láminas del GO, (2) creación de vacantes atómicas, (3) el cambio (disminución o aumento) en el tamaño promedio de cristalito, (4) separación de láminas adyacentes en el GO, (5) la alternancia entre grupos oxigenados y (6) adición de nuevos átomos de oxígeno en la estructura, siendo éstas dos últimas mediadas por la presencia de iones creados en la radiólisis del agua e incluso, hay quienes reportan la interacción con átomos en los gases que componen al aire [172].

En la preparación del material, sea la presentación en polvo o pastilla, en la técnica TEM se dificulta la búsqueda de diferencias entre una muestra de GO irradiada y no irradiada, por lo que, para futuras mediciones con dicha técnica se propone la creación de películas de GO; en éstas se deben de tomar en cuenta tres factores principales, (1) el uso de un solvente en el que el GO se dispersa fácilmente (como el agua o etanol), (2) la uniformidad y (3) grosor de la película, es decir, asegurar el depósito de la misma cantidad de GO de un extremo a otro de la película y, el grosor asegurar que cumpla las características de la técnica, en TEM el GO no debe exceder los 2 nm. Esto implica el uso de equipos u herramientas más sofisticadas. En la técnica EDS la uniformidad de la superficie juega un papel importante en la obtención de información pues, se debe de asegurar que las señales provengan de la misma profundidad.

De acuerdo con el objetivo específico de seleccionar una técnica espectroscópica para monitorizar los cambios estructurales en el GO tras ser irradiado considerando la tendencia actual en investigación de incorporar la medición de propiedades físicas (distintas a la luminiscencia) para estimación de dosis absorbida, se propone el uso de las técnicas: FTIR –ATR y DRX siendo una complemento de la otra. Estas técnicas de FTIR –ATR (con un costo de \$1025.05 por el estudio de 5 muestras, es decir \$205.01 por muestra [173]) y DRX de polvos (con un costo de \$2913.21 por el estudio de 5 muestras [173] o bien \$582.642 por muestra) tienen la característica de la preparación de la muestra en forma simple (en polvo) sin ningún tratamiento adicional además proporcionan un espectro de respuesta global del material depositado lo que las hace idóneas para el estudio del GO pues, el GO tiene una estructura con distribución aleatoria de grupos oxigenados y defectos, entonces la información desplegada puede depender de dónde se sitúe el láser de la radiación primaria en el equipo de espectroscopía o microscopía, tal como ocurre con las técnicas espectroscópicas Raman, EDS y XPS que arrojan solo la respuesta de un punto o par de puntos seleccionados.

Comparando los costos de un servicio de las técnicas espectroscópicas propuestas con un par de ejemplos de materiales dosimétricos ya estandarizados, la lectura de un dosímetro OSL tiene un precio de \$550.24 por unidad [174], por otro lado, la lectura de un dosímetro TLD a precio por mayoreo tiene un costo en el rango de \$110 a \$130 (consulte la sección de Anexos). Entonces en términos de costos se observa que la adquisición de lecturas sigue siendo más accesible al recurrir a los dosímetros TLD – 100.

Por último:

- El GO sintetizado, expuesto a condiciones ambientales mostró cambios estructurales tras ser irradiado a las dosis de 5, 10, 15 y 20 Gy exhibiendo un comportamiento oscilatorio, es decir, no se tiene una relación lineal entre la respuesta del GO y la dosis que recibe;

- Tiene un número atómico efectivo similar a otros materiales dosimétricos aunque, dicho número atómico efectivo es modificado de acuerdo con la dosis de radiación. También se observó que éste varía con la profundidad analizada en el material.
- Es un material que por sí solo requiere de las siguientes condiciones de almacenamiento que dificultarían su uso como dosímetro personal en el POE; el GO es un material higroscópico, por tanto muy susceptible a la humedad, susceptibilidad a la oxidación debido a las moléculas de agua u aquellas presentes en el aire al ser el GO irradiado, su posible ruptura de enlaces debido a la radiación UV presente en la luz solar y su susceptibilidad a los cambios de temperatura (experimenta pérdida de masa en temperaturas mayores a los 50°C). Incluyendo que es un material que no es posible reutilizar.
- Además, es un material cuya estructura va cambiando a lo largo del tiempo [12].

Por lo tanto, las características anteriores no contribuyen de manera óptima a la implementación del GO en dosimetría pasiva en radioterapia.

Aun cuando el material evidencia un comportamiento oscilatorio al ser irradiado a bajas dosis, a altas dosis (del orden de kGy a MGy) autores han reportado un nivel de reducción en el GO proporcional a la dosis absorbida, es decir, un comportamiento lineal [172], [16] que favorece entonces su uso como dosímetro de altas dosis solo si el GO es parte de un material compuesto o bien, es irradiado y almacenado en condiciones de vacío [175].

Por otro lado, se ha reportado que mejora la resistencia a la radiación ultravioleta en algunos polímeros [176], por ende, una analogía con la radiación ionizante como propuesta a trabajo futuro, es su implementación como dopante en matrices estandarizadas en dosimetría.

ANEXOS

- Ejemplo de cotización de servicio de dosimetría TLD



Radiaciones y Equipos de México, S. A. de C. V.

Plan de Ayutla 57-3
Col. San Lorenzo la Cebada
16035 - México, D.F.
Tels.: 5555 8904, 5555 8902
Fax: 5555 8902
rademsa@avantel.net
rademsa@yahoo.com.mx

México, D.F. 22 de Enero de 2018

PRESUPUESTO

PRESENTE

Con relación a su atenta petición, tengo el agrado de poner a su consideración el siguiente presupuesto:

PARTIDA	CANTIDAD	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNITARIO TOTAL ANUAL	
1		SERVICIO DE DOSIEMTRIA PECHO Y ANILLOS	130.00	
Costo por dtl extraviado 550.00			SUBTOTAL	
			I. V. A.	
			TOTAL	

Sin otro particular, le envío un cordial saludo y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

Referencias

- [1] B. Brodie, "On the atomic weight of graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, Dec. 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [2] P. Almiro Mazive, B. Hu, H. Zhu, W. He, and A. Menino Mazive, "Graphene oxide; Adsorption; Organic, Inorganic; Biological; Radiological contaminants," *J. Nanotechnol. Res.*, vol. 02, no. 04, 2020, doi: 10.26502/jnr.2688-85210017.
- [3] R. S. Sundaram, "Chemically derived graphene," in *Graphene*, Elsevier, 2014, pp. 50–80. doi: 10.1533/9780857099334.1.50.
- [4] H. P. BOEHM, A. CLAUSS, G. FISCHER, and U. HOFMANN, "Surface properties of extremely thin graphite lamellae," in *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, Elsevier, 1962, pp. 73–80. doi: 10.1016/B978-0-08-009707-7.50013-3.
- [5] K. Raidongia, A. T. L. Tan, and J. Huang, "Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material," in *Carbon Nanotubes and Graphene*, Elsevier, 2014, pp. 341–374. doi: 10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0.
- [6] S. K. Tiwari, R. K. Mishra, S. K. Ha, and A. Huczko, "Evolution of Graphene Oxide and Graphene: From Imagination to Industrialization," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 7, pp. 598–620, Jul. 2018, doi: 10.1002/cnma.201800089.
- [7] García Zurita Arturo, "Grafeno. Premio Nobel de Física 2010.," Ciudad de México, 2018. Accessed: Oct. 29, 2024. [Online]. Available: https://bigbang.nucleares.unam.mx/~jimenez/FAMC/TrabajosFAMC2018/Gacia_Arturo_Grafeno.pdf
- [8] A. S. Sung JS and K. H. Sung YK, "Emerging Analysis on the Preparation and Application of Graphene by Bibliometry," *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 04, no. 05, 2015, doi: 10.4172/2169-0022.1000192.
- [9] L. Zou, L. Wang, Y. Wu, C. Ma, S. Yu, and X. Liu, "Trends Analysis of Graphene Research and Development," *J. Data Inf. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 82–100, Mar. 2018, doi: 10.2478/jdis-2018-0005.
- [10] Transparency Market Research (TMR), "Graphene Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2015 - 2023." Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.transparencymarketresearch.com/graphene-market.html>
- [11] Markets and Markets, "Graphene Market worth \$1,479 million by 2025." Accessed: May 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/graphene.asp>
- [12] V. García, "Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo (Tesis Maestría). Ovbiedo, España:," *Inst. Nac. del Carbón*, p. 61, 2013, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10651/19083>
- [13] E. Felli, E. Victoria Martínez, A. Campillo, and Á. Serrano, "El grafeno y sus derivados en la ingeniería tisular," *Nereis. Rev. Iberoam. Interdiscip. Métodos, Model. y Simulación*, vol. 8, pp. 71–81, Jan. 2016.

- [14] H. N. Lim, N. M. Huang, and C. H. Loo, “Facile preparation of graphene-based chitosan films: Enhanced thermal, mechanical and antibacterial properties,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 3, pp. 525–530, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.JNONCRYSOL.2011.11.007.
- [15] A. Medeiros, “Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de altas doses e na preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno,” Universidad Federal de Minas Gerais, 2012. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-92XJYU>
- [16] J. Viegas Pereira, “Dosimetria em altas doses e atenuação de raios X de nanocompósitos poliméricos de PVDF/OG,” Universidad Federal de Minas Gerais, 2017. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-ASAGAN>
- [17] M. Muradov *et al.*, “Influence of gamma radiation on structure, morphology, and optical properties of GO and GO/PVA nanocomposite,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 208, p. 110926, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.RADPHYSICHEM.2023.110926.
- [18] J.-M. Jung *et al.*, “Rapid, facile, and eco-friendly reduction of graphene oxide by electron beam irradiation in an alcohol–water solution,” *Mater. Lett.*, vol. 126, pp. 151–153, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.059.
- [19] L. Chen *et al.*, “Reduction and disorder in graphene oxide induced by electron-beam irradiation,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 8, pp. 1229–1230, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.01.063.
- [20] P. Tiamduangtawan and K. Saenboonruang, “Environmental-friendly synthesis of reduced graphene oxide (rGO) using gamma irradiation,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1285, no. 1, p. 012034, Aug. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1285/1/012034.
- [21] M. Yasein, M. F. Eissa, M. A. K. El-Fayoumi, A. A. Abood, E. A. Badawi, and A. H. Aly, “Studying the effect of low doses of gamma and beta irradiations on graphene oxide samples,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 173, p. 108941, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.108941.
- [22] J. Liou, “Garantía de la calidad | OIEA.” Accessed: Jun. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.iaea.org/es/bulletin/garantia-de-la-calidad>
- [23] Instituto Nacional del Cáncer, “Definición de dosimetría .” Accessed: Jun. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.cancer.gov/espanol/publicaciones/diccionarios/diccionario-cancer/def/dosimetria>
- [24] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), “Usos de las radiaciones.” Accessed: Jun. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.csn.es/usos-de-las-radiaciones>
- [25] G. Albarrán, E. Mendoza, E. Cruz-Zaragoza, G. Albarrán, E. Mendoza, and E. Cruz-Zaragoza, “Dosimetría Química de irradiadores gamma de 60 Co y 137 Cs de uso semi-industrial e investigación,” *Nov. Sci.*, vol. 9, no. 19, pp. 113–133, Aug. 2017, doi: 10.21640/NS.V9I19.943.
- [26] I. Piotrowski *et al.*, “Carcinogenesis induced by low-dose radiation,” *Radiol. Oncol.*,

vol. 51, no. 4, pp. 369–377, Nov. 2017, doi: 10.1515/raon-2017-0044.

- [27] M. Sohrabi, “Low dose and/or high dose in radiation protection: a need to setting criteria for dose classification”, Accessed: Oct. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/609758>
- [28] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), “La protección radiológica en la industria, la agricultura, la docencia o la investigación.” Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.csn.es/documents/10182/914805/Protección+radiológica+en+la+industria%2C+agricultura+%2C+docencia+e+investigación>
- [29] International Atomic Energy Agency, “High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing,” Viena, 1981. Accessed: Jun. 04, 2024. [Online]. Available: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/13/680/13680446.pdf
- [30] Portal Académico del CCH, “Glosario de Biología - Alótopos.” Accessed: Jun. 06, 2024. [Online]. Available: <https://portalacademico.cch.unam.mx/glosario/quimica>
- [31] D. M. Stefanescu, G. Alonso, and R. Suarez, “Recent Developments in Understanding Nucleation and Crystallization of Spheroidal Graphite in Iron-Carbon-Silicon Alloys,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 2, p. 221, Feb. 2020, doi: 10.3390/met10020221.
- [32] S. Yadav *et al.*, “An Update on Graphene Oxide: Applications and Toxicity,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 40, pp. 35387–35445, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03171.
- [33] Z. Zhang, L. H. Klausen, M. Chen, and M. Dong, “Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials,” *Small*, vol. 14, no. 48, Nov. 2018, doi: 10.1002/sml.201801983.
- [34] Q. Pan, C.-C. Chung, N. He, J. L. Jones, and W. Gao, “Accelerated Thermal Decomposition of Graphene Oxide Films in Air via *in Situ* X-ray Diffraction Analysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 27, pp. 14984–14990, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05031.
- [35] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, Mar. 2008, doi: 10.1021/nn700375n.
- [36] F. Farjadian *et al.*, “Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 33, pp. 10200–10219, Sep. 2020, doi: 10.1002/slct.202002501.
- [37] H. Luo, “A Theoretical Study of Graphene Oxide Chemical Structure,” The University of Queensland, 2017.
- [38] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, and Y. Ito, “Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_n and poly(carbon monofluoride) (CF)_n,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2897–2903, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.06.042.
- [39] P. P. Brisebois and M. Siaj, “Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 5, pp. 1517–1547, 2020, doi: 10.1039/C9TC03251G.

- [40] Y. Hu and H. Gao, "Chemical synthesis of reduced graphene oxide: a review," *Miner. Miner. Mater.*, vol. 2, no. 2, Jul. 2023, doi: 10.20517/mmm.2023.07.
- [41] E. Tovar Martínez, R. López, S. M. Dra, R. Reyes, L. San, and S. L. P. Potosí, "Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido y dopado con N mediante un proceso solvotérmico," 2017, Accessed: Jun. 06, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.ipicyt.edu.mx//handle/11627/3102>
- [42] D. C. Marcano *et al.*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [43] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 225–229, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [44] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564, Oct. 2008, doi: 10.1021/LA801744A.
- [45] G. Zhao *et al.*, "Removal of Pb(ii) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 41, p. 10945, 2011, doi: 10.1039/c1dt11005e.
- [46] S. Eigler, C. Dotzer, and A. Hirsch, "Visualization of defect densities in reduced graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3666–3673, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.039.
- [47] Y. Gao *et al.*, "The Effect of Interlayer Adhesion on the Mechanical Behaviors of Macroscopic Graphene Oxide Papers," *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2134–2141, Mar. 2011, doi: 10.1021/nn103331x.
- [48] N. M. Nurazzi *et al.*, "The frontiers of functionalized graphene-based nanocomposites as chemical sensors," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 10, no. 1, pp. 330–369, May 2021, doi: 10.1515/ntrev-2021-0030.
- [49] J. Ito, J. Nakamura, and A. Natori, "Semiconducting nature of the oxygen-adsorbed graphene sheet," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, Jun. 2008, doi: 10.1063/1.2939270.
- [50] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–1024, Dec. 2010, doi: 10.1038/nchem.907.
- [51] R. Chang, *Química*, 4th ed. México: Mc Graw Hill, 1992.
- [52] W. la enciclopedia libre, "Energía de ionización." Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Energía_de_ionización
- [53] K. Song and D. Le, "Bond Energies." Accessed: Jun. 09, 2024. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Bond_Energies](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Bond_Energies)
- [54] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007. doi: 10.1201/9781420007282.

- [55] E. Hecht, *Capítulo 3 - Teoría electromagnética, fotones, luz, Óptica*, 5th ed. México: Pearson, 2017.
- [56] J. Azorín - Nieto and J. Azorín - Vega, *Protección radiológica*. México: Colección CBI, 2010.
- [57] M. Sosa - Aquino, “La Ley de Lambert - Beer.” 2021. Accessed: Jun. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=zQBajlAvZO8>
- [58] A. E. Navarro Frómata, “Ley de Bouguer-Lambert-Beer.” Accessed: Jun. 10, 2024. [Online]. Available: <https://navarrof.orgfree.com/Docencia/AnalisisInstrumental/UT2/Cuantitativo2.htm>
- [59] N. Connor, “¿Qué es el coeficiente de atenuación lineal y masiva? – Rayos X – Definición.” Accessed: Jun. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.radiation-dosimetry.org/es/que-es-el-coeficiente-de-atenuacion-lineal-y-masiva-rayos-x-definicion/>
- [60] N. Nag, S. Sasidharan, P. Saudagar, and T. Tripathi, “Fundamentals of spectroscopy for biomolecular structure and dynamics,” *Adv. Spectrosc. Methods to Study Biomol. Struct. Dyn.*, pp. 1–35, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-323-99127-8.00002-7.
- [61] J. Otero, “Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones,” 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [62] C. Bushong, *Capítulo 9 - Interacción de rayos X con la materia de, Manual de radiología para técnicos*, 11th ed. ELSEVIER, 2018.
- [63] M. A. Haidekker, *Medical Imaging Technology*. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-7073-1.
- [64] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), “TEMA 2. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA Contenido,” 2013, Accessed: Jun. 14, 2024. [Online]. Available: https://csn.ciemat.es/pluginfile.php/72/mod_folder/content/0/IRD.RI.T02.13.pdf
- [65] G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, and C. Ekberg, “Absorption of Nuclear Radiation,” in *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Elsevier, 2013, pp. 163–208. doi: 10.1016/B978-0-12-405897-2.00007-0.
- [66] M. Sosa - Aquino, “Aniquilación positrón - electrón .” 2021. Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=iXUXUduTnT8>
- [67] M. Pluviose, “LUZ y MATERIA - Extreme Physics.” Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.extreme-physics.com/es/luz-y-materia/>
- [68] V. Acosta, *Capítulo 26 - Modelos del núcleo, Curso de Física Moderna*. OXFORD University Press.
- [69] L. C. Damonte, “Interacción de la radiación con la materia.” Accessed: Jun. 16, 2024. [Online]. Available: http://www2.fisica.unlp.edu.ar/materias/Nucleo/2014/Teoria/ENR_C9_2014_resIRM.pdf
- [70] M. M. Caro, “Interacción Radiación-Materia Conceptos Básicos,” 2013, Accessed:

Jun. 16, 2024. [Online]. Available:
<https://www.usc.gal/genp/docencia/TecnExpAvan.pdf>

- [71] A. Salvi, S. Sarkar, M. Shandilya, and S. R. Pathak, “Advance data handling tools for easy, fast, and accurate interpretation of spectroscopic data,” in *Advanced Spectroscopic Methods to Study Biomolecular Structure and Dynamics*, Elsevier, 2023, pp. 503–520. doi: 10.1016/B978-0-323-99127-8.00009-X.
- [72] Solinsa Equipo, “¿Qué es la espectroscopía?” Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.solinsa.mx/blogs/que-es-la-espectroscopia>
- [73] Universidad de Alicante, “Espectroscopía y espectros.” Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: <https://web.ua.es/es/cuantica/docencia/qce/teoria/node106.htm>
- [74] V. Nath Jha, “Classification of Spectroscopy.” Accessed: Jun. 19, 2024. [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/slideshow/classification-of-spectroscopy-by-driven-nath-jhapptx/251687021>
- [75] R. K. Sharma, “Various Spectroscopic Techniques,” in *Environmental Pollution Monitoring, Modeling and Control*, 1st ed., Studium Press LLC, U.S.A., 2017, pp. 181–206. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/314501637_Various_Spectroscopic_Techniques
- [76] K. M. Raghvendra, V. R. Remya, M. Kandatharavintakath, and T. Sabu, “Microscopy and Spectroscopy Characterization of Ecofriendly Composites and Nanocomposites,” in *Biopolymers and Biomaterials*, 1st ed., Apple Academic Press Inc. CRC Taylor francis., 2018. Accessed: Jun. 21, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/313887640_Microscopy_and_Spectroscopy_Characterization_of_Ecofriendly_Composites_and_Nanocomposites
- [77] P. P. Rao, A. K. V. Raj, and T. S. Sreena, “Photoluminescence in pyrochlore structures,” in *Pyrochlore Ceramics*, Elsevier, 2022, pp. 375–396. doi: 10.1016/B978-0-323-90483-4.00011-8.
- [78] K. V. R. Murthy and H. S. Virk, “Luminescence Phenomena: An Introduction,” *Defect Diffus. Forum*, vol. 347, pp. 1–34, Dec. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1.
- [79] C. Furetta and P. S. Weng, *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. Singapore: World Scientific, 1998.
- [80] R. Chen, V. Pagonis, and J. L. Lawless, “Evaluated thermoluminescence trapping parameters—What do they really mean?,” *Radiat. Meas.*, vol. 91, pp. 21–27, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.RADMEAS.2016.04.006.
- [81] Y. Xie and Z. Li, “Triboluminescence: Recalling Interest and New Aspects,” *Chem*, vol. 4, no. 5, pp. 943–971, May 2018, doi: 10.1016/J.CHEMPR.2018.01.001/ASSET/B2229387-44EE-4795-AD96-AC91BF5A19DE/MAIN.ASSETS/GR12.JPG.
- [82] Z. Monette, A. K. Kasar, and P. L. Menezes, “Advances in triboluminescence and mechanoluminescence,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 22, pp. 19675–

19690, Nov. 2019, doi: 10.1007/S10854-019-02369-8/METRICS.

- [83] A. Polini and F. Yang, “Physicochemical characterization of nanofiber composites,” *Nanofiber Compos. Biomed. Appl.*, pp. 97–115, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100173-8.00005-3.
- [84] A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*, 6th ed. Mc Graw Hill, 2003.
- [85] P. Hermes Furian, “Sodium chloride, NaCl crystal structure with sodium in gray and chloride in green. Chemical compound, edible as table salt.” 2020. Accessed: Jun. 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.alamy.com/sodium-chloride-nacl-crystal-structure-with-sodium-in-gray-and-chloride-in-green-chemical-compound-edible-as-table-salt-image353470962.html>
- [86] R. González de Orduña Martín, “Caracterización de detectores coplanares de CdZnTe para radiación gamma,” Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2007. Accessed: Jun. 24, 2024. [Online]. Available: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/2517/1509_gonzalez_de_ordu%3Fa_martin_raquel.pdf?sequence=1
- [87] B. Rivera Escoto, “Difractómetro de Rayos - X (XRD).” Accessed: Jun. 25, 2024. [Online]. Available: https://linan.ipicyt.edu.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html
- [88] M. A. Vallejo *et al.*, “Effect of Crystal Size and Ag Concentration on the Thermoluminescent Response of Pure and Ag-Doped LiF Cubes,” *Nano*, vol. 11, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.1142/S1793292016500417/ASSET/IMAGES/LARGE/S1793292016500417.JPEG.
- [89] V. Uvarov and I. Popov, “Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 10, pp. 883–891, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2006.09.002.
- [90] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, “Principles of Powder Diffraction,” *Powder Diffr.*, pp. 1–19, Mar. 2008, doi: 10.1039/9781847558237-00001.
- [91] S. B. Singh and S. A. Dastgheib, “Physicochemical transformation of graphene oxide during heat treatment at 110–200 °C,” *Carbon Trends*, vol. 10, p. 100251, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CARTRE.2023.100251.
- [92] LibreTexts, “11.2: Espectroscopia infrarroja (IR).” Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Orgánica/Mapa%3A_Química_Orgánica_\(Wade\)/11%3A_Espectroscopia_Infrarroja_y_Espectrometría_de_Masas/11.02%3A_Espectroscopia_infrarroja_\(IR\)](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Orgánica/Mapa%3A_Química_Orgánica_(Wade)/11%3A_Espectroscopia_Infrarroja_y_Espectrometría_de_Masas/11.02%3A_Espectroscopia_infrarroja_(IR))
- [93] Universidad de Sonora, “CAPITULO II Espectroscopia del infrarrojo .” Accessed: Jun. 28, 2024. [Online]. Available: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21684/Capitulo2.pdf>
- [94] A. Y. Tenorio Barajas, “Fabricación de nanopartículas biopoliméricas para uso como potencial acarreador de antígenos de dengue,” Universidad Veracruzana, 2012. Accessed: Jun. 30, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/312661313_Fabricacion_de_nanoparticula

s_biopolimericas_para_uso_como_potencial_acarreador_de_antigenos_de_dengue

- [95] J. McMurry, “Capítulo 12 - Determinación de la estructura: espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo,” in *Química Orgánica*, 8th ed., CENGAGE Learning, 2012.
- [96] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011. doi: 10.1016/C2010-0-68479-3.
- [97] BYJU ´S, “Shell - Electron - Character, Definition, subshell, energy of subshell, Arrangement of electrons in shell with FAQs.” Accessed: Jun. 30, 2024. [Online]. Available: <https://byjus.com/chemistry/shell/>
- [98] M. V. Pavan and A. R. Barron, “1.12: Introducción a la espectroscopia de rayos X dispersiva de energía.” Accessed: Jun. 30, 2024. [Online]. Available: https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_%28Barron%29/01%3A_Análisis_Elemental/1.12%3A_Introducción_a_la_espectroscopia_de_rayos_X_dispersiva_de_energía
- [99] A. Nanakoudis, “What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained .” Accessed: Jun. 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>
- [100] X. Jiang, T. Higuchi, and H. Jinnai, “Scanning Electron Microscopy,” *Mol. Soft-Interface Sci.*, pp. 141–146, 2019, doi: 10.1007/978-4-431-56877-3_9.
- [101] Universidad de Anáhuac, “Importancia de la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido en los materiales de construcción”, Accessed: Jul. 01, 2024. [Online]. Available: <https://www.anahuac.mx/mexico/noticias/Importancia-caracterizacion-microestructural-microscopia-electronica-de-barrido-en-materiales-de-construccion>
- [102] G. González Mancera and E. Noguez Amaya, “Principios de Microscopía Electrónica Característicos de Barrido y Microanálisis por Rayos X.” Universidad Nacional Autónoma de México, 2006. Accessed: Jul. 03, 2024. [Online]. Available: <https://librosoa.unam.mx/bitstream/handle/123456789/3250/principios.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [103] A. Cárdenas and J. Rodríguez Madrid, “I Seminario Teórico-Práctico de Microscopía Electrónica de Barrido Aplicada a la Caracterización de Materiales: FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.” Universidad de Córdoba, 2019. Accessed: Jul. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.uco.es/investigacion/portal/microscopia-electronica#documentacion>
- [104] Amaldoss M J Newton and Sukhjinder Kaur, “Solid lipid nanoparticles for skin and drug delivery: Methods of preparation and characterization techniques and applications,” *Nanoarchitectonics Biomed.*, pp. 295–334, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816200-2.00015-3.
- [105] SCANCO, “¿Qué es la espectroscopía Raman?” Accessed: Jul. 05, 2024. [Online]. Available: <https://scancotec.com/blog/que-es-la-espectroscopia-raman/>
- [106] J. Otero Márquez, “Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones.” Accessed:

- Jul. 07, 2024. [Online]. Available:
https://www.researchgate.net/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones?channel=doi&linkId=55c28a6108aeb975673e460b&showFulltext=true
- [107] R. R. Mather, "Surface modification of textiles by plasma treatments," *Surf. Modif. Text.*, pp. 296–317, Jan. 2009, doi: 10.1533/9781845696689.296.
- [108] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, "Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X." Accessed: Jul. 10, 2024. [Online]. Available: http://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=83&Itemid=85
- [109] EAG Laboratories, "X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)." Accessed: Jul. 09, 2024. [Online]. Available: <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-esca/>
- [110] M. H. Engelhard, T. C. Droubay, and Y. Du, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications," *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 716–724, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12102-X.
- [111] Y. Bourlier and M. Bouttemy, "Investigation of InAlN Layers Surface Reactivity after Thermal Annealings: A Complete XPS Study for HEMT," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, no. 6, pp. P329–P338, 2018, doi: 10.1149/2.0181806jss.
- [112] ThermoFisher Scientific, "Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy." Accessed: Jul. 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>
- [113] J. Gray, "Transmission Electron Microscopy." Accessed: Jul. 12, 2024. [Online]. Available: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/transmission-electron-microscopy>
- [114] D. Tuschel, "Selecting an excitation wavelength for raman spectroscopy." Accessed: Jul. 15, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/301544528_Selecting_an_excitation_wavelength_for_raman_spectroscopy
- [115] ThermoFisher Scientific, "X-ray sources for X-ray photoelectron spectroscopy." Accessed: Jul. 15, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/surface-analysis/x-ray-generation.html>
- [116] Wikipedia, "Exfoliation (chemistry)." Accessed: Jul. 13, 2024. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Exfoliation_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Exfoliation_(chemistry))
- [117] T. Ulloa Vázquez, "Detección electroquímica de alcoholes azucarados empleando materiales gráficicos," Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, 2017.
- [118] A. M. Dimiev and J. M. Tour, "Mechanism of Graphene Oxide Formation," *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 3060–3068, Mar. 2014, doi: 10.1021/nn500606a.

- [119] Hospital Angeles León, “Radioterapia.” Accessed: Jul. 14, 2024. [Online]. Available: <https://hospitalangeles.com/leon/radioterapia>
- [120] International Energy Atomic Agency, “Absorbed Dose Determination in External Beam Radiotherapy An International Code of Practice for Dosimetry Based on Standards of Absorbed Dose to Water,” 2000. Accessed: Jul. 16, 2024. [Online]. Available: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TRS398_scr.pdf
- [121] E. B. Podgorsak, “Chapter 6 – External photon beams: physical aspects,” in *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*, IAEA Libray, 2005. Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1196_web.pdf
- [122] Oncology Medical Physics, “Electron Dose Distributions.” Accessed: Jul. 15, 2024. [Online]. Available: <https://oncologymedicalphysics.com/electron-therapy-physics/>
- [123] SUN NUCLEAR, “Solid Water® HE.” Accessed: Jul. 16, 2024. [Online]. Available: <https://www.sunnuclear.com/products/solid-water-he#:~:text=Solid Water® HE is,energy ranges ensures high precision.&text=Solid Water HE mimics true,accurate calibration for radiotherapy beams>
- [124] Shimadzu, “Application News No. A557 Introduction to the QATR TM 10 Single-Reflection ATR Accessory with a Diamond Crystal.” Accessed: Jul. 17, 2024. [Online]. Available: https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/10483/jpa218020.pdf
- [125] Massachusetts Institute of Technology, “Sigma HD VP SEM.” Accessed: Jul. 18, 2024. [Online]. Available: <https://nanousers.mit.edu/characterizenano/focus-facilities/electron-microscopy/Sigma-HD-VP-SEM>
- [126] U. Instituto de Neurobiología, “Microscopía Electrónica de Transmisión.” Accessed: Jun. 17, 2024. [Online]. Available: http://132.248.142.109/unidades/microscopia/elec_foton.html
- [127] Sigma - Aldrich, “Formvar/Carbon Supported Copper Grids.” Accessed: Jul. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/temfcf100cu>
- [128] A. C. Centro de Investigaciones en Óptica, “Equipos de uso común – Laboratorio de Caracterización de Materiales. .” Accessed: Jul. 18, 2024. [Online]. Available: https://www.cio.mx/equipo_uso_comun_orden-laboratorio.php
- [129] West Chester University, “Bruker D2 Phaser XRD.” Accessed: Jul. 19, 2024. [Online]. Available: <https://www.wcupa.edu/sciences-mathematics/chemistry/cmirt/brukerPhaser.aspx>
- [130] A. C. Centro de Investigaciones en Óptica, “Laboratorio de Microscopía SEM.” Accessed: Jul. 20, 2024. [Online]. Available: https://cio.mx/microscopia_SEM.php
- [131] Swansea University, “JEOL 7800F FEG-SEM.” Accessed: Jul. 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.swansea.ac.uk/science-and-engineering/research/materials-manufacturing/aim/equipment/em/jeol-7800f/>

- [132] ThermoFisher Scientific, “K-Alpha™ X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System.” Accessed: Jul. 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMAHV>
- [133] A. S. Gorzalski, C. Donley, and O. Coronell, “Elemental composition of membrane foulant layers using EDS, XPS, and RBS,” *J. Memb. Sci.*, vol. 522, pp. 31–44, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2016.08.055.
- [134] S. Nasrazadani and S. Hassani, “Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries,” *Handb. Mater. Fail. Anal. with Case Stud. from Oil Gas Ind.*, pp. 39–54, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8.
- [135] M. Todica, T. Stefan, S. Simon, I. Balasz, and L. Daraban, “UV-Vis and XRD investigation of graphite-doped poly(acrylic) acid membranes,” *Turkish J. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. 261–267, Jan. 2014, doi: 10.3906/fiz-1305-16.
- [136] R. Ikram, B. M. Jan, and W. Ahmad, “An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 11587–11610, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.08.050.
- [137] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl, “Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4467–4472, Oct. 2010, doi: 10.1002/ADMA.201000732.
- [138] Chemistry LibreTexts, “X-ray diffraction (XRD) basics and application .” Accessed: Jul. 18, 2024. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_\(XRD\)_basics_and_application](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/X-ray_diffraction_(XRD)_basics_and_application)
- [139] J. Song, X. Wang, and C. T. Chang, “Preparation and Characterization of Graphene Oxide,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, no. 1, p. 276143, Jan. 2014, doi: 10.1155/2014/276143.
- [140] M. Pelaez-Fernandez, A. Bermejo, A. M. Benito, W. K. Maser, and R. Arenal, “Detailed thermal reduction analyses of graphene oxide via in-situ TEM/EELS studies,” *Carbon N. Y.*, vol. 178, pp. 477–487, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.CARBON.2021.03.018.
- [141] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, Dec. 2009, doi: 10.1039/B917103G.
- [142] M. V. Pavan and A. Barron, “8.7: Caracterización del Grafeno por Espectroscopia Raman.” Accessed: Jul. 21, 2024. [Online]. Available: [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/08%3A_Estructura_en_la_Escala_Nano/8.07%3A_Caracterización_del_Grafeno_por_Espectroscopia_Raman#:~:text=Espectro Raman de Grafeno,-Mientras que la&text=La Figura8.7.2 muestra,\(modo D%2BG\)](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_(Barron)/08%3A_Estructura_en_la_Escala_Nano/8.07%3A_Caracterización_del_Grafeno_por_Espectroscopia_Raman#:~:text=Espectro Raman de Grafeno,-Mientras que la&text=La Figura8.7.2 muestra,(modo D%2BG))
- [143] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, *Graphene Oxide: Physics and Applications*. in SpringerBriefs in

Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. doi: 10.1007/978-3-662-44829-8.

- [144] ThermoFisher Scientific, "Characterizing graphene with Raman spectroscopy." Accessed: Jul. 22, 2024. [Online]. Available: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/AN53174-characterizing-graphene-raman-spectroscopy.pdf>
- [145] A. V. Talyzin, T. Szabó, I. Dékány, F. Langenhorst, P. S. Sokolov, and V. L. Solozhenko, "Nanocarbons by High-Temperature Decomposition of Graphite Oxide at Various Pressures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 26, pp. 11279–11284, Jul. 2009, doi: 10.1021/JP9016272.
- [146] P. A. Valencia Acuña, "Study of 2D Materials through Raman Spectroscopy," Universidad de Sonora, Hermosillo, 2018. Accessed: Jul. 22, 2024. [Online]. Available: <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/20.500.12984/7658/1/valenciaacunapavelalejandrom.pdf>
- [147] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.* 2013 84, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, Apr. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [148] S. Muhammad Hafiz *et al.*, "A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 193, pp. 692–700, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.SNB.2013.12.017.
- [149] D. López-Díaz, M. López Holgado, J. L. García-Fierro, and M. M. Velázquez, "Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 37, pp. 20489–20497, Sep. 2017, doi: 10.1021/ACS.JPCC.7B06236/SUPPL_FILE/JP7B06236_SI_001.PDF.
- [150] E. Tatarova *et al.*, "Towards large-scale in free-standing graphene and N-graphene sheets," *Sci. Reports* 2017 71, vol. 7, no. 1, pp. 1–16, Aug. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-10810-3.
- [151] B. Ma, R. D. Rodriguez, A. Ruban, S. Pavlov, and E. Sheremet, "The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 19, pp. 10125–10134, May 2019, doi: 10.1039/C9CP00093C.
- [152] H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, and M. Pumera, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties," *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, pp. 3515–3522, May 2012, doi: 10.1039/C2NR30490B.
- [153] E. Aliyev, V. Filiz, M. M. Khan, Y. J. Lee, C. Abetz, and V. Abetz, "Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris," *Nanomater.* 2019, Vol. 9, Page 1180, vol. 9, no. 8, p. 1180, Aug. 2019, doi: 10.3390/NANO9081180.
- [154] S. F. A. Sani, S. S. Ismail, K. S. Almugren, M. U. Khandaker, and D. A. Bradley, "Dosimetric utility of structural changes in gamma irradiated graphite-rich pencils,"

Radiat. Phys. Chem., vol. 171, p. 108703, Jun. 2020, doi:
10.1016/J.RADPHYSHEM.2020.108703.

- [155] Sigma Aldrich, “IR Spectrum Table & Chart.” Accessed: Jul. 22, 2024. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/432355477/IR-Spectrum-Table-Chart-Sigma-Aldrich>
- [156] A. D. Cross and R. A. Jones, *An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy*. Boston, MA: Springer US, 1969. doi: 10.1007/978-1-4899-6596-7.
- [157] Y. Abdelrhman *et al.*, “Enhancement of mechanical properties of epoxy/graphene nanocomposite,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 914, no. 1, p. 012036, Oct. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/914/1/012036.
- [158] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, and V. B. Shenoy, “Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 581–587, Jul. 2010, doi: 10.1038/NCHEM.686.
- [159] R. Ghosh *et al.*, “Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 509, no. 1, p. 012119, Apr. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/509/1/012119.
- [160] NIST, “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.” Accessed: Jul. 25, 2024. [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/>
- [161] M. Pavan and A. Barron, “4.9: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.” Accessed: Jul. 26, 2024. [Online]. Available: [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/04%3A_Especiación_química/4.09%3A_Espectroscopia_fotoelectrónica_de_rayos_X](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_(Barron)/04%3A_Especiación_química/4.09%3A_Espectroscopia_fotoelectrónica_de_rayos_X)
- [162] D. Meier, “Understanding Surface Properties Using XPS.” Accessed: Jul. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.mccrone.com/mm/surface-properties-using-xps/>
- [163] J. A. Puerta-Ortiz and J. Morales-Aramburo, “Efectos biológicos de las radiaciones ionizantes,” *Rev. Colomb. Cardiol.*, vol. 27, pp. 61–71, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.RCCAR.2020.01.005.
- [164] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska, and M. Setkiewicz, “Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors,” *Sensors 2016, Vol. 16, Page 103*, vol. 16, no. 1, p. 103, Jan. 2016, doi: 10.3390/S16010103.
- [165] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, and M. A. Atieh, “XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 11, pp. 14439–14448, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.04.165.
- [166] J. McMurry, “Capítulo 19 - Aldehídos y Cetonas: reacciones de adición nucleofílica,” in *Química Orgánica*, 8th ed., CENGAGE Learning, 2012, p. 750.
- [167] C. Furetta, “On the Set Up of a Thermoluminescent Dosimetric System,” in *XIII Congreso Nacional Sobre Dosimetría de Estado Sólido*, Accessed: Jul. 29, 2024.

[Online]. Available: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20167423>

- [168] J. Kim, L. J. Cote, and J. Huang, “Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 1356–1364, Aug. 2012, doi: 10.1021/AR300047S/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2012-00047S_0012.GIF.
- [169] P. W. Albers, V. Leich, A. J. Ramirez-Cuesta, Y. Cheng, J. Hönig, and S. F. Parker, “The characterisation of commercial 2D carbons: graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide,” *Mater. Adv.*, vol. 3, no. 6, pp. 2810–2826, Mar. 2022, doi: 10.1039/D1MA01023A.
- [170] Z. Zhang, H. C. Schniepp, and D. H. Adamson, “Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches,” *Carbon N. Y.*, vol. 154, pp. 510–521, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2019.07.103.
- [171] L. Stobinski *et al.*, “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2014.07.003.
- [172] L. Torrisi, L. Silipigni, G. Salvato, M. Cutroneo, and A. Torrisi, “Graphene-based materials: properties, advancements and applications,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 177, no. 11–12, pp. 1151–1165, Dec. 2022, doi: 10.1080/10420150.2022.2136075.
- [173] Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, “Costos por servicios disponibles en el CNMN 2024.” Accessed: Jul. 30, 2024. [Online]. Available: <https://www.dev.desarrolloweb.ipn.mx/assets/files/nanocentro/docs/inicio/Costos por servicio disponibles 2024.pdf>
- [174] ALSA DOSIMETRÍA S. DE RL. DE C.V., “Cotización de servicio de dosimetría .” Accessed: Jul. 30, 2024. [Online]. Available: <https://transparencia.info.jalisco.gob.mx/sites/default/files/COTIZACION AD SERVICIO DE DOSIMETRIA 2021.pdf>
- [175] L. Torrisi, M. Cutroneo, D. Manno, A. Serra, A. Torrisi, and L. Silipigni, “Proton beam dosimetry based on the graphene oxide reduction and Raman spectroscopy,” *Vacuum*, vol. 201, p. 111113, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.VACUUM.2022.111113.
- [176] Graphenemex, “Explotando el potencial del grafeno .” Accessed: Aug. 01, 2024. [Online]. Available: <https://www.graphenemex.com/soluciones-con-grafeno/oxido-de-grafeno/recubrimientos-es/explotando-el-potencial-del-grafeno/>