



---

---

---

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Doctorado en Ciencias de los Materiales

**“ESTUDIO DEL SISTEMA (GO - nHAp) PARA APLICACIONES EN  
TERMOLUMINISCENCIA Y SENSORES DE GAS”**

**TESIS**

**Que para obtener el grado de:**

Doctor en Ciencias de los Materiales

**Presenta:**

M. en C. Daniel Sánchez Campos

**Bajo la dirección de:**

Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 16 de octubre de 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 14 de octubre de 2020

Número de control: ICBI-D/2327/2020  
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al **C. Daniel Sánchez Campos**, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 320372, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio del sistema (GO-nHAp) para aplicaciones en termoluminiscencia y sensores de gas", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Eleazar Salinas Rodríguez
SECRETARIO	Dr. Ventura Rodríguez Lugo
VOCAL	Dra. María Isabel Reyes Valderrama
SUPLENTE	Dr. Dernetrio Mandoza Anaya

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente,  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Gtilio Arturo Acosta Sandoval  
Director de ICBI



0AARIBD



Ciudad del Conhecimento  
Carretera Pacheco-Tulancingo km 4.5 Colonia Carbonera  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42194  
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2291 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

## Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi familia y a Dios por todo el apoyo que me han dado para lograr desde los pequeños hasta los más grandes sueños, de los simples a los más complejos. ¡¡Muchas gracias Víctor, Guadalupe, Gaby y mi tía Susana!!! y al más grande ángel de la guarda que tengo, que desde el cielo siempre me ha cuidado y apoyado, ¡¡mi hermano Luis!!.

Agradezco a una persona muy especial, quien encontré en la uni y se convirtió en la luz que alumbró mi camino, quien me hizo razonar, quien me hizo valorar y quien fue determinante para recordarme que si era capaz de terminar el doctorado. Quien me mostró la otra faceta de la vida, el compartir la felicidad con alguien más. Gracias Ingrid!!. Asimismo, a mi familia adoptiva jaja, a los papás de Ingrid, su hermano Alan por apoyarme (nos) con su tiempo y experiencia, sin olvidar a Gaby con las comidas fit, jaja.

Agradezco a todos mis amigos y amigas que conocí durante el doctorado quienes fueron fundamentales para no aburrirme y poder hacer cada día más ameno y lleno de risas. Los amigos de otros cuerpos académicos, los que se sentían sabios, los callados, los frescos y los que no hablan ni saludan porque se quieren parecer a sus asesores jajaja. A mis amigos del cuerpo de materiales avanzados que nos divertimos muchas veces en congresos. Asimismo, a unas personitas muy especiales: Polo, no sólo un amigo, un hermano, muchas gracias por todo ese apoyo. Emiliano, gracias por todas las enseñanzas, experiencias y fiestas. Zury, gracias por recordarme a diario que tu color favorito es el verde agua, eres una increíble amiga. Flor, por ser una excelente alumna y muy buena amiga.

Agradezco al Dr. Ventura Rodríguez Lugo por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias, por recordarme que todo esfuerzo tiene una recompensa. Por proponerme un tema de investigación el cual me maravilló, asimismo, por su excelente disposición en ayudar. Muchas gracias por ser un investigador exigente, un investigador enfocado en la ciencia y sobre todo una

buena persona. Asimismo, admiro su forma de trabajo, su apoyo para estar en constante aprendizaje (congresos, capacitaciones, cursos, etc) y sólo me queda decir “¡Muchas gracias!”

Agradezco a la Dra. María Isabel Reyes Valderrama, por ser una excelente investigadora y por motivarme día a día para cumplir mis objetivos. Agradezco ese apoyo infinito en cuestiones académicas y cuestiones personales. Gracias por compartirme sus experiencias y conocimientos, además, por el apoyo a todas las inquietudes a lo largo del doctorado, sobre todo gracias por toda la confianza que me brindó. Siga siendo como lo es ahora, una excelente investigadora y persona, asimismo, una gran amiga. “¡Muchas gracias!”

Al Dr. Demetrio Mendoza Anaya por su tiempo y paciencia en el uso de los equipos de investigación, asimismo muchas gracias por todos los consejos y recomendaciones en la interpretación de resultados y la mejora de la tesis. Además, al Dr. Eleazar Salinas Rodríguez por todas las observaciones realizadas durante el programa doctoral.

Al CONACYT por el apoyo económico para la obtención del grado académico.

## Resumen

En el presente trabajo se desarrolló la síntesis del material compósito ( $\text{GO}^1$  –  $\text{nHAp}^2$ ), basándose en la unión física entre láminas de óxido de grafeno y nano partículas de hidroxiapatita, con el fin de mejorar sus propiedades biomédicas, de sensado de gases y propiedades termoluminiscentes. Primeramente, la hidroxiapatita se sintetizó a partir del método hidrotermal asistido por microondas, utilizando nitrato de calcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y fosfato de amonio di básico ( $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ), realizando varios experimentos. Inicialmente, se realizó la variación del pH (7-10), obteniendo una morfología en forma de nano-rods con dimensiones entre 200 y 150 nm de largo por 65 nm de diámetro en altos valores de pH, para valores bajos, se obtuvo morfología anhedral y semi esférica con dimensiones entre 200 y 100 nm. En ambos casos se obtuvieron las principales fases cristalinas de la hidroxiapatita (hexagonal y monoclinica) confirmado por un análisis Rietveld, obteniendo como mejor condición, a un pH10. Posteriormente, se utilizó (CTAB<sup>3</sup>) como un agente controlador de tamaño y forma (surfactante), observando una reducción considerable en el tamaño de las nanopartículas (40-60 nm) conforme se incrementó de surfactante. Por lo tanto, se diseñó un modelo de crecimiento de las nano partículas a partir de la concentración miscelar crítica (CMC) del CTAB solubilizado en agua. Asimismo, se observó el aumento de fase monoclinica conforme se aumentó la concentración de CTAB. Finalmente, se promovió el uso de samario como elemento dopante en la hidroxiapatita, utilizando dos temperaturas de sinterización (500 y 900°C) evaluando sus propiedades termoluminiscentes a diferentes dosis (10, 20, 40 y 60 Gy), obteniendo una respuesta de 600 unidades en 500°C y 5000 unidades en 900°C. No obstante, a 900°C se observó un cambio de fase obteniendo withlockita, la cual es utilizada

---

<sup>1</sup> (GO). Óxido de grafeno por sus siglas en inglés. Grafito oxidado en el que se intercalan moléculas de oxígeno entre las capas de carbono.

<sup>2</sup> (HAp). Hidroxiapatita por sus siglas en inglés. Material osteoinductor que induce a la formación de hueso nuevo.

<sup>3</sup> CTAB. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

junto con elementos dopantes para aplicaciones electrónicas, principalmente en leds.

Por otra parte, se sintetizó óxido de grafeno a partir del método de exfoliación en fase química, denominado: “Hummers modificado”, utilizando diferentes tiempos de ultra-sonicación (2, 4, 6 y 8 horas) con el fin de evitar aglomerados. Se obtuvieron productos de óxido de grafito (2 y 4 horas) y óxido de grafeno (6 y 8 horas). Asimismo, se realizó una evaluación para el sensado de gases. Las muestras se sometieron a pruebas de detección de CO<sub>2</sub> a 100° C. realizando un mecanismo de reacción entre el gas y la superficie (GO), mostrando mejoría del 25 al 79% con el incremento en los tiempos de ultra-sonicación. Aunado a lo anterior, se presenta la evolución de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido, implementando un nuevo modelo de síntesis con mejoras económicas y amigables con el medio ambiente. Asimismo, mejorando la calidad del material obtenido y reduciendo las temperaturas utilizadas en la literatura respecto a la nuestra (1600°C/200° C). Además, se desarrolló un material compuesto entre hidroxiapatita y óxido de grafeno. Se realizaron pruebas de citotoxicidad para confirmar la compatibilidad biológica. Mostrando evidencia de nula toxicidad en la muestra con mayor concentración de óxido de grafeno, promoviendo trabajo a futuro para aplicaciones como material biocompatible.

La caracterización de las muestras obtenidas HAp (variación de pH), HAp+CTAB, HAp+Sm, GO, GOr, y GO-HAp se llevó a cabo mediante el uso de diferentes técnicas como: Microscopia Electrónica de Barrido en conjunción con Espectrometría Dispersiva de Energías de Rayos X (MEB/EDS), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman, termoluminiscencia y pruebas de citotoxicidad.

## Abstract

In the present work a synthesis of the composite material by (GO - nHAp) was developed. On the base of the physical union between graphene oxide sheets and hydroxyapatite nanoparticles, in order to improve their biomedical, gas sensing and thermoluminescent properties. In consequence, hydroxyapatite was synthesized from the microwave-assisted hydrothermal method, using tetrahydrated calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and di basic ammonium phosphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), performing several experiments.

Initially, the pH variation (7-10) was carried out, obtaining a nano-rods morphology with dimensions between 200 and 150 nm long and 65 nm in diameter at high pH values, for low values, anhedral and semi-spherical morphology was obtained with dimensions between 200 and 100 nm. In both cases, the main hydroxyapatite crystalline phases (hexagonal and monoclinic) were obtained, confirming it by a Rietveld analysis, obtaining this at a pH10 as the best condition. Subsequently, (CTAB) was used as a size and shape controlling agent (surfactant), observing a considerable reduction in the size of the nanoparticles (40-60 nm) as the surfactant increased. Therefore, a nanoparticle growth model was designed from the critical micellar concentration (CMC) of CTAB solubilized in water. Likewise, the monoclinic phase increase was observed as the CTAB concentration increased. Finally, the use of samarium as a doping element in hydroxyapatite was promoted, using two sintering temperatures (500 and 900 ° C), evaluating its thermoluminescent properties at different doses (10, 20, 40 and 60 Gy), obtaining a response of 600 units at 500°C and 5000 units at 900°C. However, at 900°C a phase change was observed obtaining withlockite, promoting its use for electronic applications.

On the other hand, graphene oxide was synthesized from the chemical phase exfoliation method, called: "modified hummers", using different ultra-sonication times (2, 4, 6 and 8 hours) in order to avoid agglomerates. Graphite oxide (2 and 4 hours) and graphene oxide (6 and 8 hours) products were obtained. Likewise, an evaluation

was carried out for gas sensing. The samples were subjected to CO<sub>2</sub> detection tests at 100 ° C, performing a reaction mechanism, showing better reaction times compared to the literature. In addition to the above, the evolution from graphene oxide to reduced graphene oxide is presented, implementing a new synthesis model with economic and environmentally friendly improvements. Likewise, improving the obtained material quality and reducing the temperatures used in the literature compared to ours (1600°C/200°C).

In addition, a composite material between hydroxyapatite and graphene oxide was developed, performing cytotoxicity tests to confirm biological compatibility. Showing evidence of null toxicity in the sample with the highest concentration of graphene oxide, promoting future work for applications as a biocompatible material.

The characterization of the samples obtained HAp (pH variation), HAp + CTAB, HAp + Sm, GO, GOr, and GO-HAp was carried out by using different techniques such as: Scanning Electron Microscopy with X-Ray Energy Dispersive Spectrometry (SEM / EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, thermoluminescence and cytotoxicity tests.

## Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	5
Abstract .....	7
Lista de figuras.....	12
Lista de tablas .....	15
Introducción .....	16
Capítulo I .....	19
1. Antecedentes .....	20
1.1 La hidroxiapatita.....	22
1.1.1 Características de la Hidroxiapatita .....	22
1.1.2 Propiedades y aplicaciones de la hidroxiapatita .....	26
1.1.3 Métodos de obtención de la hidroxiapatita.....	28
1.2 El grafeno .....	37
1.2.1 Características del grafeno.....	37
1.2.2 Propiedades del grafeno .....	39
1.2.3 Aplicaciones del grafeno .....	42
1.2.4 Métodos de obtención del grafeno .....	44
1.2.5 Oxidación del grafito para obtener óxido de grafeno (GO) .....	48
1.2.6 Exfoliación del óxido de grafito .....	49
1.3 Relación de la HAp y GO como material biocompósito.....	49
Capítulo 2 .....	57
2.1 Metodología experimental para la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita con variación del pH .....	58
2.2 Metodología experimental para la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita con variación del agente tensoactivo, CTAB .....	62
2.3 Metodología experimental para la síntesis de hidroxiapatita con samario para su evaluación termoluminiscente.....	64
2.4 Metodología experimental para la obtención de óxido de grafito/óxido de grafeno .....	66
2.5 Mecanismo de oxidación del grafito .....	70
2.6 Método de separación en láminas de óxido de grafito a óxido de grafeno .....	71
2.7 Metodología experimental para la obtención de óxido de grafeno reducido (GOr). .....	71

2.8 Metodología experimental para la obtención del material compósito (GO – HAp) .....	73
2.9 Metodología experimental para el análisis de sensado de gases .....	76
2.10 Metodología experimental para pruebas de citotoxicidad .....	76
2.11 Equipos utilizados para la caracterización de muestras .....	77
Capítulo 3 .....	78
3.1 Resultados de hidroxiapatita modificando pH.....	79
3.1.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	79
3.1.2 Análisis Rietveld.....	81
3.1.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR) ..	82
3.1.4 Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (MET) .....	84
3.2 Resultados de hidroxiapatita utilizando CTAB como agente tensoactivo para el control de tamaño de partícula .....	85
3.2.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	85
3.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	89
3.2.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	92
3.2.4 Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR) ..	94
3.3 Resultados de HAp dopada con samario .....	95
3.3.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	95
3.3.2. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	98
3.3.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	103
3.3.4. Respuesta termoluminiscente de HAp + Sm a 500° C .....	105
3.3.5. Respuesta termoluminiscente de HAp + Sm a 900° C .....	107
3.4 Resultados de síntesis de óxido de grafeno a partir de grafito .....	111
3.4.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS) .....	111
3.4.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	113
3.4.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR) ..	115
3.4.4 Caracterización por espectroscopia Raman.....	116
3.4.5 Caracterización por microscopía de fuerza atómica (MFA) .....	119
3.4.6 Análisis por sensado de gases .....	124
3.5 Resultados de óxido de grafeno reducido (GOr).....	127
3.5.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	128
3.5.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	130
3.5.3. Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR) ..	132

3.5.4. Caracterización por microscopia de fuerza atómica (MFA) .....	133
3.5.5. Óxido de grafeno reducido .....	134
3.6 Resultados del material compósito GO - HAp.....	140
3.6.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	141
3.6.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	143
3.6.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) ....	144
3.6.4 Pruebas de citotoxicidad.....	147
Capítulo 4 .....	150
4.1 Síntesis de hidroxiapatita modificando pH .....	151
4.2 Síntesis de hidroxiapatita con CTAB .....	153
4.2 Síntesis de hidroxiapatita con samario.....	158
4.3 Síntesis de óxido de grafito y óxido de grafeno .....	161
4.4 Síntesis de óxido de grafeno reducido .....	168
4.5 Síntesis del material compuesto (HAp + GO).....	171
Conclusiones.....	172
5.- Anexos.....	175
1. Structural and morphological analysis of laminated graphene oxide by Modified-Hummers method.....	175
2. Low temperature facile synthesis of ZnO nuts and needle like microstructures .....	179
3. Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide.....	183
4. Cationic surfactant at high pH in microwave Hap synthesis.....	188
5. Evaluación de la corrosión en un Sistema híbrido de protección catódica .....	192
6. Estudio de la protección catódica en un cruce aéreo .....	201
7. High CO <sub>2</sub> sensing responses of C-H functionalized Graphene Oxide (en revision “Materials Chemistry and physics”).....	205
8. Constancia de co-asesor .....	225
9. Otras participaciones.....	226
Referencias.....	245

## Lista de figuras

Figura 1.1	Clasificación de los biomateriales.	18
Figura 1.2	Estructura cristalina de la HAp [20].	20
Figura 1.3	Representación volumétrica de los tipos de calcio y grupo fosfato e hidroxilo que conforman la HAp.	22
Figura 1.4	Ordenamiento del grupo OH en el eje C para hidroxiapatita hexagonal. (P6 <sub>3</sub> /m) y monoclinica (P2 <sub>1</sub> /b) [26].	23
Figura 1.5	Métodos de obtención de HAp [38].	26
Figura 1.6	Preparación de HAp usando el método (Estado sólido).	27
Figura 1.7	Preparación de HAp usando el método (Mecano químico).	27
Figura 1.8	Preparación de HAp usando el método (Combustión).	28
Figura 1.9	Preparación de HAp usando el método de sinterización.	29
Figura 1.10	Preparación de HAp usando el método Sol-gel.	29
Figura 1.11	Preparación de HAp usando el método hidrotermal.	30
Figura 1.12	Preparación de HAp usando el método de precipitación química.	32
Figura 1.13	Representación esquemática de calentamiento por microondas [49].	33
Figura 1.14	Preparación de HAp usando el método de microondas.	34
Figura 1.15	Representación de la hibridación $sp^2$	35
Figura 1.16	Estructura cristalina de una capa de grafeno.	36
Figura 1.17	Representación de bandas electrónicas [55].	37
Figura 1.18	Membrana impermeable.	39
Figura 1.19	Recubrimiento anticorrosivo de grafeno.	40
Figura 1.20	Exfoliación micro mecánica.	41
Figura 1.21	Métodos de obtención de grafeno.	42
Figura 1.22	Exfoliación en fase líquida.	43
Figura 1.23	Deposición química de vapor.	44
Figura 1.24	Descomposición térmica de carburo de silicio.	44
Figura 1.25	Preparación de láminas de óxido de grafeno a partir de grafito.	46
Figura 1.26	Características de las micelas formadas por un agente tensoactivo [83]	48
Figura 2.1	Reactivos para síntesis de HAp.	56
Figura 2.2	Medición de agua destilada (160.6 ml).	56
Figura 2.3	Ponderación de reactivos precursores.	57
Figura 2.4	Medición de pH.	57
Figura 2.5	Horno de microondas de alta potencia	58
Figura 2.6	Proceso de secado y sinterizado de HAp.	58
Figura 2.7	Obtención de polvo de HAp + Teflón	59
Figura 2.8	Mezcla de polvos de HAp +Teflón	61
Figura 2.9	Reactivo de grafito (presentación: malla 325).	61

Figura 2.10	Mezcla de reactivos	62
Figura 2.11	Adición de $\text{KMnO}_4$	64
Figura 2.12	Cambio de coloración	65
Figura 2.13	Polvo de gO	66
Figura 2.14	Diagrama general del proceso de síntesis $gO \rightarrow GO$ .	67
Figura 2.15	Dispositivo para obtención de pastillas de GO	69
Figura 2.16	Pastilla de GO sobre vidrio de reloj.	70
Figura 2.17	Evolución del óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (GO <sub>r</sub> ).	70
Figura 2.18	Solución de GO-HAp	71
Figura 2.19	Reactores de síntesis para el uso en microondas	72
Figura 2.20	Polvos del material compósito (GO-HAp) de izquierda (menor concentración) a derecha (mayor concentración).	73
Figura 3.1	Difractogramas de las muestras a diferentes pH con (a) 500°C y (b) 900°C, temperaturas de sinterización	78
Figura 3.2	Espectros FTIR de las muestras a diferentes pH's (7, 8 9 y 10) a 500°C.	81
Figura 3.3	Micrografías (MET) de las muestras a diferentes pH (7, 8, 9 y 10) a 500°C, correspondientes con a), b), c) y d), respectivamente.	82
Figura 3.4	Micrografías obtenidas mediante la técnica MEB, de las muestras H0 (a), H1 (b), H2 (c), H3 (d), H4 (e) y H5 (f).	84
Figura 3.5	Histograma de diámetros y longitudes de nano-rods en las muestras de HAp+CTAB	86
Figura 3.6	Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión H0, H1, H2, H3, H4 y H5 correspondientes a), b), c), d) e) y f), respectivamente	88
Figura 3.7	Histograma de diámetros y longitudes de los rods en las muestras de HAp (MET)	89
Figura 3.8	Patrones de difracción obtenidos de HAp+CTAB	91
Figura 3.9	Espectro infrarrojo (FTIR) de las muestras de HAp+CTAB	92
Figura 3.10	Micrografías de las muestras (MEB) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 500°C.	94
Figura 3.11	Micrografías de las muestras (MEB) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 900°C	95
Figura 3.12	Micrografías de las muestras (MET) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 500 °C.	97
Figura 3.13	Histograma de diámetros y longitudes de los rods en las muestras de HAp+Sm.	99
Figura 3.14	Micrografías de las muestras (MET) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 900 °C.	100
Figura 3.15	Difractogramas obtenidos de las muestras sinterizadas a 500°C y 900°C, (a) y (b), respectivamente	102
Figura 3.16	Respuesta termoluminiscente de diferentes muestras respecto a concentración de samario (500°C).	104
Figura 3.17	Respuesta termoluminiscente respecto a dosis utilizada.	105

Figura 3.18	Respuesta termoluminiscente de diferentes muestras respecto a concentración de samario (900°C).	107
Figura 3.19	Respuesta termoluminiscente respecto a la dosis utilizada	108
Figura 3.20	Micrografía y zona de análisis EDS del precursor grafito	109
Figura 3.21	Micrografías de las muestras de gO/GO.	110
Figura 3.22	Patrones de difracción de las muestras gO/GO	112
Figura 3.23	Espectros de FTIR de las muestras gO/GO.	113
Figura 3.24	Espectros Raman (a) y tamaño de cristalito en el plano (b) de las muestras de gO/GO.	116
Figura 3.25	Topografía de las muestras gO / GO	119
Figura 3.26	Vista 3D y perfiles de altura de las muestras de gO / GO	121
Figura 3.27	a) Características dinámicas, (b) respuesta de detección y (c) comparación del cambio de resistencia de las muestras M0, M2, M4, M6 y M8	123
Figura 3.28	a) Tiempo de respuesta y (b) tiempo de recuperación de las muestras M0, M2, M4, M6 y M8	124
Figura 3.29	a) polvos obtenidos y (b) pastillas de GOr	126
Figura 3.30	Micrografías de las muestras GO-10 h (a), GOr-10 h (b), GO-12 h (c), GOr-12 h (d), GO-14 h (e), GOr-14 h (f), GO-16 h (h), GOr-14 h (i). <i>Patrón de difracción de las muestras GO a 10, 12, 14 y 16 h (a) y muestras GOr a 10, 12, 14 y 16 h (b).</i>	128
Figura 3.31		129
Figura 3.32	Espectros FTIR de las muestras de GO (a) y GOr (b)	131
Figura 3.33	Muestras de MFA a) GO-10h, b) GOr-10h, c) GO-16h y d) GOr-16 h.	132
Figura 3.34	Micrografía de GO (a), Micrografía de GOr a diferentes tiempos de exposición (b-e), patrón de difracción de GO y GOr (f).	134
Figura 3.35	Micrografías MFA (a) muestra 1 y (b) GOr	135
Figura 3.36	Espectro Raman (a), relación ID/IG de las muestras GOr (b) y espectros FTIR de las muestras de GO y GOr (c).	138
Figura 3.37	Micrografías del compuesto (HAp-GO) por MEB	140
Figura 3.38	Incremento de magnificaciones en material compuesto (HAp-GO)	141
Figura 3.39	Patrones de difracción de las muestras (HAp-GO)	142
Figura 3.40	Espectros por FT-IR de las muestras (HAp-GO)	144
Figura 3.41	Indicador para la prueba de toxicidad	146
Figura 3.42	Técnica de siembra de células en pozo	146
Figura 3.43	Células en pozo 48 horas después de la siembra	147
Figura 4.1	Modelo de crecimiento de nano estructuras modificando el pH	150
Figura 4.2	Proceso de formación a partir de CMC	153
Figura 4.3	Modelo de crecimiento de los nano-rods de HAp (color verde) con micelas de CTAB (color azul) en todas las muestras H0-H5.	155

Figura 4.4	Diferentes configuraciones de adsorción del gas CO <sub>2</sub> con los grupos funcionales del óxido de grafeno	163
Figura 4.5	Mecanismo de sensado de gases sin tiempo de ultra-sonicación (M0) y con ultra-sonicación (M4 y M8)	164

## Lista de tablas

Tabla 1.1	Sustituciones de iones en la red y vacancias de la HAp	20
Tabla 1.2	Propiedades mecánicas de la HAp [30]	24
Tabla 2.1	Condiciones de síntesis en el proceso hidrotermal inducido por microondas variando el pH.	55
Tabla 3.2	Condiciones de las muestras de HAp + CTAB..	59
Tabla 2.3	Muestras obtenidas a diferentes condiciones	61
Tabla 3.1	Muestras sinterizadas a 500°C	79
Tabla 3.2	Muestras sinterizadas a 900°C	79
Tabla 3.3	Grupos funcionales característicos de la hidroxiapatita	82
Tabla 3.4	Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp	84
Tabla 3.5	Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp	89
Tabla 3.6	Razón Ca/P y tamaño de cristal de las muestras HAp+CTAB	91
Tabla 3.7	Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp+Sm	99
Tabla 3.8	Análisis EDS de las muestras M6 (a) y M8 (b).	111
Tabla 3.9	Planos cristalográficos principales respecto a 2θ.	112
Tabla 3.10	Relación C/O de todas las muestras	136
Tabla 3.11	Grupos funcionales del material compuesto (HAp-GO)	144
Tabla 3.12	Efecto de las muestras del compuesto (HAp-GO)	145
Tabla 4.1	Resumen de resultados obtenidos en la síntesis de HAp + CTAB	152
Tabla 4.2	Propiedades morfológicas y estructurales de las muestras de óxido de grafito y óxido de grafeno	162
Tabla 4.3	Resumen de las muestras sintetizadas con variación de tiempo	168

## Introducción

El uso de diversos materiales se remonta a inicios de las antiguas civilizaciones encontradas en nuestro planeta, a pesar de la carencia de conocimientos respecto a las características de los materiales, se han descubierto vestigios que aseguran el uso de los materiales a partir de un conocimiento empírico. Con el paso de los años, las aplicaciones de los materiales generaron un mayor interés por el estudio de sus propiedades. Uno de los sectores con mayor auge en el desarrollo de investigación en materiales es el sector industrial médico, debido a la influencia en las aplicaciones biomédicas en humanos y animales.

Existen una gran cantidad de biomateriales<sup>4</sup> que se clasifican de acuerdo a su naturaleza: pueden ser poliméricos, metálicos, cerámicos y compósitos. Todos ellos con características muy específicas de acuerdo con el sistema donde se incorporan, por ejemplo: presentan dureza, porosidad, elasticidad, bioestabilidad y biodegradabilidad. Uno de los principales materiales cerámicos utilizados para aplicaciones biomédicas es la hidroxiapatita (HAp), la cual es un material que presenta una alta bioactividad para ser usado como material de relleno y regeneración de huesos [1].

La hidroxiapatita tiene propiedades biocompatibles con el cuerpo humano, pero a su vez presenta una carencia en sus propiedades mecánicas (alta fragilidad), que podría traducirse como débilmente estable al soporte de cargas, por ejemplo, un problema de la nHAp<sup>5</sup> es la inestabilidad entre la interfaz de los implantes recubiertos y el metal utilizado (comúnmente titanio). Por lo tanto, una opción para la mejora en sus propiedades tanto mecánicas como de biocompatibilidad es la unión con otros materiales, como el óxido de grafeno. Una característica esencial en el óxido de grafeno es la ausencia de toxicidad, además, es un material biodegradable y puede ser manipulado químicamente [2]

---

<sup>4</sup> Biomaterial. Aquel material utilizado para tratar, corregir o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo humano.

<sup>5</sup> nHAp. Hidroxiapatita de tamaño nanométrico.

La obtención de grafeno ha creado una nueva era en el campo de la física, química y de la ciencia de materiales. Desde su descubrimiento, ha surgido una alta demanda principalmente en base a la mejora de propiedades mecánicas, electrónicas, ópticas, térmicas, etc.

La hidroxiapatita y el óxido de grafeno<sup>6</sup> poseen diferentes métodos de síntesis para su obtención, en el caso de la hidroxiapatita, existen métodos a partir de polvos como; métodos secos, húmedos, de alta temperatura y por síntesis biogénica [3]. Por otra parte, existen diversos métodos de síntesis del grafeno como: exfoliación mecánica, exfoliación en fase química, descomposición térmica en base a carburo de silicio, deposición de vapor químico (CVD) y por oxidación/exfoliación. No obstante, la unión de diversos materiales se puede clasificar como materiales compósitos. Estos materiales, presentan una mejora en ciertas propiedades por la influencia de los materiales de partida.

Además de los materiales compuestos, existen otras rutas para resaltar o generar características y propiedades en un material; por ejemplo, adicionando algún(os) tipo de dopante durante la síntesis, generando defectos en su estructura. En estos casos, es común mejorar propiedades químicas, mecánicas, eléctricas, ópticas (luminiscentes), etc. Esta última propiedad se logra incorporando impurezas dentro de la red cristalina (elemento dopante) que a su vez generan ciertos niveles energéticos, denominados pozos o trampas, en los que quedan atrapados algunos electrones y posteriormente son liberados por el paso de la radiación térmica. Cuando se calienta el material, estos electrones regresan a sus estados energéticos originales en la estructura cristalina, emitiendo luz en el proceso (fenómeno físico conocido como termoluminiscencia) [4].

Las propiedades de la termoluminiscencia en la hidroxiapatita son particularmente interesantes debido a las aplicaciones de dosimetría para la detección de cantidades de energía (radiación) depositada en materia biológica [5]. No obstante, los estudios realizados en diferentes materiales muestran un avance respecto a las

---

<sup>6</sup> Óxido de Grafeno. Forma oxidada de grafeno sintetizado a partir de la oxidación y exfoliación del grafito.

propiedades termoluminiscentes siendo una herramienta indispensable en dosimetría médica, la mayoría de materiales termoluminiscentes permiten la determinación de cantidades de radiación absorbidas en diferentes aplicaciones médicas. Sin embargo, la termoluminiscencia encontrada en materiales nano cerámicos biocompatibles como la hidroxiapatita, muestra tendencia a la investigación al ser buenos candidatos por sus propiedades termoluminiscentes debido a la cristalinidad y a la adición de dopantes para obtener materiales con mayor sensibilidad luminiscente [6].

El desarrollo del presente trabajo consta de cuatro Capítulos, el primero de ellos describe los aspectos teóricos-históricos sobre características, métodos de síntesis de los materiales de estudio. Asimismo, las propiedades y algunos usos del compósito (GO-nHAp). En el segundo Capítulo se presenta la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo y síntesis de óxido de grafeno e hidroxiapatita utilizados para los diferentes trabajos realizados en este proyecto. En el tercer Capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. En el cuarto capítulo se presenta una discusión de resultados para cada caso de estudio. Finalmente, las conclusiones del trabajo, así como la sección de anexos que contiene los logros obtenidos a lo largo del desarrollo de la tesis doctoral.

# Capítulo I

## Estado del Arte

En este Capítulo se muestra una recopilación de algunos antecedentes históricos relacionados con los biomateriales cerámicos y compósitos, particularmente sobre hidroxiapatita y óxido de grafeno, así mismo, información sobre los métodos de obtención y sus aplicaciones.

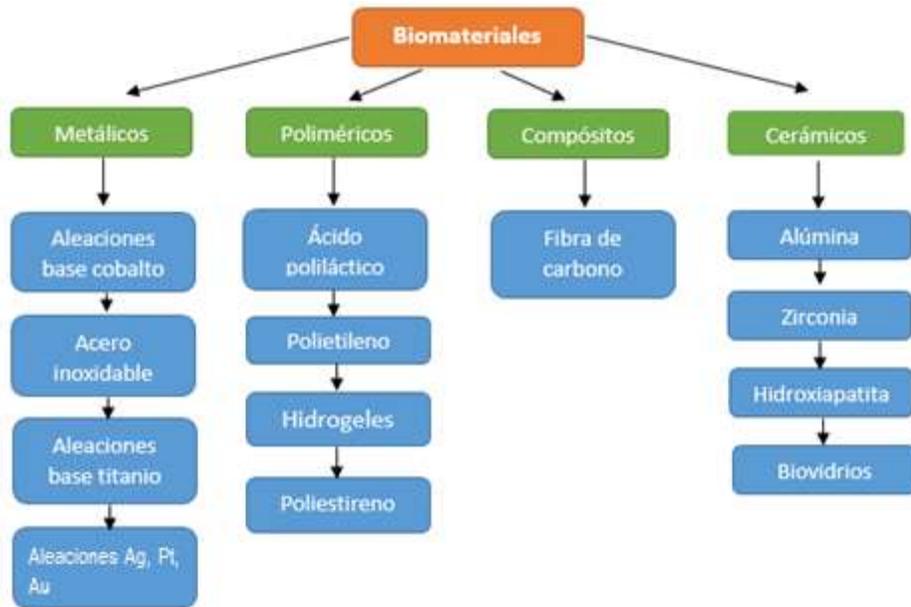
## 1. Antecedentes

Desde los comienzos de la humanidad, el hombre transformó la materia que le proveía la naturaleza en materiales que le ayudaran a sobrevivir, sin embargo, conforme crecía su ingenio, crecían sus necesidades, por lo que requirió conocer profundamente ciertos aspectos, ¿qué contenían los materiales en su interior?, ¿qué les proporcionaba ciertas cualidades? y, asimismo, ¿cómo estudiar los materiales? Por ejemplo, en civilizaciones como: Azteca, Maya, China, Etrusca y Fenicia se han encontrado registros del uso de oro, madera y otros materiales para aplicaciones dentales [7]. Tiempo después, la utilización de estos materiales se enfocó al uso de prótesis en el cuerpo humano, por ejemplo en el esplendor del imperio Romano, se encontraron prótesis fabricadas de hierro y bronce con núcleos de madera [8], durante la edad media, se utilizaron hilos de hierro con el fin de inmovilizar fracturas óseas, de igual modo, ligaduras que fueron usadas para detener hemorragias debido a pérdidas de miembros durante la guerra.

En la época antigua, no se conocía el término biomaterial, sin embargo, su uso se debió a las características que se observaban al utilizarlos, por ejemplo, el utilizar oro se debió a cuestiones estéticas, utilizar hierro y bronce se debió al soporte exhibido ante la presencia de cargas, etc. Conforme avanzó el tiempo, se utilizaron otro tipo de materiales que estaban en contacto directo con el cuerpo humano. A principios del siglo XIX se concibió el primer biomaterial nombrado “Vitallium” producido por Austenal Laboratories, el cual fue una aleación metálica elaborada gracias a los conocimientos de Charles Prange y Reiner Erdle sobre la fabricación de prótesis dentales [9].

Los biomateriales continuaron utilizándose por varias décadas más. A mediados del siglo XIX, creció la demanda en materiales usados para implantes debido a la rehabilitación de heridos de guerra. En este momento, los científicos observaron la presencia de partículas metálicas de difícil extracción en las heridas de soldados, sin embargo, esta contaminación era tolerada por el cuerpo humano. Este tipo de aprendizaje empírico motivó a los investigadores a utilizar metales para corregir

fracturas en huesos, por lo que el auge de los biomateriales comenzaba. A finales de los años 60, apareció el término biocompatibilidad que se definiría como: el grado de tolerancia de la parte viva hacia el material, así mismo en 1969 se celebró el primer simposio de biomateriales, el cual marcó un punto de partida en la integración de diferentes disciplinas como la medicina y la ingeniería para el desarrollo de materiales biomédicos [10]. Sin embargo, el término “biomaterial” era algo confuso debido a la similitud con el término “material biológico”, por lo que fue difícil de explicar, siendo hasta 1991 que los miembros de la Sociedad Europea de Biomateriales definieron el término “biomaterial” como: “materiales utilizados para evaluar, curar, corregir o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo humano” [11]. Un biomaterial debe presentar varias características como: ausencia de rechazo por parte del cuerpo humano, no presentar degradación, no ser tóxico, ser de fácil producción, tener baja densidad etc. Además, los biomateriales pueden ser tanto materiales metálicos, poliméricos, compósitos y cerámicos [12] (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Clasificación de los biomateriales.

En el caso de biomateriales metálicos se pueden encontrar aleaciones de Co, Cr, Ti, Al, etc., los cuales presentan grandes ventajas en sus propiedades mecánicas respecto a otros biomateriales. Entre los biomateriales poliméricos se encuentran los hidrogeles, colágeno, nylon, poliestireno, etc., Asimismo, en los biomateriales compósitos se pueden mencionar los materiales híbridos formados por la combinación de otro tipo de biomateriales obteniendo múltiples aplicaciones, como biosensores, fármacos de liberación controlada y aplicaciones específicas en el cuerpo humano [13]. Finalmente, entre los biomateriales cerámicos se encuentra la hidroxiapatita y los biovidrios empleados en la reparación de huesos con una eficiente integración en el tejido vivo. Los implantes de HAp ofrecen propiedades inertes y estabilidad mecánica cuando el hueso crece dentro de los poros, creando una fijación biológica, no obstante, los cerámicos porosos tienen la desventaja de tener aplicaciones limitadas debido a su fragilidad [14]. Sin embargo, el tamaño de poro debe ser adecuado (porosidad adecuada promedio de 100-300  $\mu\text{m}$ ) para permitir la integración de los vasos sanguíneos y capilares. La HAp al ser un material bioactivo, promueve el crecimiento de enlaces entre el hueso y el implante [15].

## 1.1 La hidroxiapatita

### 1.1.1 Características de la Hidroxiapatita

La hidroxiapatita pertenece a la clasificación cristalográfica de las apatitas, estas son minerales con sustancias naturales, sólidas y cristalinas que poseen una composición química definida [16], compuestas por isomorfos<sup>7</sup> que poseen una misma estructura hexagonal dipiramidal. La fórmula general de las apatitas se expresa como  $A_5(\text{BO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ , dónde: A puede representar iones metálicos como Ca, Ba, Na, Pb, Sr, La, etc., B representa iones como P, As, entre otros, tal como se ilustra en la Tabla 1.1.

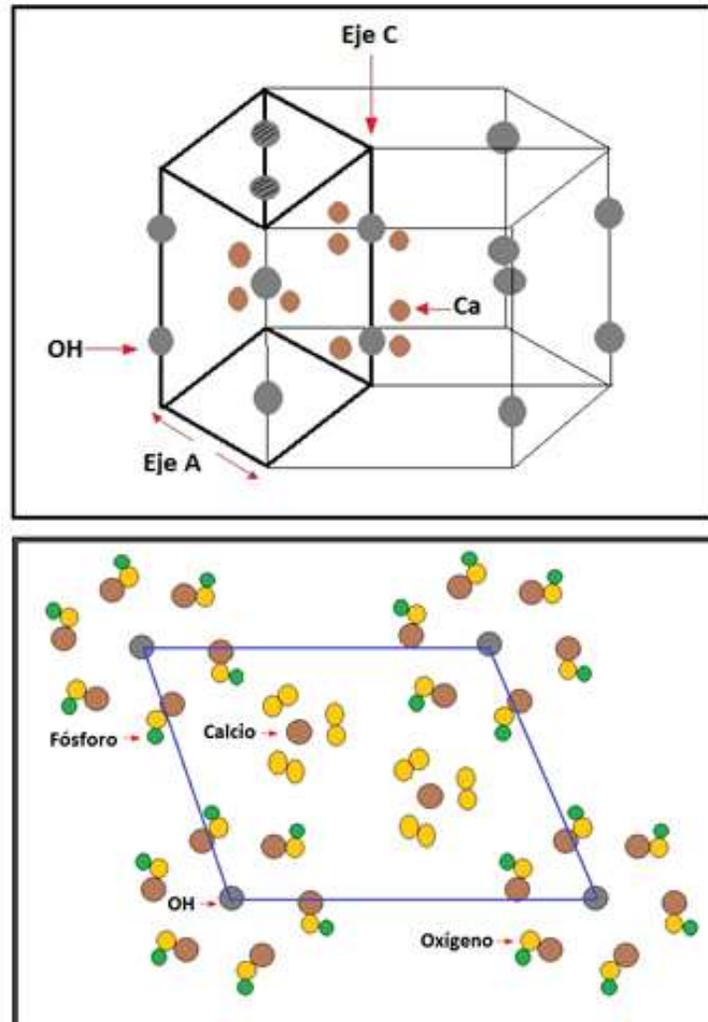
---

<sup>7</sup> Isomorfo. Que posee diferente composición química pero misma estructura molecular y estructura cristalina.

**Tabla 1.1.** Sustituciones de iones en la red y vacancias de la HAp [17].

Ion (es) a reemplazar	Reemplazo
$F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$ $H_2O$ $CO_3^{2-}, O^{2-}$	$AsO_4^{3-}$ $HPO_4^{2-}, CO_3^{2-} \leftrightarrow \text{ambos} \cdot \text{limitados}$
$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$ $Na^{+}, H_2O, \leftrightarrow \text{sitio} \cdot \text{libre} \cdot (\text{todos} \cdot \text{limitados})$ $K^{+}, Mg^{2+} \leftrightarrow (\text{ambos} \cdot \text{muy} \cdot \text{limitados})$
$OH^{-}$	$F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$ $H_2O \leftrightarrow \text{sitio} \cdot \text{libre} \cdot (\text{ambos} \cdot \text{limitados})$
$2OH^{-}$	$CO_3^{2-}, O^{2-}$

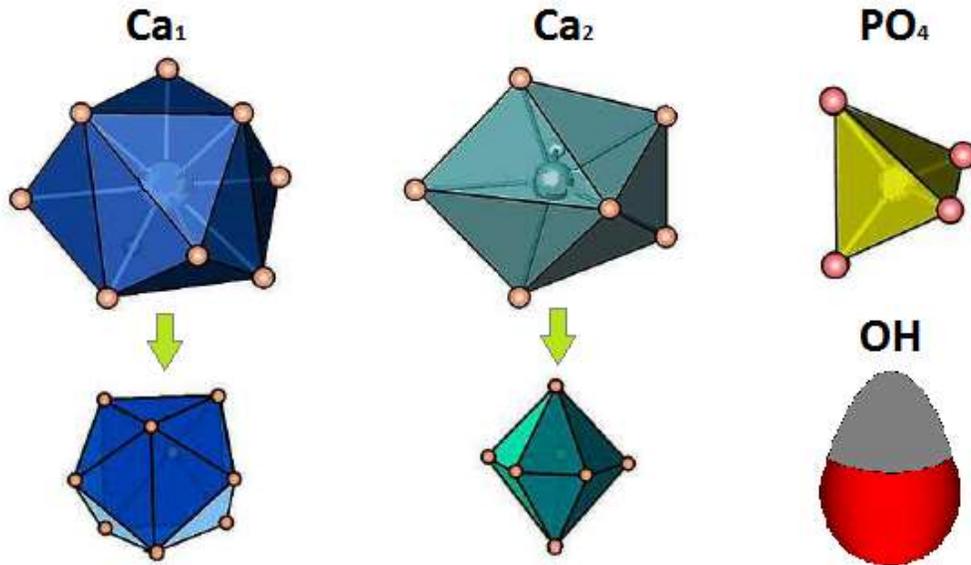
El estudio de la HAp comenzó en el año de 1958 con las primeras propuestas que describen su estructura cristalina, sin embargo, su caracterización inició con mayor auge en los años 70 [18]. La fórmula química de la HAp es  $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$  compuesta por calcio, fósforo e iones hidroxilo, la cual tiene valores de red  $a=b=9.432 \text{ \AA}$  y  $c=6.88 \text{ \AA}$  (ver Figura 1.2), un grupo de simetría  $P6_3/m$  y tiene una relación molar  $(Ca/P) = 1.67$ , [19]. La HAp presenta un carácter iónico (a excepción de los enlaces covalentes dentro del ion fosfato), otra característica es la sustitución de iones parcial o completa dentro de la malla por otros iones de tamaño similar (ver Tabla 1.1). Este tipo de carácter la hace una cerámica dura, refractaria y con un punto de fusión aproximadamente de  $1500^{\circ}C$ .



**Figura 1.2.** Estructura cristalina de la HAp [20].

La estructura cristalina de la HAp se muestra en la Figura 1.2, dónde los iones  $\text{OH}^-$  se encuentran a lo largo del eje  $c$ . Existen dos tipos de iones de  $\text{Ca}^{2+}$ : los iones de  $\text{Ca}_1$  se encuentran en línea al eje  $c$  y se observan con una trama rayada, los iones de  $\text{Ca}_2$  rodean al ion  $\text{OH}^-$ , como dato adicional, los iones de  $\text{Ca}_1$  se disuelven fácilmente en soluciones acuosas que el ion  $\text{Ca}_2$  por lo que cuando hay una deficiencia de  $\text{Ca}$  ocurre en los sitios de  $\text{Ca}_1$  [21]. Debido a lo anterior, la hidroxiapatita viene del prefijo griego (*apatos*) que significa engañar, debido a que genera confusión conforme su estructura en la apariencia a un diamante, como ya se sabe la fórmula de la HAp es  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ , sin embargo, el tipo de calcio  $\text{Ca}_5$  no es del todo igual, ya que puede ser del tipo  $\text{Ca}_1$  con nueve átomos de calcio o

Ca<sub>2</sub> con siete átomos de calcio. A continuación, en la Figura 1.3 se muestra una representación volumétrica de los tipos de calcio que conforman la HAp [22].

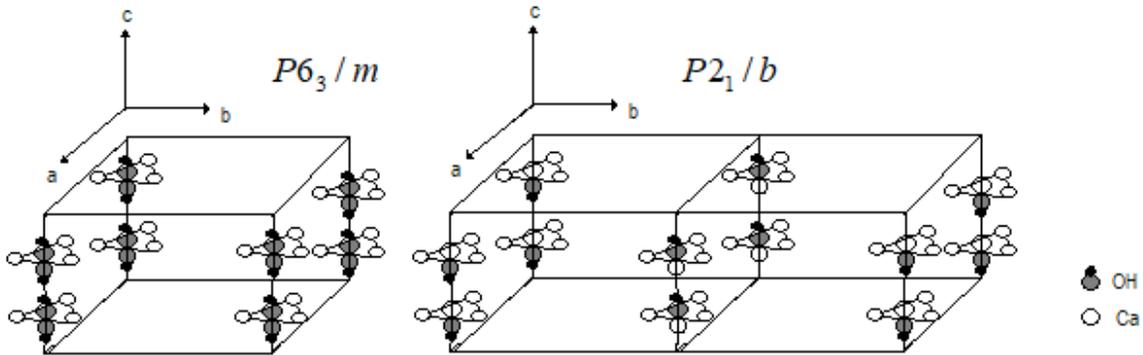


**Figura 1.3.** Representación volumétrica de los tipos de calcio y grupo fosfato e hidroxilo que conforman la HAp.

Asimismo, la hidroxiapatita se puede obtener en fase monoclinica tomando en cuenta algunas variables como el uso de altas temperaturas [23]. Sin embargo, en este trabajo fue posible obtenerla a partir del uso de bajas temperaturas tal como se explicará en el siguiente capítulo.

Actualmente, la fase monoclinica es considerada termodinámicamente como la fase más estable y se encuentra en los tejidos duros del cuerpo humano. El grupo espacial predominante es P2<sub>1</sub>/b y su principal diferencia entre las diferentes fases (hexagonal y monoclinica) radica en la longitud de sus ejes [24]. En la hidroxiapatita hexagonal, los ejes *a* y *b* son idénticos, sin embargo, en la hidroxiapatita monoclinica, los ejes *a* y *b* son diferentes en longitud, lo cual promueve una diferencia en el posicionamiento de los iones OH<sup>-</sup> (ver Figura 1.4) [25]. Otra

diferencia es la cristalinidad reportada, en el caso de la fase monoclinica, el uso de altas temperaturas mejora la cristalinidad y eso ha sido demostrado en diversos estudios.



**Figura 1.4.** Ordenamiento del grupo OH en el eje C para hidroxiapatita hexagonal ( $P6_3/m$ ) y monoclinica ( $P2_1/b$ ) [26].

La identificación de la fase monoclinica de la hidroxiapatita resulta complicada debido a la proximidad de los picos de difracción de rayos X de la fase hexagonal, por lo cual, el uso de la técnica DRX no es suficiente y es necesario utilizar métodos cuantitativos como refinamiento Rietveld, microscopia electrónica de transmisión, entre otros.

### 1.1.2 Propiedades y aplicaciones de la hidroxiapatita

Diversos estudios muestran que la HAp es un material biocompatible ya que no presenta toxicidad, debido a la nula presencia de signos de alteración, ni riesgos de infección en el cuerpo humano. Además, su morfología beneficia su integración a los huesos para facilitar el crecimiento de los mismos [27]. Su biocompatibilidad se atribuye a que, en su composición química, se observan iones que a su vez se encuentran en diversos medios fisiológicos, por lo que promueve la osteoconductividad<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Osteoconductividad. Habilidad de un material de actuar como andamiaje pasivo que apoya a la formación y crecimiento del hueso.

Al presentar propiedades de biocompatibilidad, la HAp principalmente se utiliza como material de relleno y material de recubrimiento en sustituciones óseas [28] [29], en base a la similitud en la composición mineral del hueso desde el punto de vista físico, químico y cristalográfico. Entre las principales propiedades mecánicas de la HAp se encuentran la dureza y rigidez, que a su vez se combinan con la elasticidad y continuidad de las fibras de colágeno en el cuerpo humano. Las propiedades que exhibe la HAp varían de acuerdo con el método utilizado para su obtención y a características como cristalinidad, porosidad y densidad. La HAp presenta baja resistencia a impactos, por lo tanto, no puede soportar cargas elevadas, por tal motivo es utilizada como recubrimiento y material de relleno en zonas donde las cargas sean de magnitudes bajas.

En la Tabla 1.2, se muestran algunas de las propiedades mecánicas observadas en la HAp.

**Tabla 1.2.** Propiedades mecánicas de la HAp [30] .

<b>Resistencia a la compresión (Mpa)</b>	<b>Resistencia a la tracción (Mpa)</b>	<b>Dureza (Mohs)</b>
20 - 500	4 - 70	5

Existen otras propiedades en la HAp, las cuales se han evaluado de acuerdo a la investigación aplicada, una de estas propiedades estudiadas es la inhibición de células cancerígenas a partir de hipertermia, la cual inició con el uso de nano partículas magnéticas de hidroxiapatita, obtenidas por el método de coprecipitación, posteriormente, se adicionaron partículas de  $Fe^{2+}$  y se mezclaron con el polvo de HAp magnética, esta mezcla se inyectó alrededor del tumor y los ratones que presentaban tumores se sometieron a un calentador inductivo de alta frecuencia con campo magnético alterno y después de 15 días de observación, se comprobó la disminución del volumen del tumor, por lo que las nano partículas de HAp han demostrado tener un efecto terapéutico [31].

Por otra parte, la HAp no solo es utilizada como un biomaterial, sino tiene muchas más aplicaciones industriales y tecnológicas no médicas, como es la filtración de partículas contaminantes ayudando a los procesos de tratamiento de aguas residuales, esto se debe a su morfología y principalmente a la porosidad encontrada en la HAp, Lin Kaili et. al. [32] demostraron su uso en filtración de partículas fenólicas en agua, modificando variables como el pH y temperatura con el fin de mejorar su adsorción. Así mismo, la HAp presenta otra propiedad ya que es utilizada como material fluorescente, debido a que los átomos del material al ser excitados por alguna fuente de luz quedan atrapados en las imperfecciones cristalinas, de tal modo que cuando el material se expone a un aumento de temperatura estos átomos se transforman en fotones emitiendo luz, a esta propiedad se le denomina termoluminiscencia [33].

Otra característica de la HAp es la detección de gases como  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , por lo que científicos como Nagai et. al. [34] utilizaron hidroxiapatita porosa analizando el comportamiento del gas  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de misma, además, la HAp al ser un compuesto de carácter iónico tiene la capacidad de intercambiar iones de su estructura por iones de tamaño similar como se ilustró en la Tabla 1.1.

### 1.1.3 Métodos de obtención de la hidroxiapatita

La HAp puede ser obtenida por medio de huesos de animales o bien de manera sintética por diferentes rutas de síntesis química: métodos húmedos [35], procesos de alta temperatura [36] y síntesis a partir de compuestos orgánicos (cascarones de huevo, corales marinos, estrella de mar, etc.) [37]. En la Figura 1.5 se muestran los diversos procesos para la obtención de HAp.



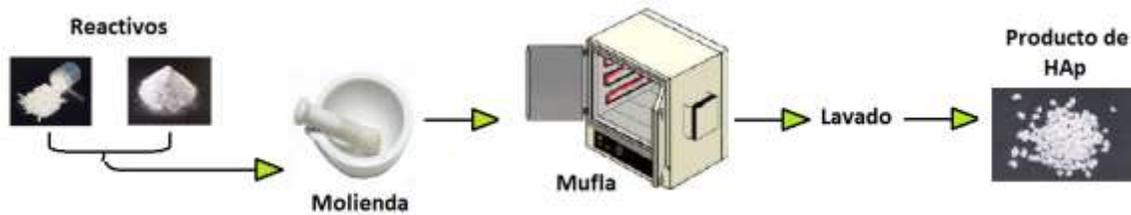
**Figura 1.5.** Métodos de obtención de HAp [38].

Durante la última década, se han desarrollado diversas rutas sintéticas para la producción de nano partículas de HAp con el fin de satisfacer los requerimientos de sus consumidores. A estos métodos se les conoce como rutas de síntesis química. A continuación, se describirán los principios generales de los diferentes métodos existentes para la síntesis de HAp.

#### *1.1.3.1 Rutas de síntesis secas (Estado sólido)*

Este método se caracteriza por no utilizar disolventes. De manera general, las rutas de síntesis secas no requieren un control preciso en las condiciones de síntesis. El objetivo de esta técnica es obtener partículas pequeñas de precursores como: calcio, fosfato o sales de Ca/P, a partir de molienda para posteriormente compactar en forma de pellets y finalmente sinterizar utilizando altas temperaturas (ver Figura 1.6). Este método tiene la ventaja de simplicidad y bajo costo, además, es un método de producción en masa para la síntesis de biomateriales. Como desventaja,

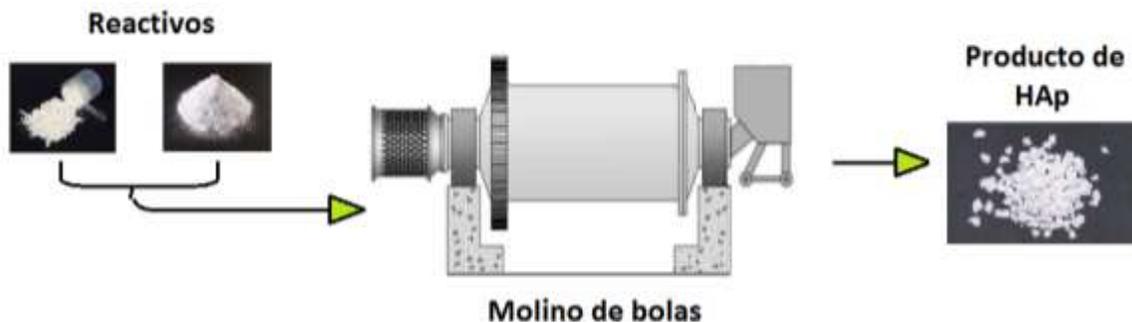
se tiene que los polvos obtenidos presentan una alta heterogeneidad en su fase de composición y muestran estructuras irregulares debido a los pequeños valores de los coeficientes de difusión de los iones dentro de la fase sólida.



**Figura 1.6.** Preparación de HAp usando el método (Estado sólido).

### 1.1.3.2 Rutas de síntesis secas (Mecano química)

El proceso mecano químico tiene ventajas de simplicidad y de reproducibilidad; primeramente, se utilizan polvos los cuales se introducen en un molino de bolas de manera estequiométrica, se toman en cuenta ciertas variables que a continuación se describen y se inicia la molienda a cierta temperatura. Algunas variables que se deben tomar en cuenta son; agentes químicos, temperatura, tiempo de molienda, radio de las esferas de molienda y la velocidad de rotación (ver Figura 1.7).

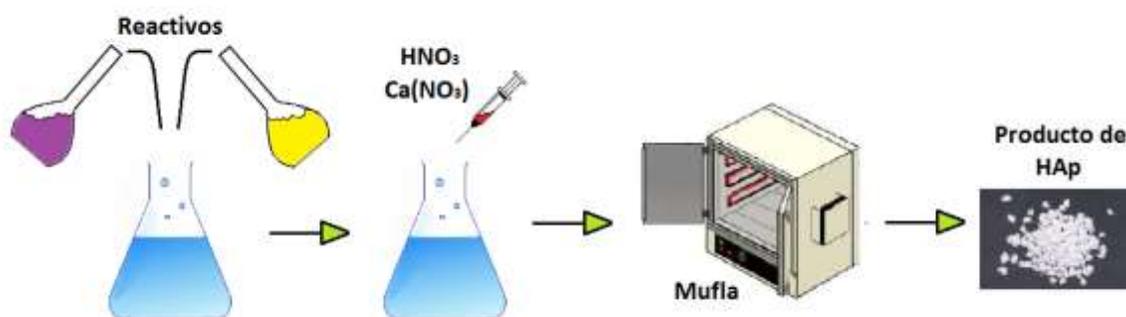


**Figura 1.7.** Preparación de HAp usando el método (Mecano químico).

Es un método de fabricación de materiales avanzados como de aleaciones nano cristalinas y cerámicas, con la ventaja de obtener estructuras bien definidas, esto se debe al choque de los límites superficiales de cada especie por el resultado de la presión ejercida por las bolas de molienda.

### 1.1.3.3. Rutas de síntesis de alta temperatura (Combustión)

La base de este proceso viene de los conceptos termodinámicos usados en la fabricación química de propelentes<sup>9</sup> y explosivos. El objetivo de este método es la producción veloz de polvos de HAp con alta pureza y en un solo paso (combustión). Este método se inicia con una reacción exotérmica y a su vez una reacción óxido-reducción entre los oxidantes (nitrato de calcio y ácido nítrico) agregados en una solución acuosa de reactivos como calcio y fosfatos (ver Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Preparación de HAp usando el método (Combustión).

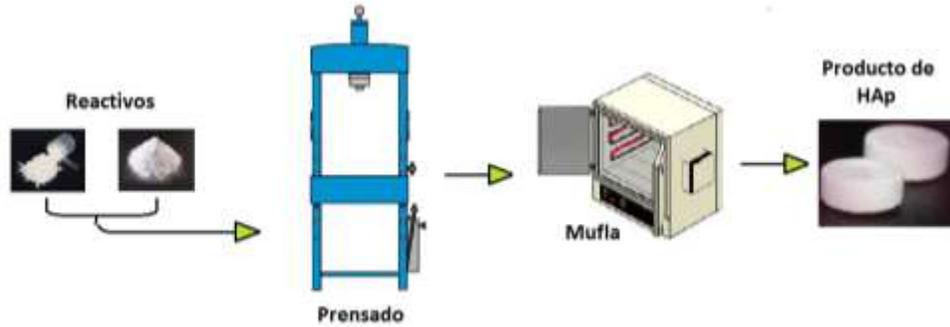
Posteriormente, la reacción se inicia por el calentamiento de la mezcla en una mufla aproximadamente a 300°C, previendo un aumento repentino en la temperatura como resultado del proceso de combustión. El método de combustión posee ventajas de simplicidad y excelente homogeneidad química, además, como resultado se obtienen aglomerados con partículas muy finas.

### 1.1.3.4. Rutas de síntesis de alta temperatura (Sinterización)

El proceso de obtención de HAp por sinterización consiste en la mezcla de reactivos (Ca y P) a partir de polvos, los cuales se compactan y finalmente se someten a tratamientos de alta temperatura [39]. Es un proceso irreversible acompañado por la disminución de energía libre del sistema y es a causa de: la superficie de las

<sup>9</sup> Propelente. Gas utilizado para impulsar las sustancias contenidas en los aerosoles.

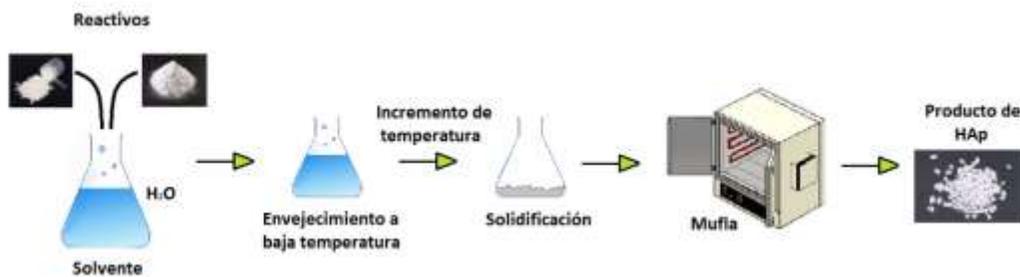
partículas, la presión ejercida en la prensa y la reacción química ocurrida en el momento de la compactación (ver Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Preparación de HAp usando el método de sinterización.

#### 1.1.3.5. Rutas de síntesis húmedas (Sol-gel)

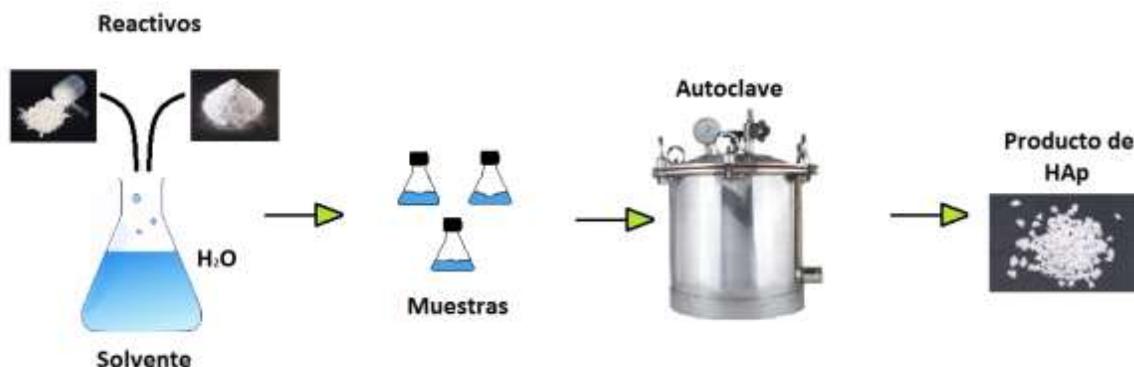
Esta técnica fue una de las primeras propuestas para la obtención de HAp, y el proceso de preparación es la mezcla de precursores en una solución acuosa o en fase orgánica, posteriormente, un envejecimiento a temperatura ambiente, una solidificación y una sinterización para volatizar los residuos orgánicos, resultando un gel de hidroxiapatita porosa [40] (ver Figura 1.10). Esta técnica ofrece diversas ventajas como: el uso de bajas temperaturas de formación y de fusión, mejora en la homogeneidad del producto obtenido y en la mezcla de reactivos a nivel molecular. Además, el producto de HAp ofrece una estructura estequiométrica con gran área superficial y tamaños de partícula pequeños, sin embargo, posee dos desventajas, la formación de segundas fases como óxidos de calcio y por ende la disminución de su biocompatibilidad.



**Figura 1.10.** Preparación de HAp usando el método Sol-gel.

### 1.1.3.6 Rutas de síntesis húmedas (Hidrotermal)

El método hidrotermal es una de las técnicas más comunes para la preparación de nHAp [41], se identifica por la activación de diversos reactivos químicos (fosfatos y calcio) a presión y temperatura elevadas (comúnmente a la temperatura de ebullición del agua) (ver Figura 1.11).



**Figura 1.11.** Preparación de HAp usando el método hidrotermal.

Una de las principales ventajas de esta técnica es la obtención de partículas estequiométricas con un alto nivel de cristalinidad, por lo que incluye la capacidad de crear fases cristalinas que no son estables en el punto de fusión, además, este método es adecuado para el crecimiento de cristales grandes y de buena calidad [42]. Existen diversos factores que afectan la estructura y las características morfológicas de las nano partículas de HAp, estas son: pH<sup>10</sup>, tiempo y temperatura de reacción [43]. Las desventajas son; la pobre capacidad del proceso para controlar la morfología y la distribución de las nHAp sino se estabilizan las variables para controlar el proceso. Además, los costos del equipo para la preparación de HAp son elevados (autoclaves) por lo que es considerado un método costoso a comparación con otras rutas de síntesis húmedas.

La síntesis hidrotermal ofrece muchas ventajas sobre los métodos de síntesis convencionales y no convencionales. A diferencia de muchos métodos avanzados que pueden preparar una gran variedad de formas, los costos respectivos de

<sup>10</sup> pH. Coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa.

instrumentación, energía y precursores son mucho menores para los métodos hidrotermales. Desde la perspectiva ambiental, los métodos hidrotermales son mejores que otros métodos. Las bajas temperaturas de reacción también evitan otros problemas encontrados con los procesos de alta temperatura como un control estequiométrico deficiente debido a la volatilización de los componentes [44].

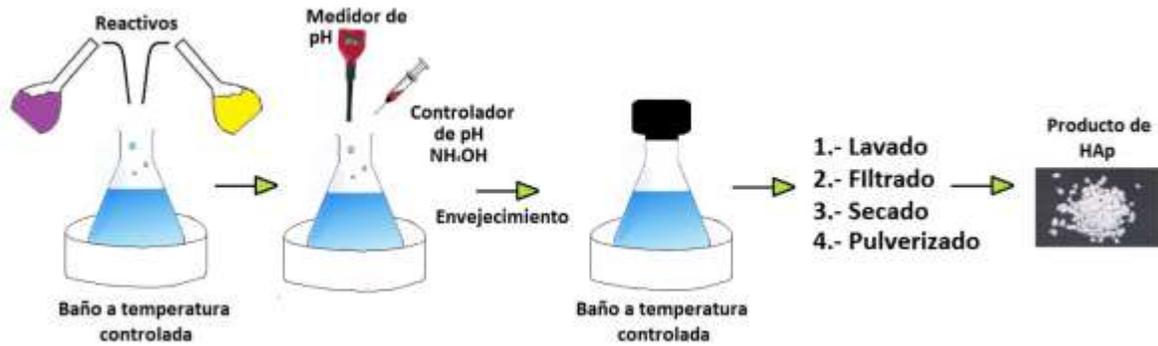
La principal ventaja de la síntesis hidrotermal es que este método puede combinarse con otros procesos como microondas, electroquímica, ultrasonido, mecano químico, radiación óptica y prensado en caliente para obtener ventajas como la mejora de la cinética de reacción y la capacidad de hacer nuevos materiales.

Asimismo, el proceso hidrotermal asistido por microondas es un proceso que conlleva ciertos pasos para el crecimiento cristalino de la HAp. Los pasos principales del crecimiento cristalino en condiciones hidrotermales son los siguientes: primeramente, los reactivos se disuelven en un medio hidrotermal y entran en la solución en forma de iones o grupos moleculares, segundo, los iones o moléculas están separados por la diferencia de temperatura entre las parte superior e inferior de los reactores (dispositivos para síntesis en el uso de microondas). Los iones o grupos moleculares son transportados a la región de baja temperatura, donde comienza el proceso de coalescencia para formar una solución sobresaturada.

Tercero, los iones o grupos moleculares se adsorben, descomponen y desorben en el crecimiento de la interface manteniendo el material en esta zona (interfaz) y finalmente, la materia disuelta cristaliza [45], [46].

#### *1.1.3.7. Rutas de síntesis húmedas (Precipitación química)*

La ruta de síntesis por precipitación química, que se muestra en la Figura 1.12, es una de las principales técnicas utilizadas para producir nano partículas de HAp a partir de reactivos con alto contenido de calcio y fósforo [47], los más comunes son; hidróxido de calcio o nitrato de calcio como fuente de Ca y como fuente de  $\text{PO}_4$  el ácido orto fosfórico o el fosfato di amonio [42]. Esta técnica se basa en el hecho de que a temperatura ambiente y a un pH de 4.2, la HAp es la fase más estable de los fosfatos de calcio en solución acuosa y es muy poco soluble.

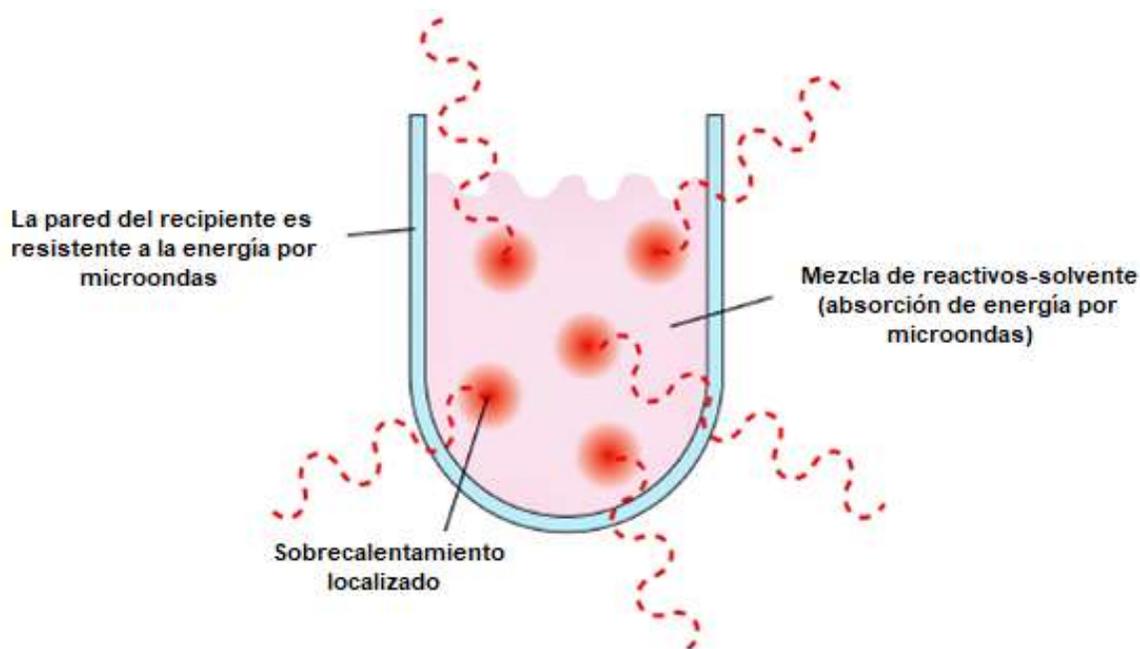


**Figura 1.12.** Preparación de HAp usando el método de precipitación química.

La reacción de precipitación usualmente es llevada a cabo en valores de pH arriba de 4.2 y temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas del punto de ebullición del agua. El procedimiento común para la obtención de nHAp implica la adición de gotas de un reactivo bajo agitación continua, manteniendo una relación molar de Ca/P, la suspensión resultante se lava, filtra, seca y finalmente se pulveriza, obteniendo nHAp .

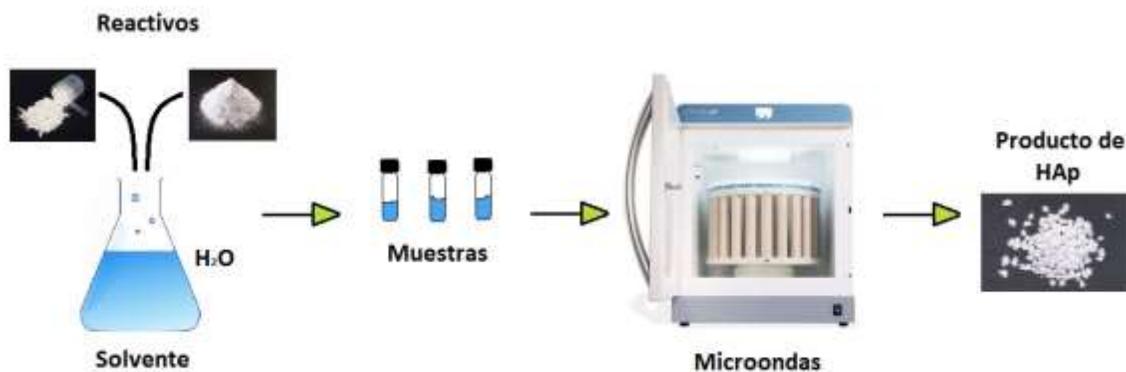
#### 1.1.3.8. Rutas de síntesis húmedas (Microondas)

El método de microondas representa uno de los grandes parteaguas en la ruta de síntesis química [48]. Este tipo de técnica ofrece una gran cantidad de ventajas en la producción de nHAp, se considera un método de alta eficiencia debido al consumo mínimo de energía en dónde las microondas transfieren energía directamente a las especies reactivas denominándose “calentamiento molecular” (ver Figura 1.13), otras ventajas son: ahorro de energía y tiempos de síntesis, los tiempos de exposición suelen ser de 5, 10 o 20 minutos generalmente (puede variar), esto se debe al incremento de cientos de grados centígrados por minuto, se elimina la degradación térmica por la constante exposición a la temperatura (calentamiento convencional), etc.



**Figura 1.13.** Representación esquemática de calentamiento por microondas [49].

El método de microondas (ver Figura 1.14), es posible utilizarlo para sintetizar polvos ultra finos de alta pureza en un tiempo muy corto. Por lo tanto, cuando comienza el funcionamiento del microondas, es necesario conocer las condiciones de síntesis a las que estarán expuestos los reactores, principalmente, temperatura, tiempo y potencia del microondas [50]. De igual modo, es de suma importancia indagar en las características del equipo para determinar si la síntesis por microondas se hará en atmósfera cerrada o abierta, esto quiere decir en que si los reactores estarán sellados o abiertos. Para determinar el tiempo de síntesis en la reacción es necesario conocer los parámetros de tiempo entre un calentamiento por inducción y uno por microondas (250-300 watts), una síntesis de 4 horas por inducción se realiza en 10 minutos utilizando microondas, otro ejemplo, una síntesis de 8-18 horas por inducción se realiza en 30 minutos por microondas.

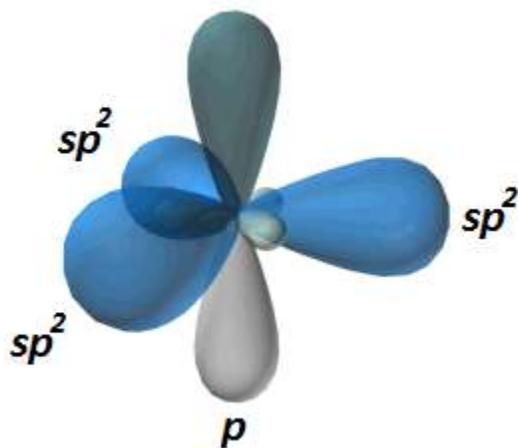


**Figura 1.14.** Preparación de HAp usando el método de microondas.

## 1.2 El grafeno

### 1.2.1 Características del grafeno

El grafeno es un material proveniente del grafito y a su vez proviene del carbono. El carbono de acuerdo con su configuración electrónica ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlaces y a su vez estructuras con propiedades diferentes de acuerdo con el tipo de hibridación existente. Por ejemplo, existen diferentes formas alotrópicas del carbono como el grafeno, diamante, grafito, fullerenos, nanotubos de carbono. En el caso del grafito y del grafeno al ser conformados por láminas, presentan una hibridación  $sp^2$  o *trigonal*, la cual está formada por la unión de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  que se disponen en un plano formando ángulos de  $120^\circ$ , esta hibridación, tiene lugar únicamente entre tres orbitales  $sp^2$  y un orbital  $p$  sin hibridar (ver Figura 1.15). El grafito presenta una elevada anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de la dirección de donde se midan, por ejemplo, el grafito es un buen conductor eléctrico y térmico, no así en la dirección normal a la superficie por la separación de sus capas siendo relativamente elevada.



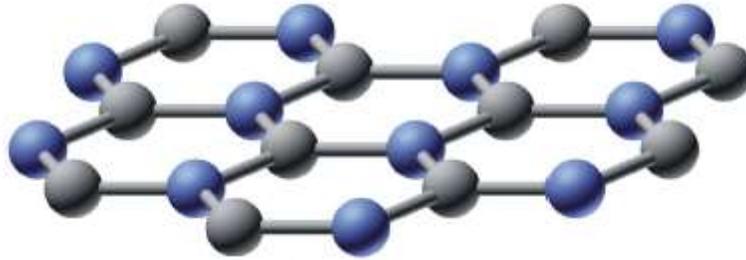
**Figura 1.15.** Representación de la hibridación  $sp^2$ .

La definición de grafeno es un término propuesto en el año de 1987 [51] el cual conforma a cada una de las capas de carbono presentes en el grafito. Por lo tanto, el grafeno se puede definir como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de solo seis átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal plana [52]. Sin embargo, el término grafeno actualmente se utiliza de manera incorrecta, debido a que hacen referencia a agrupaciones de láminas de grafeno, las cuales se encuentran unidas por enlaces débiles de tipo Van der Waals.

Anteriormente, diversos científicos trabajaron con grafito teniendo en mente la separación de láminas de carbono (ver Figura 1.16), sin embargo, suponían que el grafeno era algo inestable. En el año 2004, A. Novoselov y A. Geim lograron aislar e identificar láminas individuales de grafeno [53], partiendo de un cristal de grafito, emplearon una técnica conocida como exfoliación micromecánica fundamentada en la separación de láminas de grafeno a partir de la debilidad de sus enlaces. Colocaron cinta adhesiva sobre grafito y al desprenderla sucesivamente y adherirla a un sustrato de óxido de silicio, observaron pequeñas láminas de grafeno, lo cual les llevó a obtener el premio Nobel en el año 2010 y así crear una nueva línea de investigación referente a materiales bidimensionales<sup>11</sup> [54].

---

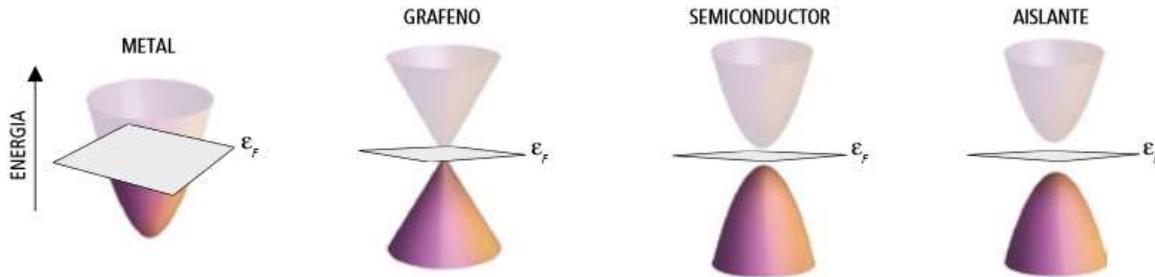
<sup>11</sup> Material bidimensional. Material formado por una sola capa atómica (tiene dos dimensiones ancho y largo, pero no profundidad) con particularidad de plegarse sobre sí mismo.



**Figura 1.16.** Estructura cristalina de una capa de grafeno.

### 1.2.2 Propiedades del grafeno

El grafeno al ser un material relativamente nuevo y ser naturalmente el cristal bidimensional más delgado formado por un solo átomo de carbono, se caracteriza por contar con propiedades únicas que lo hacen un material atractivo para la investigación en diferentes campos de la ciencia. Dentro del campo eléctrico/electrónico, la energía de Fermi ( $\epsilon_F$ ) es un parámetro utilizado para determinar las propiedades conductoras o aislantes de un material. Dentro de la energía de Fermi se encuentran dos tipos de niveles; los niveles energéticos desocupados que conforman la banda de conducción y los niveles ocupados de mayor energía que corresponden a la banda de valencia (ver Figura 1.17). De manera general, en los metales la banda de conducción y de valencia se solapan; en el caso de los aislantes existe una brecha energética que dificulta el paso de los electrones de una banda a otra. En el caso del grafeno, el vértice del cono superior (banda de conducción) se junta con el vértice del cono inferior (banda de valencia) justo en el nivel de Fermi por lo que no existe una brecha energética (gap nulo), diferenciándose de los metales por los tipos de portadores de carga (electrones y huecos) y en los metales únicamente electrones, generando un comportamiento simultáneo como un metal y como un semiconductor.



**Figura 1.17.** Representación de bandas electrónicas [55].

El grafeno, además de poseer una gran cantidad de propiedades eléctricas/electrónicas, también presenta diferentes propiedades mecánicas. Dentro de sus propiedades mecánicas, el grafeno posee un elevado módulo de Young (1 000 000 MPa), incluso, más elevado que el del diamante (491 000 MPa), otra de sus características es que los límites de grano del grafeno no comprometen sus propiedades mecánicas en comparación con los aceros debido a que los límites de grano son zonas en donde las dislocaciones se llegan a mover y eso repercute o beneficia en las propiedades mecánicas según sea el tamaño de los granos [56].

Así mismo, el grafeno presenta otras propiedades interesantes como:

- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Presenta elasticidad, se puede expandir un 10% de forma reversible lo que facilita su aplicación en diferentes superficies.
- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante<sup>12</sup>.
- Es casi completamente transparente [57].
- Es mucho más resistente que el acero y más duro que el diamante, lo que hace que el grafeno sea un material resistente al desgaste y que pueda soportar grandes cargas.

<sup>12</sup> Radiación ionizante. Corresponden a radiaciones de mayor energía (menor longitud de onda) dentro del espectro electromagnético. Tienen energía suficiente como para **extraer** electrones de los átomos con los que interactúan, es decir, producir ionizaciones.

- No tiene efecto Joule<sup>13</sup>.
- Es tan denso que ni el Helio al presentar el menor radio atómico (0.31Å) puede atravesarlo, el grafeno presenta una densidad de 0.77mg/m<sup>2</sup> [58].
- Es ecológico, al ser materia orgánica y estar formado exclusivamente por carbono, por lo que no contamina el medio ambiente.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.
- El grafeno tiene la capacidad de auto repararse, cuando su estructura se rompe, existen fuerzas de atracción que interaccionan con los átomos para cubrir la zona afectada.
- Posee una movilidad extraordinaria de portadores de carga debido a la falta de defectos estructurales y por la alta velocidad de movimiento de los electrones dentro de este, comportándose como cuasi partículas sin masa.
- Presenta un efecto antibacteriano, las bacterias no se desarrollan en este, por lo que puede ser aplicado tanto en la industria alimenticia como en biomedicina.
- Exhibe un excelente transporte balístico de electrones, en otras palabras, en todo material, el desplazamiento de los electrones se ve dificultado por los defectos en la red cristalina generados por impurezas, dislocaciones, átomos intersticiales, vacancias, etc., esto genera, que los electrones se dispersen y cambien la dirección de su movimiento, ocasionando que la resistencia del material aumente. En el caso del grafeno la resistencia eléctrica es independiente del número de impurezas [59].

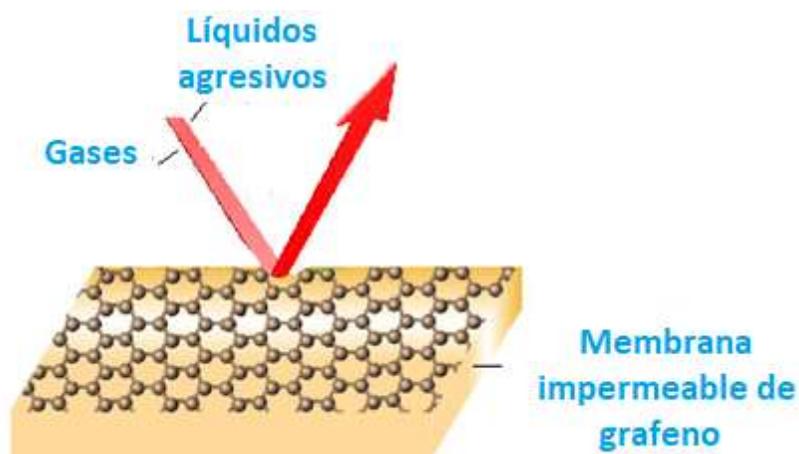
---

<sup>13</sup> Efecto Joule. Fenómeno irreversible en el que un conductor eléctrico al estar expuesto a un paso de corriente eléctrica, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos del material conductor por el que circulan, elevando la temperatura del mismo.

### 1.2.3 Aplicaciones del grafeno

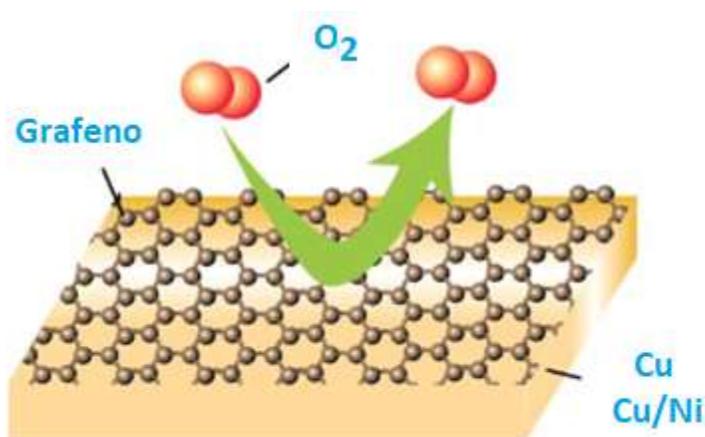
El grafeno, al contar con una gran cantidad de propiedades lo hace un material novedoso, actualmente sus aplicaciones son variadas y son utilizadas en diversos campos de la ciencia [60].

Una aplicación novedosa es en películas impermeables de gases, estos recubrimientos son flexibles e inertes, además impiden el paso de humedad lo cual es utilizable en muchas industrias (médicas, productos químicos, alimentos, electrónica, etc.). No obstante, el uso de este tipo de barreras no sólo se enfoca en la impermeabilidad de gases sino de líquidos y productos químicos agresivos (ver Figura 1.18) [61].



**Figura 1.18.** Membrana impermeable.

Otra aplicación del grafeno, es en recubrimientos anticorrosivos aplicados en ambientes reactivos para la protección de sustratos de Cu, aleaciones de Cu/Ni, los cuales, son muy utilizados en diversas industrias, generando una protección con estabilidad térmica y química con el fin de evitar la modificación de las propiedades físicas que protegen al sustrato (ver Figura 1.19) [62].



**Figura 1.19.** Recubrimiento anticorrosivo de grafeno.

Igualmente, otra aplicación del grafeno está utilizado en el campo electrónico en el desarrollo de baterías. Se sabe que entre mayor sea la superficie de contacto entre el electrodo y el electrolito, mayor será el rendimiento de la batería, por lo que se han desarrollado espumas de grafeno que aportan la suficiente cantidad de carbono al electrolito para que se produzcan reacciones químicas en el interior de la batería, además, al contar con una superficie específica elevada las reacciones químicas se llevan a cabo a mayor velocidad [63]. Otra aplicación es la creación de ultra capacitores basados en grafeno, los cuales tiene la finalidad de almacenar una gran cantidad de carga que puede ser entregada a una potencia mucho mayor que las baterías recargables, además, presenta ventajas contra los capacitores tradicionales como: una larga vida útil, amplio rango de funcionamiento térmico, ciclo de carga corto, etc. [64]. Actualmente, se han desarrollado pantallas de grafeno táctiles, aumentando su vida útil, vista estética y gran flexibilidad [65]. Igualmente, las propiedades del grafeno como flexibilidad y casi transparencia, le otorgan ventajas en el uso de celdas solares previamente dopadas y con tratamientos químicos con el fin de almacenar energía [66].

Una aplicación más que está en vías de desarrollo es la utilización de grafeno en el campo de la informática para la fabricación de transistores que permitan construir ordenadores más veloces principalmente por su conductividad y por la permanencia

de sus propiedades con el aumento de la temperatura. Así mismo, se han logrado construir chips ultra delgados con películas de nitruro de boro y grafeno en lugar de usar sustratos de silicio [67].

Por otra parte, investigadores del (MIT) han trabajado en el proceso de desalinización del agua proveniente de los mares, ya que esta ocupa alrededor del 97% en el planeta. Actualmente el proceso de desalinización tiene un alto coste y una demanda considerable de energía. Debido a esto, los nanomateriales como el grafeno ofrecen nuevas tecnologías de desalinización a partir de la generación de poros, por lo que se ha desarrollado una membrana de grafeno nano porosa con el fin de evitar el paso de iones de cloruro de sodio [68]. No obstante, el grafeno es un material que ofrece un amplio abanico de aplicaciones, actualmente, los investigadores siguen innovando en nuevas utilidades para este material, siendo el principal inconveniente la calidad del mismo.

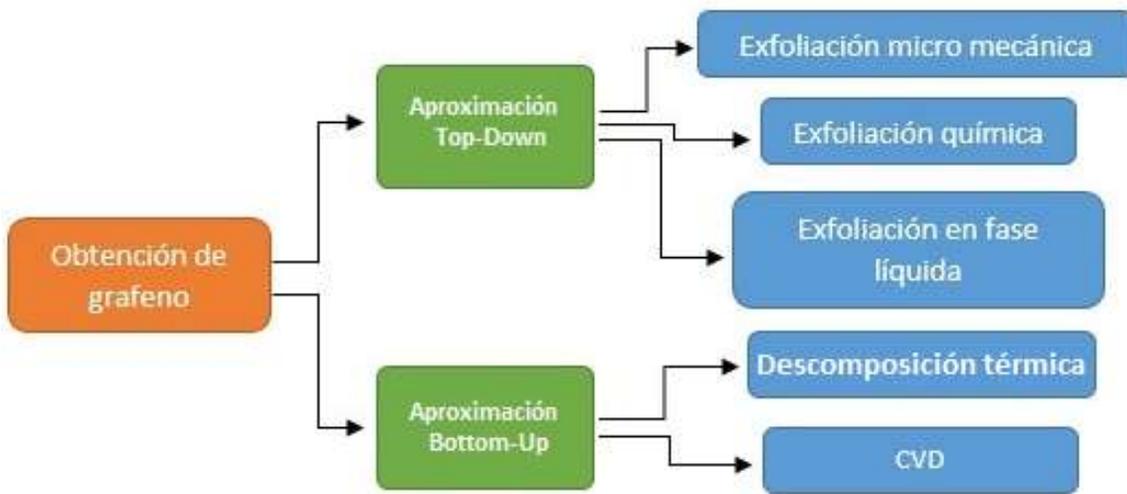
#### 1.2.4 Métodos de obtención del grafeno

Las técnicas para la obtención de grafeno juegan un papel importante de acuerdo a las aplicaciones que se le darán, como ya se mencionó, en el año 2004 los investigadores ingleses Geim y Novoselov [69] obtuvieron grafeno en estado libre mediante la técnica de exfoliación micro mecánica (aproximación *Top-Down*), la cual consiste en tomar una superficie limpia de un cristal de grafito y someterlo a un raspado muy fino de arriba hacia abajo con la aplicación de cinta adhesiva (ver Figura 1.20).



**Figura 1.20.** Exfoliación micro mecánica.

El grafito, un material constituido por capas superpuestas de grafeno y entrar en contacto con la cinta adhesiva, se obtuvieron una gran cantidad de hojuelas tanto bidimensionales (grafeno) como tridimensionales (grafito). Posteriormente, la cinta adhesiva entra en contacto con una oblea de óxido de silicio con el fin de depositar las láminas de grafeno, de tal forma que las hojuelas de grafeno generen un débil contraste de interferencia de color respecto a una oblea de óxido de silicio vacía. Finalmente, con la técnica de microscopía electrónica de barrido se seleccionaron las hojuelas de grafeno y se analizaron por microscopía de fuerza atómica. Una de las ventajas de esta técnica, es la obtención de láminas de grafeno de muy alta calidad estructural, asimismo, es una técnica sencilla de aplicar, con la desventaja de un bajo rendimiento y de ser un proceso manual, lo que hace una inadecuada producción a mayor escala. Por esta razón, se han estudiado diversos procesos para la obtención de grafeno [70] [71] [72] (ver Figura 1.21).

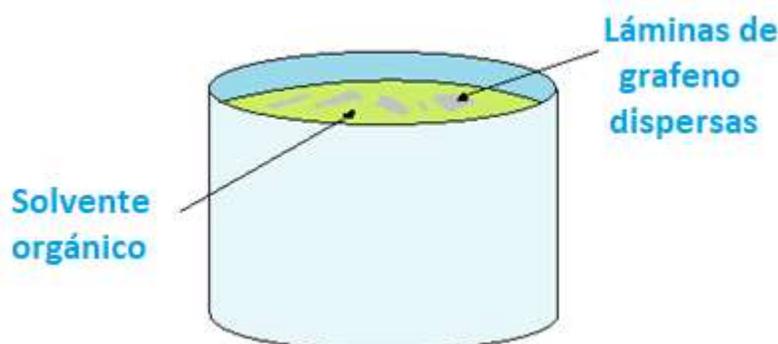


**Figura 1.21.** Métodos de obtención de grafeno.

*Aproximación Top-Down.* Este método de fabricación de nanoestructuras, parte de un material en bulto (grafito) e involucra la remoción de átomos para obtener una nueva estructura de tamaño nanométrico y a simple vista, es una opción mucho más sencilla que la aproximación *Bottom-Up*, pero tiene la desventaja de presentar

imperfecciones en la superficie de la estructura, por ende, este tipo de defectos generan un impacto en las propiedades físicas de las nanoestructuras. La aproximación *Bottom-Up*. Se nombra así cuando átomos, moléculas o nanopartículas son usadas como bloques constructores para la creación de nanoestructuras complejas, este tipo de aproximación ofrece la ventaja de presentar menor cantidad de defectos [73].

El método de exfoliación química (*Top-Down*), consiste en el uso de surfactantes<sup>14</sup> con el fin de ayudar a la exfoliación y favoreciendo la separación de las láminas de grafito, obteniendo láminas de grafeno. Esta técnica presenta ventajas de obtención respecto a la calidad de las láminas. Asimismo, la técnica de exfoliación en fase líquida maneja el mismo principio que la técnica anteriormente mencionada, la diferencia es el uso de solventes orgánicos como: (DMA) N, N-dimetilacetamida, (GBL) G-butirolactona, etc. (ver Figura 1.22).



**Figura 1.22.** Exfoliación en fase líquida.

Dentro de la aproximación *Bottom-Up* se encuentra la técnica CVD<sup>15</sup>, la cual consiste en colocar dentro de una cámara una capa de metal catalítico, posteriormente se calienta. Asimismo, dentro de la cámara hay un gas de un hidrocarburo y finalmente, el gas se descompone y los átomos de carbono se adhieren a las partículas catalíticas del sustrato metálico. Este proceso tiene la

<sup>14</sup> Surfactante. Compuestos tensoactivos que, gracias a su capacidad de disolverse en disoluciones acuosas, permiten ocupar los espacios entre las capas de átomos contiguos.

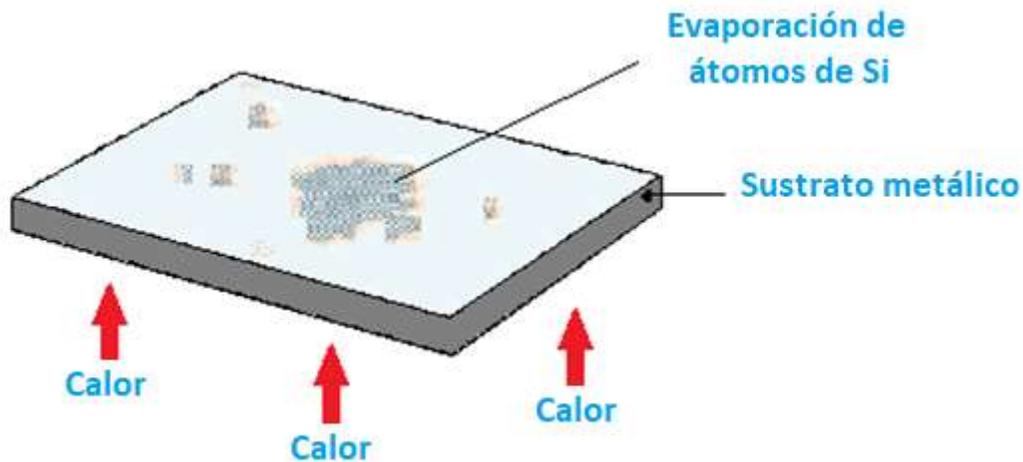
<sup>15</sup> CVD. Proceso de síntesis por deposición química de vapor.

ventaja de obtener cantidades considerables de grafeno con la principal desventaja de un alto costo (ver Figura 1.23).



**Figura 1.23.** Deposición química de vapor.

Otro proceso involucrado en la aproximación *Bottom-Up* es la descomposición térmica de carburo de silicio (ver Figura 1.24), el cual consiste en el tratamiento térmico de cristales de SiC aproximadamente a 2200°C. Al inducir calor, los átomos de silicio se evaporan, provocando una grafitización parcial de la superficie del sustrato con los átomos de carbono, una de las desventajas de este procedimiento es el control sobre el número de láminas y la separación de estas, por ende, es necesario innovar esta técnica.



**Figura 1.24.** Descomposición térmica de carburo de silicio.

### 1.2.5 Oxidación del grafito para obtener óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafito se produjo por primera vez en el año de 1859 por el químico británico B. C. Brodie [74] el cual se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. En este desarrollo se utilizó clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) en una mezcla de grafito y un medio ácido fumante ( $\text{HNO}_3$ ). El resultado fue una masa superior a la del grafito de partida, presentando un color marrón y una composición de carbono, hidrógeno y oxígeno. Aproximadamente, cuarenta años después, Staudenmaier mejoró la reacción agregando ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) generando mayor acidez [75] y añadió clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) en diferentes proporciones durante la reacción. Posteriormente, en el año de 1937, Hofmann [76], sustituyó el ácido nítrico fumante ( $\text{HNO}_3$ ) como lo había propuesto Brodie, por ácido nítrico concentrado. Actualmente, el método base para la obtención de óxido de grafito es el método W. S. Hummers y R. E. Offerman [77] propuesto en el año de 1985, en lo que respecta a este método, se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cabe mencionar, que el  $\text{KMnO}_4$  es un oxidante comúnmente utilizado, en este caso, la especie reactiva es el óxido de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) que se forma al reaccionar con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  tiene la característica de ser explosivo al contacto con especies orgánicas, por lo que se utiliza un baño de hielo al momento de la reacción.

Actualmente, se han hecho algunas modificaciones para acortar los tiempos de producción principalmente. El resultado del método Hummers es óxido de grafito (ver Figura 1.25), el cual tiene la característica de poseer funcionalidades ricas en oxígeno, lo que permite que las interacciones de Van der Waals (aumentando de 3 a 12 Å), se debiliten y faciliten la interacción de moléculas de agua (u otros disolventes) entre las láminas obtenidas. El óxido de grafeno, en esencia, es considerado un precursor del grafito oxidado, con la característica de poseer una distribución azarosa de funcionalidades ricas en oxígeno sobre las superficies de las láminas de grafeno. El hecho de poseer grupos funcionales sobre estas láminas, suelen afectar ciertas propiedades eléctricas (es un material aislante), sin embargo,

las hojas oxidadas conservan casi intactas sus propiedades mecánicas mostrando valores de módulos de Young tan elevados como 250,000 MPa [78], además es un material higroscópico<sup>16</sup> e hidrofílico<sup>17</sup>.



**Figura 1.25.** Preparación de láminas de óxido de grafeno a partir de grafito.

### 1.2.6 Exfoliación del óxido de grafito

Una de las características del óxido de grafito es que es un material hidrofílico. Por lo tanto, las moléculas de agua pueden adentrarse entre las capas de este y así lograr separarlas disminuyendo su atracción entre estas, obteniendo láminas de óxido de grafeno. Por tal motivo, un método adecuado para la separación de láminas es el ultrasonido en agua o en algún otro disolvente. Por otra parte, igualmente es posible separar láminas de óxido de grafito con agitación manual, procurando no excederse en los tiempos de agitación debido a una probable disminución de tamaño de las láminas de GO.

### 1.3 Relación de la HAp y GO como material biocompuesto

Actualmente, la hidroxiapatita lleva una gran trayectoria por su uso como biomaterial; los métodos de síntesis y la modificación de variables como temperatura de síntesis, reactivos y variación del pH han sido investigados ampliamente. No obstante, los resultados han mostrado que el efecto de la variación

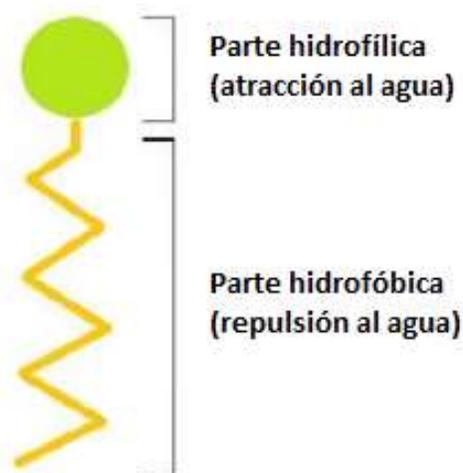
<sup>16</sup> Higroscópico. Material que tiene la capacidad de absorber humedad del medio circundante.

<sup>17</sup> Hidrofílico. Material que tiene tendencia a interactuar o disolverse en el agua.

del pH (9, 10 y 11) es notable en los productos obtenidos. V. Rodríguez-Lugo y colaboradores, sinterizaron hidroxiapatita variando el valor de los pH y las temperaturas de sinterización; ellos obtuvieron HAp, además de cantidades mínimas de monetita. También encontraron que al incrementar el valor del pH, la relación Ca/P aumenta y disminuye la presencia de monetita [79]. Asimismo, J. L Meyer et. al. estudiaron el efecto causado por la modificación del pH en intervalos cortos (7.4 – 7.8); el principal efecto es la disminución del tamaño de cristal y la relación Ca/P (valores cercanos a 1.67 entre mayor sea el valor de pH) [80].

Otro trabajo importante, es el de Pepei Wang et.al. en el que se sintetizaron nano partículas de hidroxiapatita, obteniendo diferentes morfologías; esferas, rods, alambres, etc., mostrando que el pH juega un rol importante en la morfología obtenida, así como la fase obtenida y la cristalinidad de las muestras [81].

La hidroxiapatita ha sido muy demandada debido a las nuevas tendencias que aparecen en torno a ella. Hoy en día se utilizan agentes tensoactivos (agentes surfactantes) para la modificación (forma y control) de las dimensiones de sus partículas [82]. Un agente tensoactivo es un compuesto que reduce la tensión superficial, los tensoactivos o surfactantes (por sus siglas en inglés surface-active-agent) son moléculas orgánicas, constituidas por una parte hidrófila y otra parte hidrófoba. Se clasifican en agentes tensoactivos iónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los surfactantes tienen una parte hidrofóbica (repulsión al agua) y una parte hidrofílica [83] (atracción al agua) ver Figura 1.26.



**Figura 1.26.** Características de las micelas formadas por un agente tensoactivo [83]

Una vez que se agrega un surfactante a una solución, se combinan para formar estructuras llamadas micelas. A medida que se forma la micela, las cabezas tensoactivas se posicionan de manera que están expuestas al agua, mientras que las colas se agrupan juntas en el centro de la estructura protegida del agua (dependiendo el tipo de agente tensoactivo).

En el caso particular de la síntesis de HAp, se han utilizado agentes tensoactivos como: CTAB<sup>18</sup>, SDS<sup>19</sup>, PEG<sup>20</sup>, entre otros. Los cuales han generado grandes avances debido a la disminución de las dimensiones de las nano partículas de hidroxiapatita y por ende su mejora en aspectos biológicos [84] [85].

Un ejemplo es el trabajo de Li Yan et.al. quienes emplearon un método sintético usando CTAB y SDS como reguladores en el crecimiento de los cristales de HAp a partir de un tratamiento hidrotermal, obteniendo nanorods con dimensiones aproximadas de 150 nm por 100 nm, asimismo con excelente cristalinidad comprobada por las técnicas como TEM y DRX [86]. En otro trabajo, Ying Jun Wang et. al. sintetizaron nano partículas de hidroxiapatita con CTAB a partir de un método

<sup>18</sup> CTAB. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

<sup>19</sup> SDS. Dodecilsulfato sódico

<sup>20</sup> PEG. Polietilenglicol

hidrotermal, obteniendo esferas ( $\varnothing$  27 nm) y fibras largas (60 nm), llegando a la conclusión que el proceso de obtención de hidroxiapatita se controla a partir de la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración del CTAB, así como del pH de la solución [87]. Asimismo, D. Sánchez Campos y colaboradores, comprobaron el impacto generado por el CTAB en la síntesis de hidroxiapatita, obteniendo una disminución en el tamaño de cristal y la comprobación de la fase hexagonal junto con mínimas variación en la relación Ca/p de la HAp [88].

Como se mencionó anteriormente, los factores como pH, temperatura de síntesis, y tipos de reactivos, son factores fundamentales para la obtención de HAp. Actualmente, la investigación no se detiene y la innovación crece a pasos agigantados, un ejemplo es la opción de agregar elementos dopantes a la estructura de la HAp. En algunos casos se dopa con elementos como; praseodimio, zinc, samario, europio, hierro, etc. Cionbanu et. al. propusieron el uso de samario con el fin de mejorar la biocompatibilidad y la actividad antibacterial, tomando en cuenta diferentes concentraciones de samario (0.1-0.5 mg/ml) y observando que para algunas bacterias es mejor utilizar concentraciones altas de samario, lo cual para otras bacterias es indiferente [89].

Otro trabajo ejemplar es el de Morais Santos y colaboradores, en donde se realizó un estudio de un material compuesto (hidroxiapatita/bio-vidrios) y a su vez, agregando diferentes concentraciones de samario con el fin de mejorar el comportamiento antibacterial, mostrando que al utilizar concentraciones elevadas de samario, el material compuesto es adecuado para su uso como sustituyente de huesos con propiedades osteoconductoras [90]. No obstante, la hidroxiapatita no sólo utiliza elementos pertenecientes a la clasificación de tierras raras, sino que, se utilizan otros elementos como el zinc y hierro en bajas concentraciones con el fin de mejorar sus propiedades antibacterianas y propiedades atrayentes de células cancerígenas [91].

Por otra parte, el óxido de grafeno ha sido un material prometedor para diversas áreas industriales como electrónica, materiales, informática, etc., debido a sus valiosas propiedades. La dificultad de obtención de este material radica en la

separación laminar de su material alótropo (grafito) y su pureza generada a partir del método de síntesis. Existen diversos trabajos que muestran nuevas tendencias de obtención [92]. Asimismo, las diferencias existentes entre las técnicas de obtención empleadas, generan confusión sobre sus productos/términos obtenidos: óxido de grafito, óxido de grafeno, grafeno, óxido de grafeno reducido etc. Diversos investigadores han hecho propuestas acerca de las diferencias entre uno y otro, así como la generación de parámetros para una posible comparación.

Titleman et.al. presentan una contribución al uso de óxido de grafito, sin embargo, en los resultados obtenidos por la técnica DRX, presenta espectros característicos de óxido de grafeno por la ubicación del pico principal respecto a  $2\theta$ , lo que promueve una confusión [93]. Asimismo, existen investigaciones las cuales presentan la problemática mencionada con anterioridad y explican las diferencias entre algunos conceptos, por ejemplo, Ayrat Dimiev et. al., mostraron la relación existente entre óxido de grafito y óxido de grafeno a partir de los resultados experimentales y diversas técnicas de caracterización [94]. De igual modo, el óxido de grafito que al separarse laminarmente se convierte en óxido de grafeno, posee diversas aplicaciones en el área médica, en particular la biofuncionalización del grafeno/óxido de grafeno para aplicaciones biológicas. En la investigación de Ying Wang et. al. se muestra la diversidad de fuentes biológicas con las que se ha funcionalizado; células, pequeñas moléculas, bacterias, proteínas, ácidos nucleicos, entre otros [95].

Otro material con excelentes características es el óxido de grafeno reducido, el cual ha sido objeto de estudio con el fin de tratar de reducirlo en su totalidad para poder obtener las propiedades similares a las del grafeno. Sungjin Park et. al. trabajaron en la reducción de grafeno a partir de hidracina, utilizando hojuelas de óxido de grafito. El grado de reducción en su trabajo fue menor al grado de oxidación reportado para el óxido de grafeno reducidos, sin embargo, es una posible opción hacia la reducción [96]. Asimismo, existen trabajos reportados en los que la reducción del óxido de grafeno ocurre de manera simple y con cierta facilidad. D. Sánchez Campos et. al. trabajaron en la innovación de la técnica de reducción

realizándola a bajas temperaturas a partir de una mufla (200°C), obteniendo resultados similares a los obtenidos por otros investigadores trabajando a temperaturas de 1400°C, promoviendo una técnica nueva de reducción [97].

Aunado a lo anterior, materiales como óxido de grafeno e hidroxiapatita, son posibles candidatos para el desarrollo de biomateriales compósitos, promoviendo una mayor cantidad de áreas en desarrollo. Una de las principales aplicaciones es en el área médica, en la que se presenta una mejora de propiedades biocompatibles. Además, el desarrollo de nuevos compósitos con matrices de óxido de grafeno ha generado una nueva visión, por ejemplo: Zeng et. al. estudiaron los revestimientos compuestos de (HAp/GO) fabricados por deposición electroquímica sobre sustratos de titanio, encontrando que la adición de GO incrementa la cristalinidad de las partículas de HAp y una mejora en la biocompatibilidad [98]. Por otra parte, Muthu Prabhu et. al. realizaron un montaje de partículas nanométricas de hidroxiapatita sobre una matriz de óxido de grafeno añadiendo un surfactante catiónico con el fin de filtrar el flúor en una solución acuosa, para poder contribuir a una menor ingesta de flúor al beber agua [99]. Mientras tanto, Neelgund et. al. mejoraron la eficiencia fototérmica de la (HAp) a partir de la conjugación de nanotubos de carbono y láminas de grafeno en el uso de terapias foto térmicas debido a su excelente biocompatibilidad con el cuerpo humano [100]. Entretanto, Janković et. al. desarrollaron un compuesto bioactivo a partir de nano partículas de (HAp) y grafeno en aplicaciones de recubrimientos sobre implantes con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y disminuir la corrosión generada por fluidos corporales [101].

Actualmente, los materiales biocompósitos a partir de grafeno e hidroxiapatita han estado en constante investigación, observando grandes ventajas, sin embargo, son materiales que aún es necesario investigarlos detenidamente para predecir su comportamiento. Otra aplicación descubierta en el año de 1988 fue la utilización de (HAp) en aplicaciones de sensores de gas como lo explicaron Nagai et. al. en su trabajo de detección de gas CO<sub>2</sub> a partir de los cambios en la conductividad eléctrica en la (HAp), además se observó que las características de un sensor de gas

dependen principalmente de la microestructura y de la morfología en la superficie [102]. Investigaciones más actuales han demostrado que la (HAp) tiene la propiedad de sensor de gas como lo expusieron Mahabole et. al. dónde hace referencia que la (HAp) muestra mayor sensibilidad a la detección de gases cuando la temperatura se aproxima a 125°C sin importar la ruta de síntesis de ésta [103]. Existen científicos como Rajendra et al. que aseguran que la (HAp) de tamaño nanométrico sirve como sensor de gas y que a partir de la adición de iones metálicos como (Co y Fe) en la matriz de hidroxiapatita, se reduce la temperatura de detección de gas, así como su respuesta y tiempo de recuperación [34].

Otro tipo de trabajos desarrollados en el ámbito de detección de gases, es la utilización de estructuras de carbono para la selección de gases, existen trabajos basados en la detección de amoníaco y metano los cuales son gases dañinos para la salud, por ejemplo: Anjum et al. utilizaron nanotubos de carbono mezclados con (HAp) buscando una mayor sensibilidad dependiente de la temperatura del sensor, obteniendo una mejora en los materiales compuestos de (HAp) respecto a la (HAp) pura, principalmente se reflejó en términos de sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación [104].

Por otra parte, como ya se mencionó, el desarrollo de compósitos a partir de (HAp) tiene muchas más aplicaciones. Otro uso de alto impacto, es en cuestiones de termoluminiscencia, el cual es un fenómeno que descubrió Sir Robert Boyle en el año de 1663 al observar una extraña luminosidad al calentar un diamante en la oscuridad de una recámara. La termoluminiscencia tiene diversas aplicaciones tanto en dosimetría para la detección de radiación, radioterapias, dosimetría personal, medicina nuclear, control de plagas, agricultura, datación de fechas en sitios arqueológicos, etc.

Diversos investigadores han estudiado sus diferentes aplicaciones, sin embargo, la (HAp) ha mostrado un gran interés por su estudio respecto a aplicaciones dosimétricas, J. Zarate et. al. estudiaron la radiación gamma inducida sobre la hidroxiapatita obtenida por un método de precipitación calcinándola a diferentes temperaturas, donde observaron que al sinterizar la HAp crecía levemente el

tamaño de partícula, además, analizando pequeños picos de termoluminiscencia a 200 y 250° C lo cual muestra la sensibilidad de la (HAp) a esa temperatura [105]. Por otra parte, R. Álvarez nos explica las características luminiscentes de la (HAp) formada en polvo a partir del método sol-gel, mostrando un espectro de emisión de los 300 a 700 nm, utilizando rayos gamma su espectro presenta dos máximos en 177 y 257° C lo cual muestra que la (HAp) presenta buenas propiedades termoluminiscentes [106].

No obstante, existen investigaciones sobre la adición de impurezas (elementos dopantes) en la matriz de (HAp). Este fenómeno ha mejorado a partir de la exposición a rayos gamma mostrando un menor decaimiento de la respuesta termoluminiscente después de su irradiación. Mokoena et. al propusieron la adición de dopantes como praseodimio y gadolinio en la matriz de (HAp) con el fin de mejorar en la aplicación de lámparas para fototerapia. Asimismo, Fukuda et. al. propusieron la adición de cobre en un sustrato de (HAp) con el fin de estudiar y mejorar los principales picos termoluminiscentes encontrados a 110 y 150° C en la (HAp) sin dopar, una vez dopado encontraron una intensificación cinco veces mayor a la encontrada en el pico de 150° C con la aparición de otros picos a temperaturas mayores, esto con el fin de utilizarlo en aplicaciones dosimétricas [107].

## Capítulo 2

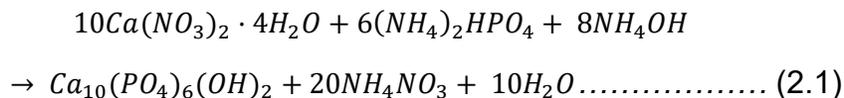
### Metodología experimental

En este Capítulo se muestra el desarrollo experimental llevado a cabo para la síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita por el método hidrotermal asistido por microondas, variando el pH, usando CTAB como agente tensoactivo, agregando elementos dopantes como el samario para la mejora termoluminiscente. Asimismo, se presenta la metodología para la síntesis de óxido de grafito/grafeno, óxido de grafeno reducido y la síntesis del material compuesto HAp/GO.

A continuación, se muestra de manera detallada, los procesos de síntesis llevados a cabo para la obtención de diferentes muestras de hidroxiapatita y óxido de grafeno. Asimismo, las cantidades de reactivos y precursores utilizados en este trabajo fueron propuestos en base al conocimiento de trabajos previos, así como de propuestas similares a la literatura. El proceso de síntesis de HAp, comienza con la modificación de pH. Al finalizar el proceso, se tomó en cuenta la mejor muestra considerando sus condiciones exactas (tiempo, concentración, temperatura, precursores, etc.), la cual se repitió para el desarrollo del siguiente estudio de HAp, y sucesivamente. Asimismo, para la síntesis de GO se comenzó con la variación de los tiempos de ultra-sonicación, tomando en cuenta las mejores condiciones para sus estudios posteriores.

## 2.1 Metodología experimental para la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita con variación del pH

Primeramente, es necesario conocer el desarrollo involucrado a partir de los precursores químicos para la síntesis de HAp. Por lo tanto, se muestra la ecuación química para la formación de hidroxiapatita que se explica a través de la Ecuación (2.1).



En la Tabla 2.1, se presentan las condiciones de síntesis para las muestras de HAp variando el pH, considerando 4 condiciones principales (pH7, 8, 9 y 10), así como temperatura de reacción y concentración de precursores.

**Tabla 2.1** Condiciones de síntesis en el proceso hidrotérmal inducido por microondas variando el pH.

pH	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Concentración
7	30	200	Estequiométrica
8			
9			
10			

Posteriormente, en la síntesis de hidroxiapatita por el método hidrotérmal asistido por microondas se utilizaron los precursores de nitrato de calcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y fosfato de amonio di básico ( $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ), los cuales fueron suministrados por la marca Meyer con una pureza de 99% (ver Figura 2.1). Por otra parte, para el control del pH se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (marca Meyer)



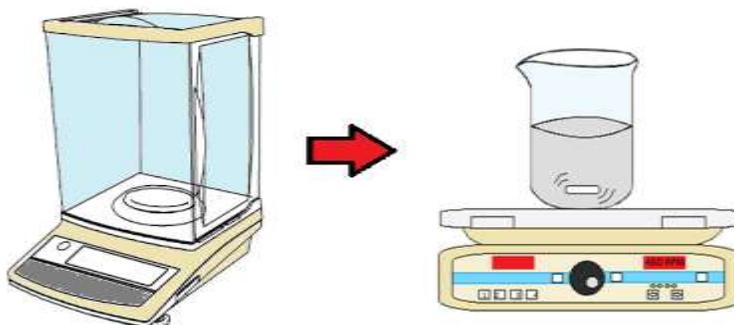
**Figura 2.1.** Reactivos para síntesis de HAp.

El método propuesto para la síntesis de hidroxiapatita fue el siguiente: se midieron 160.6 ml de agua destilada en una probeta y se colocó en un vaso de precipitados. (ver Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Medición de agua destilada (160.6 ml).

Mientras tanto, se ponderaron los reactivos precursores de fosfato (0.7932 g) y de calcio (2.3662 g). Seguido a esto, el reactivo de nitrato de calcio se agrega al vaso de precipitados con agua destilada y se mezcla con ayuda de un agitador magnético a temperatura ambiente (ver Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Ponderación de reactivos precursores.

Posteriormente, se agrega el precursor de fosfato al vaso de precipitados que incluye la solución de calcio y se mezcla durante 5 minutos. Una vez mezclados en su totalidad, se mide el pH de la solución (pH inicial de 2) (ver Figura 2.4) y se agrega el hidróxido de amonio hasta llegar al pH deseado (valores de 7, 8, 9 y 10) de acuerdo a la muestra sintetizada (E1, E2, E3 y E4), respectivamente.



**Figura 2.4.** Medición de pH.

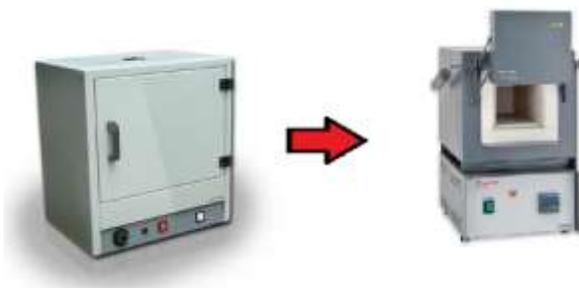
Una vez obtenido el pH deseado, la solución se vierte en los contenedores de digestión para el uso exclusivo del microondas. Los contenedores se preparan con diversos dispositivos para la seguridad del equipo, previniendo una explosión por exceso de presión, (ver Figura 2.5) a uno de los contenedores, se le coloca un termopar para tener un control de la temperatura al momento de la reacción química. Una vez terminado este proceso, se programa el equipo controlando las variables como; temperatura (200°C), voltaje (225 V) y tiempo de llegada a temperatura máxima (10 min). Seguido a esto, se introducen los contenedores y se inicia el proceso de síntesis (30 min).



**Figura 2.5.** Horno de microondas de alta potencia.

Al término de esto, se dejan enfriar los contenedores, se recupera el reactivo y se realizan 5 lavados para desechar el sobrenadante restante. Al finalizar, se coloca el

polvo obtenido en una estufa de secado a 80°C durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se sinterizaron durante 4 horas. La temperatura de sinterización se selecciona (500 y 900°C) de acuerdo al estudio realizado (aplica para estudio de termoluminiscencia) (ver Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Proceso de secado y sinterizado de HAp.

## 2.2 Metodología experimental para la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita con variación del agente tensoactivo, CTAB

A continuación, en la Tabla 2.2, se presentan las condiciones de síntesis de hidroxiapatita con el uso de CTAB, las cuales fueron denominadas H0 (muestra sin surfactante), H1, H2, H3, H4 y H5, manteniendo diferentes concentraciones de CTAB, (0.05, 0.10, 0.25, 0.35 y 0.45 g), respectivamente.

**Tabla 2.2.** Condiciones de las muestras de HAp + CTAB

Muestra	Cantidad de CTAB (g)
<b>H0</b>	0
<b>H1</b>	0.05
<b>H2</b>	0.10
<b>H3</b>	0.25
<b>H4</b>	0.35
<b>H5</b>	0.45

De acuerdo a las mejores condiciones de síntesis utilizadas para el caso HAp con modificación del pH, se propuso controlar el tamaño y forma de la partícula. Se usó

el agente de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) de la marca Sigma Aldrich con una pureza del 99%.

El proceso de síntesis es similar y fue mencionado en el subtema anterior, sin embargo, hay algunas variables que se mencionarán a continuación. Se utilizaron dos vasos de precipitados, se midieron 160.6 ml de agua desionizada, posteriormente se pesaron los reactivos, 2.3662 g de nitrato de calcio y 0.7932 g de fosfato de amonio y a su vez las concentraciones utilizadas de CTAB.

En un vaso de precipitados se agregó la solución de fosfato, el cual posee carga negativa (-). En ese mismo recipiente se agregó el polvo de CTAB debido a que es un surfactante catiónico (+) y dada a su polaridad (+ con -) reacciona de manera adecuada como un procedimiento miscelar. Para la disolución de CTAB con el reactivo de fosfato es necesario utilizar un baño ultrasónico debido a la dificultad de dispersión del CTAB en diferentes solventes, el baño ultrasónico se programó durante 5 min.

Posteriormente, el reactivo de fosfato de amonio se agregó a la solución de nitrato de calcio, manteniendo una agitación constante. Se midió el pH de la solución obteniendo un valor aproximado de 2, y se fue agregando por goteo el reactivo de hidróxido de amonio hasta obtener el pH deseado (pH 10), este valor fue acordado como la mejor condición de la síntesis de hidroxiapatita modificando el valor del pH (subtema anterior). Una vez mezcladas las soluciones y disueltos todos los reactivos, se agregaron a los reactores de síntesis utilizados para el equipo de microondas en cantidades iguales, y se programaron los tiempos de reacción (30 min) con una rampa de calentamiento de 10 min para lograr a una temperatura final de 200°C.

Finalmente, los contenedores se dejan al aire libre para estabilizar la temperatura y el producto se vierte en un vaso de precipitados. Posteriormente, se realizan 5 lavados para desechar el sobrenadante. Al finalizar, se coloca el polvo obtenido en una estufa de secado a 80°C durante 24 horas y por último se sinterizó a temperatura de 500°C durante 4 horas.

### 2.3 Metodología experimental para la síntesis de hidroxiapatita con samario para su evaluación termoluminiscente

La metodología de obtención de hidroxiapatita se basó en las condiciones de los subtemas tratados en este capítulo, por lo cual, las mejores condiciones de cada experimento fueron consideradas para la síntesis de HAp con samario. Las mejores condiciones abarcan el uso de pH con valor 10, la muestra con mayor cantidad de CTAB debido al control de tamaño y forma (0.45 g). Por lo tanto, el método de síntesis fue el mismo sólo con la diferencia de agregar el elemento samario en diferentes concentraciones (1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3 %) (ver Tabla 2.3) durante la etapa de agitación, finalizando con la etapa de lavado y sinterizado a 500 y 900° C durante 24 horas.

Se realizaron dos rondas de experimentos, en la primera, los polvos obtenidos de HAp con samario se sinterizaron a una temperatura de 500° C y en la segunda ronda a 900° C. Posteriormente, se hicieron 5 pastillas por cada concentración de samario (1, 1.5, 2, 2.5 y 3%) obteniendo un total de 25 pastillas por muestra como se ve en la Tabla 2.3 Estas muestras fueron irradiadas a diferentes dosis por radiación gamma (10, 20, 40 y 60 Gy).

**Tabla 2.3.** Muestras obtenidas a diferentes condiciones

Condición	# Muestras	
	500° C	900° C
<b>1%</b>	5	5
<b>1.5%</b>	5	5
<b>2%</b>	5	5
<b>2.5%</b>	5	5
<b>3%</b>	5	5
<b>Total</b>	25 pastillas	25 pastillas

El primer paso para la evaluación termoluminiscente, fue preparar pastillas de 5 mm de Ø, para introducirlas al equipo durante el proceso de medición. Al finalizar la síntesis de HAp+Sm, las muestras se ponderan y se utiliza una relación 2:1 con

polvo de teflón, con el fin de generar mayor rigidez en la pastilla y evitando señales termoluminiscentes ajenas al material estudiado.

Para el desarrollo de las pastillas, se utilizaron 0.30 g de muestra de HAp + samario por 0.15 g de teflón en cada muestra (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Obtención de polvo de HAp + Teflón

Posteriormente, los polvos se mezclaron de manera uniforme, utilizando temperaturas bajo cero con el fin de realizar una adecuada combinación de estos. Este procedimiento se basa en introducir crisoles cerámicos en una tina de nitrógeno líquido a una temperatura  $-195.8^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, de manera cuidadosa los crisoles se extraen de la tina con ayuda de unas pinzas de sujeción, se colocan en una superficie plana y se vierten los polvos de HAp y teflón dentro del crisol. Finalmente, comienza la etapa de mezclado con ayuda de una espátula (ver Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Mezcla de polvos de HAp +Teflón

Al terminar la etapa de mezclado, los polvos se preparan para la fabricación de pastillas las cuales serán expuestas a diferentes dosis de radiación gamma (10, 20, 40 y 60 Gy) para la medición termoluminiscente. Posteriormente, se utilizó una

cuchara micro-scoop de 6 mg para obtener la muestra de HAp + Teflón, la mezcla se agregó a un pastillero de acero inoxidable, el cual tiene similitud a un molde, finalmente, se comprime el pastillero durante 10 segundos y se extrae la pastilla.

## 2.4 Metodología experimental para la obtención de óxido de grafito/óxido de grafeno

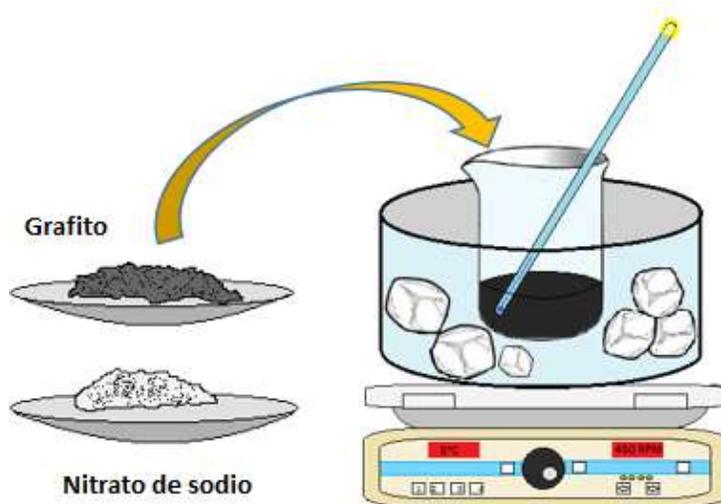
Para el desarrollo de la experimentación, el precursor principal para la síntesis de óxido de grafito/grafeno fue grafito al 99% de pureza y fue suministrado por *Sigma Aldrich Chemistry*, el cual se adquirió con un tamaño de partícula de 45  $\mu\text{m}$  (malla 325) (ver Figura 2.9). Asimismo, para la producción de óxido de grafeno fueron necesarios diversos reactivos y sustancias como; permanganato de potasio, nitrato de sodio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, todos ellos con una pureza del 99% y fueron suministrados por la marca *Sigma Aldrich* y *Meyer*, respectivamente.



**Figura 2.9.** Reactivo de grafito (presentación: malla 325).

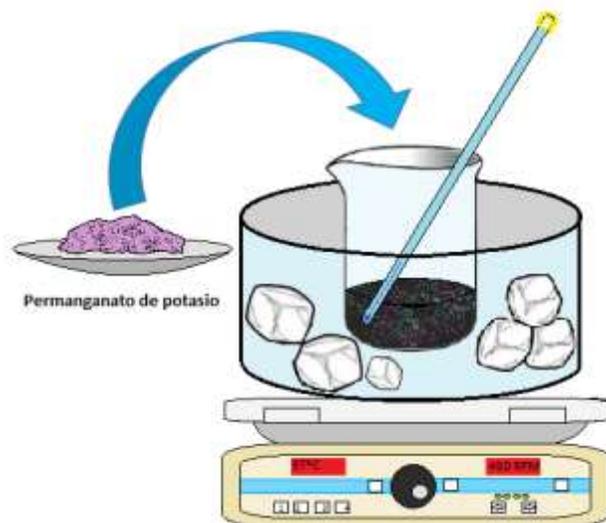
El método base para la oxidación del grafito fue el método Hummers, el cual es un método ya estudiado por diversos autores. Sin embargo, a este método se le hicieron modificaciones (Hummers modificado) con el fin de reducir los tiempos de síntesis, residuos contaminantes y altas cantidades de solvente (agua). De acuerdo a diversos experimentos variando el uso de reactivos, se logró la reducción de tiempo de síntesis y la disminución de residuos contaminantes.

El método Hummers modificado consistió en lo siguiente: en un cristizador previamente enfriado con un baño de hielo a 0°C se agregó 46 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, posteriormente, se añadieron 2 g de grafito y 1 g de NaNO<sub>3</sub> y se mezclaron con agitación continua (450 rpm) durante 10 minutos, igualmente, se utilizó un termómetro con el fin de monitorear la temperatura de síntesis (ver Figura 2.10).



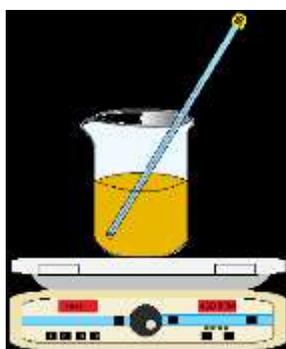
**Figura 2.10.** Mezcla de reactivos.

A continuación, se agregaron 6 g de KMnO<sub>4</sub>, produciendo una reacción exotérmica por lo que fue necesario añadirlo lentamente con el fin de mantener la temperatura de la reacción por debajo de 20°C para evitar explosiones. (ver Figura 2.11.).



**Figura 2.11.** Adición de  $\text{KMnO}_4$ .

Al finalizar esta etapa, se retiró el baño de hielo y la solución se agitó durante 60 minutos alcanzando una temperatura aproximada de  $40^\circ\text{C}$ , al lograr esta temperatura por la acción del permanganato de potasio y la agitación constante, se añadieron cuidadosamente 80 ml de agua desionizada provocando un súbito aumento en la temperatura, aproximadamente a  $105^\circ\text{C}$ . Seguido a esto, se preparó una solución al 10% de peróxido de hidrógeno en un vaso de precipitados y se mantuvo a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Finalmente, la solución de peróxido de hidrógeno se añadió cuidadosamente a la solución principal, provocando un burbujeo intenso y un cambio de coloración, al cabo de unos minutos, la temperatura descendió aproximadamente a  $60^\circ\text{C}$  (ver Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Cambio de coloración.

Por otra parte, la solución se agitó durante 30 minutos y se filtró a vacío para separar el sólido del sobrenadante. Después de la separación, se hicieron 3 lavados con ácido clorhídrico al 5%, filtrando y recuperando el producto. Enseguida, se realizaron 5 lavados con acetona para remover cualquier impureza y con el objetivo primordial de evitar el uso excesivo de agua. Finalmente, los productos obtenidos se secaron en un horno al vacío a una temperatura de 50°C, durante 6 horas (ver Figura 2.13).



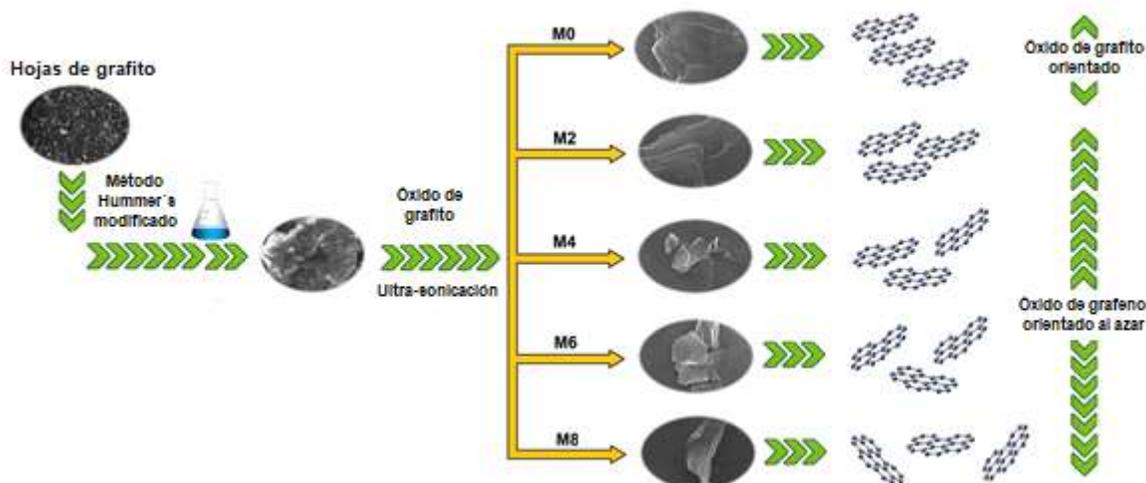
**Figura 2.13.** Polvo de gO.

Una vez obtenidos los polvos de  $\text{gO}^{21}$ , se sometieron al proceso de ultra-sonicación a diferentes tiempos (2, 4, 6 y 8 horas) para determinar la mejor condición de síntesis, para transformarse de óxido de grafito a óxido de grafeno.

En la Figura 2.14 se muestra a grandes rasgos el desarrollo de la parte experimental, enfocada en la transformación de óxido de grafito a óxido de grafeno, mostrando como se pierde la orientación de las hojas de GO conforme aumentan los tiempos de ultra-sonicación, lo cual muestra una de tantas diferencias entre los términos óxido de grafito y óxido de grafeno.

---

<sup>21</sup> gO. Óxido de grafito



**Figura 2.14.** Diagrama general del proceso de síntesis  $gO \rightarrow GO$ .

## 2.5 Mecanismo de oxidación del grafito

Durante el proceso mencionado con anterioridad, se tomaron en cuenta dos reactivos ( $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KMnO}_4$ ), los cuales se han utilizado en diversas investigaciones como agentes oxidantes. En el caso del nitrato de sodio, es aplicado como un oxidante de tipo débil el cual se descompone al calentarlo en óxidos de nitrógeno y de oxígeno. De igual manera, si es combinado con un ácido de tipo fuerte (ácido sulfúrico) tiende a liberar ácido nítrico y sulfato de sodio (ver Ecuación 2.2).

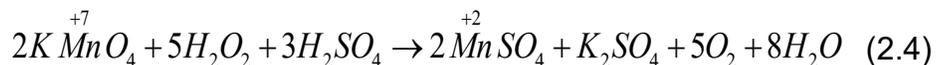


Sin embargo, el permanganato de potasio se considera un oxidante de tipo fuerte, el cual al combinarse con ácido sulfúrico forman óxido de manganeso VII ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), siendo una especie reactiva altamente corrosiva capaz de oxidar un compuesto orgánico de enlaces simples y dobles (ver Ecuación 2.3) [108].



Así mismo, durante el proceso de oxidación del grafito se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrógeno) con el fin de reducir el manganeso residual en la reacción por el uso del

$KMnO_4$ . En la Ecuación 2.4, se muestra como el número de oxidación del manganeso cambia de +7 en los reactivos a los productos con +2, lo cual significa que el manganeso se reduce.



## 2.6 Método de separación en láminas de óxido de grafito a óxido de grafeno

La exfoliación de láminas de óxido de grafito se llevó a cabo utilizando un equipo de la marca SRA modelo UC-20D con una potencia y frecuencia de 70 W y 40 KHz, respectivamente. El proceso consistió en pesar una cantidad de polvo de óxido de grafito y verterla dentro de un vaso de precipitados, posteriormente se agregaron 25 ml de agua desionizada y se colocaron dentro de la tina ultrasónica hasta finalizar los tiempos de exposición. Los tiempos de ultrasonido utilizados fueron de 2, 4, 6 y 8 horas. Finalmente, las soluciones se secaron en un horno vacío y se almacenaron para su posterior caracterización.

## 2.7 Metodología experimental para la obtención de óxido de grafeno reducido (GOR).

Actualmente, se conocen diversos procesos de reducción, principalmente reducción química. En este método lo más habitual es ocupar monohidrato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) en medio acuoso, permitiendo un grado de reducción bastante alto, sin embargo, la naturaleza tóxica y el costo de los agentes reductores impulsó otro tipo de rutas de reducción [109]. Otro método de reducción es por vía térmica, el cual puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas y diversas atmósferas (vacío, He,  $N_2$ , Ar,  $H_2$ , etc.), empleando variadas fuentes de calor (plasma, láser, corriente eléctrica, microondas, etc.), brindando distintas propiedades respecto a la selección de condiciones [110]. En este trabajo se utilizó la técnica de reducción térmica, utilizando la siguiente metodología.

Para la obtención de GOr<sup>22</sup> es necesario sintetizar óxido de grafeno a partir de grafito, por lo tanto, la metodología utilizada para la obtención de GO se presentó en la sección 2.2. Una vez obtenido el polvo de óxido de grafeno, se procede a realizar pastillas de este material, utilizando 0.5 g de polvo de GO, por lo cual se fabricó un dispositivo (ver Figura 2.15, a) y b)), donde las dimensiones finales de las pastillas son de 1 cm de diámetro por 2 mm de altura. Para obtener pastillas de GO, se debe armar la parte inferior del dispositivo y desplazar el vástago de manera horizontal (ver Figura 2.15 (b)), una vez realizado esto, se agrega polvo de GO, se introduce el vástago y se comprime a una presión de 5 toneladas en una prensa durante 1 minuto, posteriormente, se separa el dispositivo y se extrae la pastilla de GO.



**Figura 2.15.** Dispositivo para obtención de pastillas de GO.

Una vez obtenidas las pastillas, se comienza con la reducción térmica. Se coloca la pastilla de GO sobre un vidrio de reloj, posteriormente, se utiliza otro vidrio de reloj a manera de tapa y se colocan encima de una parrilla de calentamiento como se

---

<sup>22</sup> GOr. Óxido de grafeno reducido

muestra en la Figura 2.16, con el debido cuidado de utilizar una referencia para el control de la temperatura.



**Figura 2.16.** Pastilla de GO sobre vidrio de reloj.

Una vez colocada la pastilla en la parrilla de calentamiento, se comienza a elevar gradualmente la temperatura hasta alcanzar 150°C y el óxido de grafeno se transforma a óxido de grafeno reducido (ver Figura 2.17). Posteriormente, se almacena el material para su futura caracterización.



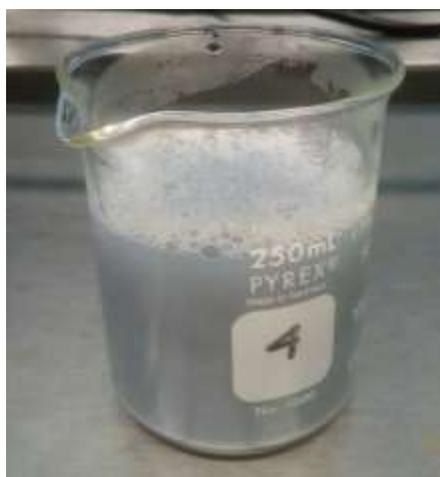
**Figura 2.17.** Evolución del óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (GO<sub>r</sub>).

## 2.8 Metodología experimental para la obtención del material compuesto (GO – HAp)

La obtención del material compuesto se basa en dos materiales tratados anteriormente en esta investigación; óxido de grafeno e hidroxiapatita. En la actualidad, un material compuesto se basa en la unión de dos o más materiales que

al combinarse, crean un nuevo material con ausencia de reacciones químicas entre ellos. Los materiales compósitos tienen dos fases; fase continua y fase dispersa o también conocidas como matriz y refuerzo, respectivamente. En el caso de la matriz (fase continúa), es un material que protege y envuelve al refuerzo (fase dispersa) generando estabilidad y resistencia. A continuación, se muestra la metodología experimental en la síntesis del compósito (GO-HAp), dónde la hidroxiapatita será la matriz del material y el óxido de grafeno actuará como el refuerzo.

La preparación del material compuesto se basó en la selección de las mejores condiciones de síntesis entre el óxido de grafeno (M8) y la hidroxiapatita con el uso de surfactante (H5). Aunado a esto, se utilizaron las siguientes concentraciones de GO (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 g) denominadas (HG1, HG2, HG3, HG4 y HG5), respectivamente. Primeramente, se deben ponderar los reactivos de óxido de grafeno (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 g), nitrato de calcio tetra hidratado (2.3662 g), fosfato de amonio di básico (0.7932 g) y CTAB (0.45 g). Posteriormente, se deben preparar dos soluciones, una debe contener la solución de nitrato de calcio y en otra la solución de fosfato, por ende, en esta solución se debe agregar CTAB como se explicó en la sección anterior. Una vez terminado este proceso, se mezclan ambas soluciones y se agrega la concentración deseada de GO (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 g) facilitando su dispersión con el uso de un baño ultrasónico durante 2 minutos: posteriormente, se mantuvo la solución a un pH 10, y finalmente, se formó una solución tal como se observa en la Figura 2.18.



**Figura 2.18** Solución de GO-HAp.

Una de las principales características presentes en los materiales compuestos es la mezcla heterogénea entre los materiales sustituyentes, en la imagen anterior, se observa la presencia de ambos componentes a lo largo de toda la síntesis (GO e HAp). Por otra parte, la solución final, se debe verter de manera equitativa en todos los reactores de síntesis, tomando en cuenta las medidas de seguridad tanto personal como del equipo. En la Figura 2.19 se muestran los dispositivos de seguridad utilizados para proteger el equipo de una explosión.



**Figura 2.19** Reactores de síntesis para el uso en microondas.

Una vez asegurados los reactores de síntesis, se colocaron en el equipo de microondas y programaron las condiciones requeridas (100 W, 200°C constantes durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 10 minutos y 20 minutos de enfriamiento). Posteriormente, al término de la reacción, los dispositivos se abrieron y se obtuvieron los productos de síntesis. Los polvos obtenidos se manejaron de la misma forma que los experimentos anteriores, se realizaron 5 lavados para desechar el sobrenadante y fueron secados en un horno de vacío a 100°C durante 24 horas. Una vez terminado ese proceso, se obtuvo el polvo del material compuesto entre GO-HAp para su futura caracterización (ver Figura 2.20).



**Figura 2.20** Polvos del material compuesto (GO-HAp) de izquierda (menor concentración) a derecha (mayor concentración).

En el siguiente Capítulo, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los polvos de GO-HAp, de manera individual y en conjunto (material compuesto) por las diferentes técnicas utilizadas.

### 2.9 Metodología experimental para el análisis de sensado de gases

Se utilizaron 0.5 gramos de óxido de grafeno por cada muestra, las cuales fueron comprimidas con una prensa de dos toneladas durante 10 minutos en un dispositivo fabricado para la producción de pastillas. Posteriormente, se colocaron 2 contactos de plata sobre la superficie de cada pastilla y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 hora. Al término, diferentes concentraciones 100, 200, 400, 600, 800 and 1000 ppm de CO<sub>2</sub> fueron introducidas al sistema de medición a partir de un medidor de flujo de masa a 100°C. Finalmente, se obtuvieron los valores de resistencia dinámica por cada muestra a diferentes concentraciones.

### 2.10 Metodología experimental para pruebas de citotoxicidad

Primeramente, se realizó un cultivo de células de tejido adiposo con el fin de obtener andamios de crecimiento aunados a las muestras de GO-HAp. Al verificar el crecimiento de las células, se sembraron en una plaza de 24 pozos, considerando un tiempo de 72 horas previas a la adhesión al sustrato. Posteriormente, se colocaron los andamios de las muestras obtenidas (HG1-HG5) con una temperatura

de incubación de 37°C en una atmósfera al 5% de CO<sub>2</sub> y 95% de humedad. Finalmente, al término de 48 horas, se evaluó el efecto citotóxico.

### 2.11 Equipos utilizados para la caracterización de muestras

Para la caracterización de todas las muestras analizadas en este trabajo, se ocuparon los siguientes equipos. En la técnica de difracción de rayos X (DRX) se utilizó un equipo de la marca Bruker modelo Discover D8 con una radiación CuK $\alpha$  a 1.54 Å con el fin de verificar el grado de oxidación de las muestras de GO observando un desplazamiento de los picos principales y asimismo identificar la fase presente en las muestras de hidroxiapatita. En la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS) se utilizó un equipo de la marca JEOL modelo JSM-5900LV con el objetivo de observar la morfología de GO e hidroxiapatita; este equipo tiene acoplado un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS), que permite hacer análisis químico elemental semicuantitativo, de manera simultánea de las muestras en estudio. Para la técnica de microscopía electrónica de transmisión se utilizó un equipo de la marca JEOL modelo 2010F con un haz de energía de electrones de 200 KeV. En la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó un equipo Perkin Elmer Spectrum 2 por la técnica de reflexión total atenuada (ATR) para confirmar la presencia de las bandas características vibracionales de las muestras. En la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA) se utilizó un equipo Asylum Research Cypher con el fin de observar la topografía de las láminas de GO y para obtener una mejor definición en el tamaño de las partículas de hidroxiapatita. Asimismo, la técnica de microscopía Raman únicamente se utilizó para analizar las muestras de GO, se usó un equipo Horiba Yvon Lab Ram 800, de Nd: YAG ( $\lambda = 532$  nm) a niveles de potencia de 0.5 mW sobre la muestra para evitar efectos de calentamiento y posibles cambios estructurales en la muestra. En el caso de las muestras de GO utilizadas para el sensado de gases, se utilizó un sistema de detección de gases casero con entrada de CO<sub>2</sub>, asimismo, un multímetro digital marca Fluke con el fin de obtener la respuesta de resistencia dinámica a diferentes concentraciones

## Capítulo 3

### Resultados

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de HAp, gO, GO, GO<sub>r</sub> y material compuesto (GO-HAp).

### 3.1 Resultados de hidroxiapatita modificando pH

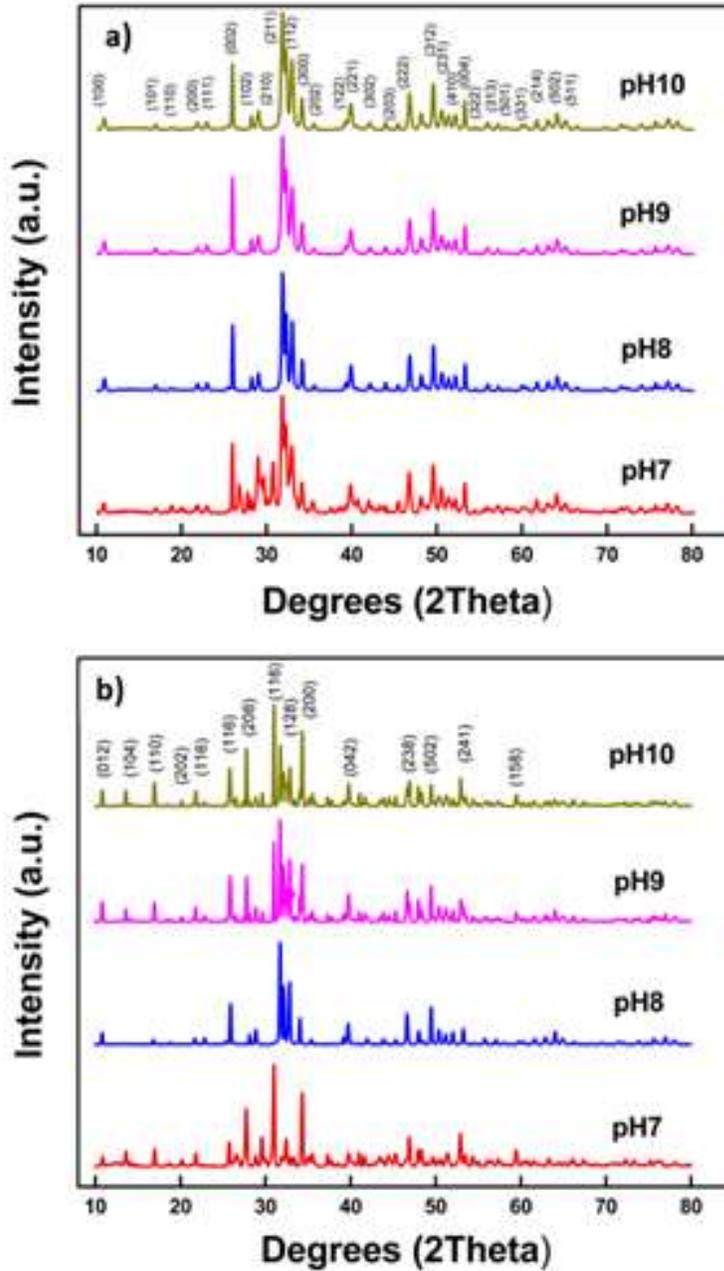
En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de hidroxiapatita variando el pH de la solución y dejando fijas otras variables como temperatura (200°C), tiempo de síntesis (30 min) y cantidades de reactivos precursores que, en trabajos anteriores a esta tesis doctoral, fueron investigados y fueron determinados. Asimismo, se varió el tiempo de sinterización de las muestras, obteniendo 2 grupos de muestras a 500°C y 900°C.

#### 3.1.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En el caso de las muestras obtenidas a 500°C, la determinación de la estructura cristalina de la hidroxiapatita sintetizada por el proceso hidrotérmal inducido por microondas a diferentes pH, se realizó mediante DRX identificando los picos máximos de difracción característicos de la hidroxiapatita, mediante la comparación con el patrón estándar de la HAp de las tarjetas PDF-00-009-0432 y PDF-00-064-078, distinguiendo todos los picos característicos principales a 25.8 °, 31.7 °, 32.1°, 32.9 °, 34.0 °, 46.7 °, para  $2\theta$ , que corresponden a la indexación (0 0 2), (2 1 1), (1 1 2), (3 0 0), (2 0 2), y (2 2 2), así mismo se identifican los picos de difracción a 22.9 °, 28.13°, 28.93°, 48.09°, (1 1 1), (1 2 2), (2 1 0) y (3 2 2), y picos de difracción con muy baja intensidad a 50.49°, 51.27° y 53.10° que definen a los siguientes planos (231), (410) y (004), donde todos corresponden a los planos de la red hexagonal de la hidroxiapatita, cómo se ilustra en la Figura 3.1. Sin embargo, los resultados del análisis Rietveld muestran la aparición de la fase monoclinica. Esto se debe a la superposición de los picos principales de la hidroxiapatita en ambas fases, lo cual, el análisis Rietveld ayuda en la cuantificación de las fases presentes.

Asimismo, para las muestras obtenidas con temperatura de sinterización de 900°C, se identifica nuevamente la presencia de hidroxiapatita con las mismas tarjetas de indexación, sin embargo, con el incremento de temperatura es posible identificar la aparición de una nueva fase denominada Withlockita PDF 70-2065, la cual, de

acuerdo con la literatura, presenta diversos polimorfos, entre ellos, el que se encuentra en esta muestra se denomina Tuite ( $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>.



**Figura 3.1.** Difractogramas de las muestras a diferentes pH con (a) 500°C y (b) 900°C, temperaturas de sinterización.

### 3.1.2 Análisis Rietveld

A continuación, en la Tabla 3.1.y Tabla 3.2 se muestran los resultados del análisis Rietveld de las muestras sinterizadas a 500 y 900°C, respectivamente. Tomando en cuenta diferentes condiciones de pH (7, 8, 9 y 10). En la Tabla 3.1 se observan las muestras de HAp sinterizadas a 500° C, mostrando la cuantificación de dos fases, hexagonal y monoclinica, observando la presencia mayoritaria de la fase monoclinica, y mostrando una disminución del tamaño de cristal conforme se aumenta el valor del pH.

**Tabla 3.1** Muestras sinterizadas a 500°C

Muestra	HAp hexagonal		HAp monoclinica		Rwp exp
	(%) Fase	Tamaño de cristal (nm)	(%) Fase	Tamaño de cristal (nm)	
pH7	14.96	21.3	85.04	43.80	5.67
pH8	3.26	34.3	96.74	36.80	5.92
pH9	3.28	38.8	96.72	26.20	5.23
pH10	4.76	40.8	95.24	22.90	5.11

En la Tabla 3.2 se presenta el análisis Rietveld de las muestras sinterizadas a 900°C., se observa que debido al incremento en la temperatura de sinterización surgió la aparición de una nueva fase mayoritaria en casi todas las muestras llamada Whitlockite (exceptuando la muestra pH8), sin embargo, haciendo una comparación con el incremento en el pH, se observa un aumento en el porcentaje de la fase monoclinica, asimismo en todas las muestras y respecto a las fases monoclinica y hexagonal, el tamaño de cristal se incrementa.

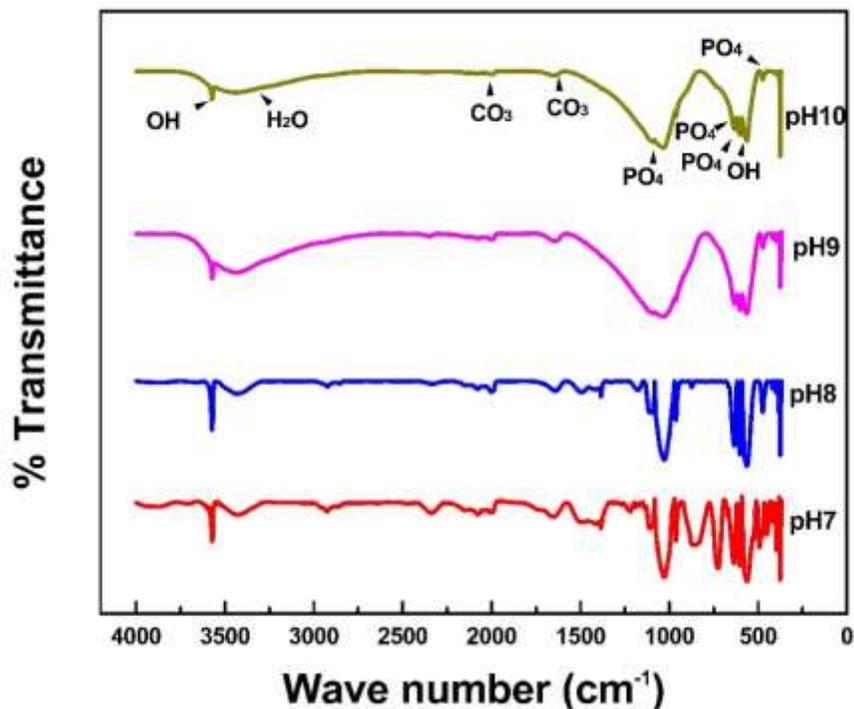
**Tabla 3.2.** Muestras sinterizadas a 900°C.

Muestra	Whitlockite		HAp hexagonal		HAp monoclinica		Rwp exp
	(%) Fase	Tamaño de cristal (nm)	(%) Fase	Tamaño de cristal (nm)	(%) Fase	Tamaño de cristal (nm)	
pH7	92.86	45.80	0.75	68.30	6.41	62.40	4.86
pH8			4.99	56.40	95.01	76.20	4.79
pH9	42.00	87.70	1.06	68.00	56.94	66.80	5.12
pH10	83.51	48.20	3.53	76.40	12.92	88.40	5.24

De acuerdo al análisis anterior, es posible verificar el porcentaje mayoritario de fase monoclinica de la HAp en las muestras sinterizadas a 500°C, sin embargo, en las muestras obtenidas a 900°C, la presencia de hidroxiapatita (monoclinica y hexagonal) pierde sentido debido a la desintegración de la HAp.

### 3.1.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

Las muestras obtenidas se analizaron por FTIR, los resultados se presentan en la Figura 3.2 y en la Tabla 3.4. Por lo tanto, en la Figura 3.2 se observan las bandas características de la hidroxiapatita a 500°C, primeramente, la banda de absorción a 3570  $\text{cm}^{-1}$  y 633  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al grupo  $\text{OH}^-$  de la hidroxiapatita. Las bandas a 472, 566, 603, 960, 1035-1092  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . Asimismo, es posible visualizar bandas relacionadas al grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  que se encuentran en 1640 y 1950  $\text{cm}^{-1}$ . Además, es posible observar la presencia de otras bandas para los casos de pH7 y pH8 las cuales se atribuyen a la presencia de precursores de fosfato y de calcio que no reaccionaron durante el proceso de síntesis.



**Figura 3.2.** Espectros FTIR de las muestras a diferentes pH's (7, 8 9 y 10) a 500°C.

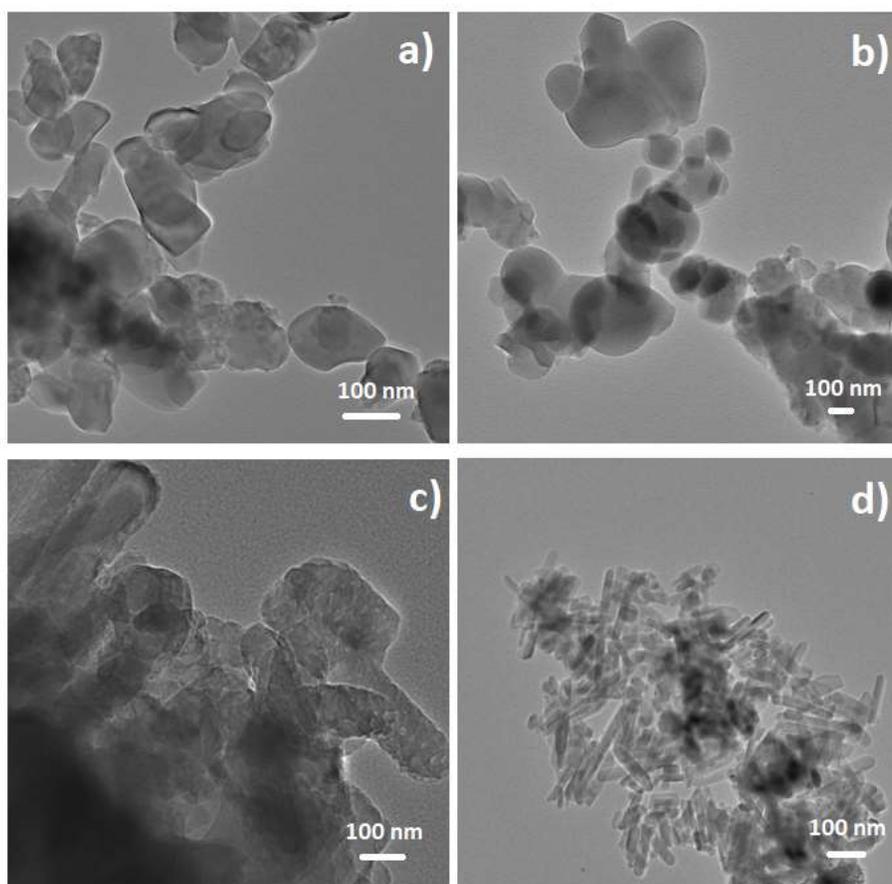
De acuerdo a la información de la Figura 3.2, es posible visualizar diferentes tipos de enlaces, los cuales se muestran en la Tabla 3.3, considerando la región del espectro en dónde se encuentran y el modo vibracional presente.

**Tabla 3.3.** Grupos funcionales característicos de la hidroxiapatita

Enlace	Región	Modo vibracional
OH	3570 y 633 $\text{cm}^{-1}$	Estiramiento y flexión
PO <sub>4</sub>	472, 566, 603, 960, 1035 y 1092 $\text{cm}^{-1}$	Estiramiento
CO <sub>3</sub>	1640 y 1950 $\text{cm}^{-1}$	Flexión

### 3.1.4 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 3.3, se muestran las micrográficas obtenidas de las muestras tratadas con diferente valor de pH (7,8,9 y 10) a 500°C. En la Figura 3.3 (a), se observa la presencia de partículas subhedrales, las cuales presentan tamaños aproximados a 100 nm, en el inciso b) comienza el desarrollo de partículas subhedrales a partículas semi-esféricas con tamaños de 100-200 nm. Asimismo, en (c) se visualiza la formación de nano-rods con dimensiones de 250 nm de largo por 100 nm de diámetro. Sin embargo, la formación completa de nano-rods es observable en (d) con el valor de pH más alto.



**Figura 3.3.** Micrográficas (MET) de las muestras a diferentes pH (7, 8, 9 y 10) a 500°C, correspondientes con a), b), c) y d), respectivamente.

## 3.2 Resultados de hidroxiapatita utilizando CTAB como agente tensoactivo para el control de tamaño de partícula

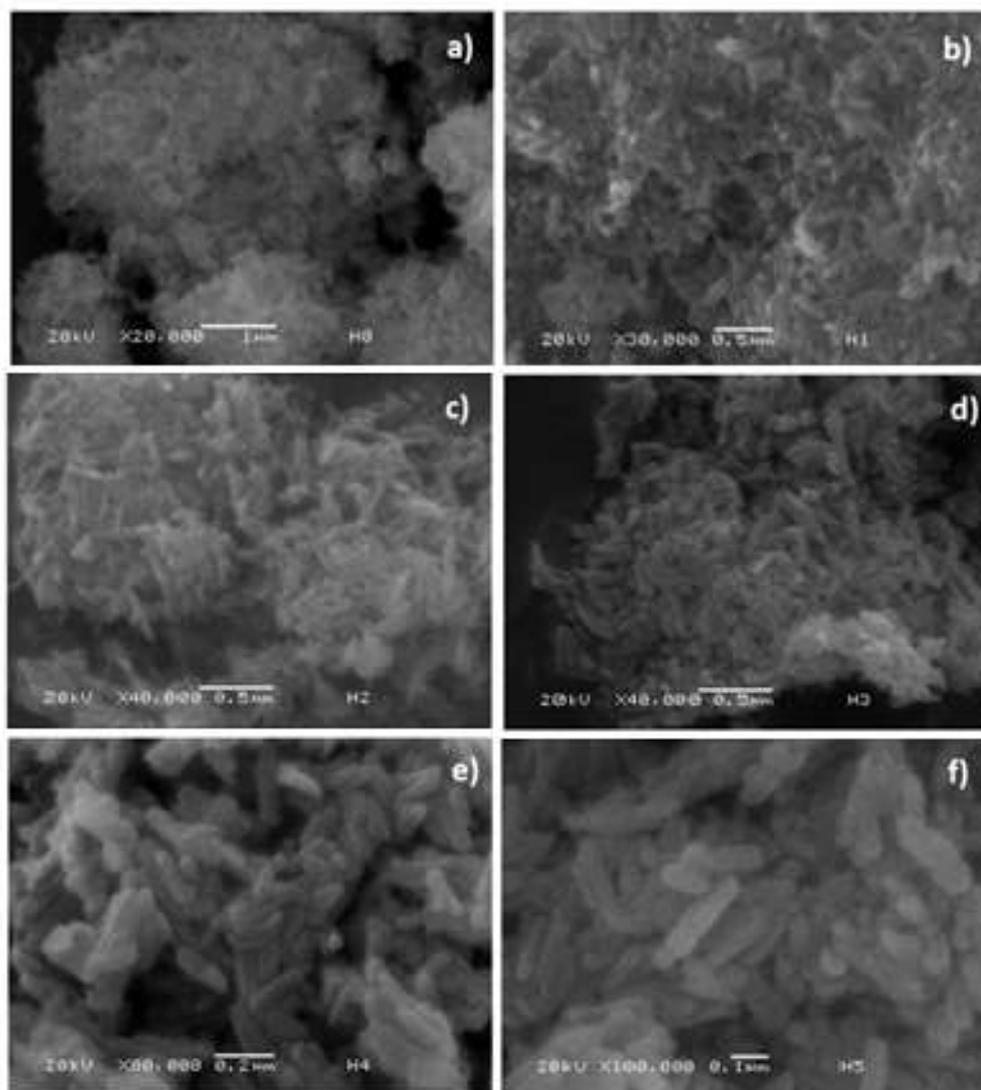
Al término de la síntesis de hidroxiapatita utilizando CTAB, el siguiente paso fue caracterizar las muestras obtenidas por diferentes técnicas tales como; microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier.

### 3.2.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.4 se muestran las micrográficas obtenidas de la síntesis de hidroxiapatita con diferentes concentraciones de CTAB. En la muestra H0 se observan diversos aglomerados conformados por “rods<sup>23</sup>” los cuales presentan longitudes de ~241 nm y 52 nm de diámetro. En la muestra H1, se identifican longitudes entre ~242 nm de largo por 61 nm de diámetro. Asimismo, en la muestra H2 se aprecian estructuras de ~200 nm de largo por 45 nm de diámetro así como estructuras de menor tamaño. Algo notable en las micrográficas obtenidas es la disminución de la longitud de las estructuras acorde al incremento en la concentración de surfactante. En la muestra H3, se observan rods con dimensiones entre ~190 nm de largo por 45 nm de diámetro. En la muestra H4, las longitudes alcanzan hasta 174 nm de largo por 44 nm de diámetro, sin embargo, en la muestra H5 fue posible observar longitudes de 137 nm de largo por 43 nm de diámetro.

---

<sup>23</sup> Rods. Estructuras 1D (barras, tubos, varillas y fibras) cuyas dimensiones en longitud sean de 100 nm a 10 micras



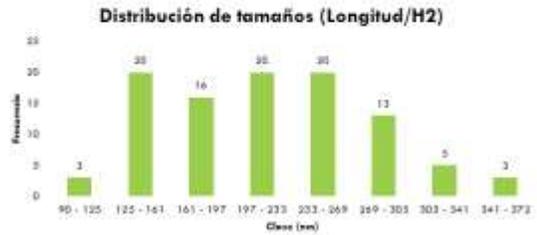
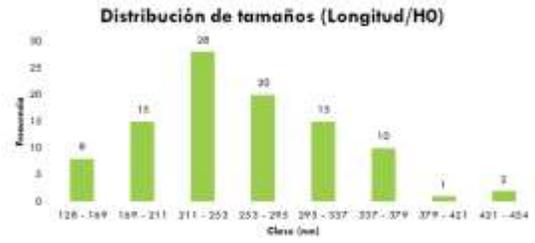
**Figura 3.4.** Micrograffías obtenidas mediante la técnica MEB, de las muestras H0 (a), H1 (b), H2 (c), H3 (d), H4 (e) y H5 (f).

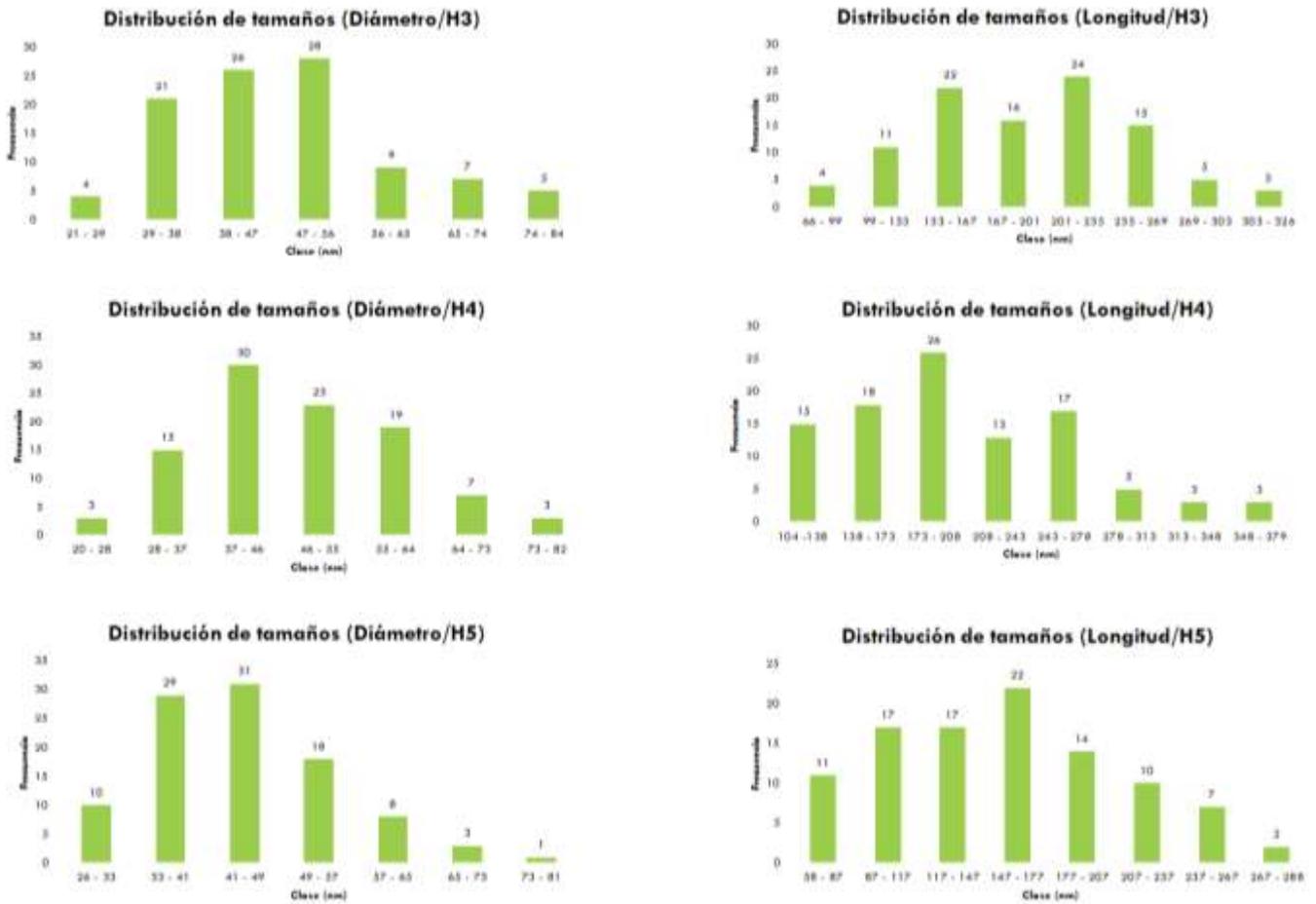
Asimismo, se realizó un conteo de partículas para conocer las dimensiones generales (diámetro y longitud) el cual se observa en la Figura 3.5 y en la Tabla 3.4. Las mediciones se realizaron con el software Image J. No obstante, se propuso utilizar otra técnica con mayor visualización de los rods (TEM) para confirmar las dimensiones de los mismos

En la Figura 3.5, se muestra un concentrado de información, relacionado con las dimensiones (diámetro y longitud) de las nano-partículas obtenidas por la síntesis de hidroxiapatita con CTAB. La información recabada se representa en la Tabla 3.4 por clases de tamaños (nm) y finalmente obteniendo una media aritmética. Se observa que las dimensiones obtenidas de HAp sin el uso de CTAB se encuentran en una clase de 211 a 253 nm de largo por 56 a 67 nm de diámetro. Al agregar las diferentes concentraciones de CTAB, comienza un proceso miscelar, en el que estos agentes químicos, rodean las partículas de HAp y generan una opresión a estas, reduciendo significativamente sus dimensiones. El hecho de reducir sus dimensiones, presenta ventajas respecto a la mejora de sus propiedades. Asimismo, la muestra con 0.05 g de CTAB, presenta longitudes promedio de 249 a 293 nm de largo por 51 a 60 nm de diámetro, además, la muestra con mayor cantidad de agente tensoactivo, presenta longitudes de 137 a 157 nm de largo por 41 a 49 nm de diámetro.

### Diámetros

### Longitudes





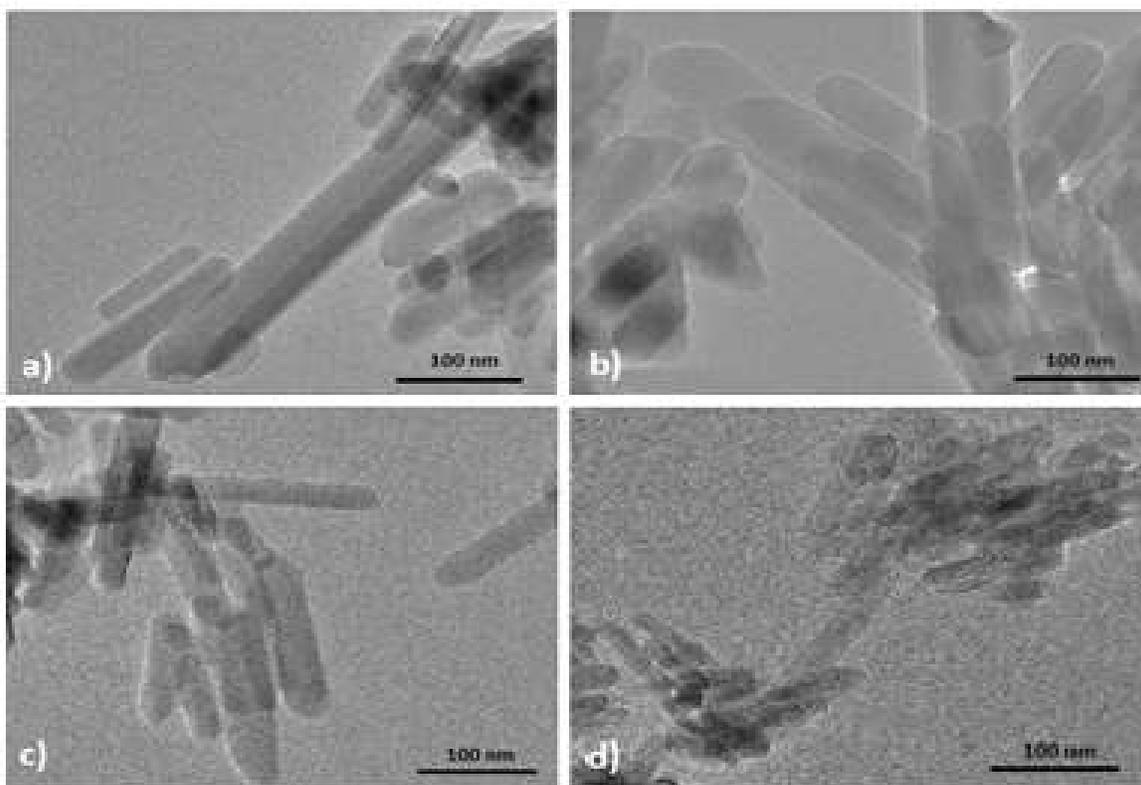
**Figura 3.5.** Histograma de diámetros y longitudes de nano-rods en las muestras de HAp+CTAB

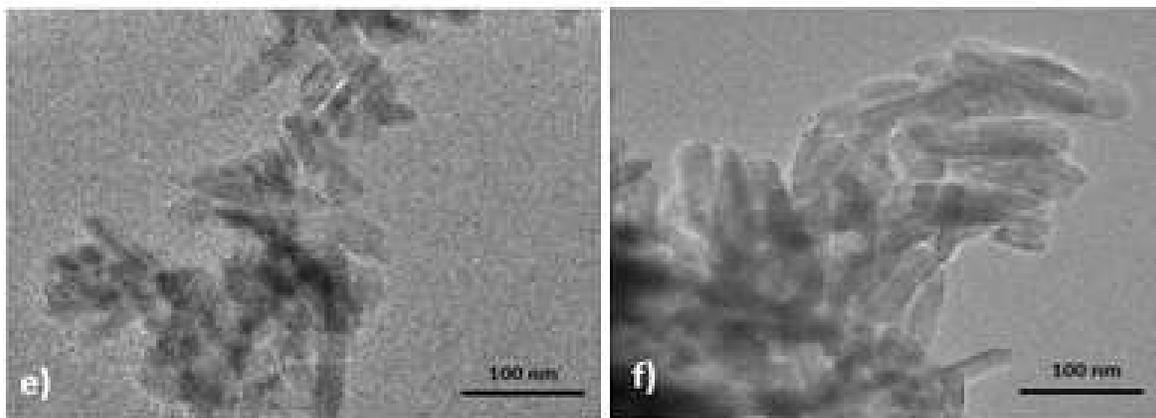
**Tabla 3.4.** Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp.

Muestra	Longitud (nm)	Diámetro (nm)
H0	241.19	51.41
H1	242.11	60.97
H2	199.86	45.09
H3	189.46	45.50
H4	173.87	44.69
H5	136.52	43.17

### 3.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 3.6, se observan las micrográficas obtenidas de las muestras de HAp (H0, H1, H2, H3, H4 y H5). Para determinar los tamaños en las diferentes muestras, se utilizó el software Image J, mediante el cual se obtiene información relacionada con los diámetros y longitudes de los nanorods. La micrografía (a) perteneciente a la Figura 3.6, exhibe la morfología de la muestra que no contiene surfactante, en donde se observan rods del orden de 106 – 141 nm de largo por 28 - 33 nm de diámetro, en (b), se aprecia el crecimiento de los nanorods, con longitudes de entre 120 a 154 nm de largo y 32 a 40 nm de diámetro. Asimismo, en la micrografía (c), se distingue un incremento en el tamaño de los nanorods, con longitudes de entre 127 a 185 nm y diámetros de 43 a 48 nm. Sin embargo, en la micrografía (d), (e) y (f), se observa una reducción en el tamaño de los nanorods, esto se debe al aumento de porcentaje de CTAB, el cual funge un papel importante en el control del tamaño de las nano partículas.





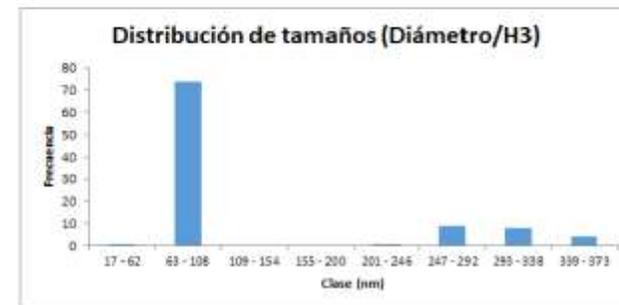
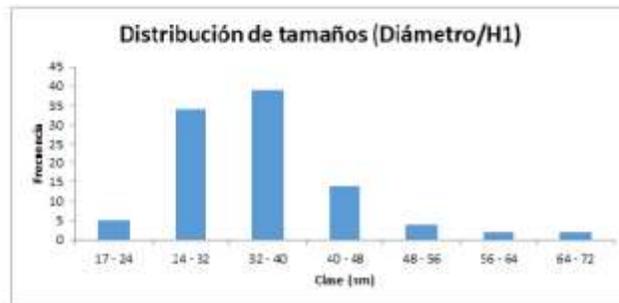
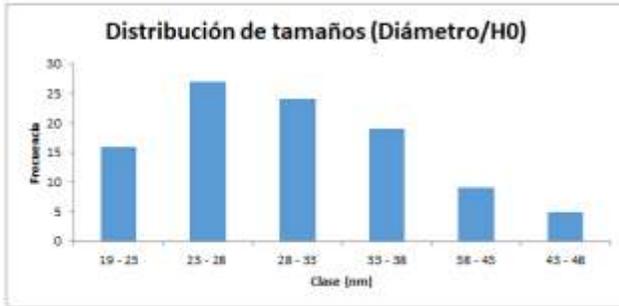
**Figura 3.6.** Micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión H0, H1, H2, H3, H4 y H5 correspondientes a), b), c), d) e) y f), respectivamente.

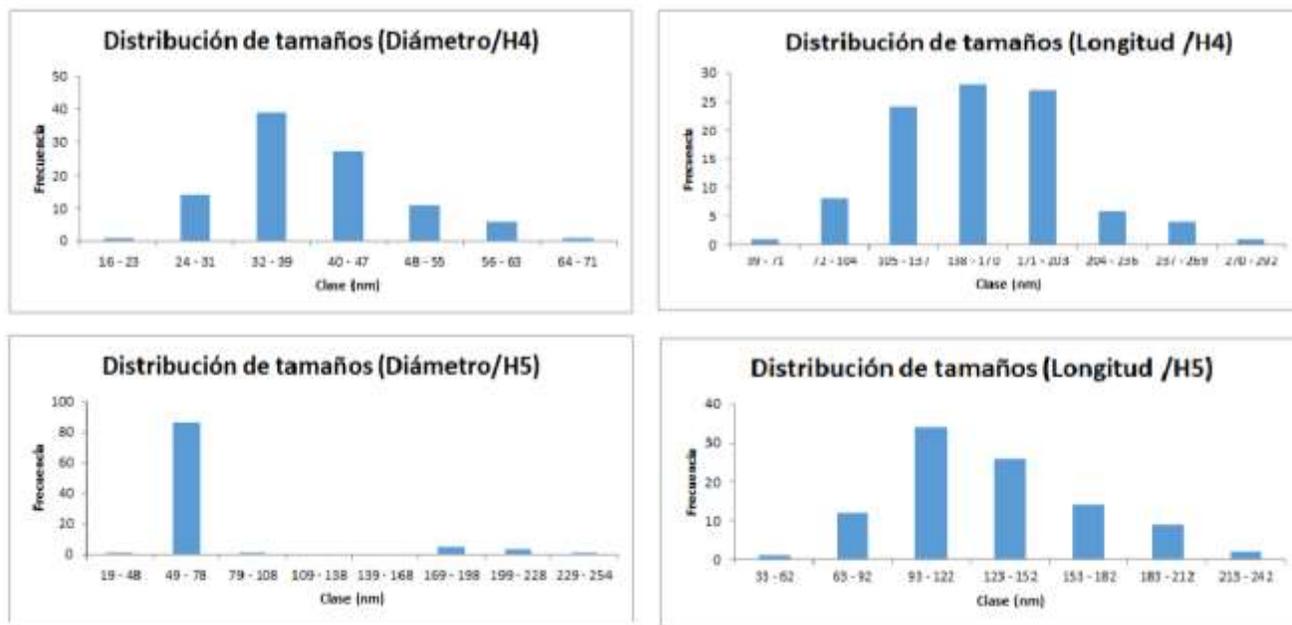
En la Figura 3.7, se muestra un estudio estadístico, representando las clases (dimensiones) de las estructuras (longitud/diámetro) por cada muestra, se realizaron un total de 100 mediciones por cada muestra, obteniendo una media aritmética, la cual se representa en la Tabla 3.5. Asimismo, se observan resultados más certeros debido a la mejora en la claridad de las imágenes obtenidas por la técnica MET, en comparación de MEB, por lo tanto, se presentan valores más precisos en las mediciones. En la muestra sin el uso de agente tensoactivo (H0), se observan dimensiones entre 71 y 106 nm de largo por 23 y 28 nm de diámetro. En el caso de la muestra con menor cantidad de CTAB y haciendo una comparación, el análisis de la muestra de H2 disminuyó en un 25.4% de diámetro y un 17.4% de longitud. Para la muestra H3, disminuyó 26% en diámetro y 21.6% en longitud. La muestra de H4 con 0.25% en concentración de CTAB disminuyó 26.7% en diámetro y 28.2% en longitud. Finalmente, la muestra de H5 con la mayor cantidad de surfactante disminuyó en un 29.2% con respecto al diámetro y 43.6% en longitud.

Aunado a lo anterior y a partir de los resultados de las Tablas 3.4 y 3.5 se comprueba que existe una reducción controlada a partir del uso de CTAB en las muestras de HAp. Presentando una reducción del 14% entre la muestra con mayor concentración de agente surfactante y la muestra sin uso de este.

## Diámetros

## Longitudes





**Figura 3.7.** Histograma de diámetros y longitudes de los rods en las muestras de HAp (MET).

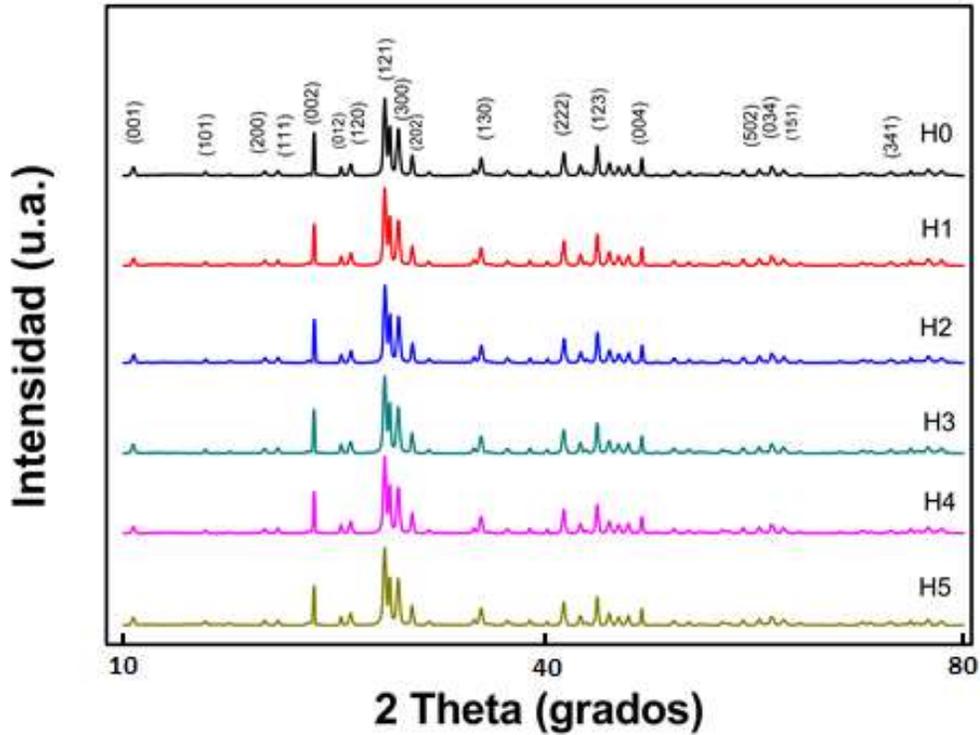
**Tabla 3.5.** Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp.

Muestra	Longitud (nm)	Diámetro (nm)
H0	103.15	33.91
H1	135.47	41.11
H2	147.1	33.18
H3	123.17	30.85
H4	110.63	30.75
H5	86.90	29.43

### 3.2.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La evaluación de las características estructurales de las muestras obtenidas de HAp+CTAB se determinaron mediante de difracción de rayos X. En la Figura 3.8, se observan diferentes patrones de difracción correspondientes a las muestras H0, H1, H2, H3, H4, identificando los planos cristalográficos correspondientes a la fase hidroxiapatita monoclinica identificados con la tarjeta PDF-01-089-4405. Así mismo se aprecia un incremento en el grado de cristalinidad, relacionado directamente con los picos estrechos presentes en los difractogramas comprobado por el aumento en

la intensidad de los picos característicos de la fase encontrada. Además, debido a la similitud de los picos de los difractogramas observados de la Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Patrones de difracción obtenidos de HAp+CTAB.

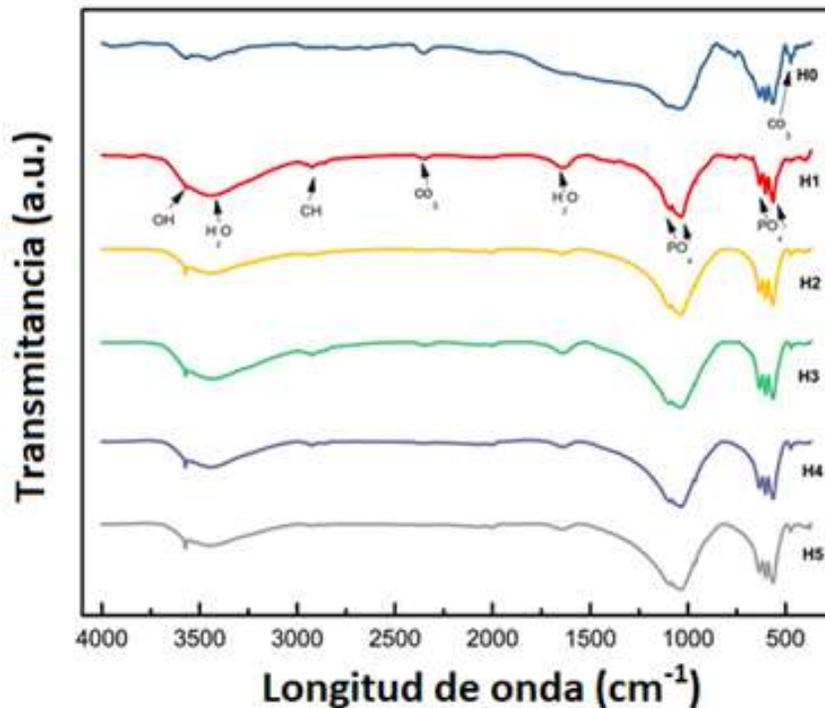
Se realizó un análisis de tamaño de cristal a partir de la ecuación de Debye Scherrer para determinar el tamaño de cristal presente en las muestras. En la Tabla 3.6, se muestra el tamaño de cristal y la relación Ca/P de las muestras con diferentes concentraciones de CTAB

**Tabla 3.6** Razón Ca/P y tamaño de cristal de las muestras HAp+CTAB.

Muestra	Razón Ca/P	Tamaño de cristal (nm)
H0	1.67	41.56
H1	1.68	51.18
H2	1.69	46.71
H3	1.69	49.32
H4	1.69	47.99
H5	1.67	47.33

## 3.2.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3.9, se muestran los diferentes espectros obtenidos de las muestras de hidroxiapatita con y sin el uso de surfactante. Una diferencia importante es el espectro obtenido sin el uso de agente tensoactivo en comparación con las muestras con agente tensoactivo, principalmente, se observa una banda relacionada al enlace C-H propiciado por el uso de CTAB, encontrado en la región de  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, en las muestras con aumento de concentración de agente tensoactivo, es posible verificar la vibración de valencia del grupo hidroxilo correspondiente al agua (humedad) representada con la banda encontrada en la región  $3448 - 3600\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, a  $3570\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda fina correspondiente al grupo OH estructural. Asimismo, es posible observar las bandas relacionadas con el grupo  $\text{PO}_4$  en  $571 - 692\text{ cm}^{-1}$  y  $1040 - 1087\text{ cm}^{-1}$ . Además, es posible observar al grupo  $\text{CO}_3$  en  $460$  y  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Debido a lo anterior, corroborando la presencia de hidroxiapatita controlada con agente tensoactivo CTAB.



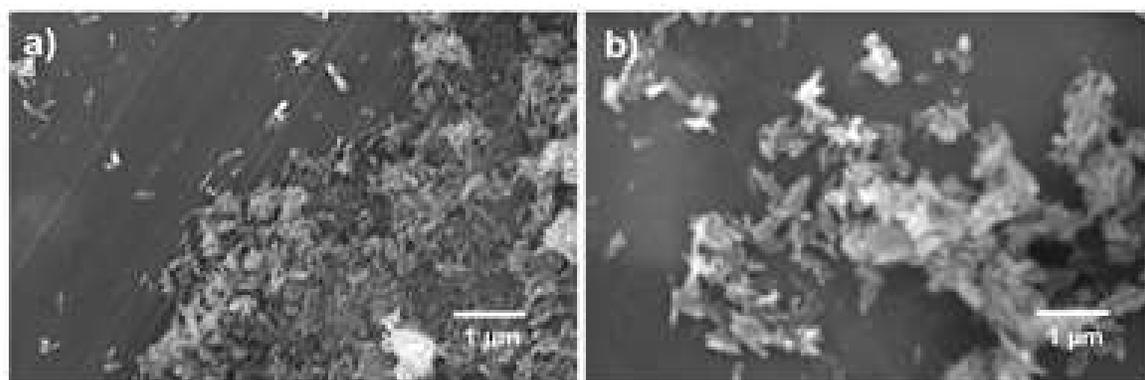
**Figura 3.9.** Espectro infrarrojo (FTIR) de las muestras de HAp+CTAB.

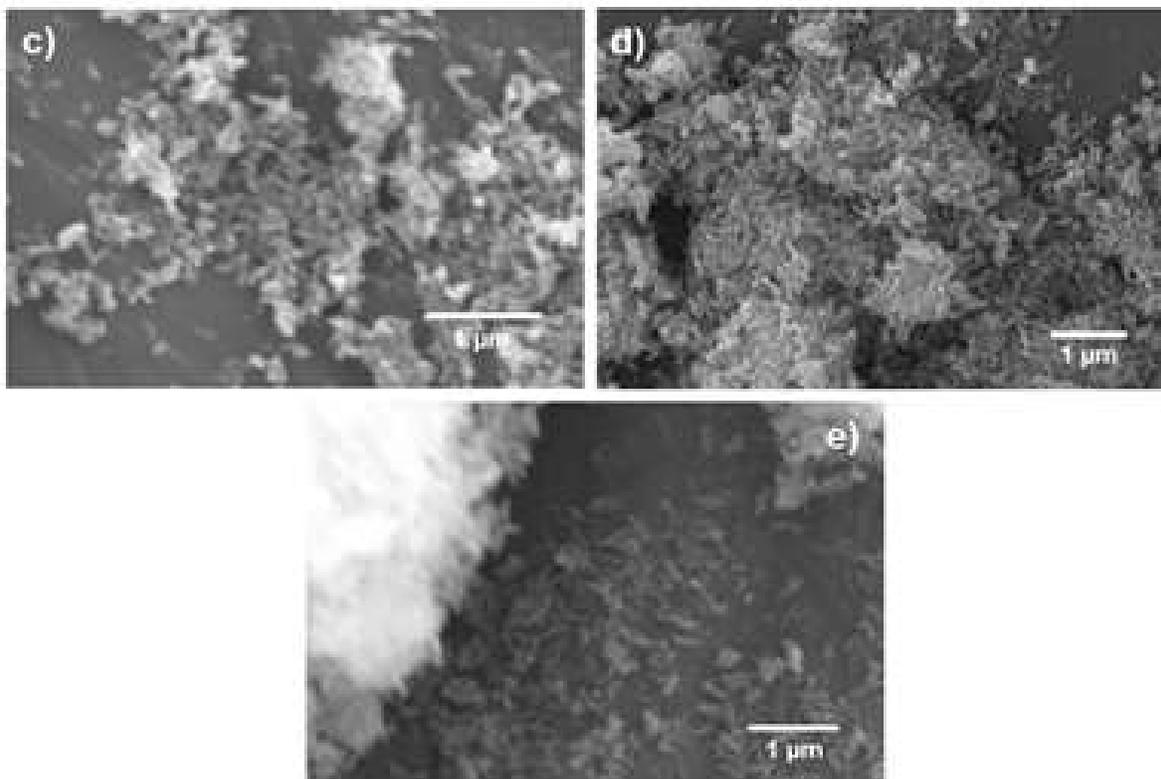
### 3.3 Resultados de HAp dopada con samario

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de nano partículas de HAp con samario.

#### 3.3.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.10, se presentan las micrografías de la hidroxiapatita sintetizada con las diferentes concentraciones de samario, utilizado como elemento dopante. En estas muestras, la temperatura de sinterización fue de 500°C. En a) se observa la formación de nano-rods con dimensiones de 100 nm a 150 nm de largo, asimismo, con diámetros de 50 nm a 60 nm, además es posible visualizar aglomerados, en algunos casos conformados de nano-rods y en otros con partículas subhedrales de mayores dimensiones. En b) y c) que corresponden a concentraciones de 1.5% y 2%, se observan nano-rods con dimensiones de 100 nm, sin embargo, es posible también visualizar cúmulos de partículas de 0.5 a 1 micra. Asimismo, en d) y e), la formación de nano-rods se mantiene, con la diferencia de la aparición de mayor cantidad de aglomerados, los cuales se analizarán a mayor detalle con el análisis MET.

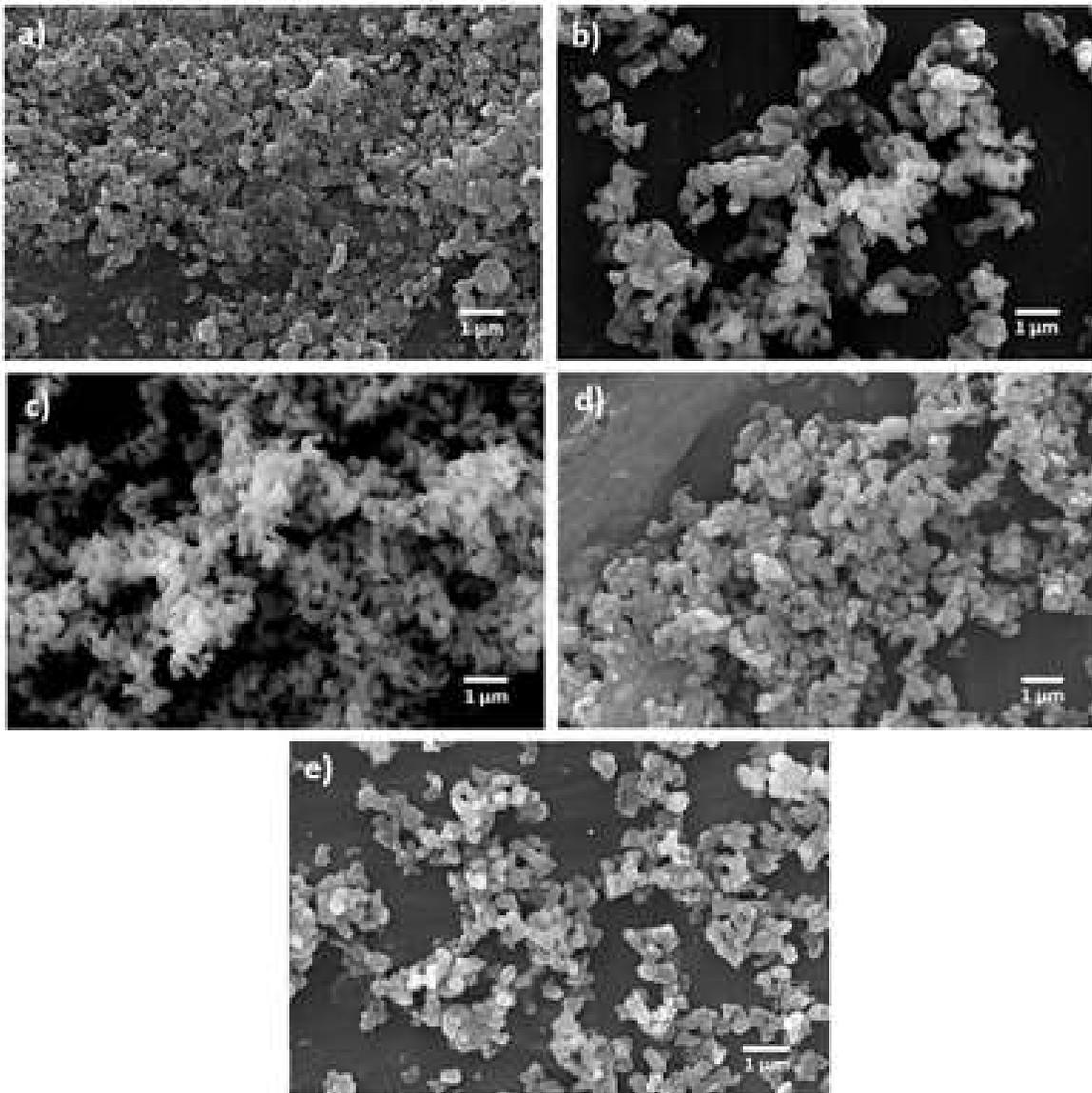




**Figura 3.10.** Micrografías de las muestras (MEB) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 500°C.

En la Figura 3.11, se presentan las micrografías correspondientes a las muestras de HAp con samario a diferentes concentraciones con una temperatura de sinterización de 900° C. En a) y b) es posible ver cúmulos de partículas subhedrales y en algunas zonas partículas semi-esféricas, encontrando dimensiones aproximadas a 500-800 nm, asimismo, en c) por otra parte se visualizan partículas que se encuentran en 300-600 nm, sin embargo, se observa una similitud a partículas en forma de rods, presentando un crecimiento de estas. En d), se visualizan partículas semi-esféricas, así como subhedrales, sin embargo, algo que resalta mucho más la atención es una partícula en forma circular con dimensiones aproximadas de 2 μm, que está situada en la parte inferior izquierda de la micrografía, la cual se asocia a la presencia de samario. En e), se determinan partículas subhedrales así como partículas en forma de placas con dimensiones de 450 a 500 nm. En las micrografías anteriormente discutidas, la coalescencia de las

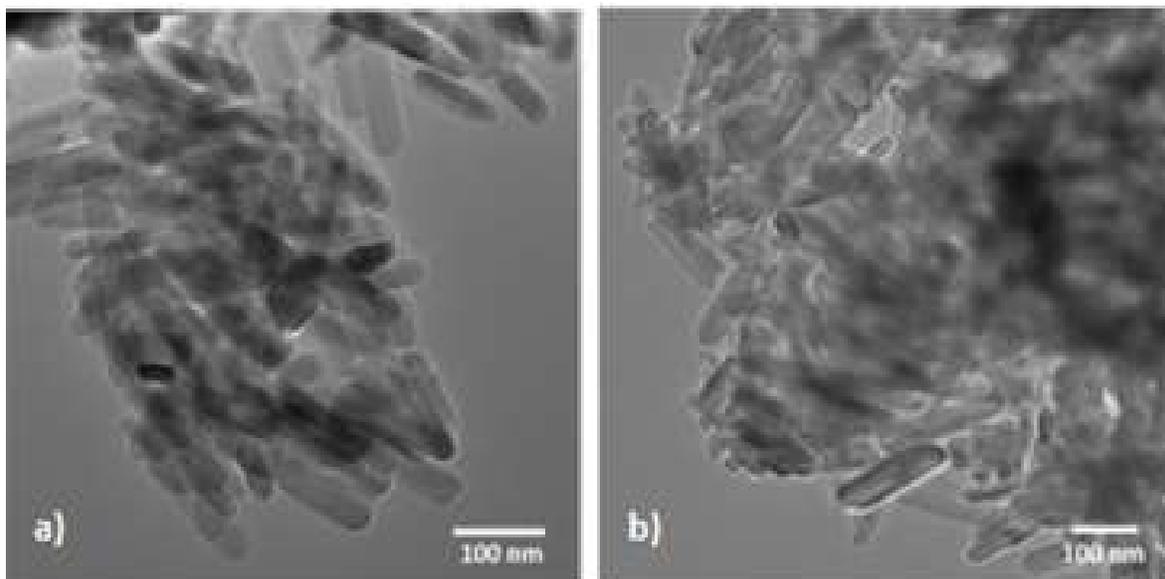
partículas es causada por el aumento de temperatura de sinterización, por tal motivo, se aprecia la variación morfológica en comparación con las muestras obtenidas a 500°C

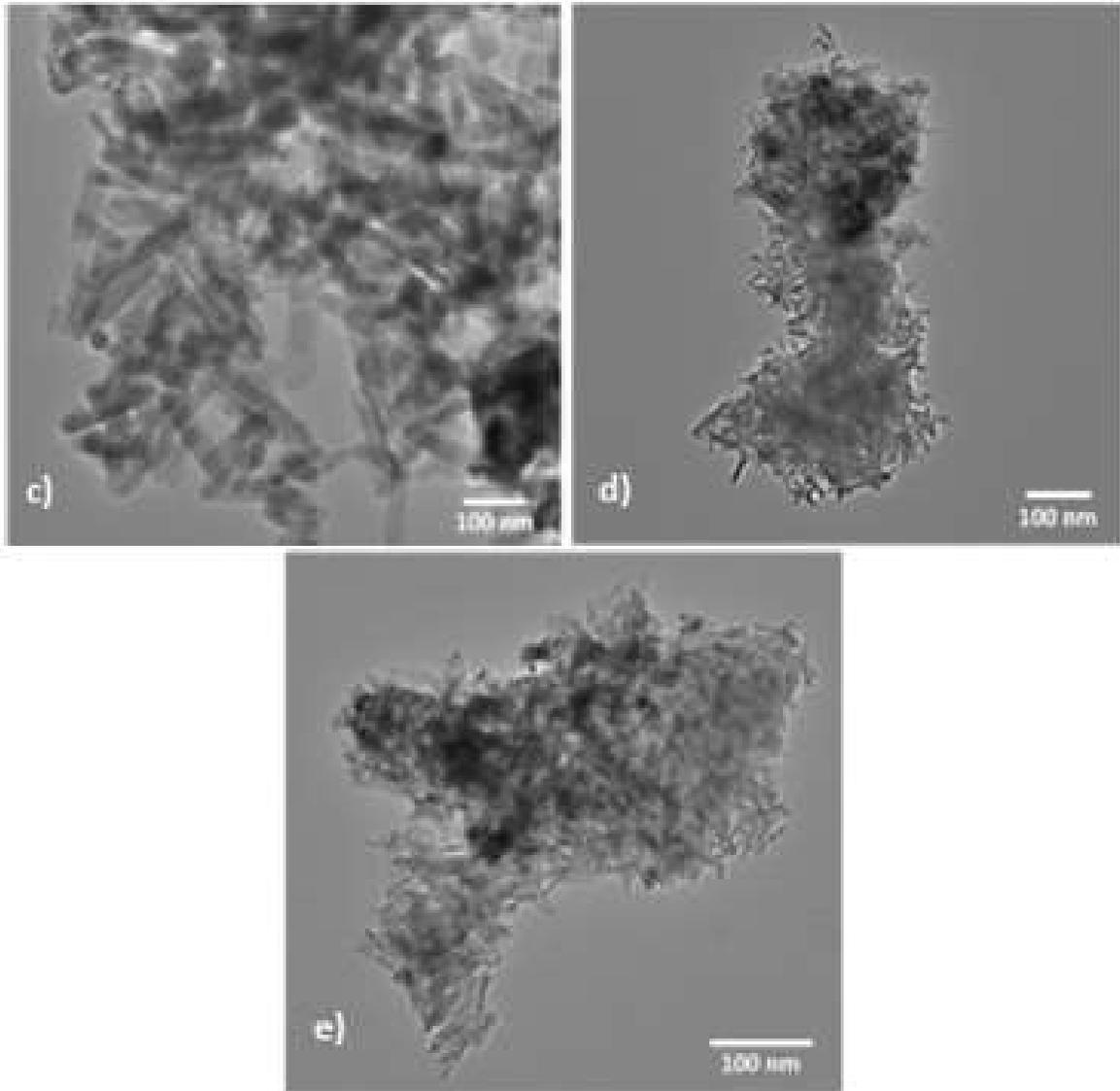


**Figura 3.11.** Micrografías de las muestras (MEB) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 900°C.

### 3.3.2. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 3.12 se observan diferentes micrografías de HAp con samario a diferentes concentraciones de dopante 1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3%, correspondientes con a), b), c), d) y e), respectivamente, obtenidas con una temperatura de sinterización de 500°C. En la Figura 3.12, específicamente en a), se observa la presencia de nano-rods con dimensiones aproximadas de 100-110 nm de largo con 20-30 nm de diámetro. Asimismo, en b) se visualizan nano-rods con 110 nm de largo y 20-25 nm de diámetro. Para el caso de c), se observan aglomerados conformados por nano-rods y la presencia de rods de manera individual con dimensiones de 120-130 nm de largo con 20 nm de diámetro. En el caso de d) y e), se identifican nano-rods con dimensiones de 60-70 nm de largo y 20-25 nm de diámetro, asimismo, se observan aglomerados esféricos pertenecientes al elemento samario, principalmente identificados por la diferencia de morfología (anhedral).





**Figura 3.12.** Micrografías de las muestras (MET) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 500 °C.

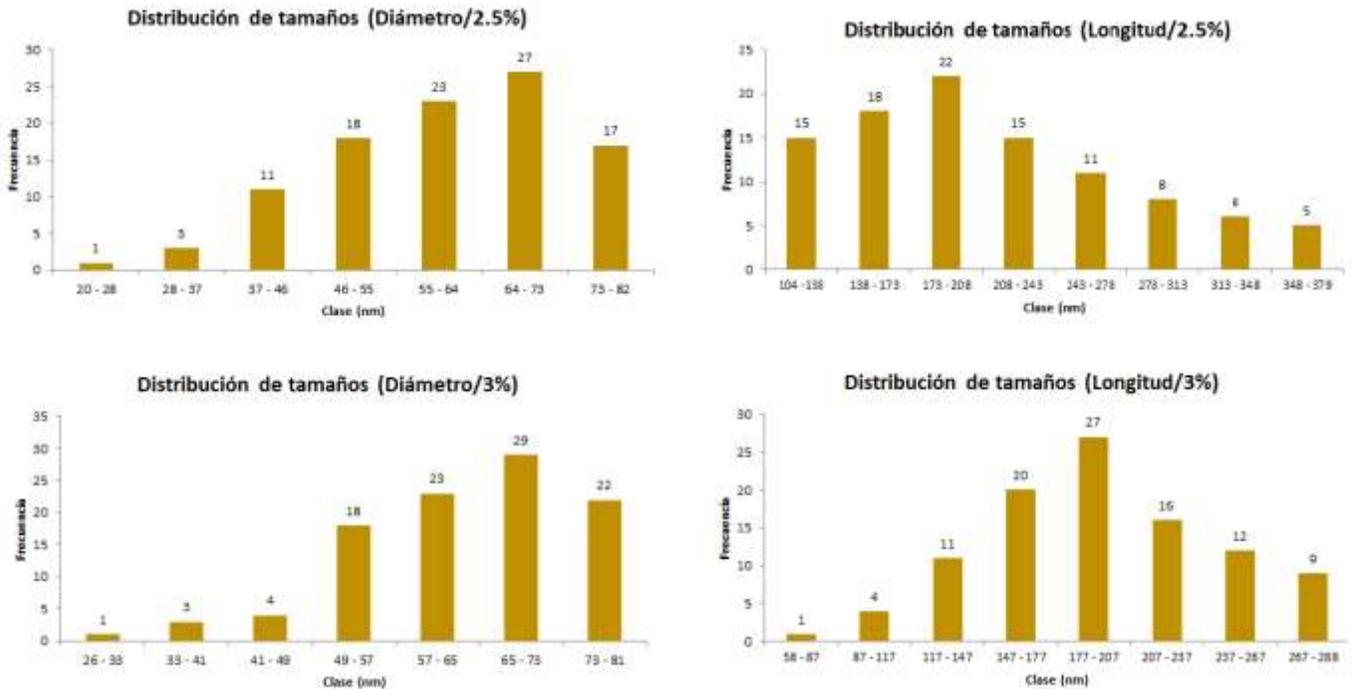
Igualmente se realizó un análisis estadístico sobre las dimensiones existentes en las nano partículas de HAp+ Sm, obteniendo diferentes clases de tamaños respecto longitud y diámetro. En la Figura 3.13 a 1% de concentración de samario, se observa la presencia mayoritaria nano partículas con diámetro de 69 a 78 nm, así como 161

a 205 nm de largo. En la muestra con 1.5% de samario, las dimensiones respecto a longitud y diámetro se reducen significativamente, de 69 a 74 nm de diámetro por 161 a 197 de lago de acuerdo al histograma mostrado. En la muestra con 2% de Sm, las nano partículas presentan un diámetro entre 65 y 75 nm, con 167 a 201 nm de largo. En la muestra con 2.5% de samario, las dimensiones se encuentran entre 64 y 73 nm de diámetro con 173 y 208 nm de longitud. Finalmente, en la muestra con mayor porcentaje de samario, las dimensiones se ubican en 65 a 73 nm de diámetro con 177 y 207 nm de longitud. Aunado a lo anterior, las dimensiones mostradas son un indicativo de los intervalos establecidos. En la Tabla 3.7 se muestran las medias aritméticas encontradas en cada muestra.

## Diámetro

## Longitud





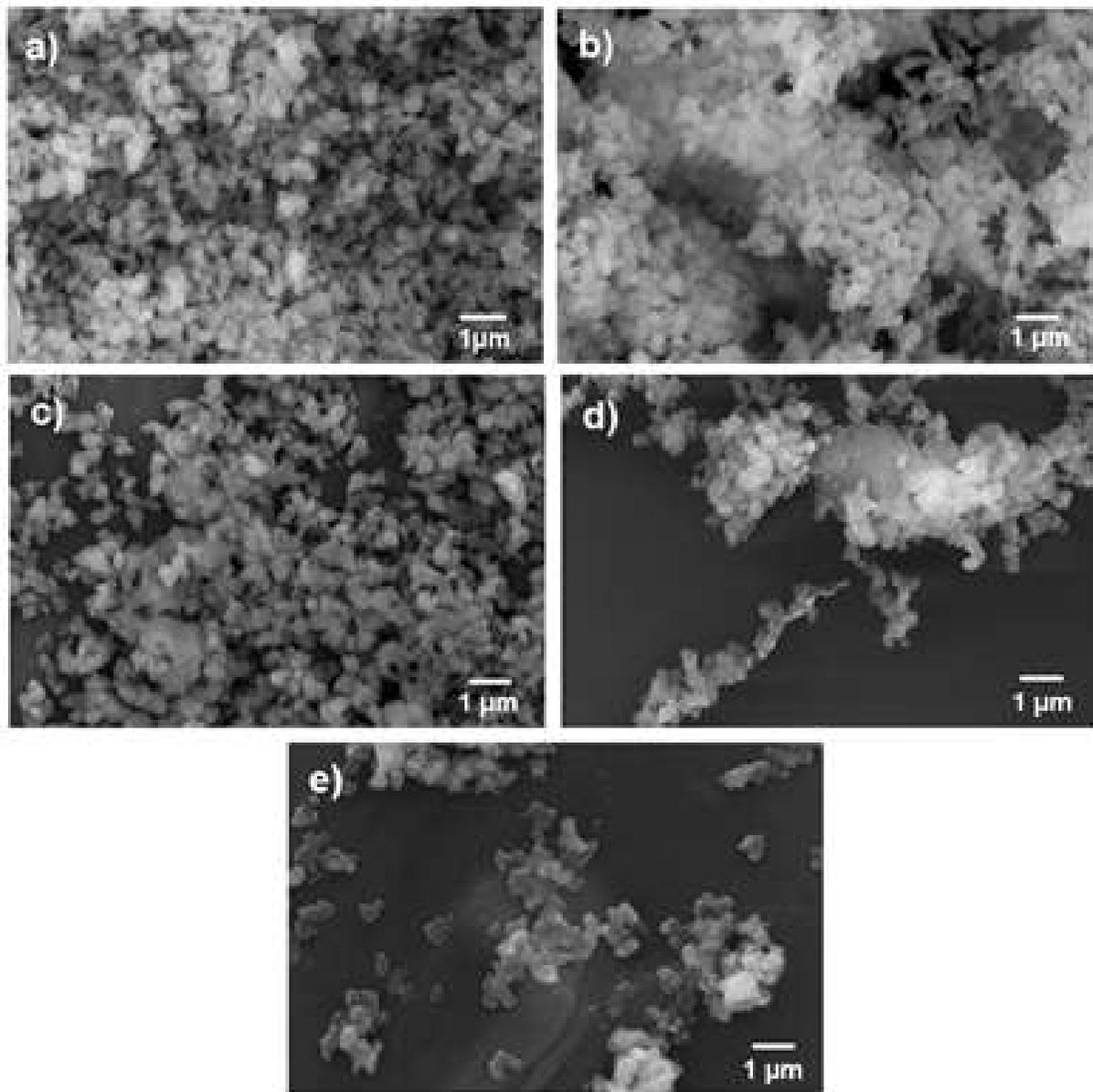
**Figura 3.13.** Histograma de diámetros y longitudes de los rods en las muestras de HAp+Sm.

**Tabla 3.7.** Media aritmética de longitudes y diámetros en las muestras de HAp+Sm.

Muestra	Longitud (nm)	Diámetro (nm)
1%	183.54	73.91
1.5%	179.47	70.53
2%	184.1	69.4
2.5%	191.71	66.85
3%	192.63	68.75

En la Figura 3.14, se muestran las micrografías pertenecientes a las muestras de HAp con samario con una temperatura de sinterización de 900°C. En a) y b) se presentan concentraciones de 1% y 1.5% de samario, asimismo, se observa la presencia de partículas con morfología anhedral, con dimensiones entre 100-200 nm de largo. En el caso de c), se observa la presencia de aglomerados, asimismo la visualización de partículas subhedrales con dimensiones entre 200 y 250 nm de

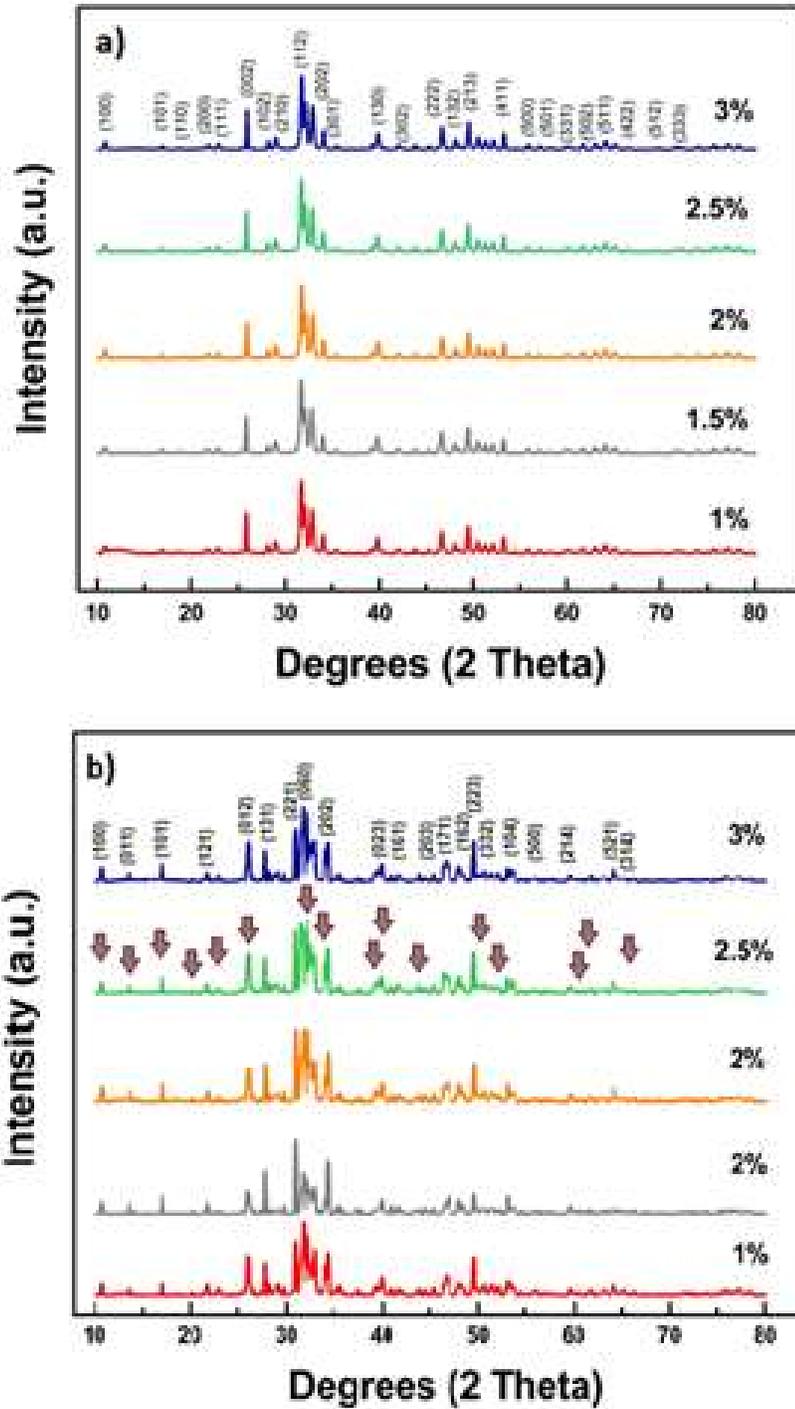
largo. Para d) y e), es posible observar la presencia de una partícula circular atribuida al samario (ver Figura 3.14 d)), la cual fue posible observar en las micrografías de MEB, además de la presencia de partículas subhedrales presentes en e), y con dimensiones de 200 nm de largo.



**Figura 3.14.** Micrografías de las muestras (MET) a) 1%, b) 1.5%, c) 2%, d) 2.5% y e) 3% de HAp +Sm a 900 °C.

### 3.3.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.15 se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas a diferentes concentraciones (1, 1.5, 2, 2.5 y 3 % de Sm) con la variación en tiempos de sinterización en 500°C (a) y 900°C (b). En el caso de la muestra con menor temperatura de sinterización, se identifican lo máximos de difracción característicos de la hidroxiapatita en fase hexagonal y monoclinica. En el caso de la muestra b), se identifican 2 fases, la presencia de hidroxiapatita en fase monoclinica y la presencia de withlockita. En el caso de HAp monoclinica, la tarjeta de indexación es PDF-01-089-4405, distinguiendo los picos principales a 10.8°, 13.94°, 16.8°, 22.8°, 26.4°, 27°, 34°, 40°, 41.9°, 42.3°, 45°, 47°, entre otros, que corresponden a los planos: (110), (011), (101), (121), (012), (131), (202), (023), (161), (302), (171) y (162), respectivamente. De esta manera fue viable encontrar la fase withlockita identificada con la tarjeta 00-006-0426. En la Figura 3.15 (b), se asignaron flechas de color gris indicando la presencia de withlockita y que corresponden con los valores de 11.1°, 13.5°, 16.9°, 21°, 26.5°, 31°, 32.5°, 40°, 41.1°, 44.3°, 51.5°, 53.2°, 59.5°, 61.3° y 66.7° para  $2\theta$ . Asimismo, de acuerdo con la literatura, esta fase presenta diversos polimorfos, entre ellos, el que se encuentra en esta muestra se denomina Tuite ( $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>.

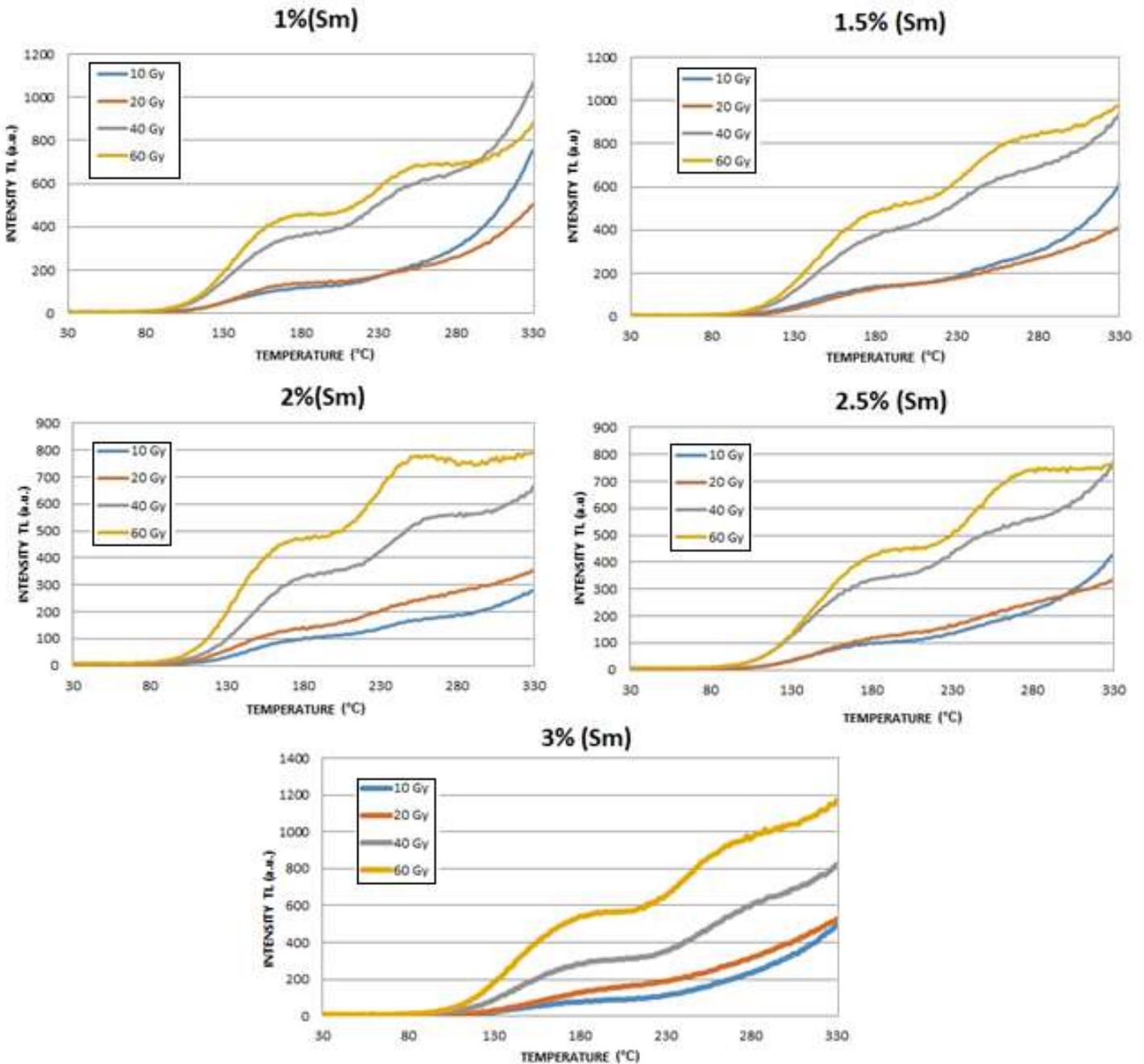


**Figura 3.15.** Difractogramas obtenidos de las muestras sinterizadas a 500°C y 900°C, (a) y (b), respectivamente.

### 3.3.4. Respuesta termoluminiscente de HAp + Sm a 500° C

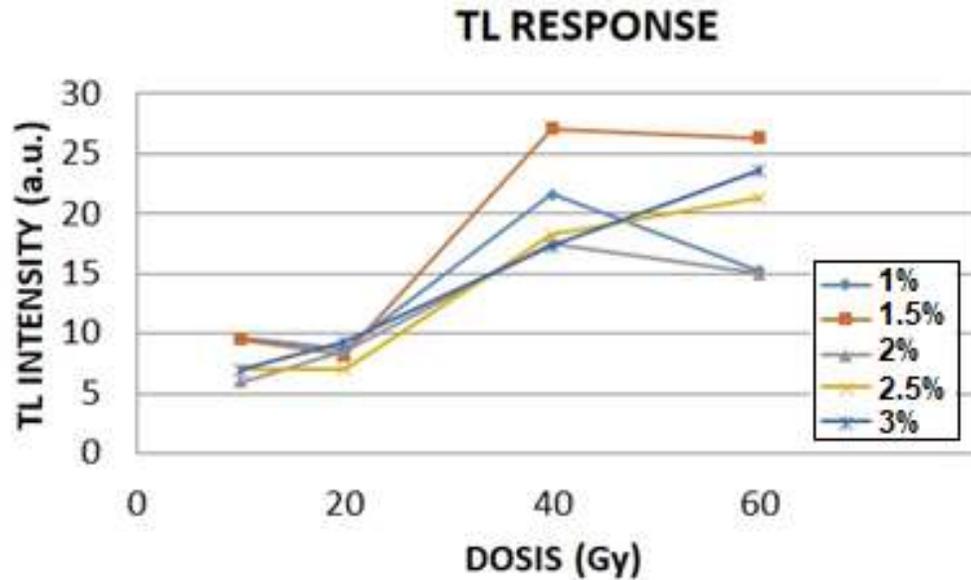
De acuerdo al análisis termoluminiscente de las muestras dopadas con samario (ver Figura 3.1), se manejaron diferentes dosis de radiación gamma: 10, 20, 40 y 60 Gy. La señal termoluminiscente se adquirió en el intervalo de temperatura de 30 a 330°C, con una razón de calentamiento de 5°C por segundo.

En la Figura 3.16, se presenta la gráfica de la muestra con 1% de concentración en samario, se observa como existe un comportamiento similar en dosis de 10 y 20 Gy, sin embargo, para dosis de 40 y 60 Gy se observa un aumento en la intensidad termoluminiscente de 400 a 700 unidades a 240°C, obteniendo como mejor condición la muestra evaluada a 60 Gy. Para la muestra con 1.5% de samario, se observa un comportamiento similar a la muestra anterior, con la diferencia de obtención de mejor respuesta termoluminiscente a la misma temperatura mencionada, obteniendo valores entre 620 y 810 unidades. En el caso de la muestra con 2 % de samario, se observa un incremento de unidades a temperatura de 240° C respecto las muestras con 40 y 60 Gy en dosis, obteniendo intensidades de 790 unidades para la muestra con 60 Gy y 550 unidades para la muestra de 40 Gy. En la muestra con 2.5% de samario las dosis de 40 y 60 Gy existe una disminución de intensidad comparado con las muestras anteriores, debido a que las muestras presentan la misma variación de unidades, pero a mayores temperaturas (280° C), lo cual es una desventaja para una aplicación dada. En el caso de la muestra con 3% de samario, la respuesta termoluminiscente de 800 a 1000 unidades se presenta a una temperatura de 270° C. Asimismo, en todas las muestras (1, 1.5, 2, 2.5 y 3%) se observa un comportamiento similar respecto a las dosis de 10 y 20 Gy, presentando intensidades entre 100 y 200 a 180°C.



**Figura 3.16.** Respuesta termoluminiscente de diferentes muestras respecto a concentración de samario (500°C).

Asimismo, de acuerdo a los resultados de las gráficas presentadas anteriormente, se realizó un análisis observando una mejora en el comportamiento termoluminiscente en las muestras irradiadas a 40 y 60 Gy con el mayor porcentaje de samario utilizado (ver Figura 3.17).



**Figura 3.17.** Respuesta termoluminiscente respecto a dosis utilizada.

Debido a lo anterior y a la baja señal termoluminiscente obtenida, se propuso realizar un análisis termoluminiscente manteniendo las mismas condiciones de síntesis, únicamente variando el tiempo de sinterización a 900°C. Diversos autores han propuesto el uso de tierras raras con el fin de aumentar la intensidad termoluminiscente [79][111], asimismo, de acuerdo a estudios realizados por parte del equipo de trabajo, el aumento de señal puede darse por el aumento del tiempo de sinterización, considerando desventajas como el ligero aumento en el tamaño de partícula [5], [112].

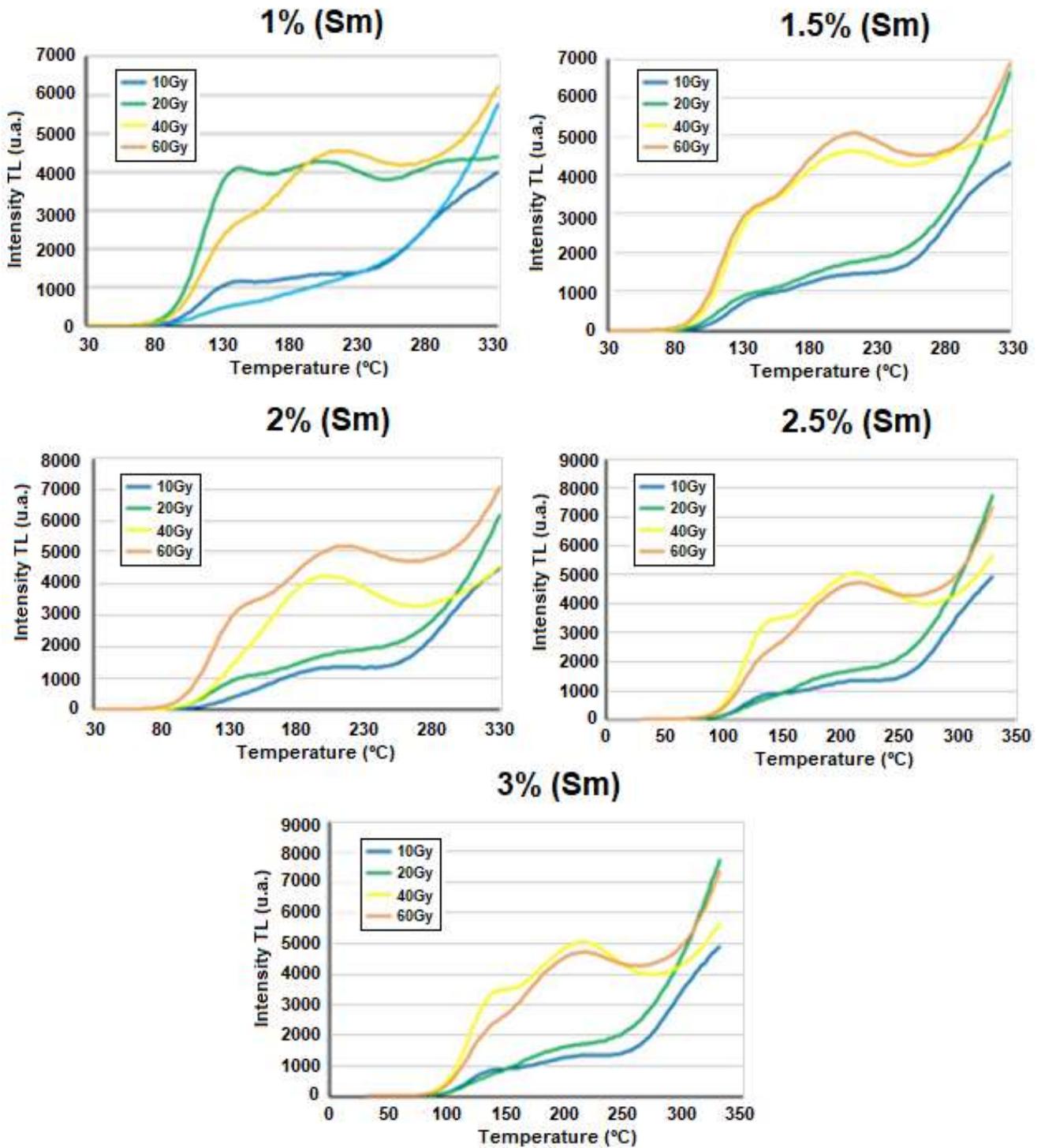
### 3.3.5. Respuesta termoluminiscente de HAp + Sm a 900° C

Las muestras dopadas se evaluaron de la misma manera que las anteriores con la única diferencia del uso de una temperatura superior en el momento de la

sinterización. En la Figura 3.18, se muestra las diferentes respuestas de las muestras con diferente grado de radiación 10, 20, 40 y 60 Gy.

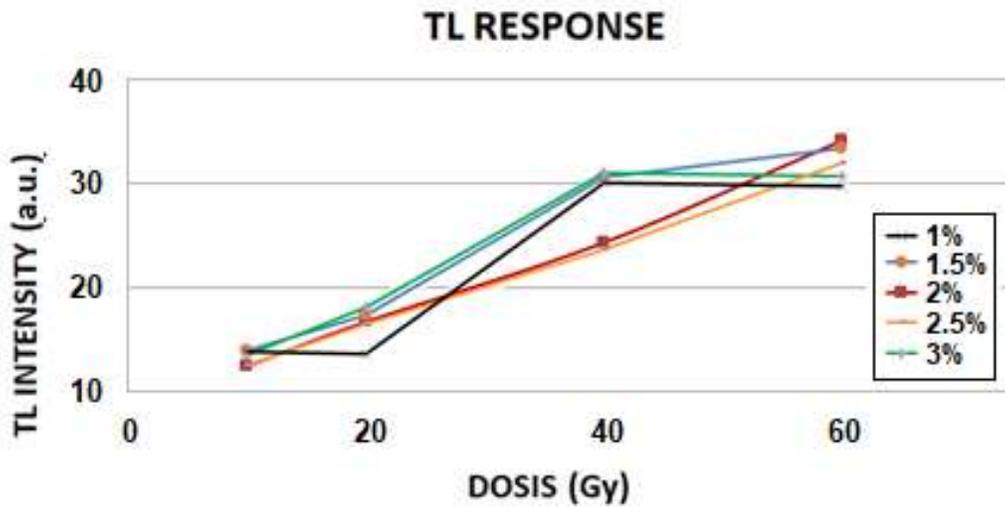
En el caso de la condición con 1% de concentración de samario se observa una mejor respuesta en las pastillas con 60 Gy, obteniendo valores de 4500 unidades a 200° C, manteniendo por debajo la respuesta a 40 Gy, en el caso de la muestra a 1.5%, se observa un comportamiento similar para las pastillas con 40 y 60 Gy, las cuales presentan su mejor intensidad a 220° C. En la muestra con 2% de samario, la mayor intensidad está representada por la pastilla con radiación de 60 Gy con 5000 unidades respecto a la intensidad, manteniendo por debajo las demás muestras. De igual manera, las muestras con dosis en 10 y 20 Gy mantienen intensidades mínimas (2000 unidades) en todas las condiciones. Por otra parte, la pastilla con 3% de samario presenta un cambio respecto a la mejor condición en función de la intensidad, se muestra que a 40 Gy se obtiene una intensidad de 5000 unidades en comparación de las 4500 unidades respecto a la muestra de 60 Gy en dosis, todo esto trabajando a una temperatura de 220° C. En la muestra con 3% de samario, el comportamiento es muy similar a la muestra con 2%, se indica un mejor comportamiento en la muestra con 40 Gy en comparación con la muestra a 60 Gy, lo respuesta termoluminiscente es mejor en las muestras irradiadas a 40 Gy que en las muestras a 60 Gy, caso contrario a las muestras sinterizadas a 500°C.

En relación al estudio anterior, se realizó otro análisis con la finalidad de obtener la condición que presente una mejor respuesta termoluminiscente, por lo cual se hizo una comparación de las muestras con samario conforme la dosis utilizada y tomando en cuenta la intensidad obtenida en todos los casos.



**Figura 3.18.** Respuesta termoluminiscente de diferentes muestras respecto a concentración de samario (900°C).

En la Figura 3.19, se observa la existencia de mayores intensidades a 40 y 60 Gy en comparación con las muestras de 500°C, sin embargo, es posible que ese aumento de la señal termoluminiscente no se deba al incremento del uso de samario sino a otra característica que se explicará en el siguiente capítulo.



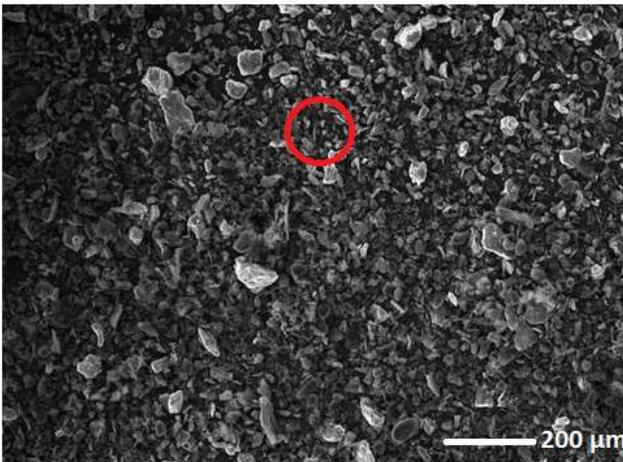
**Figura 3.19.** Respuesta termoluminiscente respecto a la dosis utilizada.

### 3.4 Resultados de síntesis de óxido de grafeno a partir de grafito

Después del proceso de obtención de óxido de grafeno a partir de grafito, el siguiente paso fue caracterizar las muestras y el precursor (grafito) por diferentes técnicas, a continuación, se presentarán los resultados obtenidos en esta etapa, asimismo, es necesario mencionar que se realizaron diversas síntesis, obteniendo un total de 5 muestras, una de estas muestras no se sometió al proceso de ultrasonificación (a) y las 4 muestras restantes se variaron los tiempos de ultrasonificación 2, 4, 6 y 8 h, correspondientes con (b), (c), (d) y (e), respectivamente.

#### 3.4.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)

En la Figura 3.20 se presenta la micrografía del precursor de la síntesis de GO, en la que se observan partículas con tamaños aproximados de 35 - 50  $\mu\text{m}$ , asimismo, se realizó un estudio por la técnica EDS en la que se comprueba el 98.1 wt% de carbono presente en el material, asimismo se encuentran otros dos elementos como el silicio que comúnmente se encuentra en conjunto con el grafito.



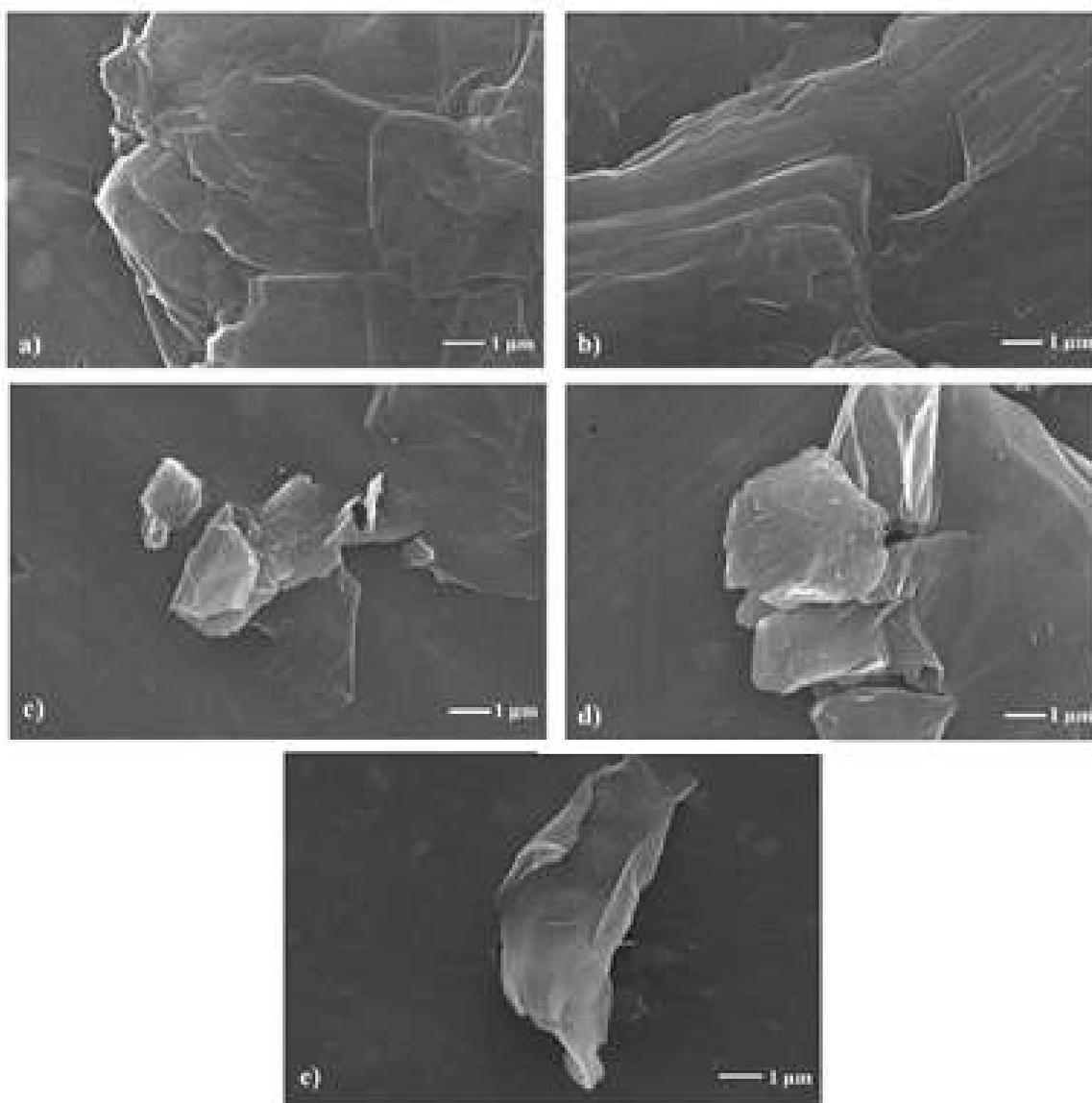
Elementos presentes en "precursor"

Elemento	Wt%
<b>Carbono</b>	98.1%
<b>Silicio</b>	1.90%

**Figura 3.20.** Micrografía y zona de análisis EDS del precursor grafito.

En las micrografías de la Figura 3.21, se observa la morfología laminar en todas las muestras. En (a) perteneciente a la muestra que no se sometió a ultrasonificación,

se observan aglomerados aproximadamente de  $\sim 14 \mu\text{m}$  de ancho formados por hojas, lo cual confirma la formación de óxido de grafito, después de 2 horas de ultrasonificación (b) los aglomerados se mantienen, presentando dimensiones mayores a  $2 \mu\text{m}$  de largo y espesores de  $100 \text{ nm}$ , aproximadamente, asimismo, se observa un conjunto de hojas de gO en la parte inferior, propiciado por la etapa de exfoliación.



**Figura 3.21.** Micrografías de las muestras de gO/GO.

En las micrográficas (c) y (d) correspondientes con los tiempos de ultra-sonicación de 4 y 6 horas, se observa la transición de óxido de grafito a óxido de grafeno, debido a la separación de hojas individuales, identificando un tamaño promedio de hojas entre 6 y 9  $\mu\text{m}$ , respetivamente. El incremento del tiempo de ultra-sonicación a 8 horas, muestra dos láminas con un tamaño promedio de 4  $\mu\text{m}$ , lo cual confirma la obtención de láminas de GO (Figura 3.21e).

Asimismo, en las muestras d) y e) se realizó el análisis químico elemental por EDS en diferentes zonas de la muestra, para corroborar que elementos se encontraban en mayor proporción en las láminas identificadas. A continuación, en la Tabla 3.8 se muestra el análisis elemental de la muestra M6 y b) la muestra M8.

**Tabla 3.8.** Análisis EDS de las muestras M6 (a) y M8 (b).

<i>a)</i>		<i>b)</i>	
<b>Elemento</b>	<b>Wt%</b>	<b>Elemento</b>	<b>Wt%</b>
<b>Carbono</b>	62.6	<b>Carbono</b>	62.6
<b>Oxígeno</b>	35.8	<b>Oxígeno</b>	38
<b>Silicio</b>	1.6	<b>Silicio</b>	0.4

De acuerdo a la tabla anterior, los elementos predominantes son carbono y oxígeno, los cuales son elementos que se esperaban encontrar debido a que las muestras son de óxido de grafeno. Otra información relevante de la técnica EDS es la relación C/O encontrada en las muestras. Algunos autores aseguran que para confirmar la obtención de GO es necesario que los valores de relación se encuentren arriba de 1.5, en nuestro caso en a) C/O= 1.74 y en b) C/O=1.62 [113].

#### 3.4.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.22 se muestran los patrones de difracción del material precursor (grafito) y de las muestras sin ultra-sonicación (M0) y con diferentes tiempos de ultra-sonicación (M2, M4, M6 y M8).

En el caso del grafito, este material presenta su pico principal a  $26.52^\circ$  respecto a  $2\theta$  atribuido al plano (002), el cual posee una estructura hexagonal con un grupo espacial  $P63mmc$  y se confirma a partir de la tarjeta JCPDS 96-901-1578. Asimismo, en la Figura 3.22 se observan las muestras con y sin ultra-sonicación, presentando un pico principal en  $11.3^\circ$  respecto a  $2\theta$  que corresponde al plano (001) del GO. Además, es posible observar un ligero desplazamiento a la izquierda del pico principal conforme los tiempos de ultra-sonicación aumentan; en la Tabla 3.9 se observan los desplazamientos del pico principal respecto a  $2\theta$ .

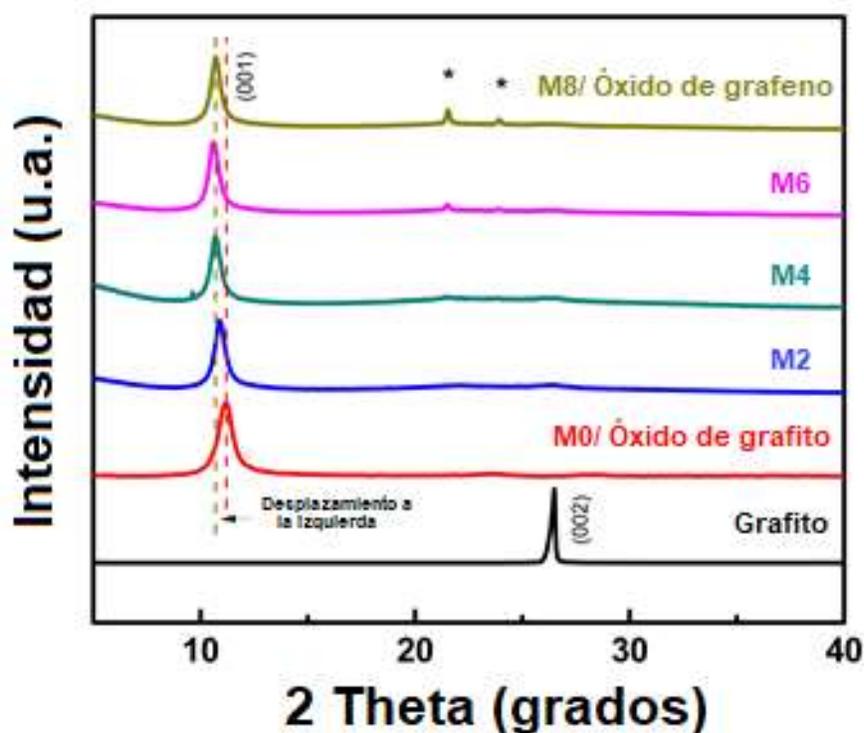


Figura 3.22. Patrones de difracción de las muestras gO/GO.

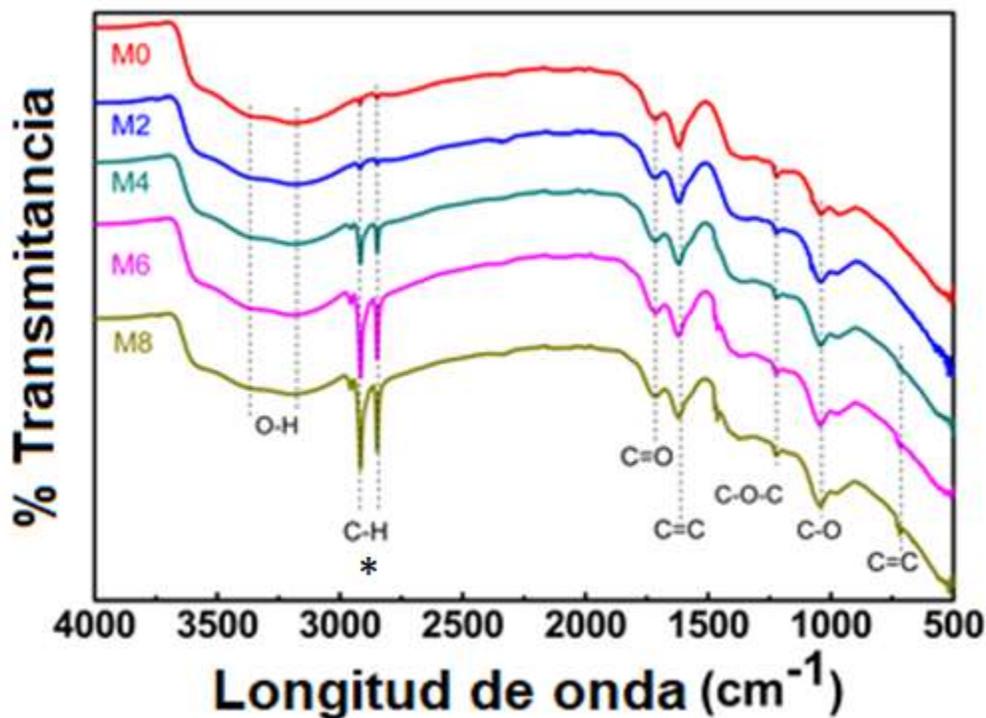
Tabla 3.9. Planos cristalográficos principales respecto a  $2\theta$ .

	(001) Ángulo
Precursor / grafito	-
Óxido de grafito / M0	$11.3^\circ$
M2	$10.9^\circ$
M4	$10.7^\circ$
M6	$10.6^\circ$
Óxido de grafeno / M8	$10.6^\circ$

El cambio de plano cristalográfico perteneciente al pico principal de (002) a (001) confirma la oxidación de las muestras, asimismo, el desplazamiento confirma la exfoliación del óxido de grafito (gO) y la formación de óxido de grafeno (GO). Adicionalmente, en la Figura 3.22 se observan dos picos de baja intensidad (representados con un asterisco) en  $21.5^\circ$  y  $24^\circ$  correspondientes a las muestras con más tiempo de ultra-sonicación (6 y 8 h), los cuales se deben al comienzo del proceso de reducción del GO.

### 3.4.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3.23 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras con ultra-sonicación (M2, M4, M6 y M8) y sin ultra-sonicación (M0). En todas las muestras se observan grupos funcionales similares con diferentes intensidades.



**Figura 3.23.** Espectros de FTIR de las muestras gO/GO.

En la Figura anterior se distinguen bandas de absorción localizadas en la región de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  atribuidas al modo vibracional de estiramiento perteneciente al grupo hidroxilo (O-H). Asimismo, se encuentran dos bandas en la región de  $2950 - 2840 \text{ cm}^{-1}$  asociadas al modo de estiramiento de (C-H) pertenecientes al grupo aldehído, el grupo cetonas (C=O) se localiza en la región de  $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ . El modo vibracional presente en la región de  $1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento del grupo alqueno (C=C). La región de  $1285 - 1110 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento del grupo epoxy (C-O-C). Finalmente, el grupo de los ácidos carboxílicos (C-O) se encuentra en la región de  $1160-1030 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, es evidente que el modo vibracional (C-H) perteneciente al grupo aldehído se pasiva en las muestras M0 y M2; para las muestras M4, M6 y M8, se observa un incremento en la intensidad de la banda, de tal modo que aparece una nueva banda de absorción (C-H) en  $730 - 665 \text{ cm}^{-1}$  observada únicamente en las muestras con mayores tiempos de ultra-sonicación, debido a que es posible que ocurra una reducción del óxido de grafeno pasando a óxido de grafeno reducido por el incremento en los tiempos de ultra-sonicación.

#### 3.4.4 Caracterización por espectroscopia Raman

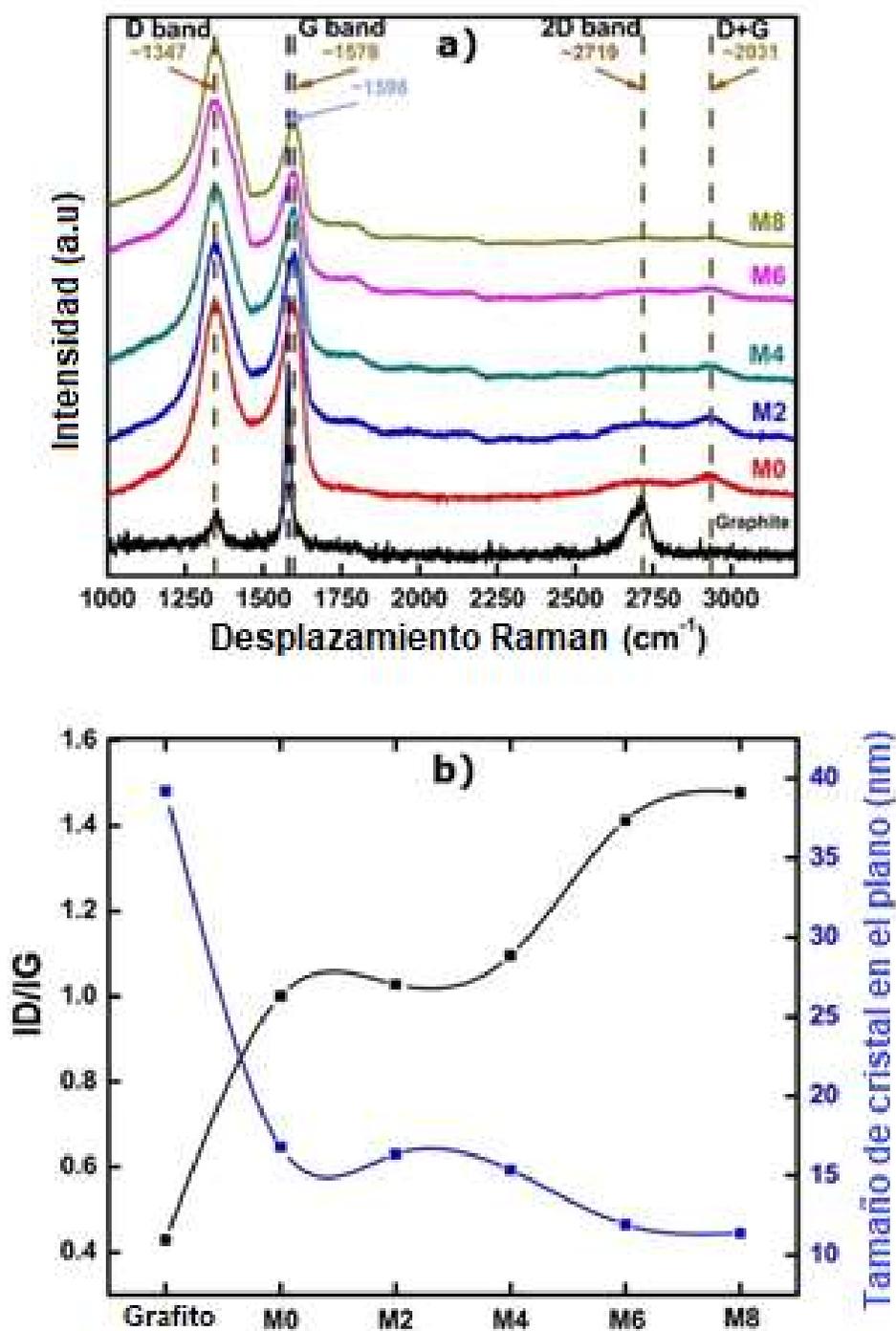
En la Figura 3.24 a) se muestran los espectros Raman de las diferentes muestras obtenidas en la síntesis (M0, M2, M4, M6 y M8), así como del precursor (grafito). En todas las muestras es posible observar cuatro diferentes bandas vibracionales a diferentes longitudes de onda, banda D ( $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ ), banda G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), banda 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) y la banda D \* G ( $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ ).

La banda D indica la simetría de los materiales gráfiticos con hibridaciones  $sp^3$ . Esto implica un incremento en los defectos estructurales como límites o vacancias debido a la conversión de enlaces  $sp^2$  a  $sp^3$ . La banda G depende del estiramiento de los átomos de carbono hibridado en los materiales gráfiticos y es usada para cuantificar el número de hojas de óxido de grafeno. La banda 2D exhibe el apilamiento y la calidad de las hojas de GO, además, es usada para evaluar los parámetros estructurales respecto a la orientación sobre el eje c. Finalmente, la banda D + G

indica la relación entre las intensidades de la banda D (defectos, enlaces  $sp^3$ ) y la banda G (enlaces  $sp^2$ ).

En la Figura 3.24 (b), se muestra el promedio del tamaño de cristalito en el plano el cual decrece con el grado de oxidación, esto se debe a la presencia de desórdenes en el apilamiento, formación de defectos y el incremento en hibridaciones  $sp^3$ , asimismo, es evidente que el tamaño de cristal de la muestra de grafito y M8 se encuentran en 40 nm y 11 nm, respectivamente. La reducción en el tamaño de cristalito corrobora la oxidación del grafito, el cual incrementa la relación ID/IG de 0.4 a 1.5.

Para el estudio de cálculo de tamaño de cristal a partir de espectroscopía Raman, es necesario considerar lo siguiente: primeramente, se debe utilizar un software en el cual sea posible calcular el área bajo las curvas (bandas), asimismo, se debe eliminar el ruido del espectro obtenido, posteriormente se deben normalizar los datos obtenidos (0-1), el siguiente paso es deconvolucionar las bandas a analizar y ajustar las bandas estudiadas a una función lorentziana y finalmente se calcula el área bajo las bandas a partir de los parámetros obtenidos por el software.

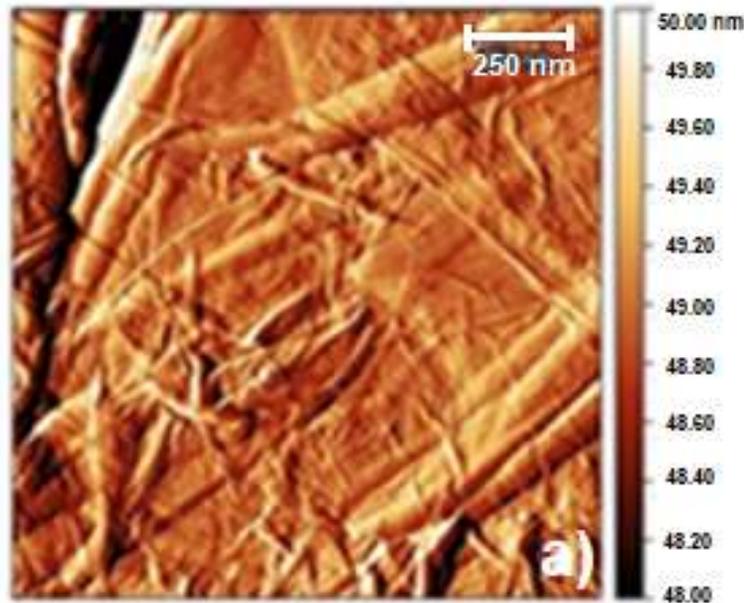


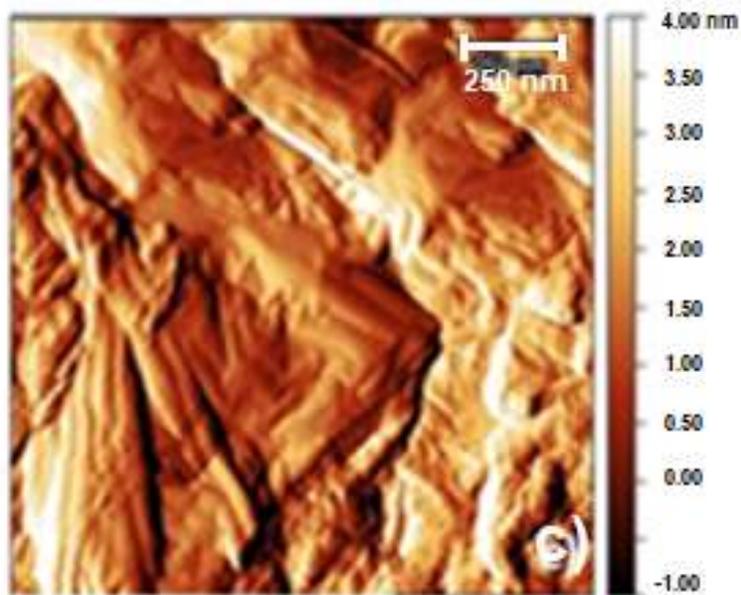
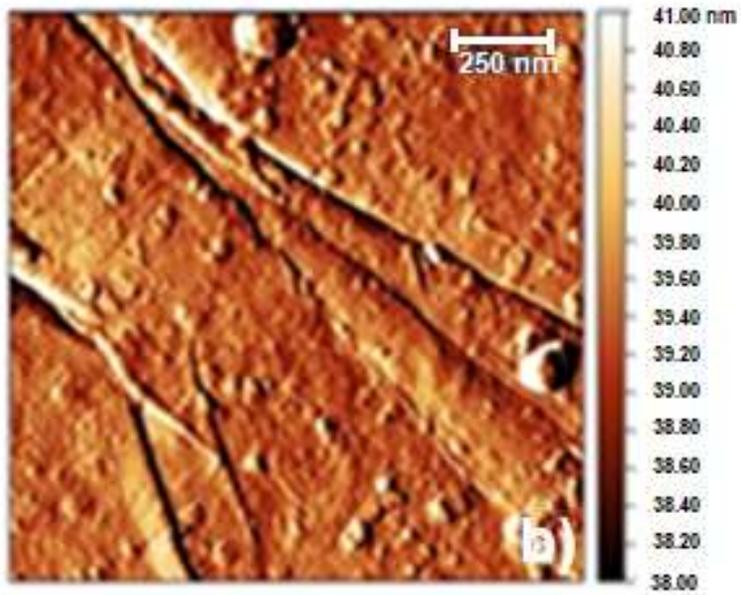
**Figura 3.24.** Espectros Raman (a) y tamaño de cristalito en el plano (b) de las muestras de gO/GO.

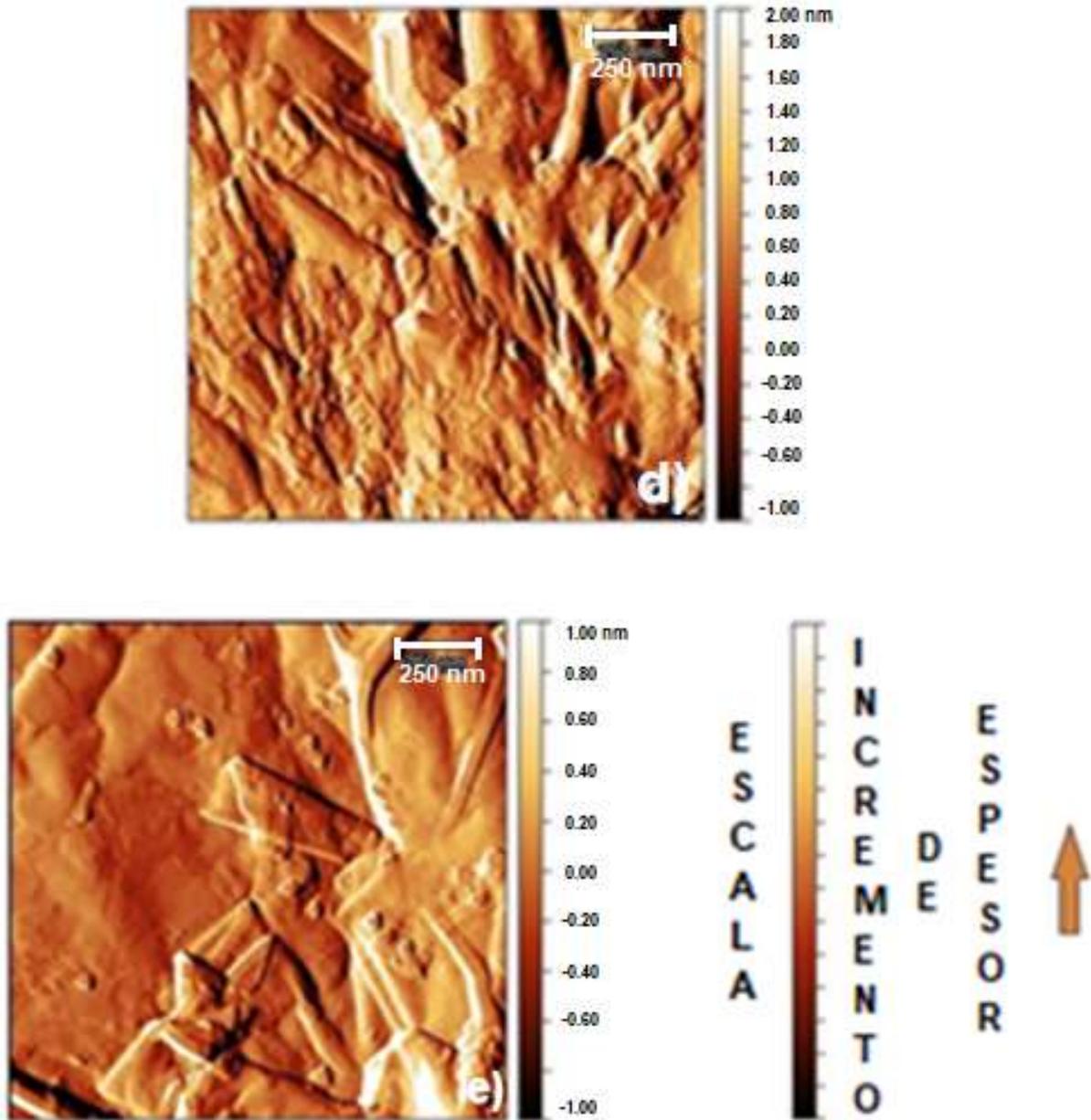
### 3.4.5 Caracterización por microscopía de fuerza atómica (MFA)

En la Figura 3.25 se presentan la topografía de todas las muestras con y sin tiempo de ultra-sonicación obtenidas en la síntesis de GO, las cuales se depositaron sobre substratos de mica para un mejor estudio. Asimismo, en la parte inferior derecha se aprecia la escala que representa el espesor de las muestras, con el incremento del tiempo de ultra-sonicación, el espesor de las hojas decrece lo que muestra la transición de gO a GO.

En la Figura 3.24 (a) y (b) representan las muestras con 2 y 4 horas de ultra-sonicación, mostrando una morfología irregular debido a la gran cantidad de fallas topográficas, en estas muestras no es posible distinguir hojas de GO. En la Figura 3.25 (c), es posible observar la formación de hojas de GO con longitudes de  $\sim 500 \mu\text{m}$ . Asimismo, en la Figura 3.25 (d), se observa una pequeña reducción en longitud de las hojas de GO a  $\sim 250 \mu\text{m}$ , de igual forma se observa una reducción significativa en el espesor de las hojas de  $\sim 1$  a  $2 \text{ nm}$ . Finalmente, en la Figura 3.25 (e), se confirma la presencia de hojas de GO con promedio en longitud de  $100 \mu\text{m}$  y  $1 \text{ nm}$  de espesor.



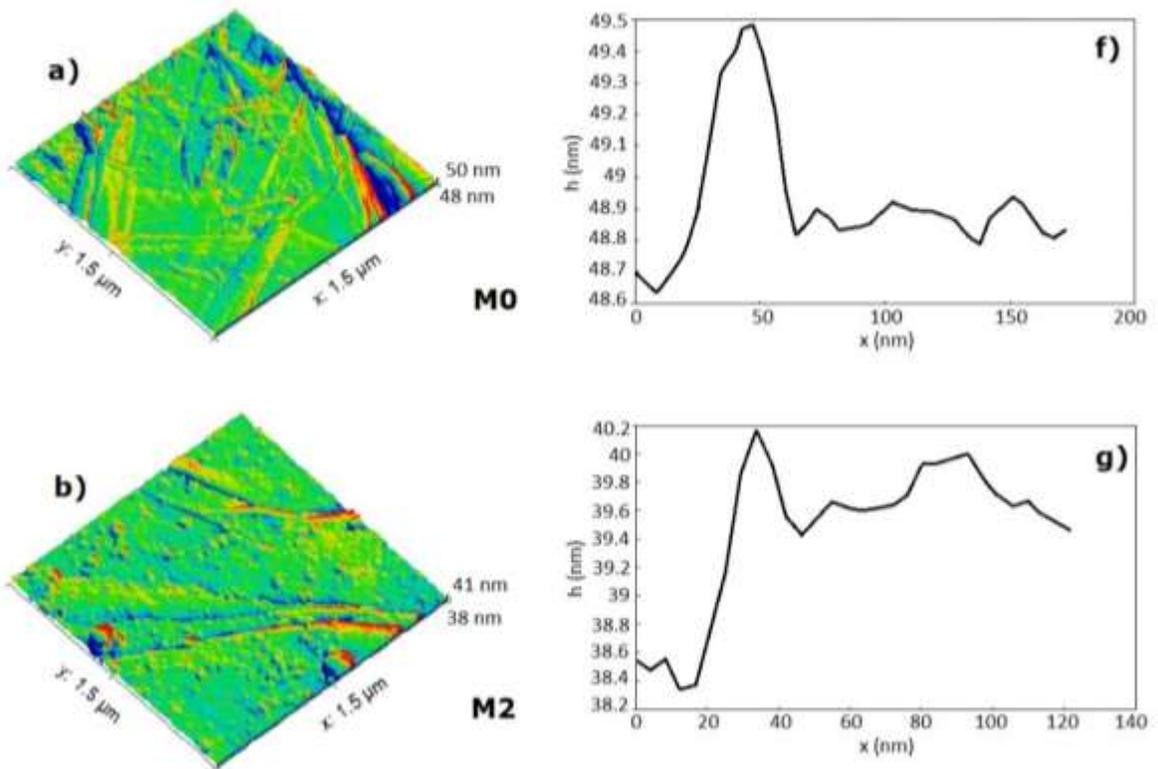




**Figura 3.25.** Topografía de las muestras gO / GO.

Aunado a lo anterior, se realizó un estudio para conocer los promedios de espesores encontrados en las muestras de óxido de grafito y óxido de grafeno. En la Figura

3.26 se observa la vista 3D (columna izquierda) y los perfiles de altura (columna derecha) de todas las muestras. Todas las imágenes en 3D de las muestras tienen un área de trabajo de  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ . En todas las imágenes de la Figura 3.26 (a-e), se muestran apilamientos de hojas de GO, resaltando que el espesor disminuye conforme aumentan los tiempos de ultra-sonicación. Los perfiles de altura de la Figura 3.26 (f-j) fueron obtenidos de las imágenes 3D, las mediciones se indican con una flecha en la Figura 3.26 (a-e). El promedio de las mediciones de espesores se obtuvo a partir de 10 mediciones por muestra, estas mediciones se realizaron utilizando el software Gwyddion. En la muestra sin tiempo de ultra-sonicación (0 h) se obtuvo un promedio de espesor de 1.8 nm y en las muestras con diferentes tiempos de ultra-sonicación (2,4,6 y 8 h) se obtuvieron promedios de 1.6, 1.2, 0.8 y 0.7 nm, respectivamente.



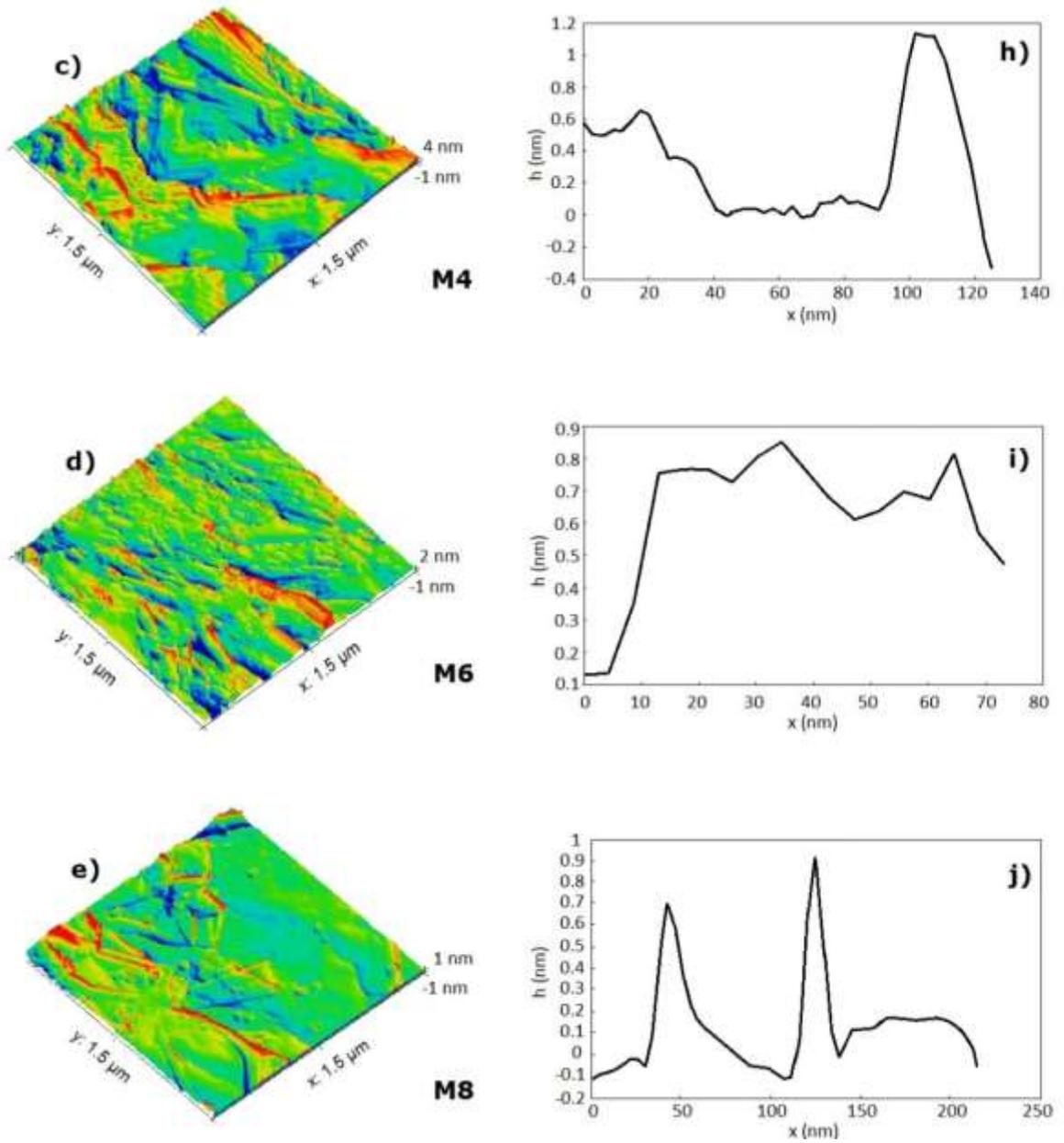
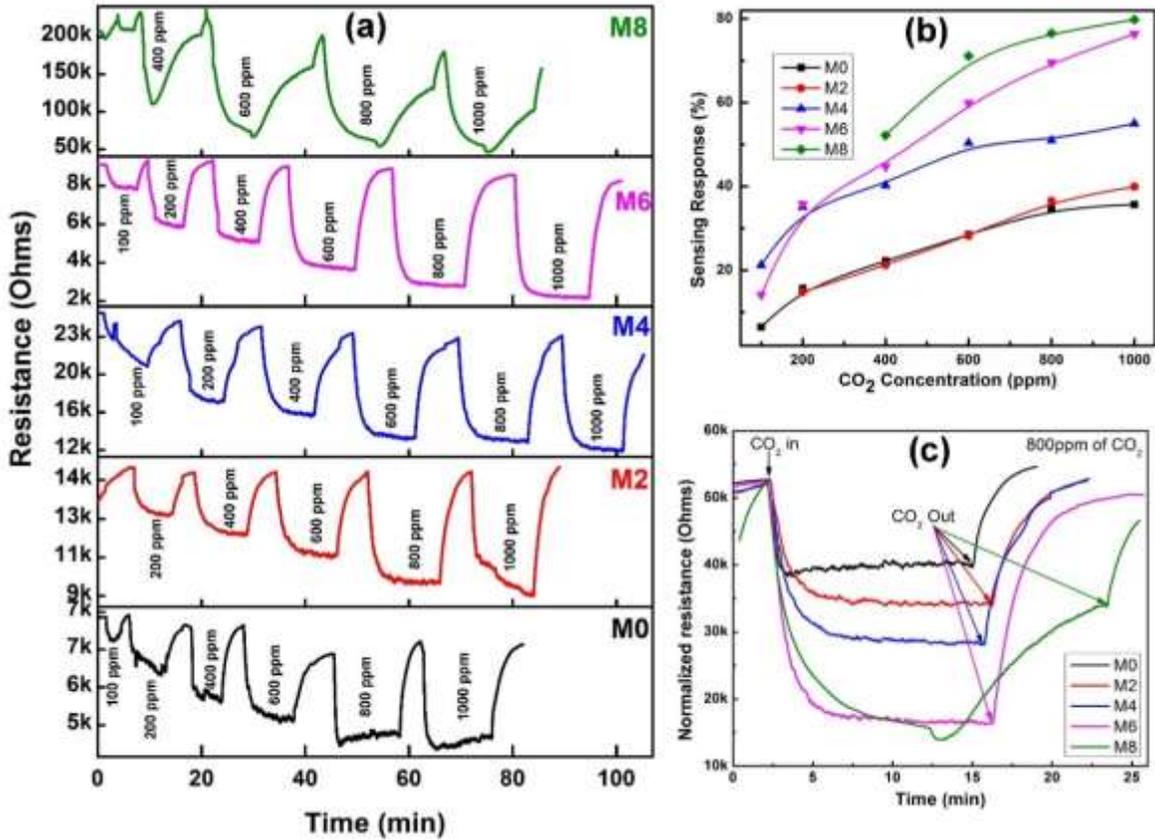


Figura 3.26. Vista 3D y perfiles de altura de las muestras de gO / GO.

### 3.4.6 Análisis por sensado de gases

En la Figura 3.27 se muestra el comportamiento de las muestras sintetizadas y analizadas bajo el efecto de gas  $\text{CO}_2$ . En (a) se observan las respuestas dinámicas de las muestras M0, M2, M4, M6 y M8 a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  cuando se analizan a  $100^\circ \text{C}$ . Toda respuesta dinámica muestra características de cambio en presencia del gas utilizado. Es evidente que la presencia de gas  $\text{CO}_2$  redujo la resistencia de las muestras y la tasa de disminución es proporcional a la concentración de  $\text{CO}_2$ . Para las muestras M2 y M8, no se registraron cambios de resistencia a concentraciones más bajas (100 y 200 ppm), sin embargo, a concentraciones elevadas, los cambios de resistencia fueron mayores y similares a las muestras restantes. La resistencia de base sin la presencia de  $\text{CO}_2$  de la muestra sintetizada fue de  $\sim 7 \text{ k}\Omega$  y aumenta gradualmente con el tiempo de ultra-sonicación, se registró una resistencia de base de  $\sim 200 \text{ k}\Omega$  para la muestra sometida a ultrasonidos durante 8 h.

Debido a lo anterior, es posible tal comportamiento a causa de los defectos producidos durante la ultra-sonicación, que tiende a incrementar la banda prohibida y, posteriormente, la resistencia de la muestra. En la Fig. 3.27 (b) un resumen en las respuestas de detección en todas las muestras obtenidas en este trabajo. Se puede observar que el incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  aumentó la respuesta de detección, lo cual es evidente, a medida que aumenta la concentración, aumenta el número de interacciones entre las moléculas de gas con la superficie GO, lo que resulta en una mayor sensibilidad. El área superficial y la estructura laminar de las muestras de GO no permiten saturar la respuesta de detección a una concentración más alta.

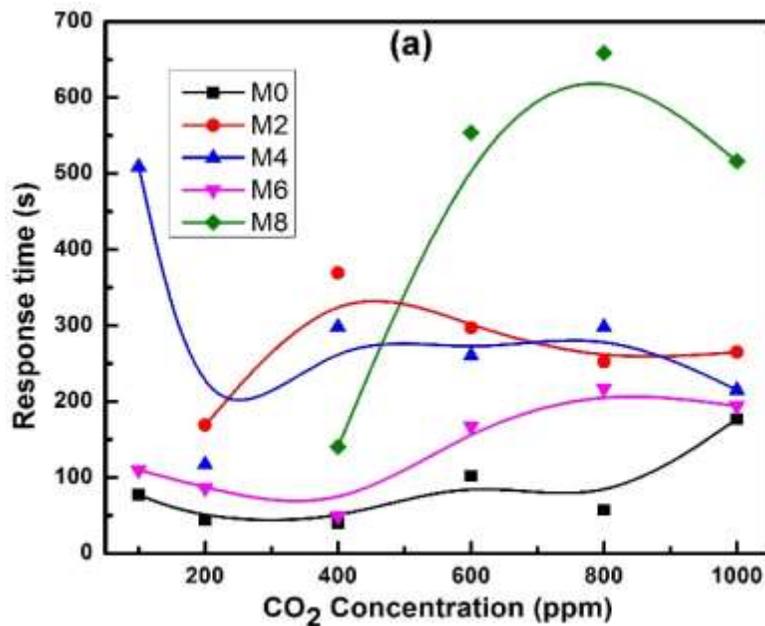


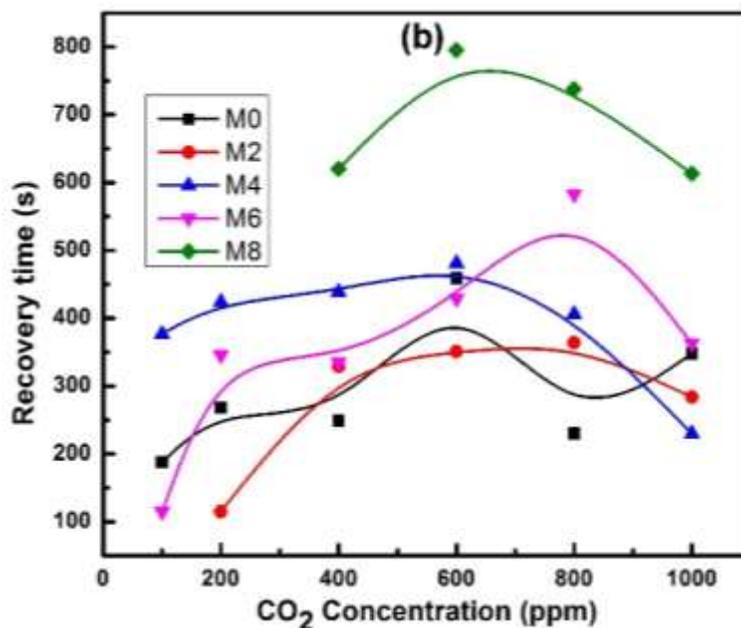
**Figura 3.27.** (a) Características dinámicas, (b) respuesta de detección y (c) comparación del cambio de resistencia de las muestras M0, M2, M4, M6 y M8.

El incremento en tiempo de ultra-sonicación, promovió la aparición de grupos funcionales (especialmente los enlaces C-H), se produjeron defectos superficiales y porosidad debido a la morfología laminar. Esto hizo que las muestras ultrasónicas fueran más reactivas a las moléculas de CO<sub>2</sub>, lo que resultó en respuestas de detección más altas. Las respuestas de detección de CO<sub>2</sub> de la muestra sintetizada (M0) y de la muestra con mayor tiempo de ultra-sonicación (8 h) fueron de alrededor del 25 y 79%, respectivamente. Para observar con mayor precisión, en la Figura 3.27 (c), se observa el efecto del tiempo de ultra-sonicación en las respuestas de detección de CO<sub>2</sub>, la normalización de la respuesta dinámica obtenida para 800 ppm de CO<sub>2</sub> de todas las muestras.

En la Fig. 3.27(c), la saturación de la resistencia es relativamente más rápida y más baja para las muestras sintetizadas. A medida que aumenta el tiempo de ultrasonidos, el cambio de resistencia es mucho mayor y más lento, lo que resulta en tiempos de respuesta y recuperación más altos para las muestras M6 y M8. Además, es importante tener en cuenta que las muestras M6 y M8 muestran respuestas de detección similares, sin embargo, las muestras M8 no muestran saturación de resistencia. Considerando que, las muestras M6 que poseen una respuesta de detección similar se saturan relativamente más rápido que la muestra M8.

En la Figura 3.28 (a-b), se muestran los tiempos de respuesta y recuperación de todas las muestras sintetizadas (M0-M8). La muestra M0 muestra tiempos de respuesta y recuperación relativamente bajos ~ 150 y 300 segundos respectivamente, sin embargo, sus respuestas de detección son muy bajas. La muestra con altas sensibilidades (~ 75%) y menores tiempos de respuesta (~ 150 segundos) y recuperación (~ 350 segundos) se logró con la muestra M6 y la muestra M8 presenta tiempos de respuesta y recuperación muy altos que se atribuyen a la reducción de GO en tiempos de ultra-sonicación muy elevados.

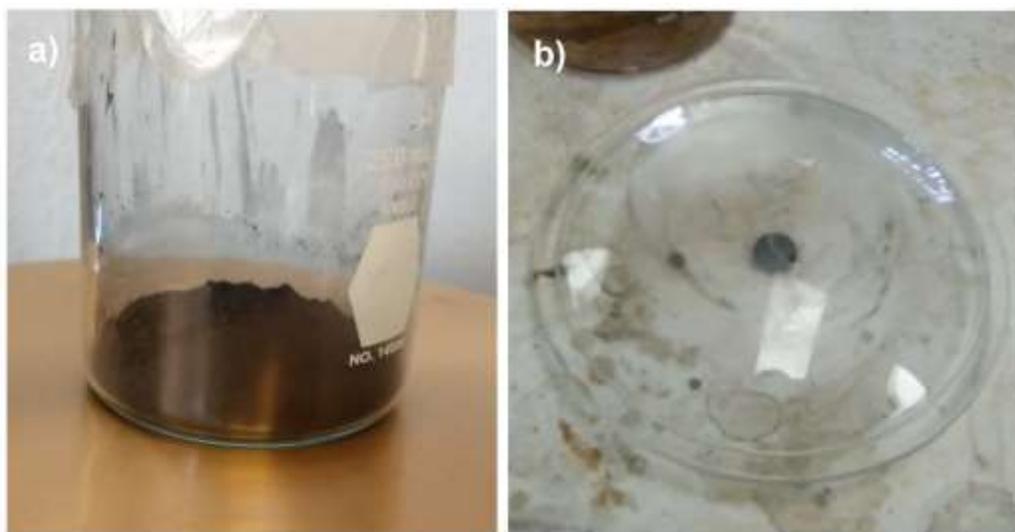




**Figura 3.28.** (a) Tiempo de respuesta y (b) tiempo de recuperación de las muestras M0, M2, M4, M6 y M8.

### 3.5 Resultados de óxido de grafeno reducido (GOR)

Después del proceso de obtención de óxido de grafeno se redujeron las muestras por vía térmica, a continuación, se presentarán los resultados obtenidos en esta etapa, haciendo una comparación entre las muestras de GO y GOR. Asimismo, es necesario mencionar que se elaboraron diversas pastillas (ver Figura 3.29), obteniendo un total de 5 muestras por cada tiempo de ultrasonificación (10, 12, 14 y 16 h).



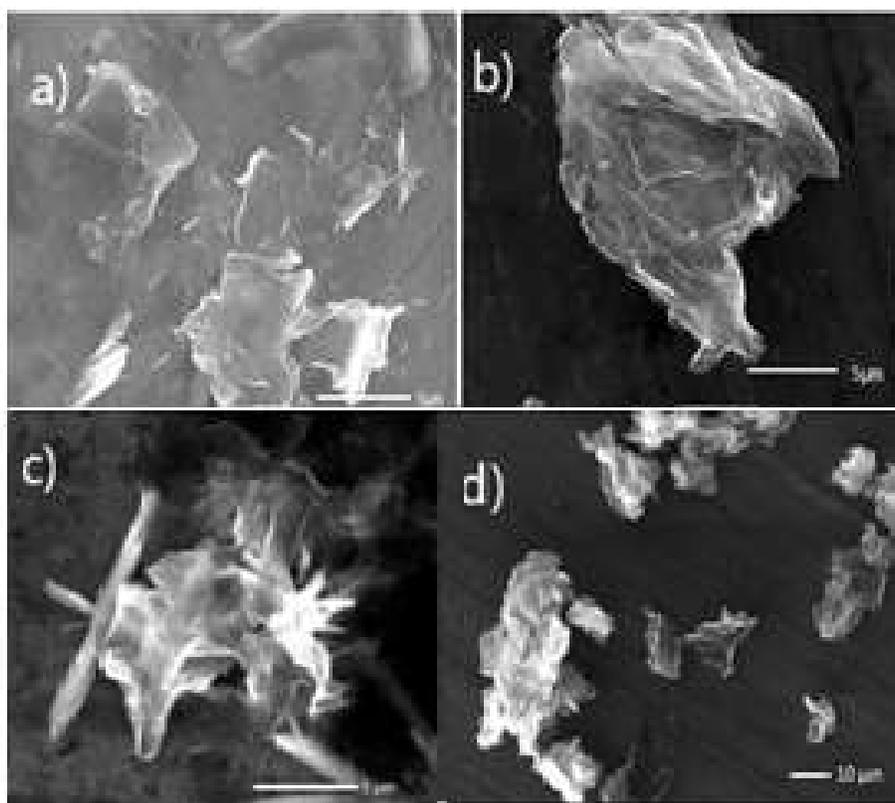
**Figura 3.29** (a) polvos obtenidos y (b) pastillas de GOr.

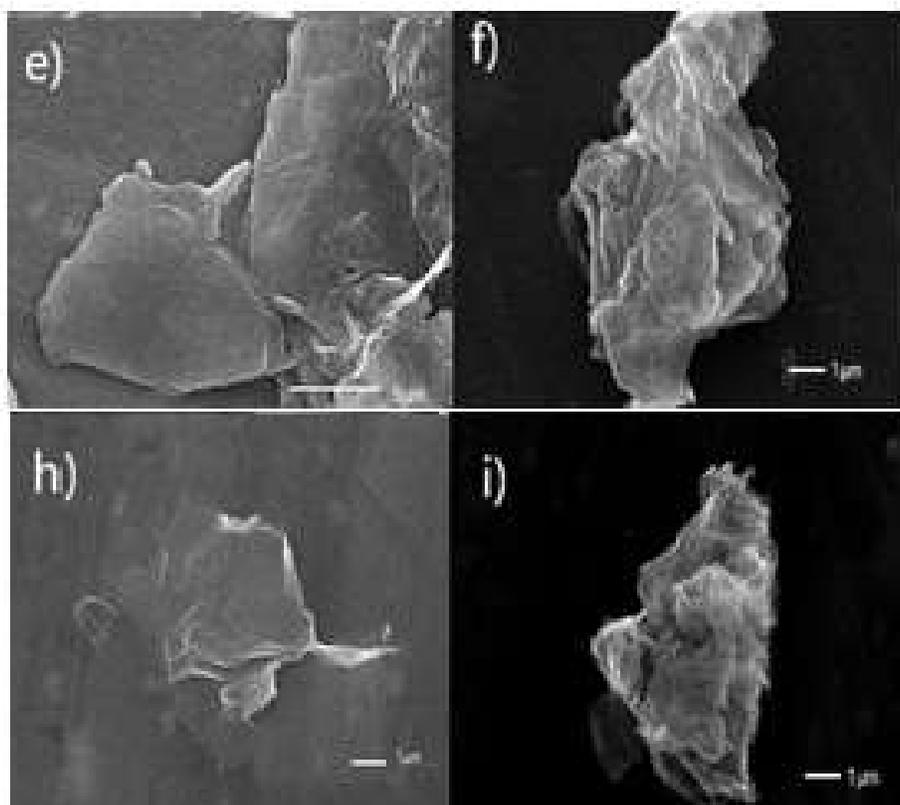
### 3.5.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) permite obtener información morfológica relacionada con las láminas de GO y GOr, cabe mencionar, que las mediciones de las dimensiones de las hojas en GO y GOr de esta sección se obtuvieron con ayuda del programa Digital Micrograph.

La Figura 3.30 (a), corresponde a la morfología de la muestra GO-10, dónde se observan aglomerados con morfología laminar, haciendo mediciones de una de estas estructuras laminares, se encuentra que tienen 11.59  $\mu\text{m}$  de largo y 7.52  $\mu\text{m}$  de alto aproximadamente. En la Figura 3.30 (b) que corresponde a la muestra de GOr-10, se observa un aglomerado conformado por pequeñas láminas que tienen un tamaño de 16.12  $\mu\text{m}$  de largo y 15.37  $\mu\text{m}$ , además, se observa que la muestra presenta una morfología anhedral. La Figura 3.30 (c) representa la muestra de GO-12 en la cual se observan hojas con un tamaño promedio de 10.75  $\mu\text{m}$  de ancho y 8.23  $\mu\text{m}$  de largo. En la Figura 3.30 (d) perteneciente a la muestra GOr-12, se observan con más claridad las hojas de GOr aunque aún se identifican aglomerados; uno de ellos tiene un tamaño de 31.36  $\mu\text{m}$  de ancho y 61.81  $\mu\text{m}$  de largo y una de las láminas más pequeñas de 9.34  $\mu\text{m}$  de ancho y 12.04  $\mu\text{m}$  de largo,

aproximadamente. Las micrografías pertenecientes a la Figura 3.30 (e) y (f) pertenecen a las muestras GO-14 y GOr-14, en la muestra (e) se observa un aglomerado de hojas las cuales presentan una morfología anhedral con tamaños de  $13.37\ \mu\text{m}$  de ancho y  $9.38\ \mu\text{m}$  de largo. En la muestra (f), se tienen dimensiones de  $7.28\ \mu\text{m}$  de ancho y  $9.13\ \mu\text{m}$  de largo. Finalmente, las Figuras 3.30 (h) y (i) corresponden a las muestras de GO-16 y GOr-16, respectivamente. En las cuales se observa un aglomerado de pequeñas hojas en ambas muestras, mientras que en la Figura 3.30 (h) se observa menor cantidad de hojas que en la Figura 3.30 (i) y los tamaños aproximados de los aglomerados son de  $9.39\ \mu\text{m}$  y  $5.32\ \mu\text{m}$  de largo para la muestra (h) y  $5.20\ \mu\text{m}$  de ancho y  $7.88\ \mu\text{m}$  de largo para la muestra (i).



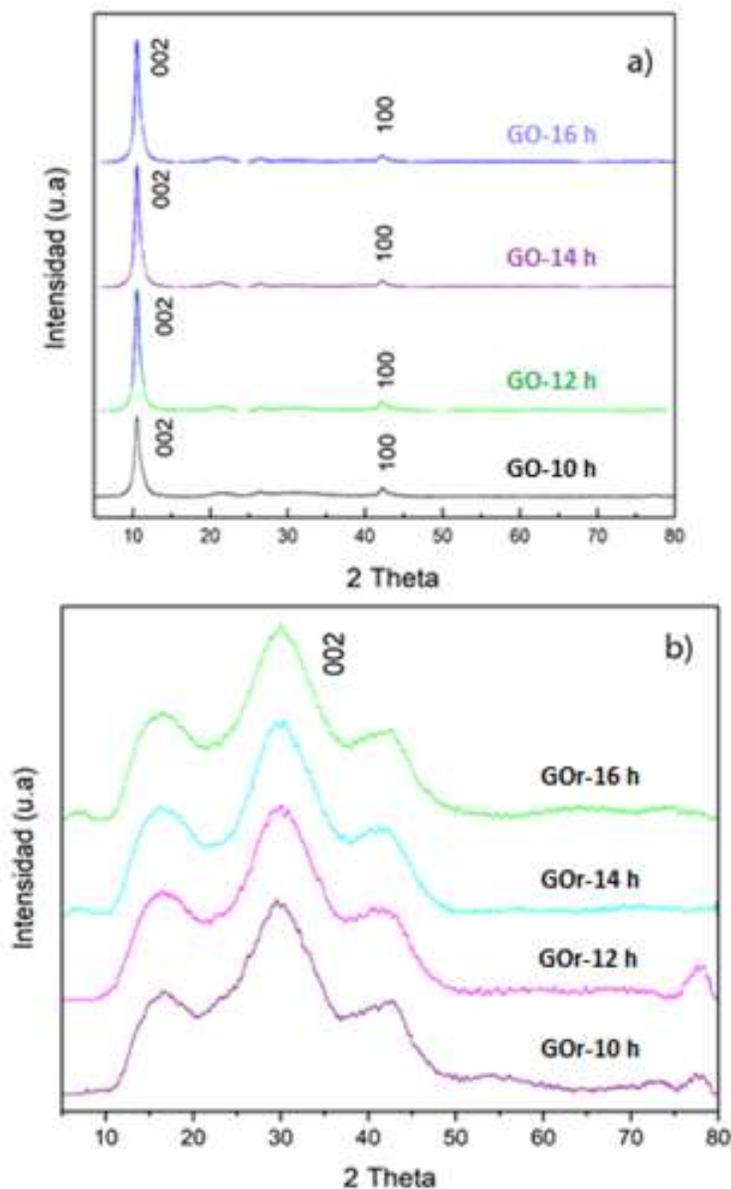


**Figura 3.30.** Micrografías de las muestras GO-10 h (a), GOr-10 h (b), GO-12 h (c), GOr-12 h (d), GO-14 h (e), GOr-14 h (f), GO-16 h (h), GOr-14 h (i).

### 3.5.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.31 (a) se identificaron dos picos principales, el primero correspondiente al plano (002) ubicado en un ángulo  $2\theta$  de  $10.57^\circ$ ,  $10.54^\circ$ ,  $10.54^\circ$ ,  $10.57^\circ$  para las muestras GO-10, GO-12, GO-14 y GO-16, respectivamente. El segundo pico correspondiente al plano (100) ubicado a  $42.20^\circ$  para todas las muestras; siendo el plano principal (002) correspondiente a las muestras de GO. Se observa un desplazamiento en este pico debido al grado de oxidación y aunado al rompimiento de enlaces de tipo débil (Van der Waals) presentes al aumentar los tiempos de ultra-sonicación. Una vez terminado el proceso de oxidación de grafeno se inició la etapa de reducción, en la Figura 3.31 (b) se observa el pico (002)

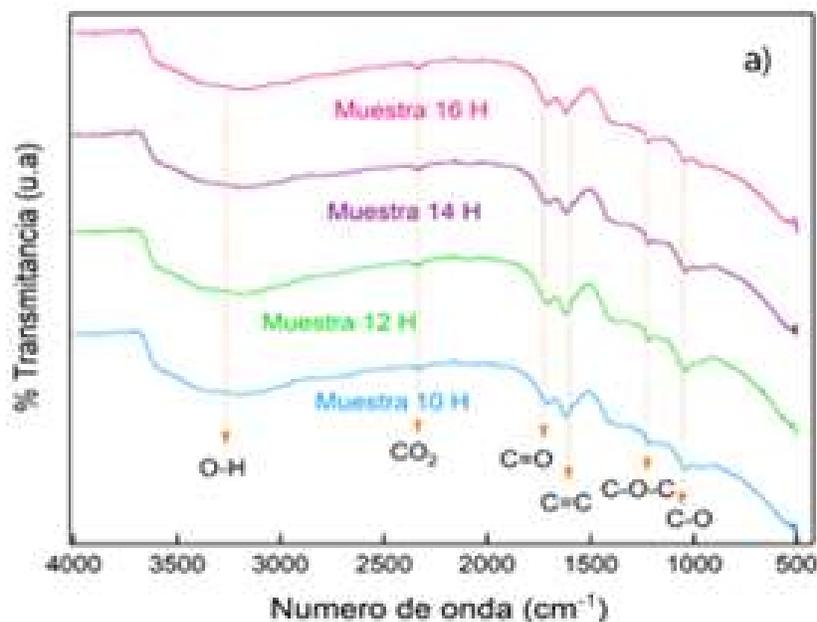
correspondiente al óxido de grafeno reducido desplazándose hacia la derecha a  $30.15^\circ$  respecto a  $2\theta$ . Esto se debe a la eliminación parcial de los grupos funcionales oxigenados, lo cual, en términos de propiedades eléctricas, significa una restauración de la conductividad eléctrica en comparación con las propiedades reportadas por diversos investigadores en el caso del óxido de grafeno (no conductor).

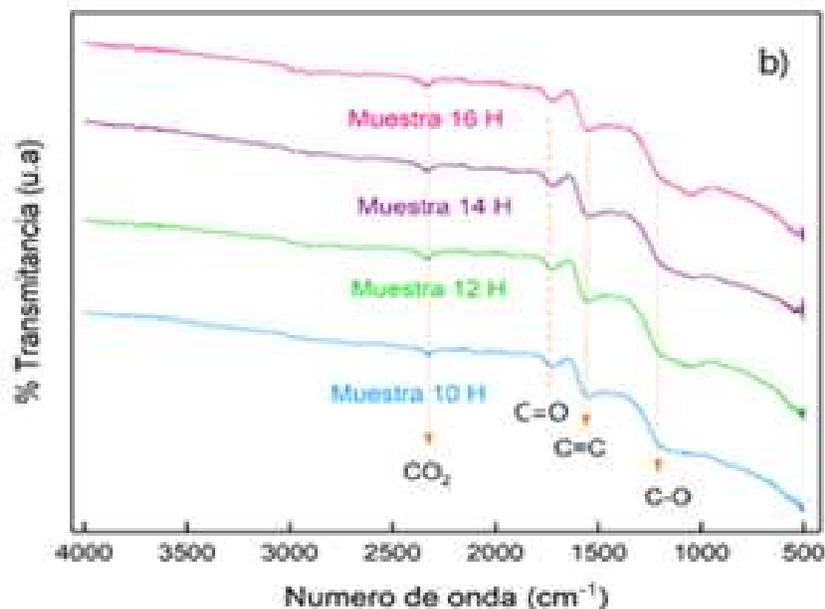


**Figura 3.31.** Patrón de difracción de las muestras GO a 10, 12, 14 y 16 h (a) y muestras GOR a 10, 12, 14 y 16 h (b).

## 3.5.3. Caracterización por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3.32 (a), se identifica una banda en la región de 2800-3700  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a OH proveniente de los grupos hidroxilo, posteriormente se observa una banda vibracional en la región de 1750  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al grupo cetona. Además, en la región de 1600  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una banda correspondiente a C=C que corresponde al grupo alqueno, en la región de 1200  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de vibración de C-O-C del grupo epoxy y finalmente en la región de 1050  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de C-O la cual se atribuye a los grupos carboxilo. En la Figura 3.32 (b) se observa una menor cantidad de bandas e intensidad pertenecientes a los grupos hidroxilo y epóxido que se eliminan gradualmente debido a la temperatura utilizada. También se observa una banda en la región de 1746  $\text{cm}^{-1}$  la cual pertenece al grupo cetona, además que en la región de 1600  $\text{cm}^{-1}$  proveniente del enlace C=C y en la región de 1200  $\text{cm}^{-1}$  se identifica una banda de C-O que es de los grupos carboxilo.

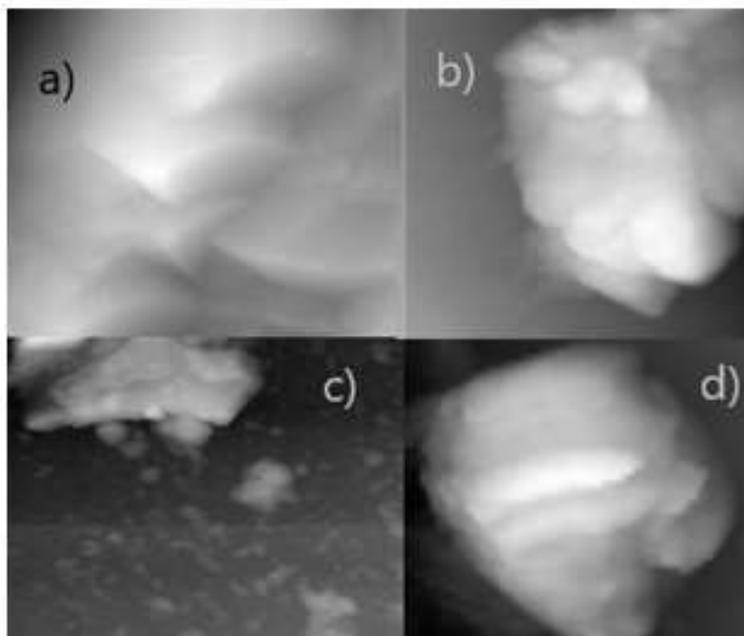




**Figura 3.32.** Espectros FTIR de las muestras de GO (a) y GOr (b)

#### 3.5.4. Caracterización por microscopía de fuerza atómica (MFA)

En la Figura 3.33 se muestran los resultados correspondientes a la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA) para las muestras de GOr. En (a) se presenta la muestra de GO con 10 h de ultra-sonicación, asimismo (b) representa la muestra de GOr a ese mismo tiempo de ultra-sonicación. Las imágenes (c) y (d) corresponden a las muestras GO y GOr con 16 h de ultra-sonicación, respectivamente. En todas las muestras es posible observar aglomerados conformados por láminas, sin embargo, en las muestras de óxido de grafeno reducido se observa mayor separación laminar de 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.33.** Muestras de MFA a) GO-10h, b) GOr-10h, c) GO-16h y d) GOr-16 h.

### 3.5.5. Óxido de grafeno reducido

Después del proceso de obtención de óxido de grafeno, se redujeron las muestras por vía térmica como se explicó en el subtema anterior. A continuación, se presentarán los resultados obtenidos en esta etapa, haciendo una comparación de las muestras de GOr, manteniendo constante la temperatura de reducción en 200°C y modificando el tiempo de exposición en 2, 4, 6 y 8 horas.

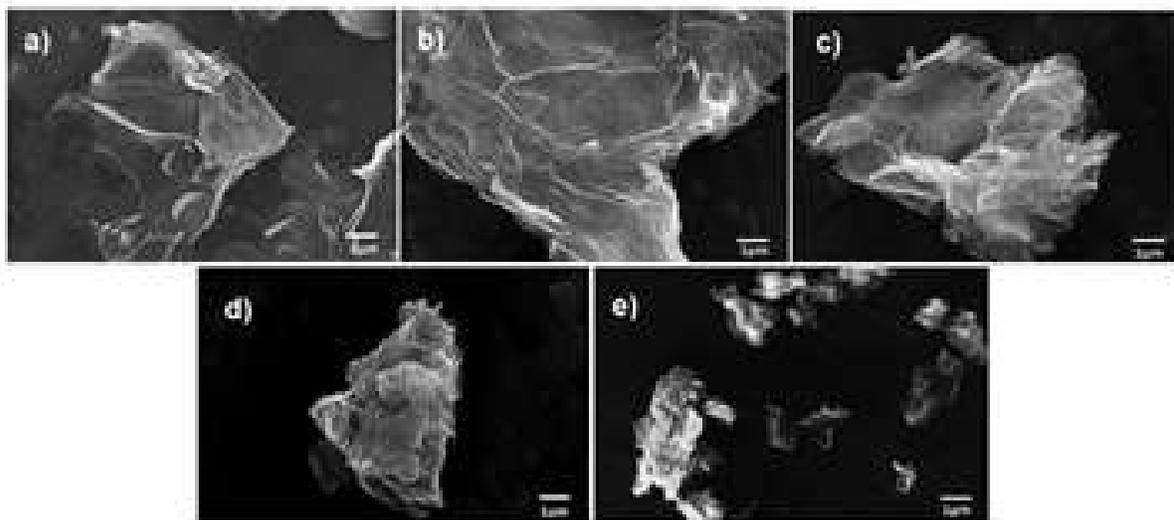
#### 3.5.5.1 Caracterización por MEB/EDS, MFA y DRX

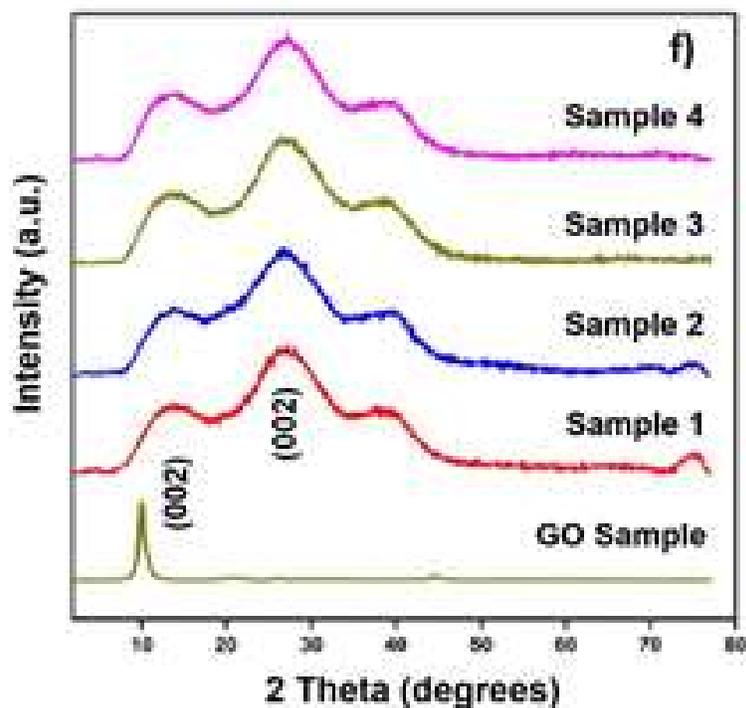
En la Figura 3.34 (a-f) se presentan los resultados de MEB y DRX. La Figura 3.34 (a) corresponde a la micrografía de la muestra GO, en la misma figura (b-e) representa las muestras de GOr a diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 horas) respectivamente. En todas las muestras es posible observar la morfología anhdral, clasificada principalmente como aglomerados laminares, identificando láminas que varían de 1 a 10  $\mu\text{m}$  de largo. Al aumentar la temperatura para inducir la reducción de GO, se produce una expansión de gases dentro de los aglomerados,

lo que provoca la exfoliación de las hojas de GOr. Al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, es posible ver láminas aisladas con dimensiones aproximadas, que varían de 1 a 8  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.34 (e)).

En la Fig. 3.34 (f) se observa el patrón de difracción de las muestras GO y GOr, respectivamente. Con respecto al difractograma de la muestra de GO, se identificaron dos picos principales, el primero asociado con el plano (002) ubicado a  $10.57^\circ$  respecto a  $2\theta$ , mientras que el segundo pico corresponde al plano (001) identificado en  $42.20^\circ$  respecto a  $2\theta$ . El GO no tiene una estructura definida, por lo que no es posible su indexación, sin embargo, de acuerdo con la literatura, se supone que los picos con los ángulos  $2\theta$  mencionados anteriormente corresponden al GO. La distancia interplanar calculada para el plano (002) de la muestra GO es 8.360 Å.

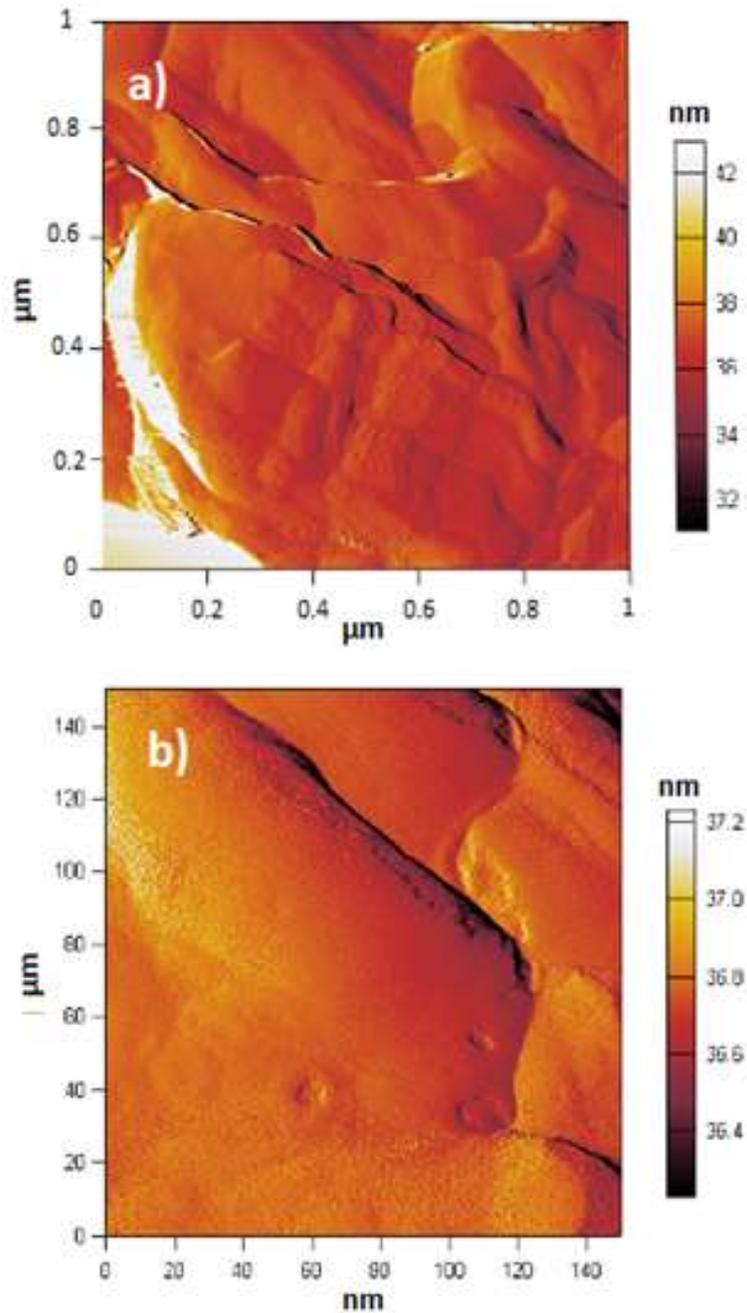
Una vez que se completó el proceso de oxidación del GO, se inició la reducción térmica. En la Fig.3.34 (f) el plano (002) corresponde a GOr que se movió a valores de aproximadamente  $27^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , en comparación con la muestra de GO ( $10.57^\circ$ , respecto  $2\theta$ ). Esto se debe a la eliminación de algunos grupos funcionales oxigenados. Otro factor importante es el presente amorfismo en todas las muestras de rGO debido a la reducción térmica asociada con la expansión de gas  $\text{CO}_2$  que se forma por la descomposición de grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo y epoxi que rompen las fuerzas de Van der Waals pertenecientes a las láminas grafito, causando delaminación y por ende amorfismo.





**Figure 3.34.** Micrografía de GO (a), Micrografía de GOr a diferentes tiempos de exposición (b-e), patrón de difracción de GO y GOr (f).

En la Figura 3.35, se observa el análisis de microscopía de fuerza atómica, en la Fig. 3.35 (a) se representa el perfil de altura de la muestra 1, donde se obtuvo un promedio aproximado de 10 a 12 nm para el grosor de las láminas de GOr. Asimismo, el perfil de altura de la muestra 4 representado en la Fig. 3.35 (b), y el espesor promedio aproximado fue de 0.6 nm.



**Figura 3.35.** Micrografías MFA (a) muestra 1 y (b) GO<sub>r</sub>.

Además, se realizó un estudio EDS para obtener datos cuantitativos sobre el grado de reducción de todas las muestras y los tiempos de exposición térmica. En la Tabla 3.10 se observa la relación C / O de las muestras obtenidas.

**Tabla 3.10.** Relación C/O de todas las muestras.

	GO	Muestra 1 / 2h	Muestra 2 / 4h	Muestra 3 / 6h	Muestra 4 / 8h
Relación C/O	1.65±0.09	4.53±0.25	5.00±0.19	5.07±0.03	5.33±0.08

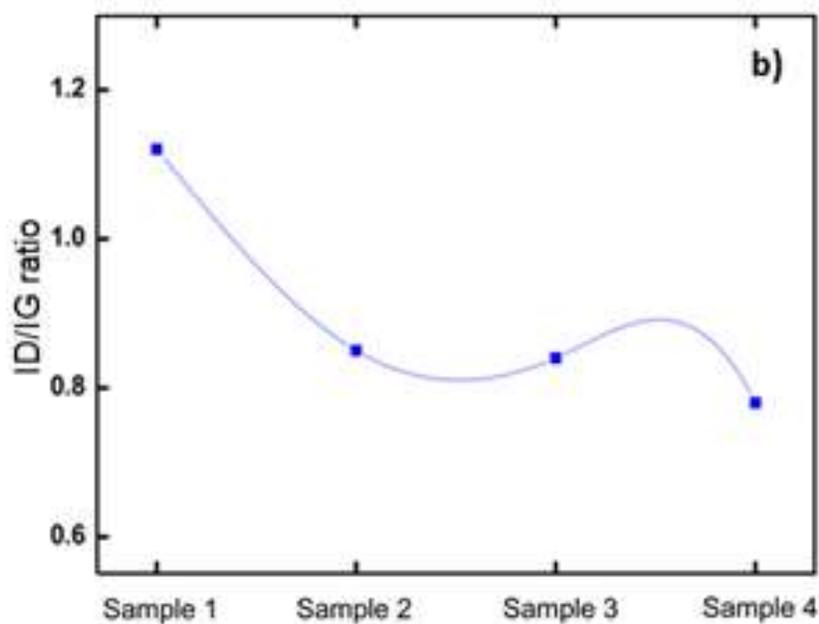
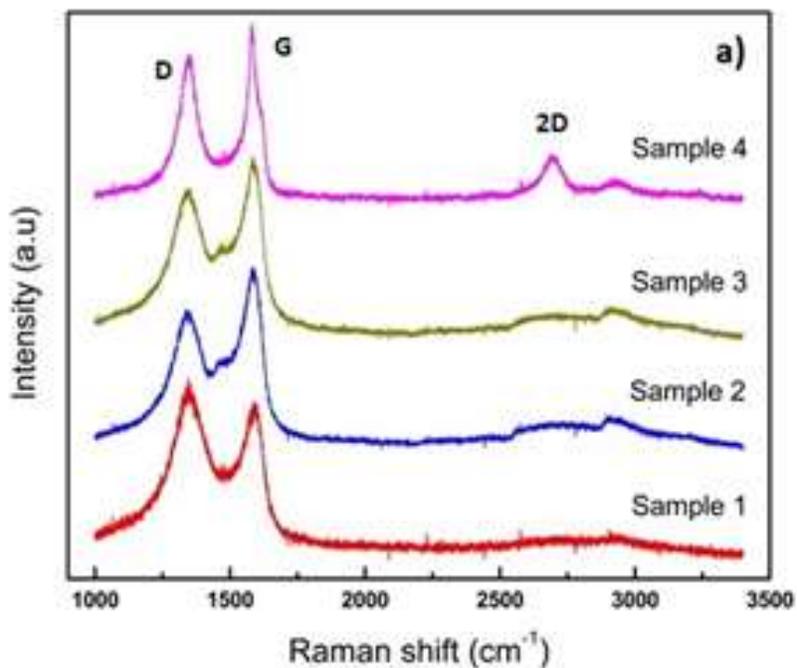
Los resultados de la relación C/O se obtuvieron de la medición en tres zonas diferentes para cada muestra. Por lo tanto, hay un aumento en el valor de C/O que demuestra la reducción del óxido de grafeno debido a la disminución de los grupos funcionales oxigenados que permiten obtener GOr con mayor calidad.

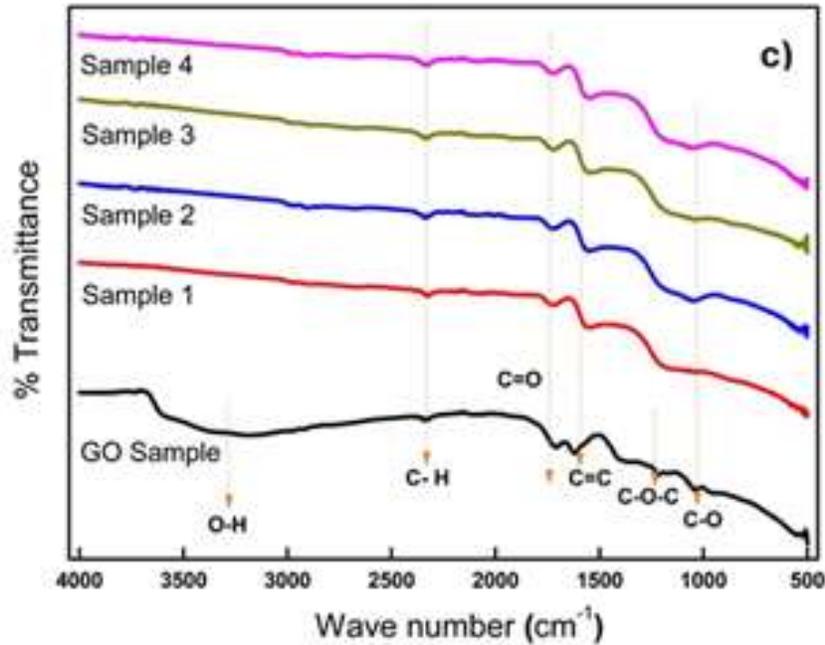
#### 3.5.5.2 Caracterización por FT-IR y RAMAN

En la Fig. 3.36 (a) se observa el espectro Raman de las muestras de rGO con 2, 4, 6 y 8 horas de exposición térmica. En todos los espectros, se observan 3 bandas, llamadas D ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ), bandas características de materiales grafiticos. La banda D se caracteriza por el grado de desorden y los defectos en la estructura grafitica. Además, la banda G se atribuye a la vibración plana en los enlaces de carbono  $\text{sp}^2$ . La banda 2D, caracterizada por mostrar contribuciones inducidas por el número de defectos en la estructura, también se puede usar para estimar el número de capas grafitadas y para representar el apilamiento de las hojas.

En las Figuras 3.36 (b) y (c), se muestra la relación ID / IG de todas las muestras para confirmar la obtención de GOr y los espectros FT-IR de las muestras GO y GOr, respectivamente. En el análisis FT-IR en la muestra GO, se determinó que el material está formado por diferentes grupos funcionales como: hidroxilo (OH), cetona (C=O), alquenos (C=C), epoxi (C-O-C) y ácidos carboxílicos (C-O) unidos químicamente a la red de carbono en:  $3700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$  y  $1160\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En la muestra de GOr Fig. 3.36 (c), se observa que, al realizar el tratamiento térmico, la intensidad de la mayoría de las bandas disminuye, principalmente la banda de  $1746\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al grupo de cetonas y la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  del enlace C=C. Además,

se identifica una banda  $1100\text{ cm}^{-1}$  asociada con los grupos carboxilo (C-O), confirmando la reacción de descarboxilación y la eliminación de los grupos hidroxilo. Esta eliminación de grupos funcionales da como resultado la formación de enlaces conjugados  $sp^2/sp^3$  para las muestras de GOr, también, regenerando la aromaticidad (restaurando enlaces  $sp^2$  en la red gráfica).





**Figura 3.36.** Espectro Raman (a), relación ID/IG de las muestras GOr (b) y espectros FTIR de las muestras de GO y GOr (c).

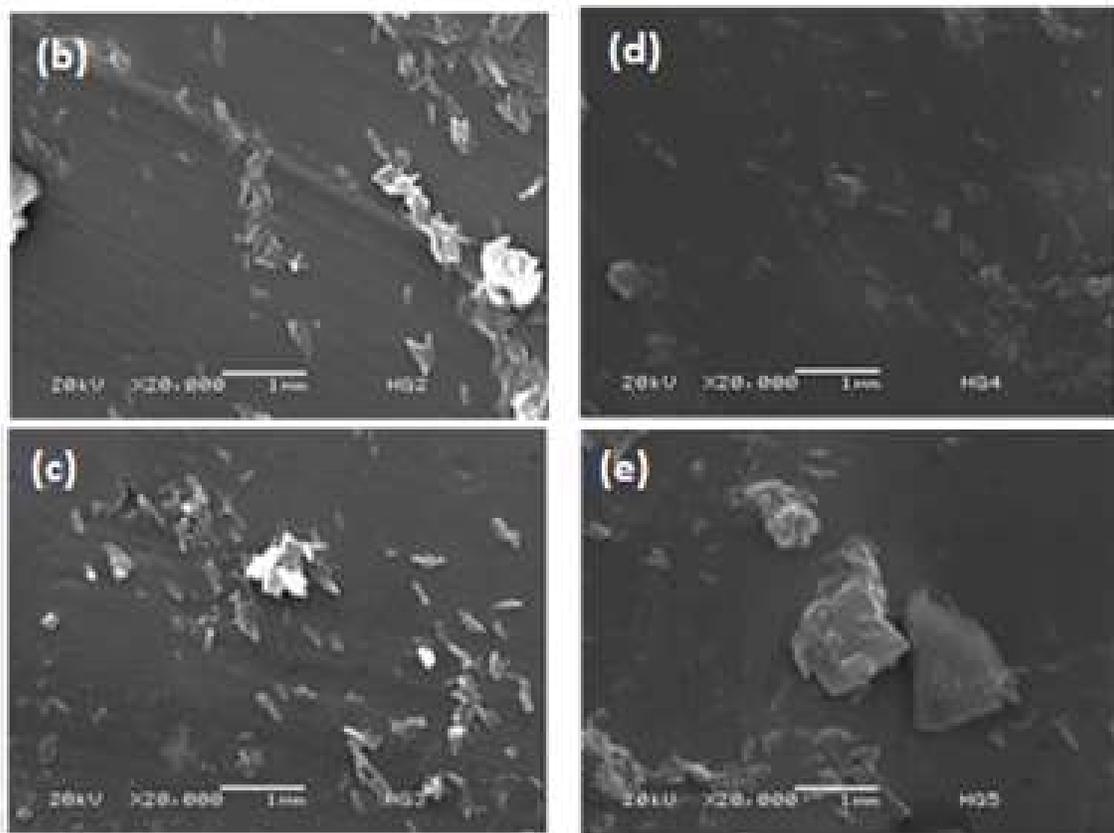
### 3.6 Resultados del material compuesto GO - HAp

Al finalizar los procesos de síntesis y obtener los productos de hidroxiapatita y GO. Se realizó la síntesis de un material compuesto (HAp-GO) utilizando como fase continua (matriz) el producto de HAp y la fase dispersa el GO, se utilizaron las mejores condiciones de síntesis entre el óxido de grafeno (M8) y la hidroxiapatita con el uso de surfactante (H5). Aunado a esto, se modificó la cantidad de fase dispersa respecto a la obtención de cada muestra. Se obtuvieron un total de 5 muestras (HG1, HG2, HG3, HG4 y HG5) variando la concentración de GO, ((0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 g), respectivamente. A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de diferentes técnicas de caracterización.

### 3.6.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

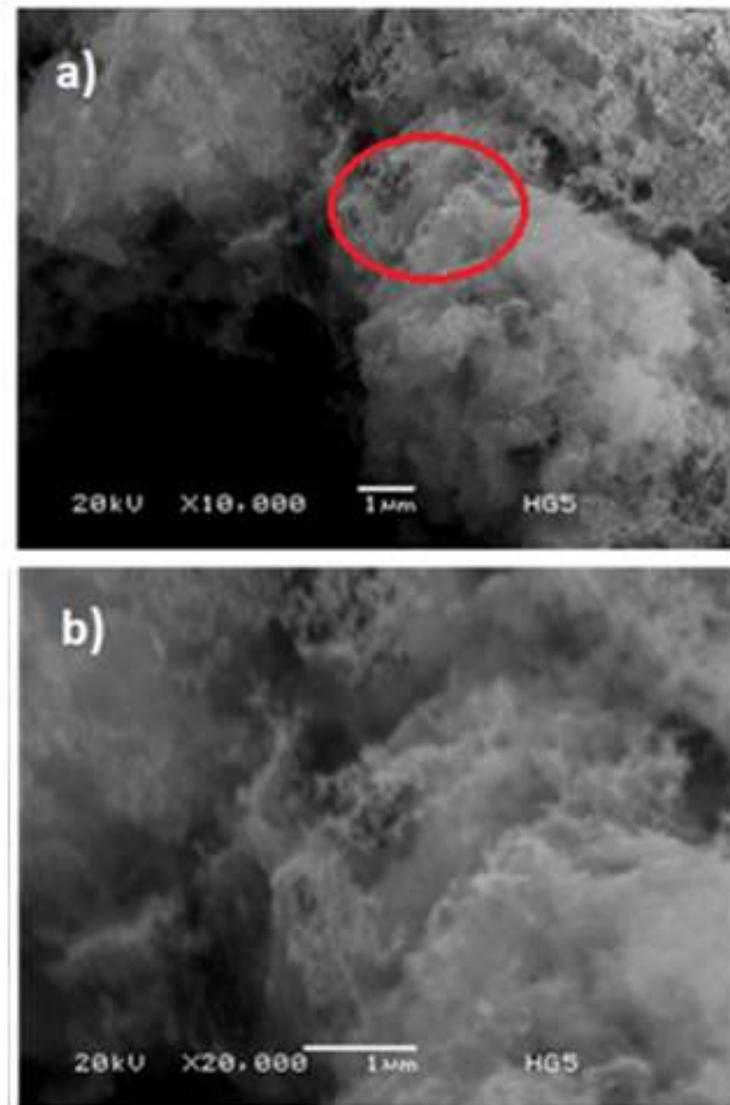
En la Figura 3.37 se observan las micrográficas de las muestras HG1, HG2, HG3, HG4 y HG5 que corresponden a los incisos (a), (b), (c), (d) y (e), respectivamente. En (a) es posible visualizar nanopartículas de hidroxiapatita (nano-rods) con tamaños entre 200-250 nm de longitud con 25-35 nm de diámetro. Sin embargo, en las siguientes muestras (b), (c), (d) y (e), se identificaron morfologías pertenecientes a (HAp-GO). En la Figura 3.37 (b) se observan aglomerados constituidos de nano-rods asociados a la HAp, asimismo, se observan láminas con tamaños de 300-400 nm de largo correspondientes a la morfología observada en GO y GOr. En la muestra (c) y (d) nuevamente se observa la presencia de ambas morfologías, con la diferencia de un incremento de morfología laminar por el porcentaje mayor de GO. En la muestra (d), se observan láminas de óxido de grafeno con dimensiones entre 1-1.5  $\mu\text{m}$  de largo con espesores de 45-60 nm, asimismo, se identifican nano-rods de hidroxiapatita con dimensiones de 200-250 nm de largo por 45-60 nm de diámetro.





**Figura 3.37.** Micrografías del compuesto (HAp-GO) por MEB

De acuerdo con la medición de longitudes de las láminas observadas en las muestras anteriores, sus dimensiones se encuentran en un intervalo de 0.5 a 2  $\mu\text{m}$ . Asimismo, en la Figura 3.38 fue posible realizar un aumento de las magnificaciones, adentrándose en algunos aglomerados identificados en la Figura 3.38 (e) (muestra con mayor cantidad de GO). En la Figura 3.38 (a), se muestra un aglomerado de nano-rods de hidroxiapatita, la zona de estudio se representó con un círculo de color rojo, en donde se aprecia una laminilla de forma cuadrangular, asociada al GO, sin embargo, en la muestra (b), se observa el mismo aglomerado a mayores magnificaciones, observando en la parte central, la presencia de 2 laminillas de GO con dimensiones de 2  $\mu\text{m}$  de largo rodeadas por nano-rods de HAp.

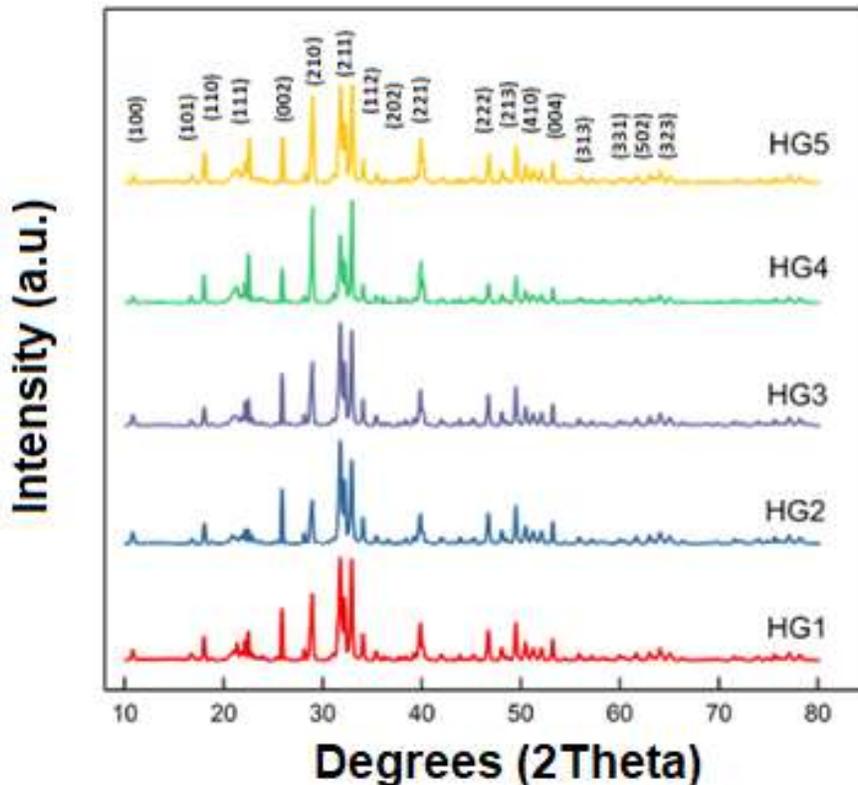


**Figura 3.38.** Incremento de magnificaciones en material compuesto (HAp-GO)

### 3.6.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.39 se observan los patrones de difracción obtenidos de las muestras del material compuesto denominadas (HG1, HG2, HG3, HG4 y HG5). Primeramente, se identificó la presencia de hidroxapatita en fase hexagonal, corroborando su obtención basándose en la comparación de los picos y planos de la tarjeta PDF-00-009-0432. En la Figura 3.37 se identificaron los planos (100), (101), (110), (111), (002), (210), (211), (112), (202), (221), (222), (213), entre otros, que corresponden

a los ángulos  $10.8^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $18.7^\circ$ ,  $22.9^\circ$ ,  $25.8^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ,  $31.7^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $40.4^\circ$ ,  $46.7^\circ$  y  $49.4^\circ$  para  $2\theta$ , respectivamente. Sin embargo, la visualización de planos correspondientes a la fase de GO no fue encontrada, debido al límite de detección del equipo utilizado para la caracterización por DRX, esto se deduce debido a las bajas concentraciones de polvo de GO utilizadas en la síntesis del material compuesto. Sin embargo, para trabajos futuros, sería adecuado realizar un análisis Rietveld para conocer el porcentaje de fases presentes en cada muestra.



**Figura 3.39.** Patrones de difracción de las muestras (HAp-GO)

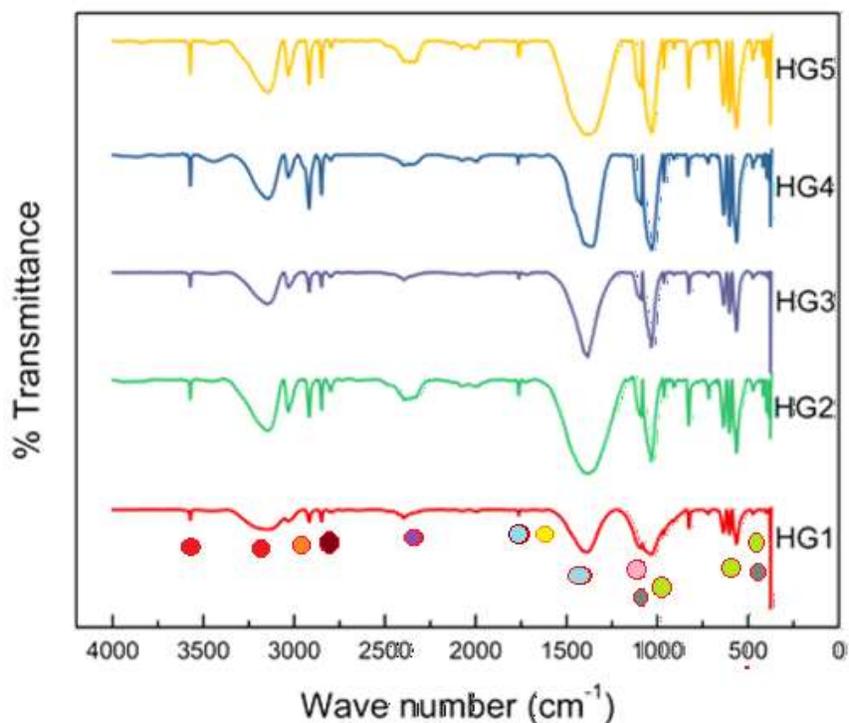
### 3.6.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3.40. se observan los espectros por FT-IR obtenidos de la síntesis del material compuesto (HAp-GO). Debido a la presencia de dos fases (materiales) en esta unión, es de esperar, la aparición de bandas vibracionales características a los grupos funcionales de cada fase presente, es decir, al ser un material compuesto,

no se generan enlaces químicos sino enlaces físicos, por tal motivo, los enlaces correspondientes a los grupos funcionales de la HAp deben localizarse en los espectros, así como los enlaces correspondientes a la muestra de óxido de grafeno.

En la Figura 3.40 se distinguen bandas de absorción localizadas en la región de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  atribuidas al modo vibracional de estiramiento perteneciente al grupo hidroxilo (O-H). Asimismo, se encuentran dos bandas en la región de  $2950 - 2840 \text{ cm}^{-1}$  asociadas al modo de estiramiento de (C-H) pertenecientes al grupo aldehído, el grupo cetonas (C=O) se localiza en la región de  $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ . El modo vibracional presente en la región de  $1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento del grupo alqueno (C=C). La región de  $1285 - 1110 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento del grupo epoxy (C-O-C). Finalmente, el grupo de los ácidos carboxílicos (C-O) se encuentra en la región de  $1160-1030 \text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, se observa una banda correspondiente a humedad, representada en la región  $3448 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, a  $3570 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda fina correspondiente al grupo OH estructural. Asimismo, es posible observar las bandas relacionadas con el grupo  $\text{PO}_4$  en  $571 - 692 \text{ cm}^{-1}$  y  $1040 - 1087 \text{ cm}^{-1}$ . Además, es posible observar al grupo  $\text{CO}_3$  en  $460$  y  $2300 \text{ cm}^{-1}$ .

Debido a lo anterior, se realizó una tabla de identificación de los diferentes grupos funcionales localizados en el compuesto entre hidroxiapatita y óxido de grafeno. (ver Tabla 3.11).



**Figura 3.40.** Espectros por FT-IR de las muestras (HAp-GO)

**Tabla 3.11.** Grupos funcionales del material compuesto (HAp-GO)

Grupo	Región	HAp	GO
● Hidroxilo	3700-3200 $\text{cm}^{-1}$	X	X
● Carbonilo	2950-2840 $\text{cm}^{-1}$		X
● Alquenos	1680-1600 $\text{cm}^{-1}$		X
● Epoxi	1285-1110 $\text{cm}^{-1}$		X
A. Carboxílicos	1160-1030/ 1420-1200 $\text{cm}^{-1}$		X
● Fosfato	1300-1060/700-400 $\text{cm}^{-1}$	X	
● Carbonato	1200-1100/700-400 $\text{cm}^{-1}$	X	
● Alquino	2000-2500 $\text{cm}^{-1}$		X
● Metil	2900-2600 $\text{cm}^{-1}$		X

### 3.6.4 Pruebas de citotoxicidad

En las muestras del material compuesto (HAp-GO) se realizaron pruebas citotóxicas. En la Tabla 3.12 se muestran los resultados generales de acuerdo a su efecto tóxico. En las muestras HG1, HG2, HG3, HG4 se presentaron efectos dañinos en las células debido al pH final al que se obtuvieron las muestras del compósito.

**Tabla 3.12** Efecto de las muestras del compósito (HAp-GO)

<b>Muestra</b>	<b>Efecto</b>
<b>HG1</b>	Tóxico
<b>HG2</b>	Tóxico
<b>HG3</b>	Tóxico
<b>HG4</b>	Tóxico
<b>HG5</b>	Semi tóxico <sup>24*</sup>

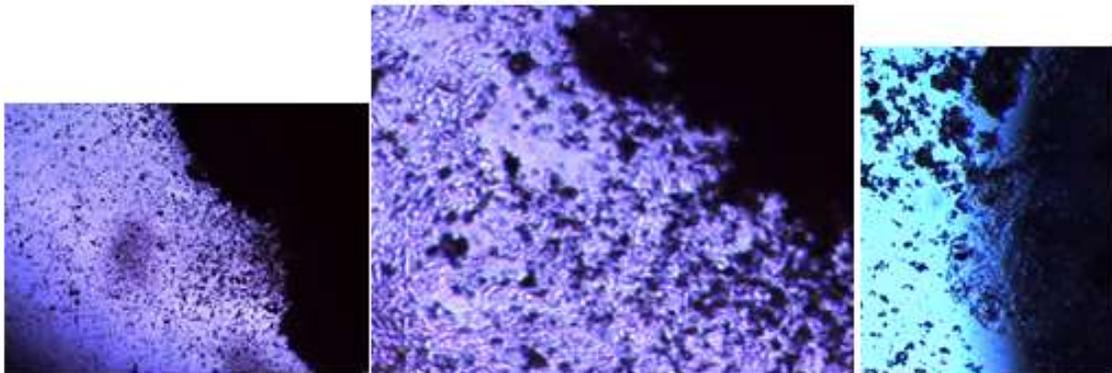
De acuerdo a la Tabla anterior, la muestra HG5 presentó un resultado favorable respecto a las pruebas citotóxicas, un ejemplo de esto es, al realizar las pruebas de citotoxicidad, el primer indicador para su respuesta fue el cambio de coloración de las muestras, obteniendo una coloración rosada (ver Figura 3.41), mostrando una probable evidencia de características adecuadas para utilizarse como un andamio para el crecimiento de células.

<sup>24</sup> \* Presencia de características relacionadas en la fabricación de andamios celulares



**Figura 3.41** Indicador para la prueba de toxicidad

En la Figura 3.42 se muestra la técnica de siembra de células en pozo. Primeramente, se sembraron células de tejido adiposo en una placa de 24 pozos por 72 horas de anticipación permitiendo la adhesión al sustrato de la placa. Transcurrido el tiempo de 72 horas, se colocó un andamio en la muestra HG5 en el centro del pozo como se muestra, incubándolo a 37°C con 5% de CO<sub>2</sub> y 95% de humedad.

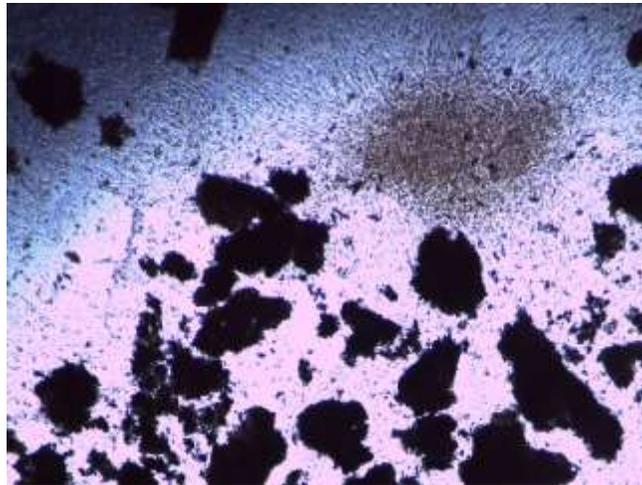


**Figura 3.42.** Técnica de siembra de células en pozo

Posteriormente, se colocó el andamio en la placa de 24 pozos y se sembraron las células sobre él, con el fin de evaluar a 48 horas el efecto citotóxico, al término del tiempo seleccionado, se observó un efecto citotóxico del andamio sobre las células.

En la Figura 3.43, se observa que el andamio montado, provocó un cambio de coloración en el medio de cultivo, al realizar una comparación con el pozo control (muestra base), demuestra un efecto perjudicial para las células en el cultivo debido al pH existente en la muestra, mostrando una acidificación, por tal motivo las células mueren. Asimismo, en la Figura 3.43 se observan algunos fragmentos del andamio y una colonia celular aparentemente sin alteraciones independientemente del pH de la solución, lo cual genera un nuevo abanico de posibilidades para la mejora (limpieza) de las muestras, disminuyéndolo y promoviendo un nuevo estudio a futuro para la aplicación del material compósito.

Lo anterior implica el material compuesto es demasiado ácido y para que funcione es necesario disminuir la acidez y lograr un pH 7 para utilizarse como andamios. En las condiciones encontradas no son aptos para utilizarse en aplicaciones biológicas



**Figura 3.43** Células en pozo 48 horas después de la siembra

## Capítulo 4

### Discusión de resultados

En este Capítulo se presenta una discusión de los resultados obtenidos por cada uno de los casos de estudio que se presentan.

#### 4.1 Síntesis de hidroxiapatita modificando pH

Actualmente, la hidroxiapatita es considerada como uno de los mejores biomateriales utilizados en el cuerpo humano, por tal motivo el estudio de sus propiedades es fundamental. En este trabajo de investigación, se desarrollaron diversos casos de estudio relacionados con la síntesis de hidroxiapatita mostrando excelentes resultados. De acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo anterior, al término de la síntesis de hidroxiapatita variando el valor de los pH's se utilizaron 2 temperaturas de sinterización 500 y 900°C, denominando las muestras obtenidas como; pH7, pH8, pH9 y pH10.

Considerando el efecto del proceso de sinterización en la hidroxiapatita, diversos investigadores han observado el incremento del tamaño de las partículas conforme al aumento de temperatura de sinterización, lo cual, para aplicaciones relacionadas con biocompatibilidad no es la mejor opción. La temperatura máxima de sinterización de la HAp de acuerdo a Muralithran et.al.[114], es por encima de los 1450°C en la que se desintegra, asimismo, el excesivo incremento de temperatura produce la formación de granos. No obstante, Ruys, et. al. [115] explica como el incremento de temperatura no favorece el proceso de biocompatibilidad el cual se explica por la disminución de porosidad. A bajas temperaturas de sinterización la porosidad disminuye, lo cual promueve el crecimiento óseo, por tal motivo, la obtención de menores tamaños de partícula promueve la biocompatibilidad.

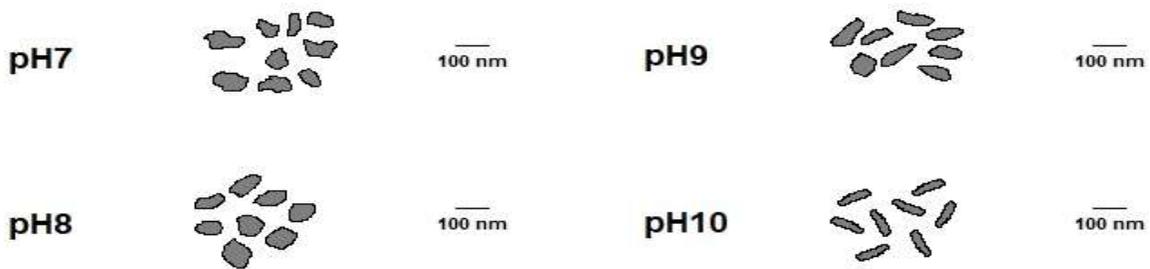
Es necesario conocer el valor de temperatura de sinterización. La HAp comienza su descomposición a partir de un punto crítico, si se excede este punto comienza un proceso llamado deshidroxilación, tomando en cuenta que la HAp es una fase hidratada, el punto crítico se sitúa en 800°C. Por lo tanto, al aumentar la temperatura de sinterización por encima de los 800°C, se traduce en la aparición de nuevas fases cristalinas.

Considerando lo anterior, el uso de valores por encima del punto crítico en la HAp se ejemplifica en los resultados obtenidos mediante la técnica DRX/Rietveld, donde

se observa la obtención de HAp pura con fase monoclinica a 500°C, asimismo, considerando un aumento del porcentaje de fase monoclinica conforme el incremento del pH y una disminución en el tamaño de cristal, lo cual es un excelente resultado debido a que la mayor parte de estudios relacionados con la síntesis de HAp, se basan en la obtención de fase hexagonal con valores superiores a los obtenidos en tamaños de cristal.

El incremento de temperatura de sinterización a 900°C promovió la aparición de la fase whitlockita y la disminución del porcentaje de fase monoclinica. De acuerdo al análisis Rietveld, la HAp sinterizada a 500°C presenta una muestra viable. Al aumentar el valor del pH, el tamaño de cristal disminuye, promoviendo las muestras pH9 y pH10 como posibles candidatos. No obstante, el análisis por FT-IR corroboró la presencia de los grupos funcionales característicos de la hidroxiapatita pura como (OH, CO<sub>3</sub>, y PO<sub>4</sub>). Sin embargo, la muestra pH10 es el candidato ideal por la disminución del tamaño de cristal y presenta el 95% de fase monoclinica.

De acuerdo con la técnica (MET), la formación de nano-rods se presentó en la muestra con el valor más alto en pH, (ver Figura 4.1). De acuerdo a R. Le et. al. [116], la formación de nano-rods únicamente ocurre en soluciones ácidas, en soluciones básicas la formación de placas es evidente. Por lo tanto, las partículas reaccionan a la presencia de H<sup>+</sup>, conformando morfologías subhedrales, que al aumentar los valores en iones OH<sup>-</sup> las partículas reaccionan evitando aglomerados dando como resultado partículas en forma de rods. Por tal motivo, se realizó un modelo de crecimiento de las nano partículas obtenidas a partir de la variación del pH.



**Figura 4.1.** Modelo de crecimiento de nano estructuras modificando el pH.

En conclusión, el proceso de obtención de hidroxiapatita está controlado por factores como el pH y la temperatura de sinterización. Es necesario considerar el punto crítico de la HAp ( $>800^{\circ}\text{C}$ ) para evitar la aparición de fases ajenas y mantenerla en estado puro, principalmente, si sus aplicaciones a futuro se basan en aspectos relacionados con la mejora en biocompatibilidad.

#### 4.2 Síntesis de hidroxiapatita con CTAB

Los agentes surfactantes han sido motivo de estudio debido a las ventajas que presentan al momento de la síntesis de nano partículas. En algunos casos como la obtención de nano partículas de oro, se utiliza únicamente como controladores de tamaño y no de forma. El uso de diversos agentes tensoactivos ha sido un gran aporte para la comunidad científica. En este trabajo se utilizó CTAB como agente tensoactivo para el control de tamaño resaltando el uso del sistema CTAB/HAp por un método de síntesis vía microondas.

Tomando en cuenta que la obtención de nano rods se mostró en el capítulo anterior y radica de la variación del pH en el momento de la síntesis. Por lo tanto, se obtuvieron diferentes muestras (H0 sin uso de surfactante) y (H1, H2, H3, H4 y H5 con uso de surfactante). De acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo anterior presentados en la Tabla 4.1. La adición de surfactante durante la síntesis de HAp genera un decremento en las dimensiones de las nano-rods conforme el aumento de concentración de CTAB.

Considerando el 100% en diámetro y longitud de la muestra con la menor cantidad de surfactante (H1), el análisis de la muestra H2 disminuyó en un 25.4% en diámetro y 17.4% en longitud. Para la muestra H3, disminuyó 26% en diámetro y 21.6% en longitud. La muestra H4 con 0.25% de concentración de CTAB disminuyó su diámetro y longitud en 26.7% y 28.2%, respectivamente.

**Tabla 4.1.** Resumen de resultados obtenidos en la síntesis de HAp + CTAB.

Muestra	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	Razón Ca/P	Tamaño de cristal (nm)
H0	51.41	241.19	1.67	41.56
H1	60.97	242.11	1.68	51.18
H2	45.50	199.86	1.69	46.71
H3	45.09	189.46	1.69	49.32
H4	44.69	173.87	1.69	47.99
H5	43.17	136.52	1.67	47.33

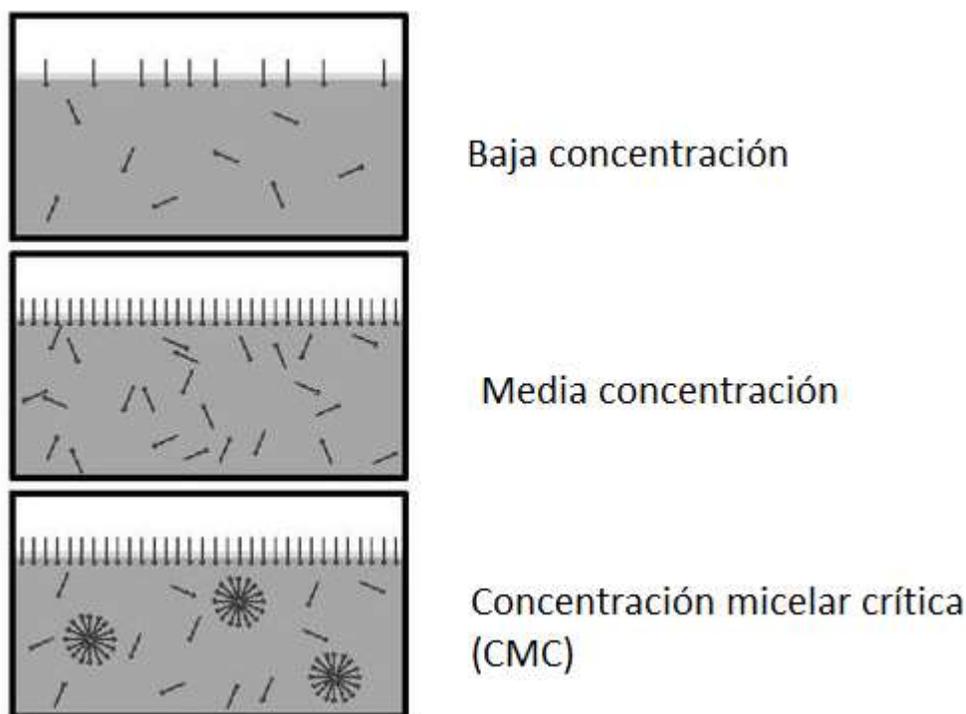
Finalmente, la muestra H5 con la mayor cantidad de surfactante disminuyó en 29.2% y 43.6% en diámetro y longitud, respectivamente.

Considerando lo anterior, es posible explicarlo a partir del punto miscelar crítico, el cual es la concentración mínima de surfactante a partir del cual se forman grupos de micelas espontáneamente en una solución. La concentración miscelar crítica (CMC<sup>25</sup>) varía al tipo de tensoactivo y al tipo de solvente utilizado. Durante la obtención de HAp se utilizó agua, la teoría indica que el valor CMC del CTAB en agua es de  $10.5 \times 10^{-4}$  Mol en 100 ml de agua a temperatura ambiente [117]. Por lo tanto, los grupos de micelas comienzan a interactuar con los nano rods de HAp a partir de 0.38 gramos de CTAB a 24.5°C, lo cual confirma que en las muestras H4 y H5 existe la presencia de micelas rodeando los nano rods como se muestra en la Figura 4.3. No obstante, el aumento de temperatura promueve la formación de grupos miscelares.

La formación de micelas ocurre como se muestra en la Figura 4.2. Se observa que al utilizar bajas concentraciones de agente tensoactivo, la formación de micelas individuales comienza y se colocan sobre la superficie de la solución promoviendo el cambio en la tensión superficial. Posteriormente, al incrementar el uso de surfactante se modifica la tensión superficial en su totalidad y comienza la formación

<sup>25</sup> CMC. Concentración micelar crítica. Concentración mínima de surfactante para formar grupos de micelas

de grupos de micelas individuales [118]. Finalmente, al superar el valor CMC, la formación de micelas comienza a interactuar con las partículas en solución.



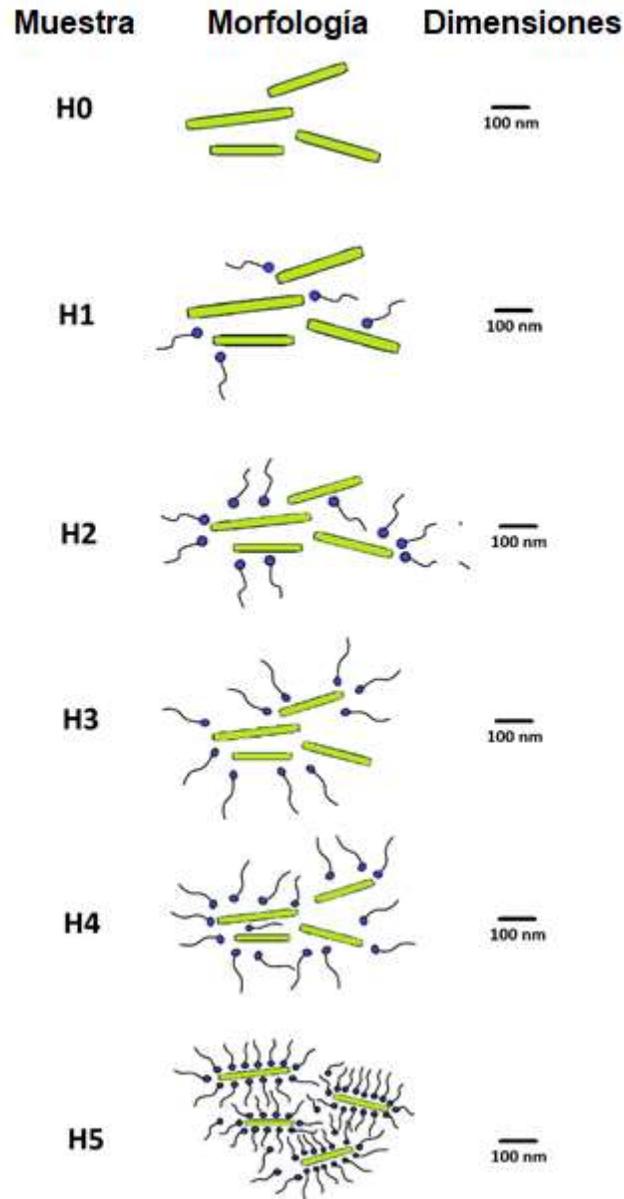
**Figura 4.2.** Proceso de formación a partir de CMC.

La técnica de DRX mostró la presencia de hidroxiapatita en fase monoclinica en todas las muestras mediante la comprobación de la posición de los 21 picos principales mostrados en la tarjeta de indexación. El tamaño de cristal, se encuentra en similitud/promedio (21-42 nm) conforme a los valores encontrados por el análisis Rietveld con variación de pH. De acuerdo al análisis por SEM/EDS, fue posible observar la mínima variación de la relación Ca/P en las muestras de hidroxiapatita, esto se debe a que el agente tensoactivo se volatiliza después del proceso de sinterización aplicado a la HAp, por lo que la razón Ca/P se mantiene constante.

La técnica FT-IR, confirmó la presencia de grupos funcionales característicos de la hidroxiapatita, además, se identificaron las bandas asociadas al uso de surfactante. La presencia de CTAB en el espectro FT-IR se debe a que este compuesto es muy reactivo y tiene la capacidad de ingresar en cantidades mínimas en la estructura de

la HAp, por esta razón, es posible observar bandas de baja intensidad relacionadas con enlaces C-H.

Tomando en cuenta lo anterior y considerando que el CTAB es un agente tensoactivo catiónico, reacciona directamente con el grupo  $\text{PO}_4$ , inhibiendo el crecimiento de los nano-rods de forma miscelar, se desarrolló un modelo de crecimiento de los nano-rods obtenidos en la síntesis de HAp (ver Figura 4.3). Además, es posible denotar que el uso de tensoactivos catiónicos mejoran la bioactividad debido a sus propiedades antibacterianas y antisépticas por lo cual presenta ventajas ante otros surfactantes. Otra ventaja es la obtención de los parámetros de síntesis necesarios para poder realizar modelos escalados enfocados a la obtención de mayor cantidad de producto



**Figura 4.3.** Modelo de crecimiento de los nano-rods de HAp (color verde) con micelas de CTAB (color azul) en todas las muestras H0-H5.

## 4.2 Síntesis de hidroxiapatita con samario

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, los productos de síntesis se clasificaron en dos variantes, en base a la temperatura de sinterización (500 y 900° C), promoviendo su uso para mejora en aplicaciones termoluminiscentes y de biocompatibilidad.

Respecto a la técnica de microscopía electrónica de barrido, se observa la presencia de nano partículas en forma de rods en todas las muestras, lo cual es predecible debido a la técnica de síntesis utilizada y a los resultados obtenidos con CTAB y variación del pH.

Asimismo, es evidente la variación morfológica en ambas temperaturas de sinterización, la presencia de nano-rods se mantiene constante a 500° C, sin embargo, con el aumento de temperatura ocurre un fenómeno. Primeramente, los nano-rods generan una coalescencia entre ellos debido al incremento de temperatura aportado al sistema, venciendo las fuerzas de cohesión entre las nano partículas y generando una saturación de partículas en forma de placas con dimensiones de 0.5 a 1 micra.

Aunado a lo anterior, se realizó un análisis MET con el uso de mayores magnificaciones para corroborar la morfología observada en el análisis MEB. La presencia de nano-rods es evidente a 500° C, sin embargo, se realizó un análisis de tamaño de partícula, observando un incremento en la longitud y un decremento en el diámetro del nano-rod. Asimismo, realizando una comparación de la muestra de hidroxiapatita sin efectos de agentes dopantes y con el uso de samario, existe un incremento en longitud del 80% y un 50% en aumento del diámetro. Lo cual significa que el samario genera un efecto de crecimiento en las nano partículas conforme aumenta el porcentaje de dopante. Asimismo, durante el análisis MET, se observó la presencia de partículas semi-esféricas, las cuales son atribuidas al samario a partir de un análisis elemental.

La técnica de difracción de rayos X, identifica la presencia de hidroxiapatita con ambas fases (monoclínica y hexagonal) para ambas temperaturas de sinterización. Sin embargo, de acuerdo a Cedeño et. al. la HAp presenta efectos de descomposición (presencia de otras fases) entre 850 y 900° C [119]. Debido a lo anterior, en los análisis de las muestras sinterizadas a alta temperatura, se desarrolló la fase llamada whitlockita, la cual era predecible debido a estudios anteriores. El encontrar una nueva fase en las muestras de HAp, podría tener ventajas y desventajas. Una ventaja sería el análisis para uso en aplicaciones de termoluminiscencia y como desventaja sería la mejora en cuestiones de biocompatibilidad.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se realizó un estudio de termoluminiscencia contemplando las 2 clases de muestra obtenidas con variación de la temperatura de sinterización (500 y 900°C). Sin embargo, análisis anteriores han demostrado la aparición de una nueva fase withlockita en condiciones de síntesis de 900°C como lo observó Zarate Medina et.al.[5]. Las dos fases más abundantes en los biominales y en los tejidos duros son hidroxiapatita y withlockita, considerando que la withlockita se encuentra en un 20%wt aproximado en los tejidos. No obstante, la hidroxiapatita es la fase más estudiada debido a la facilidad de síntesis/obtención caso contrario a la withlockita de acuerdo a un análisis ternario propuesto por Lin Jang [120]. Por tal motivo, una de las ventajas de este trabajo es la obtención de esta fase considerando una posible aportación para métodos de síntesis posteriores independientemente del uso para aplicaciones en termoluminiscencia.

Además, la literatura indica que la withlockita se obtiene en zonas con condiciones ácidas, [121], [122], caso contrario a la HAp, la cual se obtiene en condiciones básicas/neutrales, asimismo, estudios han demostrado la mejora de biocompatibilidad a partir del uso de withlockita [120]. Aunado a lo anterior y de acuerdo a este estudio, la fase aparece por varios motivos. Primeramente, por el aumento de temperatura, lo cual produce una desintegración de la fase que se da entre 900 y 1300°C [123]. Asimismo, tomando en cuenta el uso del elemento

dopante (samario) el cual podría reducir la temperatura de desintegración de la HAp coadyuvando a la aparición de withlockita.

De acuerdo al estudio termoluminiscente en ambas fases, a una temperatura de 500°C se presenta una linealidad respecto a la curva termoluminiscente en las muestras con 10 y 20 Gy, observando una zona de mínima intensidad a 180°C con valores de 150 unidades. En el caso de las muestras con 40 y 60 Gy se encuentran dos zonas de mayor respuesta, la primera a 180°C y la segunda en 250°C, oscilando entre 450 y 600 unidades, respectivamente.

De acuerdo a lo anterior, diversos investigadores han expuesto que la hidroxiapatita presenta dos crestas termoluminiscentes, debido a la presencia de dos conjuntos de portadores de carga (trampas) diferentes, incrementando la señal conforme el aumento de porcentaje de samario. Asimismo, la presencia de dos picos con valores altos de señal aparece en todas las dosis, observando una mayor señal termoluminiscente con 600 y 1000 unidades conforme el pico 180 y 260°C, respectivamente. Por lo tanto, indica que este material tiene altas capacidades de absorción y retención de la señal termoluminiscente en altas concentraciones de samario.

Debido a lo anterior, se realizó otro análisis termoluminiscente con diferentes muestras de hidroxiapatita modificando la temperatura de sinterización, esto con el fin de promover una mejora de señal para poder utilizarlo como una propuesta de material termoluminiscente.

En el caso de las muestras sinterizadas a 900°C. en las muestras con dosis 10 y 20 Gy, se observa la desaparición de los dos picos termoluminiscentes encontrados en las muestras a 500°C. El aumento de concentración de samario incrementó la intensidad termoluminiscente llegando a 5000 unidades en las muestras con dosis de 40 y 60 Gy aproximadamente a 200°C, lo cual indica que las condiciones de sinterización son de gran importancia debido a que con el aumento de temperatura se influye en la estabilización de los defectos intrínsecos, así como en la difusión de dopantes, en este caso samario. Asimismo, indicando que la hidroxiapatita es un

buen candidato para aplicaciones con altas dosis (Gy). No obstante, la luminiscencia en los materiales depende fuertemente de las impurezas y defectos, lo cual se promueve con el aumento de temperatura.

El promover temperaturas de sinterización elevadas (900°C) genera la descomposición de la fase principal (HAp) promoviendo la aparición de otras fases las cuales pueden ser benéficas para otro tipo de aplicaciones, por ejemplo, en el uso de diodos emisores de luz, los cuales actualmente son de gran utilidad en diversas áreas de la electrónica [124]. Al dopar el material base (withlockita) con tierras raras por ejemplo samario emiten luminiscencia en tonos naranja-rojo, asimismo con otros elementos dopantes. Por tal motivo, el uso de bajas y altas temperaturas sinterización aunado a un elemento dopante promueve el estudio de una nueva área de investigación relacionada con biocompatibilidad y termoluminiscencia.

#### 4.3 Síntesis de óxido de grafito y óxido de grafeno

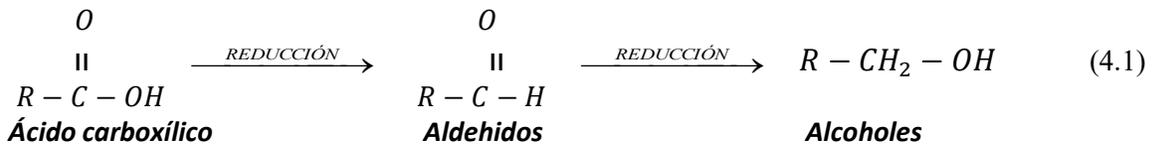
Al finalizar la síntesis de HAp, se comenzó con la obtención de óxido de grafeno y sus derivados. El análisis MEB muestra la morfología de las muestras sintetizadas como aglomerados compuestos por morfología laminar características del óxido de grafito (gO). De acuerdo a los tiempos de ultra-sonicación utilizados (2, 4, 6 y 8 h), para tiempos cortos (muestras M0-M4) se observan morfologías similares, al incrementar los tiempos de ultra-sonicación (muestras M6 y M8) el efecto es evidente. La ultra-sonicación promueve la exfoliación de las hojas pertenecientes a los aglomerados produciendo muy pocas láminas de óxido de grafeno (GO) onduladas y apiladas.

El análisis MFA de acuerdo con el estudio MEB, muestra la presencia de aglomerados conformados por láminas individuales, permitiendo obtener el espesor promedio de las láminas apiladas unas con otras. Se encontró que los espesores de las muestras disminuyen de 1.8 a 0.7 nm dependiendo del tiempo de ultra-sonicación, lo cual es una ventaja debido a la comparación con otros trabajos, por

ejemplo, Dhifaf Jasim et. al. mencionan la obtención de espesores promedio en 200nm a 2 micras, lo cual promueve como un excelente método de separación de láminas el método de ultra-sonicación.

Los difractogramas obtenidos mostraron un cambio en el pico de difracción presente de 11.3 ° a 10.6 ° debido a un aumento en la distancia interplanar. El cambio inicial del pico principal de 26.5 ° a 11.3 ° prueba la oxidación del grafito debido a la incorporación de grupos funcionales oxigenados en los planos basales de grafito. El ligero cambio posterior en el pico principal de 11.3 ° a 10.6 °, se debe al proceso de exfoliación ultrasónica que confirma la formación de óxido de grafeno. Lo anterior promueve una manera eficiente de comprobar el proceso de evolución de grafito a óxido de grafeno, tomando en cuenta que a menores valores respecto a 2 theta la calidad del óxido de grafeno es mejor por el incremento en la separación de las láminas.

El análisis FTIR confirma la oxidación del grafito, pero no es posible diferenciar entre gO y GO porque todas las muestras presentan grupos funcionales similares. El aumento en el tiempo de ultrasonidos aumenta la intensidad de las bandas C-H en los espectros IR. En general, los enlaces C-H forman parte de un grupo aldehído que surge durante la ultra-sonicación, dando como resultado intensidades C-H más altas y una banda O-H más ancha en los espectros FTIR. La formación de aldehídos procedentes del grupo ácido carboxílico se forma al perder grupos oxígeno y ganar grupos hidrogenados, como se muestra en la ecuación 4.1. Para muestras con tiempos de ultrasonidos más altos (M6 y M8), la formación de enlaces C-H aumenta.



Además, los enlaces C-H poseen átomos de carbono con hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$ . Los átomos de carbono que residen a frecuencias  $> 3000 \text{ cm}^{-1}$  y  $< 3000 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las hibridaciones  $sp^3$  y  $sp^2$ , respectivamente. Por lo tanto, el aumento en la banda C-H también sugiere un aumento en los átomos de carbono

hibridados  $sp^3$  debido a los defectos inducidos. Esto también es corroborado por el análisis Raman donde la intensidad de la banda D aumenta con el tiempo de sonicación, lo que sugiere la formación de defectos y fallas de apilamiento.

El análisis Raman es otra forma confiable de diferenciar entre gO y GO. Durante el proceso de oxidación del grafito, se agregan grupos funcionales a las láminas de grafito, promoviendo su separación y generando una mayor cantidad de defectos en función del grado de oxidación o el tiempo de ultrasonidos. El aumento de la banda de absorción C-H en los espectros FTIR y la intensidad de la banda D en los espectros Raman sugieren la conversión de átomos de carbono hibridados  $sp^2$  en  $sp^3$ . Un mayor número de defectos da una mayor aleatoriedad entre las hojas GO y un mayor desorden entre los enlaces de carbono hibridados. Por lo tanto, la intensidad de la banda D debe ser siempre mayor que la banda G para confirmar la presencia de GO.

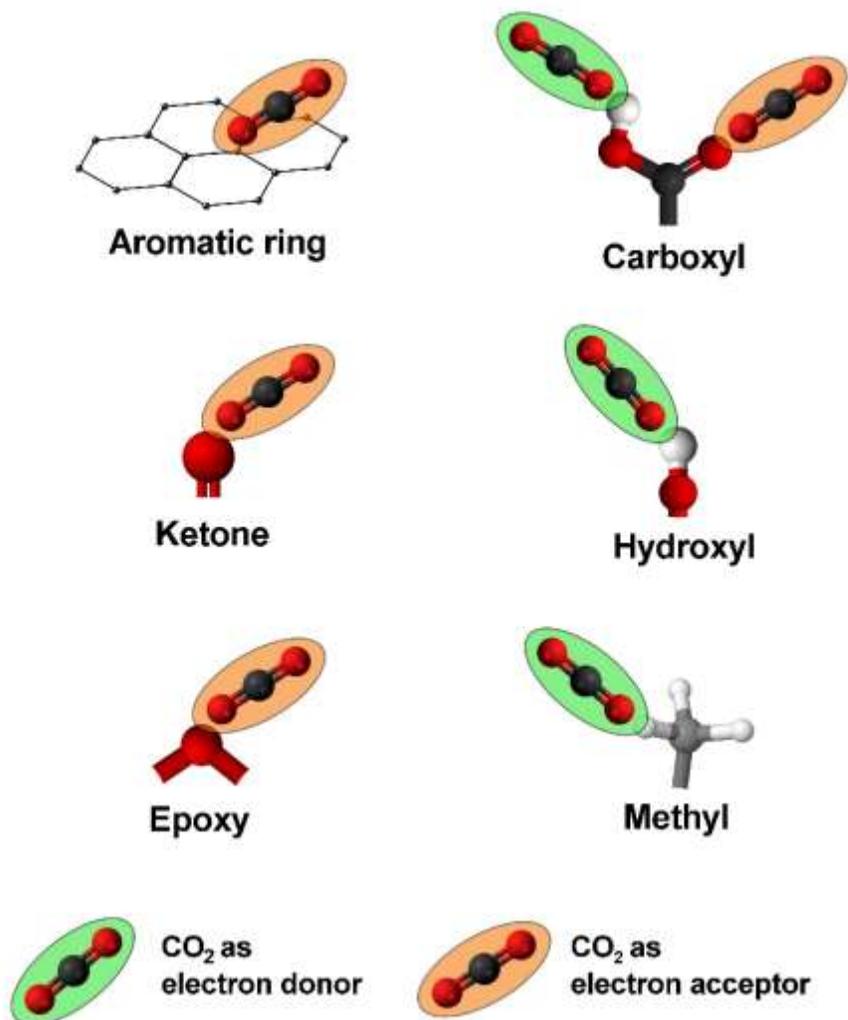
De acuerdo a anterior, en la Tabla 4.2 se observa un resumen de los parámetros encontrados, así como la evaluación por sensado de gases de las muestras obtenidas.

El  $CO_2$  es un gas oxidante, al exponerse sobre un semiconductor de tipo N aumenta su resistencia y viceversa para los semiconductores de tipo P [125]. Por tanto, las muestras presentan un comportamiento de semiconductor tipo P ya que su resistencia disminuye ante la exposición al  $CO_2$ . La detección de gas  $CO_2$  se produce mediante la formación de carbonatos sobre la superficie del óxido metálico [126], [127], sin embargo, en el caso de GO, asimismo, la presencia de grupos funcionales y las distintas propiedades de densidad de electrones hace que el mecanismo de detección del  $CO_2$  sea más complejo. El  $CO_2$  puede adsorberse sobre el GO al donar o aceptar electrones, según los sitios de adsorción [128].

**Tabla 4.2.** Propiedades morfológicas y estructurales de las muestras de óxido de grafito y óxido de grafeno.

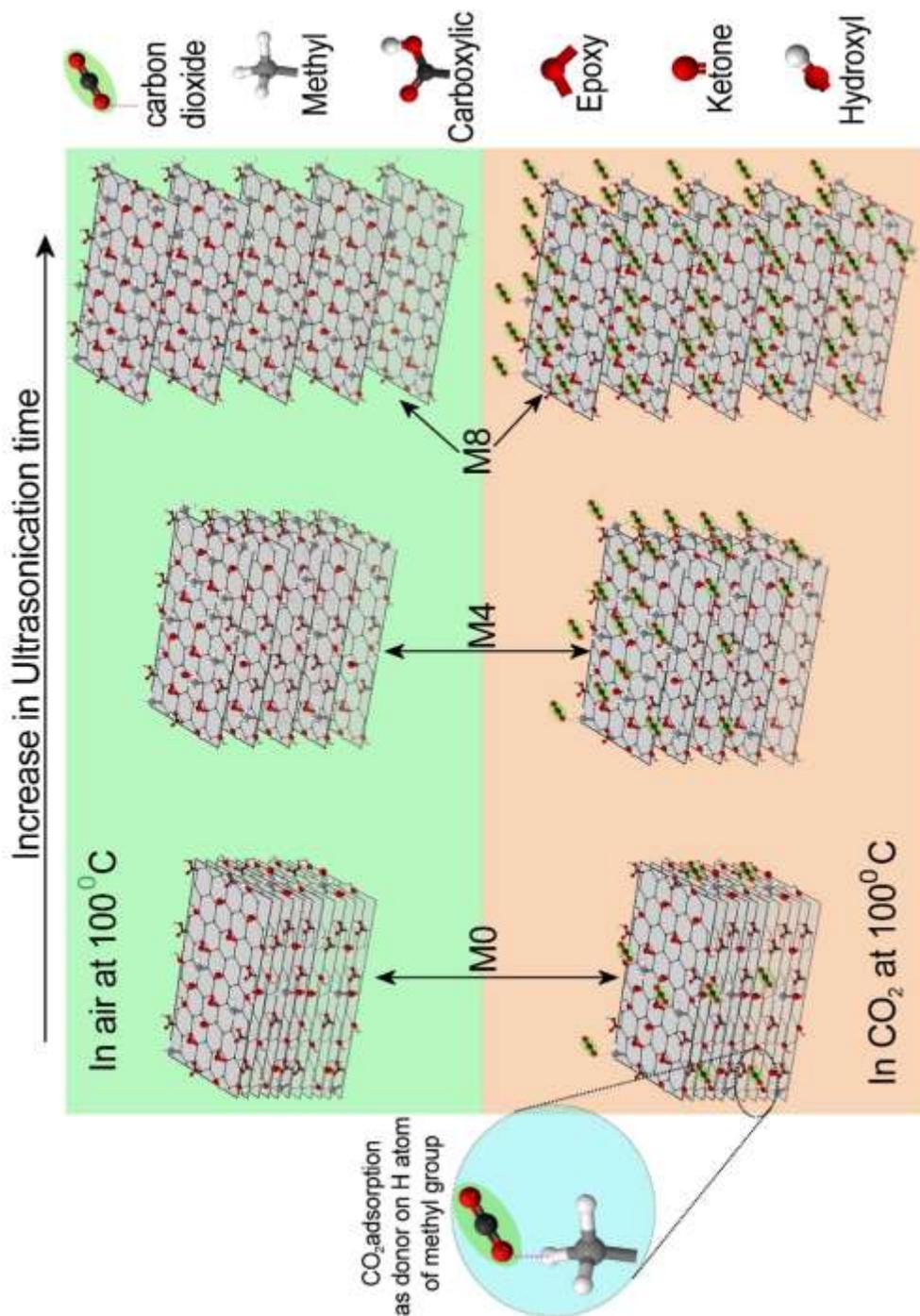
Muestra	Caracterización morfológica		Caracterización estructural			Respuesta de sentido CO <sub>2</sub> (%)	
	MEB-Morfología	MFA-Espesor (nm)	DRX-2 $\theta$ /Plano	FTIR	RAMAN-Tamaño de cristal (nm)		RAMAN I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>Grafito</b>	/	/	26.5°/002	C=C	48	0.44	
<b>M0</b>	Aglomerados	1.8	11.3°/001	O-H, C-H, C=O, C=C, C-O, C-O-C	19	1	28
<b>M2</b>	Aglomerados	1.6	10.9°/001		18	1.05	30
<b>M4</b>	Láminas	1.2	10.7°/001		17	1.1	50
<b>M6</b>	Láminas	0.8	10.6°/001		14	1.4	75
<b>M8</b>	Láminas	0.7	10.6°/001		12.8	1.5	79

A continuación, se muestran las diferentes configuraciones de unión del CO<sub>2</sub> con los sitios de hidrógeno, carbono y oxígeno del óxido de grafeno (ver Figura 4.4). En resumen, el CO<sub>2</sub> actúa como un aceptor de electrones para casi todos los grupos funcionales ricos en oxígeno como hidroxilos, epoxi, cetonas y carboxilos, por otra parte, el CO<sub>2</sub> actúa como donador de electrones con sitios de hidrógeno de carboxilos, hidroxilos y grupos metilo. La adsorción de CO<sub>2</sub> como aceptor da como resultado la formación de carbonatos sobre la superficie y es difícil de desorber. Sin embargo, la adsorción como donante de electrones no forma compuestos adicionales y su desorción da como resultado una superficie más defectuosa [129].



**Figura 4.4.** Diferentes configuraciones de adsorción del gas CO<sub>2</sub> con los grupos funcionales del óxido de grafeno

De acuerdo a los resultados anteriores, todas las muestras (M2, M4, M6 y M8) se sometieron a pruebas de detección de CO<sub>2</sub> a 100° C. se realizó un mecanismo de reacción que se observa en la Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Mecanismo de sensado de gases sin tiempo de ultra-sonicación (M0) y con ultra-sonicación (M4 y M8).

El  $\text{CO}_2$  adsorbido en la muestra GO (M0) en sitios H con carácter vinculante como donante de electrones hace que la resistencia general disminuya que un aceptor de electrones debido a la temperatura de operación con una alta concentración de sitios de hidrógeno. Sin embargo, el aumento en el tiempo de ultra-sonicación en presencia de acetona dio como resultado un aumento pronunciado del enlace C-H que el resto del grupo funcional, lo que abre la posibilidad de presencia de sitios de hidrógeno sobre la superficie. Por lo tanto, la muestra M8 posee sitios de adsorción de hidrógeno relativamente más altos que las muestras restantes, lo que la hace muy sensible al  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, es evidente que la respuesta de detección aumenta debido a la mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  que se adsorbe para las muestras M4 y M8 en comparación con M0.

Una ventaja de este trabajo, se relaciona con los tiempos de respuesta obtenidos, más altos en comparación con la literatura [130], [131], [132] y esto puede deberse al comportamiento dual del  $\text{CO}_2$ . El  $\text{CO}_2$  puede actuar tanto como donante como aceptor sobre la superficie GO, la resistencia cambia relativamente y debe tomarse en cuenta que no se ha utilizado ninguna bomba de vacío para la salida de gas, lo que resultó en mayores tiempos de recuperación. Por último, las muestras de GO funcionalizadas con enlaces C-H, que se obtienen mediante una técnica sencilla (ultra-sonicación) y se pueden utilizar eficazmente como detectores de  $\text{CO}_2$  a temperaturas de funcionamiento muy bajas.

#### 4.4 Síntesis de óxido de grafeno reducido

A partir de los resultados observados en el capítulo anterior, el GOr (óxido de grafeno reducido) se obtuvo a partir de un nuevo método por reducción térmica el cual fue propuesto a partir de un artículo científico publicado recientemente (2020).

El punto de partida para el estudio de este trabajo se basó en la obtención de óxido de grafeno, mostrado en el tema anterior. En todas las muestras de GOr fue posible observar aglomerados con presencia de morfología anhedral y laminar. Sin embargo, la técnica que corrobora principalmente la obtención de óxido de grafeno reducido es difracción de rayos X, mostrando un desplazamiento del pico principal encontrado en  $10.5^\circ$  a valores de  $42^\circ$  respecto a  $2\theta$ . De acuerdo a esto, el pico principal del GO se posiciona en  $10.5^\circ$ , al momento de generar una reducción térmica, el pico mencionado, se desplaza a valores de  $42^\circ$ , aproximadamente. Esto se debe a la eliminación parcial de los grupos funcionales oxigenados, lo cual, permite considerar un cambio en las propiedades del material. La literatura muestra como un cambio en la posición del pico principal en los alótropos de grafito genera una variación en sus propiedades [133]

La técnica de FT-IR, presenta los principales grupos funcionales encontrados en las láminas del óxido de grafeno (hidroxilo, cetona, alqueno, epoxi y carboxilo). Al utilizar la técnica de reducción térmica, ocurre una disminución de intensidades representadas en el espectro como grupos hidroxilo y epoxi, siendo parte de la eliminación por reducción térmica. Esto confirma la semi-restauración de la red del GO, promoviendo propiedades intermedias a este.

Un factor fundamental para el estudio de las propiedades de los alótropos del carbono, se debe a los espesores de las láminas (GO y GOr). Los valores obtenidos de espesores en la muestra 1 considerando el menor tiempo de exposición térmica se presentan entre 10-12 nm, comparando con la muestra 4 en .6 nm. Otra técnica utilizada fue la espectroscopía Raman en donde se observan diferentes espectros obtenidos con diferentes condiciones estudiadas. En la Muestra 1 no se observa una transformación de GO a GOr debido al bajo tiempo de exposición térmica y

debido a los valores de ID / IG obtenidos, también a las intensidades representadas de las bandas D y G. A medida que aumenta el tiempo de exposición, se puede observar cómo se invierten las intensidades D y G, por lo que disminuye el desorden de las láminas y aumenta la vibración en los dominios  $sp^2$ .

En la técnica Raman a partir de la literatura, muestra que el grafito, presenta 3 bandas principales; D, G y 2D, donde la banda G es la más intensa, seguida de la banda 2D, también, el valor ID / IG de la muestra de grafito (precursor / Sigma-Aldrich) es 0.43, y se ha demostrado que, en el tiempo de oxidación, los valores de ID/IG aumentan aproximadamente de 1 a 1.6. Esto significa que al aumentar los tiempos de exposición ( $200^\circ\text{C}$ ) es posible obtener GOr, sin embargo, de acuerdo con los valores obtenidos, la muestra 1 se considera GO, mientras que las muestras 2, 3 y 4 son GOr, lo que destaca que la mejor muestra de visualización de bandas Raman y los datos obtenidos es la muestra 4.

Un factor fundamental para la identificación y confirmación de la obtención de óxido de grafeno reducido es a partir de los valores ID/IG, debido a esto, es posible visualizar una de las aportaciones de este trabajo. La literatura muestra la obtención de valores altos de ID/IG. Siegfried Eigler et. al. [134] encontraron valores promedio de 2.8, utilizando hidracina como reductor, sin embargo, en este trabajo se utilizó reducción térmica mostrando valores de: (muestra 1: 1.12, muestra 2: 0.85, muestra 3: 0.84 y muestra 4: 0.79), por lo tanto, se presenta una ventaja ante otras técnicas de reducción. Asimismo, conforme a la vía de reducción térmica, se obtuvieron valores similares a los que obtuvieron otros investigadores a  $1200^\circ\text{C}$ , sin embargo, nosotros utilizamos una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . La reducción térmica es una técnica sencilla la cual puede ser utilizada para la obtención de óxido de grafeno reducido que muestra una gran cantidad de ventajas, económicas (sólo se necesita una mufla a  $200^\circ\text{C}$ ), no es necesario el uso de reactivos químicos y es amigable con el medio ambiente debido a que no genera contaminantes. Por lo tanto, los resultados de esta caracterización y los parámetros de síntesis de las pastillas se representan en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Resumen de las muestras sintetizadas con variación de tiempo.

Muestra	Temperatura de reducción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Diámetro de la pastilla (cm)	Espesor de la pastilla (cm)	Morfología (MEB)	MFA Espesor (nm)	FTIR (grupos)	Raman (ID/IG)	DRX
Muestra 1	200 °C	2	1	0.3	Laminar	10-12	Reacción de descarboxilación y eliminación de grupos hidroxilo	1.12	Desplazamiento del pico principal de 10.57° hacia 42.20° en la escala de 2θ
Muestra 2		4				/		0.85	
Muestra 3		6				/		0.84	
Muestra 4		8				0.6		0.79	

#### 4.5 Síntesis del material compuesto (HAp + GO)

De acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo anterior y cumpliendo con el objetivo principal de este trabajo, la obtención de un material compuesto entre hidroxiapatita y óxido de grafeno fue posible. Primeramente, en los resultados de microscopía electrónica de barrido se observa la presencia de ambas morfologías dentro del mismo material, por una parte, se encuentran láminas con dimensiones de 350 nm de largo por 500 nm de ancho y con espesores de 0.7 a 1.6 nm, las cuales son precedentes de la síntesis de óxido de grafeno. Asimismo, es posible visualizar morfología relacionada con la presencia de hidroxiapatita en forma de nano-rods con dimensiones de 200 nm de largo y 30 nm de diámetro. Aunado a lo anterior, una de las ventajas obtenidas combinación entre estos materiales, lo cual promueve a la síntesis por microondas como una técnica de ensamble físico con una mayor rapidez de obtención de productos (30 minutos) comparado con la vía hidrotermal (27 horas) [135].

Asimismo, de acuerdo a la literatura, la unión física de estos materiales (GO-nHAp) no ha sido reportada a partir de un método por microondas lo cual resulta en una innovación en costo y tiempo de síntesis [136]. Actualmente, en la literatura ha llamado la atención el uso de óxido de grafeno como un material innovador debido a la gran cantidad de aplicaciones ópticas, mecánicas, biológicas, etc. [137] en la hidroxiapatita se ha utilizado como material reforzante promoviendo soporte para la nucleación en el crecimiento de la HAp. Otro objetivo en este trabajo, fue el estudio del material compuesto para aplicaciones de biocompatibilidad. Los estudios de toxicidad muestran una tendencia a la mejora en biocompatibilidad conforme el incremento de óxido de grafeno, lo cual es un punto a mejorar respecto a la calidad del grafeno.

Al utilizar óxido de grafeno, es necesario considerar una mayor cantidad de lavados a las muestras sintetizadas, esto con el fin de purificarlas y eliminar la mayor cantidad de agentes tóxicos. Los resultados indicaron que la muestra que contenía la mayor concentración de GO presentaba una disminución de su toxicidad lo cual

promovía la proliferación de las células en ciertas zonas, en otras zonas las células morían, sin embargo, esto da pauta para realizar estudios posteriores, primeramente, promoviendo una mayor cantidad de lavados en la obtención de GO y posteriormente haciendo pruebas de toxicidad en las muestras de GO-HAp a partir de andamios celulares, lo cual podría ser una fuente para aplicaciones biomédicas futuras.

## Conclusiones

De acuerdo al análisis de resultados establecido anteriormente, la variación de pH es un factor fundamental para el desarrollo de trabajos relacionados con síntesis de hidroxiapatita. La variación entre  $H^+$  u  $OH^-$  puede beneficiar en el crecimiento de las nano partículas, evitando la formación de aglomerados. Asimismo, la temperatura ( $500^{\circ}C$ ) como parte del proceso de sinterización promueve la obtención de HAp pura o nuevas fases ( $900^{\circ}C$ ) (whitlockita). En este trabajo es posible verificar como se mantiene la presencia de HAp con estructura hexagonal y monoclinica en las muestras obtenidas, sin embargo, diversos autores mencionan que la HAp monoclinica sólo aparece usando temperaturas altas de síntesis, lo cual de acuerdo a las condiciones de síntesis utilizadas y los resultados obtenidos, se ha demostrado lo contrario .

El uso de agentes tensoactivos en la síntesis de biomateriales ha generado áreas de investigación de mayor interés debido a importantes mejoras como la reducción del tamaño de partículas. En este trabajo se verificó la reducción de dimensiones en longitud y diámetro, generando nanorods del orden de 43 nm de diámetro y 136 nm de longitud, mostrando ventajas con la ruta de síntesis debido a la reducción de tiempos en un 80% y tiempos de reacción (30 minutos) utilizando un método de microondas. Aunado a esto, existen factores los cuales son necesarios conocer para poder generar modelos de crecimiento, tomando en cuenta el tamaño y forma inicial y final de las nano partículas.

Por otra parte, la hidroxiapatita presenta una baja señal termoluminiscente de acuerdo a la literatura, no obstante, el incremento de defectos dentro de la estructura cristalina promueve un aumento de señal. Por ende, se utilizó samario como elemento dopante con el fin de mejorar la respuesta termoluminiscente y a su vez fue posible indagar en nuevas áreas de investigación. Se utilizaron dos temperaturas de sinterización 500 y 900°C. Lo interesante sucedió en altas temperaturas, lo cual se había observado desde la modificación del pH.

La aparición de la fase whitlockita generó controversia ya que esperábamos mantener una fase pura de HAp, sin embargo, indagando sobre esta fase, presenta novedosas características (biocompatibilidad, resistencia, dureza, mayor señal termoluminiscente) lo cual se transforma a una nueva área de estudio porque la síntesis/aplicaciones de whitlockita no son muy estudiadas, lo cual se apunta como una gran novedad de este trabajo.

La obtención de óxido de grafeno es una rama muy estudiada, tomando en cuenta que existen muchas alternativas para la síntesis. Las aplicaciones del óxido de grafeno han revolucionado muchas áreas; electrónica, óptica, térmica, biología, mecánica, etc. en este trabajo se propuso el uso del GO para aplicaciones como sensor de CO<sub>2</sub>, lo cual atrae la atención debido a la mayor respuesta de detección obtenida 79%, lo anterior, considerando las pruebas realizadas a una temperatura de 100°C. De acuerdo a la literatura, lo ideal es el uso de temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, sin embargo, es posible confirmar que el GO es viable en el uso de sensores de gas debido al uso del proceso de ultra-sonicación, el cual, al aumentar los periodos de tiempo, promueve una superficie con mayores defectos, generando una superficie más reactiva a la detección de CO<sub>2</sub>.

En la actualidad existen diversas variantes del grafeno, uno de ellos el cual ha acaparado la atención es el óxido de grafeno reducido, el cual posee propiedades intermedias entre el óxido de grafeno y el grafeno. En este trabajo, se propuso un nuevo método de síntesis el cual presenta grandes ventajas respecto a costo, tiempo de síntesis, amigable con el ambiente y facilidad de reproducción. El método abarca la síntesis de GO, posteriormente la fabricación de pastillas e introducirlo a

una mufla a 200°C. Las propiedades observadas fueron comparables con otras técnicas de reducción utilizadas en la literatura. Las cuales mostraron resultados similares utilizando 1200°C mientras que el método propuesto sólo 200°C

Finalmente, y como último trabajo realizado, se obtuvo un material compuesto basado en hidroxiapatita y óxido de grafeno, confirmado a partir de diversas técnicas de caracterización. Al ser un material compuesto, se forma por la unión física de ambos materiales, lo cual se comprobó de manera exitosa. Asimismo, se realizaron pruebas de citotoxicidad tomando en cuenta los resultados obtenidos para aplicaciones futuras como lo es en andamios celulares y mejora de biocompatibilidad en el cuerpo humano.

## 5.- Anexos

En este capítulo se presentan los productos obtenidos durante la estancia doctoral.

### 1. Structural and morphological analysis of laminated graphene oxide by Modified-Hummers method

2017 14th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), Mexico City, Mexico, September 20-22, 2017

## Structural and morphological analysis of laminated graphene oxide by Modified- Hummers method

D. Sanchez-Campos<sup>1</sup>, Ma. I. Reyes-Valderrama<sup>1</sup>, D. Mendoza-Anaya<sup>2</sup>, E. Salinas-Rodríguez<sup>1</sup>, T.V.K. Karthik<sup>1</sup> and V. Rodríguez-Lugo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyucac, Edo. de México C.P. 52750, México

\*Corresponding Author: [sanjara.d65@gmail.com](mailto:sanjara.d65@gmail.com), [karthikkarthik\\_bv@gmail.com](mailto:karthikkarthik_bv@gmail.com)

**Abstract**— In the present work, graphene oxide (GO) is synthesized from the Modified-Hummers method, varying the type of solvent and the number of washes involved in obtaining the GO, also evaluating the effect of the solvent on the morphological and structural properties. X-ray diffraction confirms the increase of the interplanar distance (3.15 - 7.8 Å) with respect to the graphite peak (002), which corroborates the presence of GO. The Fourier transform infrared spectroscopy technique shows the characteristic bands of the functional groups present in the GO, highlighting a better definition of bands with respect to the number of washes. The scanning electron microscopy technique confirms the presence of the GO laminar morphology, in a range of ~ 45-95 nm thick and 200 nm wide. These obtained GO laminar sheets are suitable in electronic industry, energy storage and biomedical applications.

**Keywords:** Graphene oxide, Laminar morphology, Interplanar distance, Modified hummers method

### I. INTRODUCTION

Graphene is one of the recent novel material that attracts the researcher's attention. Graphene is a term proposed in 1987 [1] and discovered by Novoselov and Geim in 2004 [2], which confirms to each of the carbon layers' present in the graphite. It is defined as an allotropic material belonging to carbon with its electronic configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  and can form different structures like graphene, fullerenes and nanotubes according to the type of hybridization [3]. Graphene presents a  $sp^2$  or trigonal hybridization, which is formed by the union of  $\sigma$  and  $\pi$  bonds that are arranged in a plane forming angles of  $120^\circ$ . This hybridization takes place only between one "s" orbital and two "p" orbitals leaving the third p orbital unhybridized [4]. Currently, graphene is considered as a significant material, due to its wide range of mechanical, optical and electronic properties. Remarkable properties of

graphene are, high flexibility than carbon fibers [5], highly dense ( $0.77 \text{ mg / cm}^3$ ) [6], highly transparent [7], much stronger than steel and harder than diamond, which makes the graphene as a resistant material to wear and can withstand heavy loads [5], and is highly dense that neither helium, when presenting the lowest atomic radius (0.31 Å) can cross it.

Graphene oxide has a wide range of applications, one of its main uses is the detection of  $\text{CO}_2$  using pellets consisting of GO sheets at room temperature [8]. Likewise, GO can also be used as a catalyst material in metal oxide semiconductors (MOS) for the improving their gas sensitivity [9]. Also, it has been reported that GO can be used as a biosensor by making a hydroxyapatite and GO composite material [10]. However, graphene / graphene oxide production methods have been studied gradually, but the quality of the material obtained is what differentiates one from the other, mainly in the washing process since it is a determining factor for obtaining high quality graphene production.

Rodney S. Ruoff et al [11], present several methods for obtaining graphene oxide as: obtaining by thermal decomposition, chemical vapor deposition, micro-mechanical exfoliation, etc. The modified Hummers method presents several advantages for instance: preparation quickness and large production of material. The method used in this work helps in obtaining graphene sheets of nanometric size.

This research focuses on the production of graphene oxide using modified Hummers method and its structural and morphological characterization. Effect of different washing methods on the graphene physical properties were studied in detail. The results presented in this work correspond to the first step of a work- "composite nanomaterials". In the future, these synthesized powders will be used for obtaining composite materials, by mixing nano Hap (Hydroxyapatite) powders and utilizing them as thermoluminescent devices [

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Synthesis of Graphene oxide by Modified Hummers method

Primarily, 0.8 M concentrated sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) in a 500 ml beaker is maintained in an ice bath at 5 °C (Fig. 1a). Feedstock solution was prepared by mixing 2 g of graphite along with 0.25 M of sodium nitrate ( $NaNO_3$ ) into the 0.8 M  $H_2SO_4$  (Fig. 1b). The feed stock solution is left stirring at 450 rpm until its color turns to black (Fig. 1c). Later, 0.82 M of potassium permanganate ( $KMnO_4$ ) is carefully added (Fig. 1d) in different proportions by keeping overall temperature below 20 °C, above which, it results in an exothermic reaction. Addition of  $KMnO_4$  changes the solution color greenish. After observing the coloration ice bath is removed while maintaining the stirring at 450 rpm for 30 minutes which results a gradual temperature increase of mixture to ~ 35-40°C. A change in the viscosity and color of the solution was also observed. Afterwards, 80 ml of deionized water was added (Fig. 1e) which increases the mixture temperature abruptly to ~100 °C and left stirring for 20 min and subsequently, 80 ml of 10% hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) in deionized water is added (Fig. 1f), which generates a constant bubbling and a change in coloration of the solution to yellowish by forming precipitates (Fig. 1g).

Finally, the solution with precipitates is filtered under vacuum (Fig. 1h) with coarse filter paper and the obtained precipitates (Fig. 1i) are washed with hydrochloric acid (HCl) and acetone. The solid powders obtained are finally dried in a vacuum oven for 24 hours. In summary, three samples of GO were obtained with different washing conditions and are tabulated in Table 1. For instance, in sample 2, one wash with  $H_2O$ , one wash with  $H_2O_2$ , three washes with HCl and finally five washes with  $C_2H_6O$ .



Fig. 1. Representation of the principal processes in the graphite oxide obtaining.

Table 1: Different solvents utilized for washing GO precipitates.

Sample name	1 washing with $H_2O$	1 washing with $H_2O_2$	3 washings with HCl	5 washing with $C_2H_6O$
Sample 1	*		*	*
Sample 2	*	*	*	*
Sample 3			*	*

B. Characterization

The X-ray diffraction analysis using a INEL Equinox 2000 diffractometer with  $CuK\alpha$  at 1.78 Å and 30 KV was carried out to identify the phase composition and the crystalline structure. Scanning Electron Microscopy (SEM), by using a JEOL IT 300 equipment, was employed to examine the laminated morphology of GO. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), by using a PERKIN ELMER Frontier by attenuated total reflectance (ATR) analysis, it was used to confirm the presence of characteristic vibrational bands present in graphite and GO.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD analysis

Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of the pure graphite and synthesized GO powders. All the peaks (002), (101), (004), (013), (110) and (112) of (a) are attributed to graphite from the JCPDS card 96-090-1378 with hexagonal structure in the  $P63/m$  space group, at  $2\theta$  angles 30.92°, 52.18°, 64.45°, 70.73°, 93.05°, 101.29°, respectively. The principle graphite peak (002) is observed at 30.92 degrees.

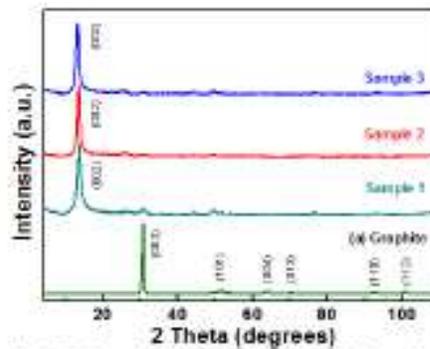


Fig. 2. XRD patterns of graphite and synthesized GO samples.

Also, it is observed from Fig.2 that Samples 1, 2 and 3 diffractions patterns correspond to typical GO spectra, which makes the washing process mandatory for obtaining GO. Until now, no JCPDS card has been identified for the GO, therefore, we believe that the main graphite (002) peak has shifted to a lower angle ~13.5 degrees confirming the formation of graphene oxide (GO) from the XRD analysis (Fig. 2: Samples 1, 2 and 3 corresponds to GO samples with different washings). This shift is corroborated to the oxidation of the graphite [12]. Also, it is observed from Fig. 2 that from sample 1 to 3, there is a left shift in (002) peak which corresponds to the increment in the interplanar distance (refer Table 2.) size due to different washings.

Sample	(hkl)	2 $\theta$	<i>d</i> (Å)
Graphite	(001)	30.9	3.35 Å
1	(002)	11.8	7.44 Å
2	(003)	11.5	7.61 Å
3	(002)	11.1	7.84 Å

The interplanar distance of the all samples were calculated from the Bragg law and shown in Table 2. By comparing Table 2 and Fig. 3, we can observe that Sample 3 consists of higher interplanar distance  $\sim 7.84$  Å with lowest diffraction angle, which is attributed to the decrease of the Van der Waals forces due to the interaction with the acetone molecules [13]. Also, samples 2 and 3 demonstrates GO laminated morphology from SEM analysis (Refer Fig. 4) due to its greater interplanar distance.

### B. FTIR analysis

Fig. 3 shows the FTIR spectra of the graphite and GO Samples 1, 2 and 3. From Fig. 3, it is evident that the graphite spectrum presents great differences with respect to the functional groups found in the GO Samples 1, 2 and 3. Graphite exhibits a very small vibrational band at 1730  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to C = C mode. Whereas, GO samples presents C = C vibrational mode in 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  region.

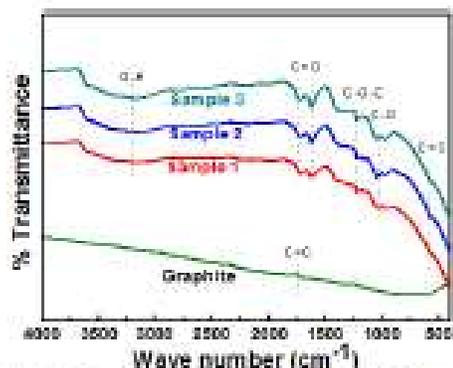


Fig. 3. FTIR spectra of graphite and synthesized GO samples.

No significant vibrational mode changes due to different washing methods were observed in the FTIR spectrum of Samples 1, 2 and 3. All the GO samples show a broad peak in the region 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to OH stretching of the hydroxyl group. Another functional group found in the region 1285-1110  $\text{cm}^{-1}$  is of epoxy (C-O-C). In addition, vibrations belonging to the group ketones with C = O bonds

were found in the region 1725-1705  $\text{cm}^{-1}$ . Finally, presence C-O bonds attributed to the group carboxylic acids is evident and located in the region 1650-1030  $\text{cm}^{-1}$ .

The presence of oxygen groups in the GO samples spectra ensures the oxidation process and formation of GO. However, there is no consensus information about molecular formula, structure and type of distribution of the oxygenated groups in the GO. Therefore, from XRD and FTIR analysis we can state that the GO stoichiometry depends on both the precursor graphite structure and the oxidation process. However, the most accepted GO model includes epoxy, carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups, which are demonstrated in our FTIR spectra.

### C. SEM analysis

Fig. 4a-d are the micrographs of Graphite, Samples 1, 2 and 3 respectively, obtained by the SEM technique. It is worth mentioning that different scales are handled due to the different agglomerate sizes of GO layers obtained in each sample case, therefore it wasn't possible to handle a single scale. Fig. 4 (a) shows that the graphite (precursor) presents different grains with sizes ranging approximately from 10 - 45  $\mu\text{m}$ , where a high rate of coalescence is observed between each grain as also demonstrated by the XRD technique with respect to the calculated interplanar distance (see Table 2). Fig. 4 (b), corresponds to the morphology of Sample 1, which consists of agglomerates with an average size 25  $\mu\text{m}$ , emphasizing that in its composition a sheet of GO with a size of 6  $\mu\text{m}$  in length by 1  $\mu\text{m}$  in width as seen in the Fig. 4 (b) inset. Fig. 4 (c) shows microstructures of sample 2, where it is verified that the agglomerates found are composed of laminar structures as shown in Fig. 4 (c) inset, denotes the presence of 2 GO sheets with 0.5  $\mu\text{m}$  of length and a thickness of 45.38 nm.

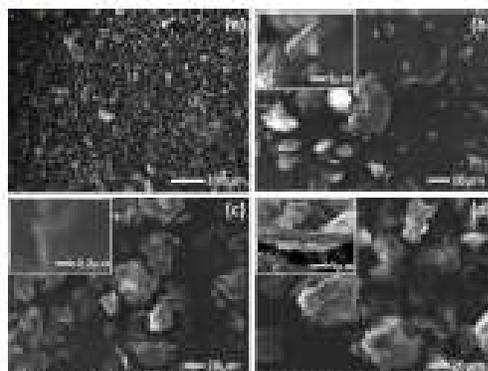


Fig. 4. SEM micrographs of graphite (a), sample 1 (b), sample 2 (c) and sample 3 (d).

Fig. 4 (d) corresponds to the morphology of Sample 3. From which we can observe the agglomerates constituted with lamina morphology are also observed with better definition in Fig. 4 (d) inset. A greater separation of the GO sheets compared to the other samples is observed in Sample 3, which is attributed to the increase in the amount of  $\text{HCl}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  washes and agrees with calculated XRD interplanar distance.

Therefore, from SEM, FTIR and XRD analysis, with in revealed that the GO was obtained laminary considering that the washes with  $\text{HCl}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  were the facilitators for the purification of GO avoiding the use of  $\text{H}_2\text{O}$  as a washing technique which complicates the purification and avoiding the gelation of GO to the contact with water. Also, from SEM analysis it is evident that the change in the washing solvents and number of washings directly affect the GO morphology and the interplanar distance between the GO layers. Further work is necessary to explicitate the solvent effect on the laminated GO morphology.

IV. CONCLUSIONS

GO was successfully synthesized of by utilizing modified Hummers method. XRD, FTIR and SEM analysis of the obtained samples are in good agreement with each other and confirms the formation of GO. Primarily, XRD evidences the displacement of the (002) peak to lower angle with increase in the  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  washings, which subsequently increased the interplanar distance between the GO sheets. FTIR Confirms the oxidation of the graphite generating characteristic functional groups of GO. Additionally, SEM confirms the presence of laminary morphology for samples with only  $\text{HCl}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  washings (Samples 2 and 3), which concludes that, avoiding  $\text{H}_2\text{O}$  washings simplifies the laminary GO obtention. GO samples obtained in this work can be utilized as gas sensors or as a thermoluminescent materials after combining with the metal oxides.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to Dr. Francisco Real Barrientos Hernández and Dra. Ana María Herrera González for their assistance in XRD and FTIR measurements, respectively. Also, authors are thankful to Dr. Demetrio Méndez Araya and Dr. María del Pilar for the SEM analysis. Additionally, authors are very thankful to Advanced Materials Group in Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) and to Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) for the use of their laboratory facilities. Finally, D. Sánchez-Carpes is grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for its financial support to carry out this work.

REFERENCES

[1] G. Chen, D. Wu, W. Wang, and C. Wu, "Exfoliation of graphite films and its nanocomposites [14]," *Carbon*, vol. 41, no. 2, pp. 619-621, 2003.

[2] K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* (80- ), vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.

[3] C. T. Domínguez, E. David, and M. Gómez, "Síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de plata y oro disueltos de óxido de zinc," 2011.

[4] M. E. A. Cid, L. A. A. Argüello, A. A. Rosano, C. A. Flores, and M. A. Pérez, "Síntesis y Caracterización de Grafeno," 2012.

[5] SEAS, "El Grafeno: propiedades, caracterización y aplicaciones [ Blog - SEAS," 2012. [Online]. Available: <https://www.cea.es/blog-internacional/temas/el-grafeno-propiedades-caracterizacion-y-aplicaciones/>. [Accessed: 05-Aug-2017].

[6] Grafen.com, "El grafeno, un material que condice la electricidad mejor que el cobre," 2012. [Online]. Available: <http://grafen.com/el-grafeno-un-material-que-conduce-la-electricidad-mejor-que-el-cobre/>. [Accessed: 05-Aug-2017].

[7] P. Domán, "¿Cómo de rápido transporta el agua, el grafeno? - Dinovapost," 2012. [Online]. Available: <http://dinovapost.blogspot.mx/2012/03/como-de-rapido-transporta-el-grafeno.html>. [Accessed: 05-Aug-2017].

[8] H. J. Yoon, D. H. Ju, J. H. Yang, J. Hwa, S. S. Yang, and M. M. C. Cheng, "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 310-313, 2011.

[9] E. G. S. Frazão et al., "Graphene oxide as a highly sensitive substrate to synthesize a layered MoS<sub>2</sub> hybrid electrocatalyst," *Chem Commun.*, vol. 48, p. 7687, 2012.

[10] G. Bharti et al., "Catalytic Electrochemical Glucose Sensing by Mesoporous 1D Hydroxapatite on 2D Reduced Graphene Oxide," *PLoS*, vol. 8, no. 2, pp. 1-3, 2013.

[11] W. Guo, "The chemistry of graphene oxide," *Graphene Oxide Redox Reactions*, Spectrosc. Appl., pp. 63-99, 2012.

[12] S. Nishikubo and S. Takigawa, "Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Membranes," *Polymer: Lett. Sect.*, vol. 41, no. 6-8, pp. 94-98, 2014.

[13] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based composites via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.

2. Low temperature facile synthesis of ZnO nuts and needle like microstructures



Low temperature facile synthesis of ZnO nuts and needle like microstructures

T.V.K. Karthik <sup>a,\*</sup>, Ventura Rodríguez Lugo <sup>b</sup>, A.G. Hernández <sup>a</sup>, J.L. Navarro Jiménez <sup>c</sup>, D. Sánchez-Campos <sup>b</sup>, Heberto Gómez Pozos <sup>d</sup>, D. Mendoza Anaya <sup>a</sup>, E. Cerecedo-Sáenz <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Industrial Engineering, Autonomous Hidalgo State University, Av. del Marero No. 41, CUA Neotoma 2<sup>a</sup> Sección, Tlaxiaco, Hidalgo, C.P. 4285, Mexico  
<sup>b</sup>North Campus and Materials Academic Area, ICI, Autonomous Hidalgo State University, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Hidalgo, C.P. 42384, Mexico  
<sup>c</sup>Nanotechnology Development Center, Technological University of Tulancingo, Camino a Abasco km. 301, Reforma 2<sup>a</sup> Pasa, Tulancingo, Hidalgo, C.P. 42600, Mexico  
<sup>d</sup>Computing and Electronic Academic Area, ICI, Autonomous Hidalgo State University, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km. 4.5, Hidalgo, C.P. 42384, Mexico  
<sup>e</sup>Nuclear Investigation National Institute, Carr. México-Tlaxiaco s/n La Mariposa, Cdb. de México, C.P. 52720, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:  
 Received 19 February 2019  
 Received in revised form 8 March 2019  
 Accepted 9 March 2019  
 Available online 13 March 2019

Keywords:  
 Crystal growth  
 Semiconductors  
 Microstructures

ABSTRACT

ZnO microstructures were synthesized by conventional and homogeneous precipitation methods utilizing ammonium hydroxide and urea as precipitation agents, respectively. Maximum synthesis temperature was around 90 °C for 10 and 13 h. XRD indicates the presence of ZnO wurtzite hexagonal structure and FTIR results suggests that all samples possess similar functional groups whereas an increment in the calcination time increases the Zn-O bond intensity at ~550 cm<sup>-1</sup> confirming the formation of ZnO. Morphological analysis evidences ZnO nuts and needle like morphologies for samples calcined at 13 h with urea and ammonia as precipitation agents, correspondingly. Growth mechanism of ZnO porous structures at different calcination temperatures and precipitation agents are reported in this work.  
 © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

ZnO is a wide band gap (3.34 eV) semiconductor at room temperature (RT) with a fast electron transfer kinetics [1]. Additionally, it captures the research interests due to its possibility to grow in different morphologies like whiskers, tubes, flowers, needles, nuts, and flakes [2,3]. Also, ZnO possess extensive applications in optical and electronic fields [4].

There are various chemical synthesis methods to obtain ZnO structures such as precipitation, sol-gel, solvothermal and micro emulsion [5]. Whereas, homogeneous and conventional precipitation methods are completely accessible, cost effective and can be utilized by simple reaction mechanisms [6]. Precisely the variation of precipitation agents like urea or ammonium hydroxide and also the calcination temperatures can result in size and shape-controlled precipitates.

Although several new methods were proposed for obtaining 1D, 2D and 3D ZnO structures, a few novelty reports for obtaining ZnO nuts and their growth mechanism were reported in the last years [7]. All the previous works utilized higher calcination temperatures, surfactants or microwave irradiation [8,9] for obtaining hexagonal

ZnO nuts. In this context, new highly porous ZnO nuts should be prepared by a simple manner for improving the surface-to-volume ratio to promote the ZnO usage for gas sensing and catalytic applications.

The goal of this work is to obtain ZnO novel structures by cost effective wet chemical synthesis method with urea and ammonium hydroxide as precipitation agents and reduce the synthesis temperature ~90 °C. Novel structures like nuts, rods and flakes were obtained and characterized by SEM, XRD, and FTIR.

2. Material and methods

2.1. Synthesis of ZnO

Pure Zinc (II) acetate dihydrate (Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), urea (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) and ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) (Sigma Aldrich) were utilized as Zn source, primary and secondary precipitation agents, respectively. Fig. 1 shows overall synthesis process.

Primarily, aqueous solutions of 0.2 M (Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) and 0.001 M (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) were prepared separately. Solutions were mixed and stirred for 10 min at RT. Finally, the obtained solution was heated for 2 h at 90 °C. On the other hand, the powders synthesized with (NH<sub>4</sub>OH), were prepared with addition drop by drop of precipitation agent into a previously prepared 0.2 M aqueous (Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) until pH ~12.

\* Corresponding author.  
 E-mail address: telvisakarthik@gmail.com (T.V.K. Karthik).

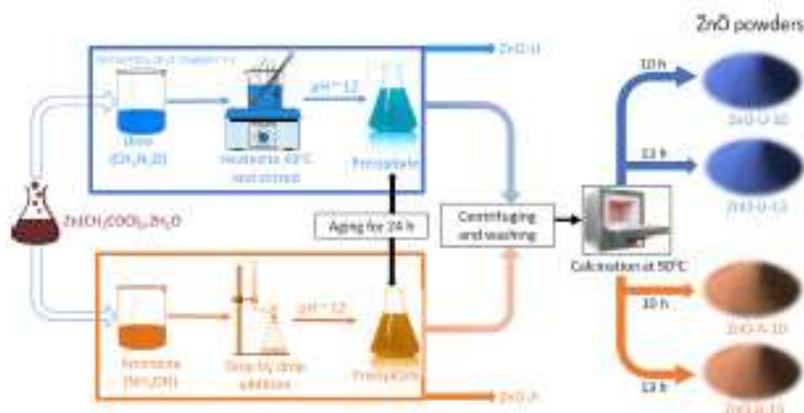


Fig. 1. Schematic representation of synthesized ZnO structure.

After the reaction was completed, both mixtures were separately aged for 24 h. Later, the precipitates were filtered and washed several times with deionized water until a neutral pH is obtained. Subsequently, the powders were calcinated at 50 °C for 10 and 13 h, accordingly to the synthesis conditions the samples were named as ZnO-U-10, ZnO-U-13, ZnO-A-10 and ZnO-A-13, respectively.

### 2.2. Characterization

Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL JSM-5900LV was employed to examine the morphology of ZnO samples. X-ray diffraction analysis was performed using a Bruker diffractometer with CuK $\alpha$  at 1.54 Å, 40 kV and 40 mA, to identify the ZnO phase and the crystalline structure. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was performed by using Perkin Elmer Frontier to confirm the functional groups in the samples.

### 3. Results and discussions

Fig. 2(a) shows the X-ray diffraction patterns of all the synthesized ZnO samples. The peaks at 31.7°, 34.63°, 36.31°, 47.47°, 56.57°, 62.67° and 67.83° corresponds to (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1),

(1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) and (1 1 2) crystallographic planes of hexagonal wurtzite ZnO structure, according to JCPDS 36-1451. The peaks at 30.89°, 32.95°, 58.94° corresponds to the Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> planes which are more intense for samples prepared with urea as precipitation agent. This indicates that the urea decomposition temperature used during synthesis resulted in formation of Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> [8].

Peaks at 15.05° and 20.23° correlated to residual traces of acetates ((O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) and are sharper for samples prepared with ammonia as precipitation agent. Utilization of longer calcination time (10/13 h) and low temperature synthesis (50 °C) resulted in the presence of precursor residues due to thermal instability [10]. However, the presence of wurtzite phase illustrates the crystallinity of ZnO with (1 0 1) as preferential orientation and a smaller amount of residues. Sample ZnO-A-13 h has relatively the best properties.

Fig. 2(b) displays the FTIR spectra of all ZnO samples. The region at 3200–3500 cm<sup>-1</sup> is assigned to the O–H stretching mode of hydroxyl group and the two bands at 1500 and 1550 cm<sup>-1</sup> corresponds to symmetric and asymmetric vibrational bands of C=C and C=O, respectively. In addition, bands at 1450 and 790 cm<sup>-1</sup> are attributed to symmetric C–N and the band at 1010 cm<sup>-1</sup> corresponding to C–O bond. All the above bands are due to presence of

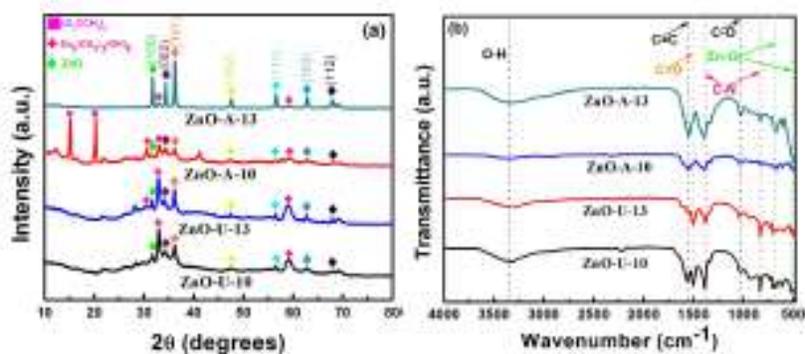


Fig. 2. (a) XRD and (b) FTIR spectra of ZnO samples.

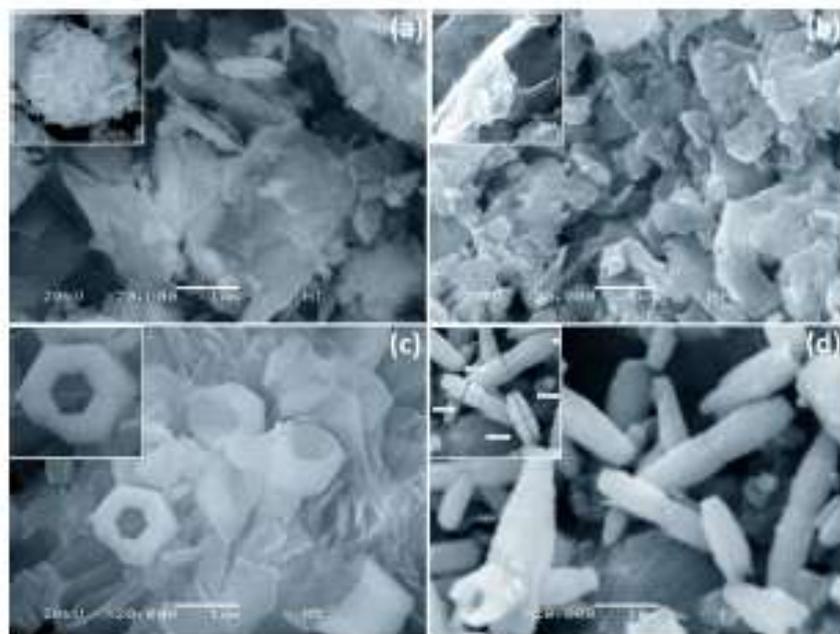


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO microstructures (a) ZnO-U-10 (b) ZnO-A-10, (c) ZnO-U-13 and (d) ZnO-A-13.

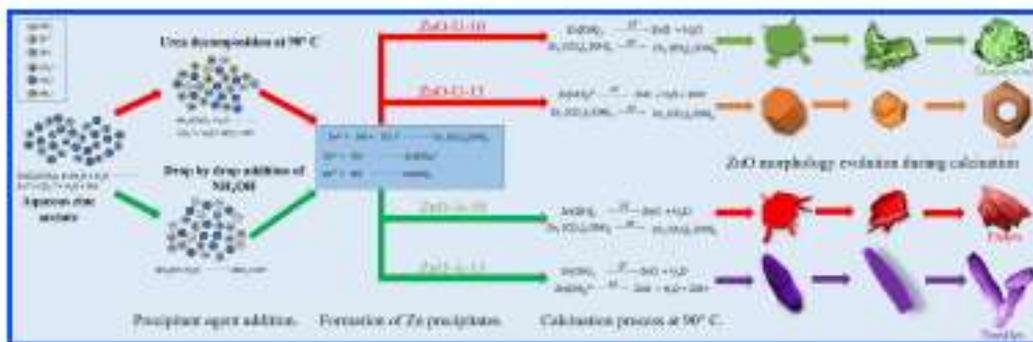


Fig. 4. Suggested ZnO growth mechanism by precipitation method.

$Zn_2(CO_3)_2(OH)_2$  in the samples. Finally, the region at  $420\text{--}530\text{ cm}^{-1}$  is the characteristic transverse optical stretching mode of ZnO. This region is relatively high for ZnO-A-13 h sample.

Fig. 3a–d shows the SEM micrographs of ZnO-U-10, ZnO-A-10, ZnO-U-13 and ZnO-A-13. Fig. 3a shows the desert rose like agglomerates of  $3.0\text{ }\mu\text{m}$  length and  $2.0\text{ }\mu\text{m}$  width, whereas Fig. 3b exhibits flake like structures with different sizes between 1 and  $5.0\text{ }\mu\text{m}$ . Similarly, Fig. 3c shows the agglomerates of ZnO nuts with diameter  $\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$  and width  $\sim 300\text{ nm}$  and finally Fig. 3d exhibits ZnO needles  $\sim 1$  to  $2\text{ }\mu\text{m}$  length and  $500\text{ nm}$  width. Increase in the calcination time from 10 to 13 h resulted in microstructures with higher surface area (nuts/needle).

Fig. 4 shows the reaction mechanism of all the ZnO morphologies obtained in this work. Conventionally, the difference in the surface free energies of ZnO main crystallographic planes (100),

(002) and (101) results in various morphologies. ZnO growth occurs on the plane with low surface energy. Comparing the XRD, FTIR and SEM results, we believe that, calcination of samples for 10 h increased the surface energy of (002) plane, restraining the growth in (001) direction, which resulted in desert rose and flake morphologies. Large calcination times resulted in agglomeration of ZnO grains with well-defined grain boundaries. These submicrograined structures have excellent ferromagnetic properties, which make them suitable for spintronic applications [11,12].

However, the effect of precipitation agent (urea and ammonia) is evident for samples calcinated for 13 h. In sample ZnO-U-13, homogeneous precipitates were formed due to the synthesis temperature, this makes the ZnO crystal growth with uniform velocity in all planes and the low temperature calcination resulted in

isotropic growth of ZnO nut-like structures. Finally, for sample ZnO-A-13, addition of ammonia at room temperature reduces the ZnO super saturation leading to anisotropic growth ( $c$ -axis) $\{0001\}$  direction  $\{00\bar{2}\}$  plane) of ZnO, i.e. needle-like structures.

#### 4. Conclusion

Large surface area ZnO microstructures were obtained at relatively low temperature,  $\sim 90$  °C and without necessity of a long time. The final morphology was controlled by choosing calcination time. Nut-like morphology was obtained by using urea and homogeneous precipitation, whilst needle-like structures were obtained by conventional precipitation and ammonium hydroxide as precipitation agent. The ZnO growth resulted in the formation of hexagonal wurtzite phase. The reported method is a simple and reproducible manner to obtain various ZnO structures with high surface area.

#### Conflict of interest

None.

#### Acknowledgment

Authors would like to thank Pavel López Cabañal for his assistance in SEM and FTIR measurements. Authors are thankful to ININ for XRD measurements. Thanks to PRODFP for their financial support, project No. 513-E/18-8651.

#### References

- [1] R. Rajan, K.M. Whittaker, D.R. Camplin, J.M. Mayer, Barrier transfer between individual ZnO nanocrystals, *J Am Chem Soc.* (2011) 4228–4231, <https://doi.org/10.1021/ja111140y>.
- [2] Y.S. Li, C. Li, D. Wang, S. Cao, J.C. Tan, Regrowth and characterization of nano-ZnO filaments prepared by reactive ion exchange method, *J Therm Anal Calorim.* 93 (2008) 671–674.
- [3] Y. Li, C. Liu, Y. Zou, Growth mechanism and characterization of ZnO nano-tubes synthesized using the hydrothermal-leaching method, *Chemical Papers* 65 (2009) 686–693, <https://doi.org/10.2478/s11594-009-0082-y>.
- [4] V.A. Coleman, C. Jagadeesh, Basic Properties and Applications of ZnO, *Processing Properties and Applications* (2005) 1–26, [https://doi.org/10.1016/S0925-0980\(07\)23-3/52600-4](https://doi.org/10.1016/S0925-0980(07)23-3/52600-4).
- [5] A. Koleszár, K. Rákos, T. Jánosovics, Zinc oxide—from synthesis to application: A review, *Materials (Basel)* (2014) 2823–2851, <https://doi.org/10.3390/ma7032823>.
- [6] A.C. Caballero, M. Velasco, C. Moore, J.F. Ferrá, Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles, *J Eur Ceram Soc* 21 (2001) 825–830.
- [7] S. Cho, S. Jung, E. Lee, Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures, *J Phys Chem* (2008) 112759–112775.
- [8] P. Taylor, Z.M. Roshdheeb, M. Sarfaraz, Z. Hossain, Z.M. Roshdheeb, M. Sarfaraz, Z. Hossain, Synthesis and reactivity (inorganic, meta-organic, and nano-metal chemistry influence of urea on preparation of zinc oxide nanostructures through chemical precipitation in ammonium hydrogencarbonate solution influence of urea on preparation of zinc, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* (2006) 37–41, <https://doi.org/10.1002/INOC.200200019>.
- [9] M. Hossain, M. Al-Johar, H. Delavari, Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles, *Proc Mater Sci* 11 (2015) 320–325, <https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.11.101>.
- [10] W. Han, K. Yang, D. Li, Z. Zhang, J. He, S. He, The fabrication and characterization of Zn<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> as a new anode material for lithium ion batteries, *Matr Lett* 164 (2016) 146–152, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.033>.
- [11] P.B. Srivastava, A.A. Muzaffar, S.C. Prasad, S.V. Sankaranarayanan, P.B. Srivastava, M. S. Kumar, C. Schütz, T. Weiss, E. Goring, B. Baretzky, Grain boundaries as a source of ferromagnetism and increased stability of Zn in nanograin ZnO, *Int Adv Mater Sci* 41 (2013) 61–71.
- [12] S.C. Prasad, P.B. Srivastava, P.B. Srivastava, C. Schütz, A.A. Muzaffar, B. Baretzky, E. Goring, Ferromagnetic behaviour of ZnO: the role of grain boundaries, *Beilstein J Nanotechnol.* 7 (2016) 1826–1842, <https://doi.org/10.1515/bjnano-2015-7-155>.

### 3. Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide

Materials Chemistry and Physics 242 (2020) 122325

Contents lists available at ScienceDirect

**Materials Chemistry and Physics**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

---

Materials science communication

**Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide**

D. Sánchez-Campos<sup>a</sup>, V. Rodríguez-Lugo<sup>a</sup>, F.C. Sánchez-Vargas<sup>a</sup>, D. Mendoza-Anaya<sup>b</sup>,  
E. Salinas-Rodríguez<sup>a</sup>, L. Escobar-Alarcón<sup>b</sup>, M.I. Reyes-Valderrama<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tlaxiaco Km. 4.5, C.P. 42194, México

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Carr. México-Pachuca s/n La Mariposa, Oaxtepec, Hgo. de México, C.P. 32750, México

---

**HIGHLIGHTS**

- Simple method for obtaining reduced graphene oxide (rGO) by temperature increase in a air grill.
- Chemical reaction was performed at low temperatures (200 °C).
- Facile differentiation between graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) by structural and morphological analysis.

**GRAPHICAL ABSTRACT**

---

**ARTICLE INFO**

**Keywords:**  
GO  
rGO  
Thermal reduction

**ABSTRACT**

In this work reduced graphene oxide (rGO) was performed by modified Hummers method and thermal reduction process, modifying the thermal exposure times (2, 4, 6 and 8 h) and maintaining a constant temperature (200 °C). It was possible to observe the morphological and structural variation in all the samples. SEM analysis shows agglomerates with different dimensions (1–10 μm) in all the samples. The XRD analysis displays two characteristic peaks in graphene oxide (GO) samples, associated with (002) and (100) planes, corresponding to 10.27° and 42.27° in the 2-theta scale. The rGO samples show the increase in (002) plane associated with graphite (27° in 2-theta scale), proving the reduction process. FTIR analysis presents all the absorption bands for GO and rGO samples, showing the main functional groups like, hydroxyl, ketone, alkene, epoxy and carbonyl groups. Finally, Raman spectroscopy exhibits the vibrational characteristic modes of graphitic materials corresponding to D, G, and 2D bands, in which it is possible to differentiate between GO and rGO. Currently, the reduction processes use high temperatures, so it is necessary to reduce them with the commitment to obtain rGO of good quality and a considerable energy saving.

---

\* Corresponding author.  
E-mail address: [mareyes@hotmail.com](mailto:mareyes@hotmail.com) (M.I. Reyes-Valderrama).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122325>  
Received 16 May 2019; Received in revised form 8 October 2019; Accepted 14 October 2019  
Available online 15 November 2019  
0254-0504/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Fig. 1. Experimental methodology for rGO synthesis.

## 1. Introduction

Graphite is a material found in nature and is one of the most abundant allotropic forms of carbon, also there are other carbon allotropes such as diamond, fullerenes, graphene, etc. [1]. Graphene is a nano-material which is obtained from graphite, is a bidimensional allotrope of carbon, which was discovered from the isolation of an individual sheet of graphite by mechanical exfoliation technique [2]. Another great material is graphene oxide (GO), which has the characteristic of possessing oxygenated functional groups in the basal planes of its structure due to the oxidation process [3]. However, nowadays another variant of graphene oxide called reduced graphene oxide (rGO) is known, which is the material interest in this research and consists in the partial elimination of functional groups added during the oxidation process, partially restoring the aromaticity of the system [4,5].

Nowadays, the rGO presents several applications related to the electronic [6], bioelectronics and optoelectronics industry [7,8]; batteries and energy storage [9], temperature [10,11] and pH sensors [12], flexible strain sensors [13,14], gas sensors [15–18], screens and solar panels [19] due to the properties of this material [20–22]. For this reason, different methods of reduction have been developed; in some cases, hydrated hydrazine is used as a reducing agent [23], exposure to hydrogen plasma [24], zona heating as a reducing agent [25] or heating in a high-temperature furnace [26].

Thermal reduction is a green technique currently used [27,28], which consists on increasing the temperature of the GO between 1000 and 2000 °C, with controlled or uncontrolled atmosphere (He, N<sub>2</sub>, Ar, NH<sub>3</sub>) [29,30], also in different sources of heat, such as sunlit, microwave, plasma, etc. [31,32]. In addition, the thermal reduction has several advantages [33], one of which is the exfoliation of the GO sheets due to the quick gases expansion (CO and CO<sub>2</sub>) generated by the breakdown of the oxygenated groups [34].

This work shows how thermal reduction of graphene oxide occurs in a viable way at temperatures of 200 °C without the need of controlled atmosphere during the reduction process; The results are compared with similar results obtained at temperatures ranging from 1400 to 1600 °C. Directly, the research group focuses on the synthesis of GO and rGO for applications in composite materials, based on biomaterials such as hydroxyapatite.

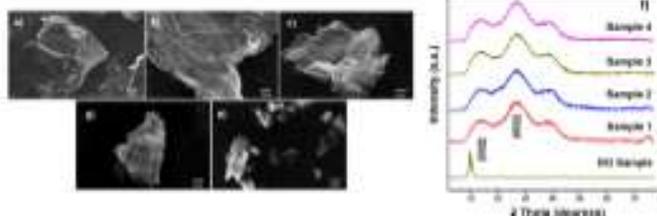


Fig. 2. GO sample micrography (a), rGO samples micrography at different exposure times (b–e), GO and rGO diffraction pattern (f).

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) synthesis

The overall experimental procedure to obtain graphene oxide and reduced graphene oxide is illustrated in Fig. 1. Firstly, a 500 ml beaker is maintained in an ice bath at 3 °C, (a), then, a solution was prepared by mixing 0.46 M of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0.36 M of graphite and 0.051 M of sodium nitrate, (b), the solution remained in constant agitation at 450 rpm. After 5 min, 0.038 M of potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>), were added, (c), the feedback solution was mixed for 30 min, then, 80 ml of deionized water was added producing a temperature increase (85–100 °C), (d), at the same time, a solution at 10% of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was prepared and added to the feedback solution, (e), and producing a change in the solution color due to the system oxidation. After that, the feedback solution was filtered and washed with hydrochloric acid and acetone, (f), to obtain GO in dust form, (g). After, a mechanical device was used to create pellets about (0.4 thickness and 1 cm diameter), (h). Finally, the pellets were placed between two watch glasses and temperature was increased in a stir grill up to 200 °C (i), the pellet produced an expansion in the material and it was stored for later characterization (j).

### 2.2. Characterization

The scanning electron microscope SEM-5000LV was used for EDX analysis and examine the morphology of prepared samples. The X-ray diffraction measurements were performed using a Bruker D8 Discover diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation (1.54 Å), working at 40 kV and 40 mA. Also, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy analysis was performed in a Spectrum Two spectrometer by Perkin Elmer to confirm the presence and kind of functional groups in GO and rGO samples. The micro-Raman spectroscopy was performed with a Horiba Jobin Yvon Lab Ram 100 spectrometer utilizing a Nd: YAG laser ( $\lambda = 532$  nm) at power levels close to 0.5 mW to avoid sample damage, to obtain microstructural information of the samples.

## 3. Results

The obtained powders from reduced graphene oxide were kept at constant temperature 200 °C for 2, 4, 6 and 8 h, the samples were called Sample 1, 2, 3 and 4, respectively. Subsequently, they were classified and stored for future characterization.

### 3.1. Scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, atomic force microscopy and X-ray diffraction

In Fig. 2(a–f) represents the SEM and XRD results. In Fig. 2 (a) corresponds to SEM image of GO sample, in the same figure (b–e) represents the rGO samples at different exposure times (2, 4, 6 and 8 h) respectively. In all samples it is possible to observe anisotropic morphology,

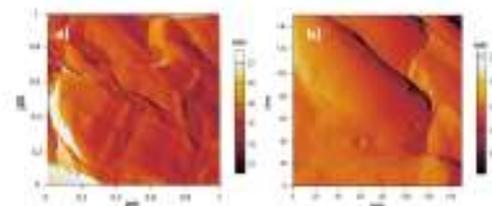


Fig. 3. AFM micrographs (a) sample 1 and (b) sample 4 of rGO samples.

Table 1

C/O ratio of all samples.

	GO	Sample 1/ 2 h	Sample 2/ 4 h	Sample 3/ 6 h	Sample 4/ 8 h
C/O	1.60 ± 0.09	4.33 ± 0.25	5.00 ± 0.14	5.07 ± 0.03	5.23 ± 0.08

classified mainly as laminar agglomerates, identifying sheets ranging from 1 to 10 μm long. In rGO samples the visualization of laminar morphology is clear. By increasing the temperature to induce the reduction of the GO, an expansion of gases occurs inside the agglomerates, causing exfoliation of the rGO sheets. By increasing the heat treatment time, it is possible to view isolated sheets with approximate dimensions, ranging from 1 to 8 μm (Fig. 2(e)).

In Fig. 2(f) the diffraction patterns of GO and rGO samples are observed, respectively. Regarding the GO diffractogram, two main peaks were identified, the first one associated with the (002) plane located at 10.57° in 2θ-scale, while the second peak corresponds to the (001) plane at 42.20° in 2θ-scale. The GO does not have a defined structure so it is not possible it's indexing, however, according to the literature, it is assumed that the peaks with the 2θ angles mentioned above, correspond

to GO. The interplanar distance calculated for the (002) plane of GO sample is 8360 Å.

Once the oxidation process of GO was completed, the thermal reduction was initiated, in Fig. 2(f) the (002) plane corresponds to rGO which was moved to values about 27° in 2θ-scale, compared to GO sample (10.57°, in 2θ-scale). This is due to the elimination of some oxygenated functional groups. Another important factor is the present anisotropy in all rGO samples due to the thermal reduction associated with CO<sub>2</sub> gas expansion as favored by the breakdown of functional groups such as hydroxyl and epoxy groups that defeat the Van der Waals forces of keeping the graphitized sheets causing delamination and therefore anisotropy.

In Fig. 3, atomic force microscopy analysis are observed, in Fig. 3 (a), represent the height profile of sample 1, where an approximate average of 10–12 nm was obtained for the thickness of rGO sheets. Likewise, the height profile of sample 4 represented in Fig. 3 (b), and the approximate thickness average was 0.6 nm.

Also, an EDS study was carried out to obtain quantitative data on the reduction degree of all samples and thermal exposure times. In Table 1 the C/O ratio of GO and rGO samples are observed.

The C/O ratio results were obtained from measurement in three different zones for each sample. Therefore, there is an increase in the C/O value which demonstrates the reduction of graphene oxide due to the decrease of oxygenated functional groups which allow to obtain rGO with higher quality in comparison with green reduction techniques. The thermal reduction method is considered an environmentally friendly technique because it is not hostile to the environment (low temperatures, no use of reagents, etc), there are other works where green chemical agents are used, the range of reducing agents is very broad but the use of these agents implies the use of reactives, solutions and long waiting times [35,36].

### 3.2. Raman and Fourier transformed infrared spectroscopy

In Fig. 4 (a) the Raman spectrum of the rGO samples with 2, 4, 6 and

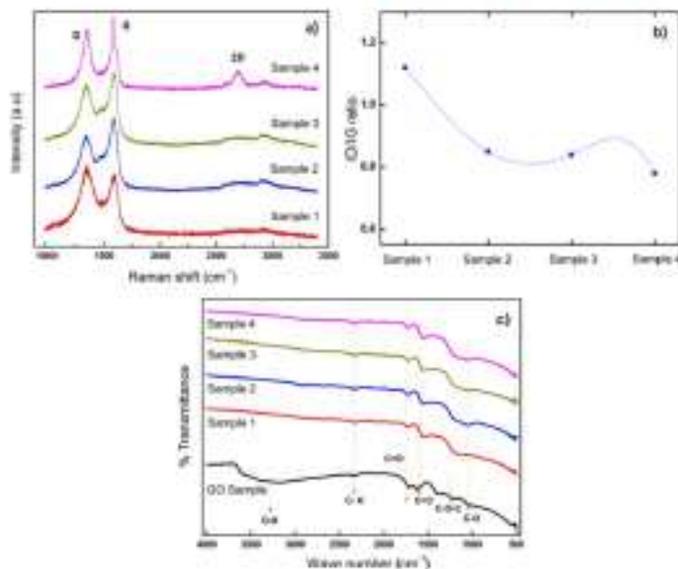


Fig. 4. Raman spectra (a), ID/IG ratio of rGO (b) and FTIR spectra of GO and rGO samples (c).

**Table 2**  
 Properties and synthesis parameters of rGO samples.

Sample	Reduction temperature (°C)	Reaction time (h)	Water amount (ml)	Water addition (ml)	Morphology (nm)	AFM thickness (nm)	FTIR (groups)	Element (D/G)	XRD
Sample 1	200 °C	2	1	0.3	Lamellar morphology	10–12	Decarboxylation reaction and the elimination of hydroxyl groups.	1.12	Displacement principal peak about 11.2°–42.2° in 2θ scale
Sample 2	—	4	—	—	—	—	—	0.85	—
Sample 3	—	6	—	—	—	—	—	0.84	—
Sample 4	—	8	—	—	—	0.6	—	0.79	—

if h of thermal exposure times are observed. In all the spectra, 3 bands are observed, called D ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) and 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ), characteristics bands of graphitic materials. The D-band is characterized by the disorder degree and the defects in the graphitic structure. Also, the G-band is attributed to the plane vibration in the  $sp^2$  carbon links. The 2D band, characterized by showing contributions induced by the number of defects in the structure, can also be used to estimate the number of graphitized layers and to represent the stacking of the sheets.

In Fig. 4 (b) and (c), show the ID/IG ratio of all samples to confirm the rGO obtained and the FT-IR spectra of GO and rGO samples, respectively. In FT-IR analysis, in GO sample, determined that the material is formed by different functional groups as: hydroxyl (O-H), ketone (C=O), alkenes (C=C), epoxy (C-O-C) and carboxylic acids (C-O) chemically bonded to the carbon network in:  $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$  and  $1160\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$  bands, respectively. In rGO sample Fig. 4 (c), it is observed that, when performing heat treatment, most bands intensity decrease, mainly  $1746\text{ cm}^{-1}$  band which belongs to the ketone group and  $1600\text{ cm}^{-1}$  band from the C=C bond. Also, a band identifies at  $1100\text{ cm}^{-1}$  band associated with the carboxyl groups (C-O), confirming the reaction of decarboxylation and the elimination of the hydroxyl groups. This elimination of functional groups results in the formation of conjugated links  $sp^2/sp^2$  for the rGO samples, also, regenerating the aromaticity (restoring  $sp^2$  links in the graphitic network).

### 3.3. Discussion

According to the obtained results by different characterization techniques, it was confirmed the presence of reduced graphene oxide in 2, 3 and 4 samples. The SEM technique (Fig. 2(a–c)) shows how the reduction of GO helps in the exfoliation of the sheets, for this reason, it is viable to obtain sheets in an individual way, likewise, it is possible to corroborate this information because in AFM analysis (Fig. 2(a and b)), the thickness value of sample 1 is much greater (10–12 nm) than the value of sample 4 (0.6 nm). The above confirms the separation of rGO sheets. The X-ray diffraction technique indicates a displacement of the main peak (002) attributed to the GO making values that are around  $27\text{--}28^\circ$ , in 2θ scale, if an X-ray diffraction analysis is performed to the precursor material of GO (graphite), the main peak (002) is between  $26$  and  $27^\circ$ , in 2θ scale; this means that the process of reducing the graphene oxide independently of partially eliminating the functional groups as shown by FT-IR technique, it also looks for the recovery of the aromaticity on the GO structure, for this reason, in the obtained XRD patterns of rGO samples (Fig. 2 (d)) it can be observed the growth of the main peak around  $27^\circ$ , in 2θ scale, confirming the reduction of the system and deducing that at high exposure times of  $200^\circ\text{C}$  the reduction would be complete and the main peak would exactly coincide with the (002) plane of the graphite reported in various articles. Also, the EDS analysis shows the C/O ratio for all the samples and confirms the rGO presence.

The FT-IR technique shows the elimination of some functional groups such as epoxy and hydroxyl group, appearing a corresponding

band related to C-H bond, which is the reduction product of C=O bonds as seen in Fig. 4(c). Another used technique was Raman spectroscopy (Fig. 4 (a)), different spectra obtained with different studied conditions are observed. In Sample 1 there has not been a transformation of GO to rGO due to the low thermal exposure time and because the ID/IG values obtained, also the represented intensities of D and G bands. As the exposure time was increased, it can be observed how the intensities D and G are inverted, so decreases the disorder sheets and increases the vibration in the  $sp^2$  domains. Additionally, it was possible to calculate the ID/IG values, which are shown in Fig. 4 (b) (sample 1: 1.12, sample 2: 0.85, sample 3: 0.84 and sample 4: 0.79). These values show a decrease compared to results shown in the GO literature. In the case of graphite, as reported in other articles [37], it has 3 main bands: D, G, and 2D, where the G-band is the most intense, followed by the 2D band, also, the ID/IG value of graphite sample (precursor/Sigma-Aldrich) is 0.45, it has been shown that at the oxidation time, the ID/IG values increase about 1–1.5. This means that by increasing the exposure time ( $200^\circ\text{C}$ ) it is possible to rGO obtaining, however, according to the obtained values, sample 1 is considered GO, while the sample 2, 3 and 4 are rGO, highlighting that the best sample of Raman bands visualization and data obtained is sample 4.

All this characterization results and pellets synthesis parameters are following represented in Table 2.

### 4. Conclusion

The reduction process of GO is a stage where it seeks to eliminate the most functional groups in order to obtain graphene pristine. Nowadays, the graphene obtaining techniques are limited due to high costs and synthesis difficulty, however, in this work was presented an alternative reduction at lower temperature ( $200^\circ\text{C}$ ) with similar results to those obtained in thermal reduction processes in the range of  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ . This is confirmed from other works where it is studied the temperature influence in reduced graphene oxide (rGO), making a comparison of different structural techniques from  $50^\circ\text{C}$  to  $2000^\circ\text{C}$  [34]. According to the obtained results in this work, the best conditions of the GO reduction happens in sample 4 which was 8h at  $200^\circ\text{C}$ , being confirmed by the results obtained from EDS, FTIR, XRD and Raman techniques, which are fundamental to analyze graphitic materials.

### Author contributions

D. Sánchez-Campos made the first draft and prepare all the figures and tables, F. C. Sánchez-Vargas designed the experimental work. D. Morales-Anaya and V. Rodríguez-Lugo contributed to the discussion and writing of the manuscript. E. Salinas-Rodríguez, L. Sacchar-Alarcón and M. I. Reyes-Valderrama made the research design and revision of article.

### Acknowledgments

The authors are very thankful to Instituto Nacional de

Investigaciones Nucleares (ININ) for letting us their characterization facilities. Finally, to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for its financial support to educational PhD and Master program in Materials carry out this work.

References

[1] F.S. Maitlik, A.L. Hlasala, S.P. Singh, Carbon allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives, *Carbon Lett.* 13 (2019) 214–227, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2019.10.028>.

[2] A.K. Oishi, K.S. Nomoto, The use of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 140–149, <https://doi.org/10.1038/nmat10494>.

[3] D.R. Hayes, F. Sanghi, C.W. Haines, S.S. Saoff, The chemistry of graphene oxide, *Graphene Oxide Redox, Indigo, Spectrosc. Appl.* (2015) 61–95, [https://doi.org/10.1007/978-93-319-1200-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-93-319-1200-5_3).

[4] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y. 30* (2012) 3253–3262, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.

[5] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y. 30* (2012) 3253–3262, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.

[6] Y. Xu, M. Yao, Q. Xu, H. Fan, H. Yuan, H. Yang, H. Tai, E. Du, Y. Jiang, Improving sensitivity of self-powered room temperature NO<sub>2</sub> sensor by triboelectric-photocatalytic coupling effect, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018), 072304, <https://doi.org/10.1063/1.5013234>.

[7] Q. Zhang, G. Xu, M. Xu, Y. Xu, H. Tai, H. Du, Y. Jiang, Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure on mesoporous, *Sens. Actuators B Chem.* 209 (2015) 209–220, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.052>.

[8] Z. Yan, T. Wu, B. Li, C. Shi, B. Moon, Y. Ma, L. Ma, High-performance UV-assisted NO<sub>2</sub> sensor based on chemical vapor deposition graphene at room temperature, *ACS Omega* 4 (2019) 14179–14187, <https://doi.org/10.1021/acso.3c00070>.

[9] K. Koucheki, A. Yazdi, S. Shariati, S. Soroosh, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nat. Mater.* 14 (2015) 273–279, <https://doi.org/10.1038/nmat4170>.

[10] Q. Liu, H. Tai, Z. Yuan, Y. Zhou, Y. Zhou, Y. Jiang, A high-performance flexible temperature sensor composed of polyethyleneimine-reduced graphene oxide layers for real-time monitoring, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1–9, <https://doi.org/10.1002/admt.201900084>.

[11] Y. Xu, G. Xu, J. Chen, H. Du, H. Zhang, Z. Yuan, Z. Ye, H. Du, H. Tai, Y. Jiang, Reduced graphene oxide-polyethylene oxide hybrid films for ethanol sensing at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 6 (2016) 97943–97947, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.052>.

[12] P. Salvi, M. Calbi, S. Naldi, S. Cristofolini, M. Marcolli, A. Casanovi, G. Lanzani, C. Furleri, V. Lomonaco, A. Pasolini, I. Fratighini, V. Diol, M. Sumanelli, E. Forno, P. Di Francesco, Temperature and pH sensors based on graphene materials, *Sens. Actuators B Chem.* 91 (2013) 870–877, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.082>.

[13] Z. Ye, Z. Yuan, H. Tai, M. Li, E. Du, Y. Jiang, A wearable and highly sensitive strain sensor based on a polyethyleneimine-rGO layered nanocomposite thin film, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 7746–7752, <https://doi.org/10.1039/c6tc01873g>.

[14] Y. Yang, S. Xu, Y. Voznyy, J. VandeVort, Multifunctional and miniaturized flexible sensor patch design and application for in situ monitoring of epoxy polymerization, *Sens. Actuators B Chem.* 261 (2018) 144–152, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.141>.

[15] Y. Xu, G. Xu, H. Tai, S. Li, B. Yang, S. Wang, H. Du, H. Zhang, X. Du, Y. Jiang, Self-powered room temperature NO<sub>2</sub> detection device by triboelectric nanogenerator under UV illumination, *Nano Energy* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.027>.

[16] Y. Xu, G. Xu, J. Chen, H. Du, H. Zhang, Z. Yuan, Z. Ye, H. Du, H. Tai, Y. Jiang, Reduced graphene oxide–polyethylene oxide hybrid films for ethanol sensing at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 209 (2015) 209–220, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.052>.

[17] Q. Zhang, G. Xu, M. Xu, Y. Xu, H. Tai, H. Du, *Sens. Actuators B Chem.* 209 (2015) 209–220, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.052>.

[18] H. Du, G. Xu, Y. Xu, H. Tai, S. Du, H. Du, A New Model and Its Application for the Dynamic Response of NO<sub>2</sub> Sensitive Gas Sensor, 2019, pp. 9–13, <https://doi.org/10.1201/9781003039888>.

[19] W. Zhang, H. Kang, J. Uchida, F. Chowdhury, S. Ghoshal, M. Moudirizadeh, H. Kato, M. Saitoh, Synthesis and characterization of reduced graphene oxide and their application in dye-sensitized solar cells, *ChemEngineering* 3 (2018) 7, <https://doi.org/10.3390/chemeng3010007>.

[20] D.A. Buchanan, A.V. Bistali, V.P. Mel'nikov, Electrical properties of thermally reduced graphene oxide, *Nanosci. Phys. Chem. Math.* 9 (2019) 98–101, <https://doi.org/10.17544/2228-8854-2018-9-1-98-101>.

[21] L.R. Ghosh, G.I. Akhmetov, L.S. Mousayrikh, V.Y. Moshinin, M.V. Partiya, Electrical and photoelectrical properties of reduced graphene oxide–porous silicon nanostructure, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017), <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2043-7>.

[22] S. Ichikawa, N. Hase, M. Kikuchi, A. Ando, S. Okano, F. Mizutani, S. Capasso, Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.* 421 (2017) 778–783, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.020>.

[23] C.K. Chua, M. Fuzesi, The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach, *Chem. Commun.* 30 (2014) 72–75, <https://doi.org/10.1039/c3cc48817g>.

[24] C. Yang, J. Gong, P. Ding, X. Yang, K. Jiang, Q. Gu, S. Zhang, Fast room-temperature reduction of graphene oxide by methanol/acetic plasma for flexible electronics, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2018) 480–486, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.272>.

[25] L. Agosti, L.J. Alcañal, A. Alcañal, M. Navío, H. Rodríguez, S. Miralles, H. Kikkui, Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide using urea as reduction agent: excellent S-based electrocatalytic absorption properties, *Sens. Actuators B Chem.* 267 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.022>.

[26] Y.H. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, C. Sun, Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide, *Solid State Ion.* 39 (2015) 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.029>.

[27] K. Yu, H. Li, Y. Xu, H. B. J. Sun, Z. Liu, L. Sun, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous thermal reduction of graphene oxide, *Nano-Micro Lett.* 2 (2011) 31–35, <https://doi.org/10.1007/s12004-010-0032-2>.

[28] A.V. Dolin, M.V. Khilaryuk, V.R. Kuz'netsov, V.I. Gavrilko, N.A. Yankov, K. M. Sankararaj, I. Malozem, W.K. Moon, S.M. Rezaei, The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide nanofolia, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2015) 213–220, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.107>.

[29] M.J. McArdle, J. Li, J.H. Adelman, H.C. Schuppert, A.A. Abdala, J. Liu, G. M. Stinson-Alcala, G.L. Miller, R. Cao, R.R. Tyrel, J.A. Kemp, Single Sheet Nanofunctional Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *ACS Nano* 7 (2013) 127–136, <https://doi.org/10.1021/nl30247a004>.

[30] M. Brycki, A. Lachet, J. Zemanek, A. Nosal-Wojcik, K. Vashitani, P. Hradilovic, S. Stroppek, S. Kalisek, Synthesis and characterization of the thermally reduced graphene oxide in aqueous atmosphere, and its application to construct graphene paste electrode as a supralite electrochemical sensor, *Anal. Chim. Acta* 933 (2016) 23–31, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.027>.

[31] H. Wang, S. Peles, C. Lee, H. F. Jiang, K.S. Kim, M. Chhowalla, High-quality graphene via microwave reduction of oxidized-reduced graphene oxide, *Nanoscale* 3(6) (2011) 1420–1423.

[32] V.V. Chabes, O.V. Fedulov, Microwave reduction of graphene oxide catalyzed by reactive molecular dynamics, *Nanoscale* 9 (2017) 4024–4033, <https://doi.org/10.1039/c6nr03391a>.

[33] S.D.K. Ts, J. Choi, C.H. Park, H. Kim, Resonant interaction between n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7362–7369, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02966>.

[34] S. Han, Thermal reduction of graphene oxide, in: *Phys. Appl. Graphene - Exp.*, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.phyapex.2013.07.010>.

[35] C. Xu, S. Wu, A. Ji, L. Shi, C. Shen, Y. Cai, Fabrication and characterization of reduced graphene oxide produced with different gases reductants, *PLoS One* 13 (2018), <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194492>.

[36] M.T.H. Anwar, I.M. Mahabadi, R. Saitoh, H.S.C. Metcalfe, The green reduction of graphene oxide, *Sens. Actuators B Chem.* 6 (2016) 27809–27825, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.079>.

[37] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.052>.

## 4. Cationic surfactant at high pH in microwave HAp synthesis

Materials Letters 205 (2020) 127416



### Cationic surfactant at high pH in microwave HAp synthesis

D. Sánchez-Campos <sup>a</sup>, D. Mendoza-Anaya <sup>b</sup>, M.I. Reyes-Valderrama <sup>a</sup>, S. Esteban-Gómez <sup>a</sup>, V. Rodríguez-Lugo <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Ave. Académico de Ciencias de la Tierra y Minería, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Richuca-Tulancingo Km. 4.5, CP 42004, México

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n La Merced, Coahuila, Edo. de México CP 2700, México

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 1 December 2018

Received in revised form 21 January 2020

Accepted 23 January 2020

Available online 24 January 2020

##### Keywords:

Hydroxyapatite

Particle size

CTAB

#### ABSTRACT

This work studies the cationic surfactant effects (CTAB) on the morphology and particle size of the hydroxyapatite (HAp), using the microwave method keeping the pH, time and temperature constant. The obtained products were characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, FT-IR and EDS spectroscopy. TEM results showed that surfactant had great impact on size of hydroxyapatite. The smallest nanocrystalline structures with mean size of 431.7 nm in diameter and 136.52 nm in length were obtained by using 0.45wK (in proportion of Ca and P precursor) of surfactant. XRD analysis confirmed the presence of hexagonal hydroxyapatite and showed the crystallite size dimensions by Rietveld analysis. FT-IR technique corroborated the HAp presence by characteristic vibrational modes and EDS spectroscopy displayed the Ca/P ratio in all the samples. This work could be taken into account as a base for upcoming biomaterials development for gas sensing and biomedical applications.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Hydroxyapatite (HAp) with chemical formula  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  has been widely studied, due to its use as a biomaterial, being used as a source of filler or coating for implants within the human body [1,2]. Likewise, this material has the possibility of being synthesized using surfactants that modify their morphology and dimension; fibers, rods, spheres and platelets are instances of HAp structures [3–5]. For this reason, the applications of this material are increasing, for example as gas sensing, thermoluminescence, cosmetics and orthopedics areas [6–9].

Nowadays, there are different synthesis methods; mechanochemical, combustion, sol-gel, hydrothermal, microwave and chemical precipitation [10,11]. However, most of the methods used are expensive due to the high synthesis times and temperatures. This paper presents the use of the microwave method, promoting the use of green methods, with short times and low synthesis temperatures [12] using a cationic surfactant.

One of the great challenges in modern medicine is the obtaining of biomaterial products that are really absorbed by the human body (part of it) [13]. Currently, it is known that the decrease in particle size of man-made (synthetic) ceramic biomaterials promotes acceptance by the body [14]. For this reason, it is very

important to predict the behavior and control of the particle size of the obtained products. Likewise, the use of pH with low values in HAp synthesis could generate toxicity; therefore, it is advisable to use a alkaline pH for biocompatibility improvement [15].

In this work, the synthesis of HAp at pH 10 using  $(NH_4)_2HPO_4$  and  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  as precursors is presented. It was used the microwave method, with a constant reaction temperature at 200 °C and a reaction times of 30 min; different surfactant concentrations to control the morphology and dimension of the hydroxyapatite was added at the beginning of the reaction. The results of this work could be focused on the development of composite biomaterials from hydroxyapatite-graphene oxide for gas sensing applications.

#### 2. Material and methods

##### 2.1. Synthesis of HAp

Tetrahydrated calcium nitrate ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) and ammonium dibasic phosphate ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) were used as precursors, which were supplied by Meyer brand with analytical grade. Likewise, ammonium hydroxide ( $NH_4OH$ ) was used for the pH control and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used for particle size control. Both reagents were supplied by Sigma Aldrich analytical grade brand.

\* Corresponding author.

E-mail address: vromero.ri5@gmail.com (V. Rodríguez-Lugo).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127416>  
0167-5776/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Firstly, 160.6 ml of distilled water was used in a test tube and placed in two beakers in equal amounts (80.3 ml). Meanwhile, CTAB, phosphate (0.7992 g) and calcium (2.3662 g) precursor reagents were weighed. Afterwards, the calcium nitrate reagent was added to a beaker and mixed with the stirring grill for 5 min. Subsequently, the ammonium phosphate precursor was added in another beaker and mixed for 5 min. In the end, the CTAB reagent was added in the vessel that stored the phosphate solution and mixed with the ultrasound sonicator. Once completely mixed, the pH solution was measured and the ammonium hydroxide was added until it reached pH value 10. Following, the solution was placed into the digestion containers for exclusive use in the microwave (Teflon containers). Finally, the containers are introduced into the oven and the synthesis process begins. At the end of the microwave synthesis, the containers are allowed to cool, the product is recovered and 5 washes are performed to discard the remaining supernatant. Last, the powder obtained is placed in a drying oven at 80 °C for 24 h and finally it was calcined at 400 °C for 4 h.

Hydroxyapatite was synthesized without surfactant use (H0), in order to make the comparison between the free-surfactant sample

and the samples with different concentrations of surfactant (0, 0.05, 0.10, 0.25, 0.35 and 0.45 wt%), called H0, H1, H2, H3, H4 and H5, respectively.

**3. Characterization**

The morphological analysis of HAp synthesized was made using a JEM 2010F Transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV. For X-Ray Diffraction (XRD) analysis, a Bruker D8-Discover equipment with CuK $\alpha$  radiation of 1.54 Å, 40 kV, and 40 mA was used to identify the crystalline phases present in the samples. For the FT-IR technique, a Perkin Elmer Frontier device was used to corroborate the functional present groups in each sample.

**4. Results**

In Fig. 1, the micrographs obtained by TEM technique of HAp samples with and without surfactants are presented. Fig. 1 (A) corresponds to the free-surfactant sample, the presence of rods mor-

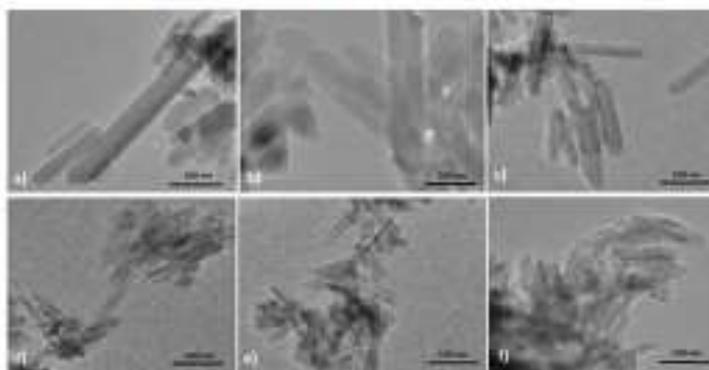


Fig. 1. HAp samples at 50,000 $\times$ , a) H0, b) H1, c) H2, d) H3, e) H4 f) H5.

**Table 1**  
Average diameters of rod structures, Ca/P ratio and crystallite size of HAp samples.

Sample	Diameter (nm)	length (nm)	Ca/P ratio	Crystallite size (nm)
H0	51.41	241.19	1.67	41.56
H1	60.97	242.11	1.68	51.18
H2	45.50	196.06	1.69	46.71
H3	45.09	169.46	1.69	49.32
H4	44.69	173.67	1.69	47.99
H5	43.17	126.52	1.67	47.32

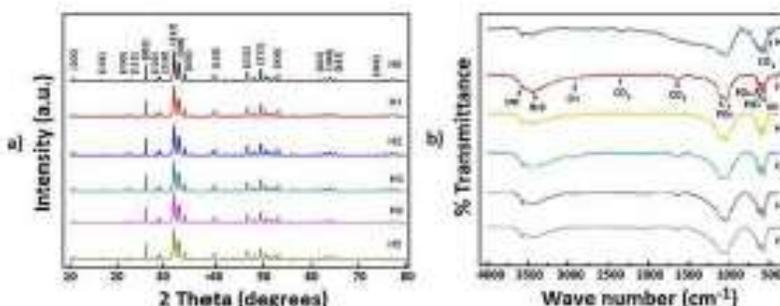


Fig. 2. XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of HAp samples.

phology with dimensions from 100 to 600 nm in length is observed. H1 sample presents rods structures with length between 250 and 300 nm (Fig. 1b). For H2, H3, H4 and H5 samples, rod structures with length lesser than 200 nm are observed (Fig. 1c, d, e and f, respectively).

Due to the increased concentration surfactant, the dimensions in diameter and length of the rod structures decrease. A complementary analysis using the ImageJ software was performed to determine the average dimensions (diameter and length) of the rods for each sample (Table 1). On the other side, the crystallite size was determined by the Rietveld method and the Ca/P ratio results were obtained from measurement in three different zones for each sample. According to the Table 1, the Ca/P ratio is close to 1.67 confirming that the HAp was obtaining [15].

The obtained result at length XRD and FT-IR technique are shown in Fig. 2. For XRD analysis, the obtained samples with and without surfactant presented similar diffraction patterns, which coincide with a hexagonal hydroxyapatite phase and could be associated with the PDF-89-6439 card. The characteristic peaks in 2θ degree are located at 10.8°, 16.8°, 21.7°, 25.8°, 28.9°, 32.2°, 32.9°, 39.8°, 46.7°, 49.4° and 64° and are associated to the planes (1 0 0), (1 0 1), (2 0 0), (0 0 2), (2 1 0), (1 1 2), (3 0 0), (1 3 0), (2 2 2), (2 1 3) and (3 0 4), respectively. Fig. 2 (b) shows the vibrational modes corresponding to the HAp characteristic groups; absorption bands at 3570 cm<sup>-1</sup> and 608 cm<sup>-1</sup> are related to the OH<sup>+</sup> HAp group. The bands at 633, 960 and 1035–1002 cm<sup>-1</sup>, correspond to the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> group. It is also possible to visualize related bands of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group at 1640 and 2300 cm<sup>-1</sup>. In addition, weak absorption bands of (C-H) bonds attributable to the used surfactant are observed.

**5. Discussion**

According to the results, the addition of the surfactant during the synthesis generates a decrease in the dimensions of the HAp nanoparticles. Considering as 100% in diameter and length of the sample with the least amount of surfactant (H1), the analysis of the H2 sample decreased by 25.4% in diameter and 17.4% in length. For sample H3, it decreased 26% in diameter and 21.6% in length. The H4 sample with 0.25% in CTAB concentration decreased 26.7% in diameter and 28.2% in length. Finally, the H5 sample with the highest amount of surfactant decreased by 29.2% with respect to diameter and 43.6% in length. Therefore, the reduction in the diameter of the nanorods in the samples using CTAB (0.10, 0.25, 0.35 and 0.45%) was similar, however, in the first surfactant sample and the first concentration 0.05%, the dimensions increased due to the zero limiting of micelles in solution.

The X-ray diffraction analysis only shows the presence of the hexagonal hydroxyapatite phase for all samples. In the case of the FT-IR technique, it confirms the presence of functional characteristic groups of HAp, in addition, absorption bands associated with the surfactant were detected. The CTAB presence in FTIR spectra it is because it is a very reactive compound and has the ability to enter in HAp structure in minimal quantities, for this reason, it is possible to observe low intensity bands related to C-H bonds.

In Fig. 3, a theoretical model of HAp nanorods growth according to the CTAB concentration is presented. The CTAB reagent is coupled with the cationic surfactants, which reacts directly with PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> group, inhibiting the growth of the rod structures; when its presence is increasing, the reduction of the rods size may be more notorious.

**6. Conclusion**

The use of surfactants in biomaterials synthesis has generated research areas with greater interest due to significant improvements such as particle size reduction. In this work, the reduction

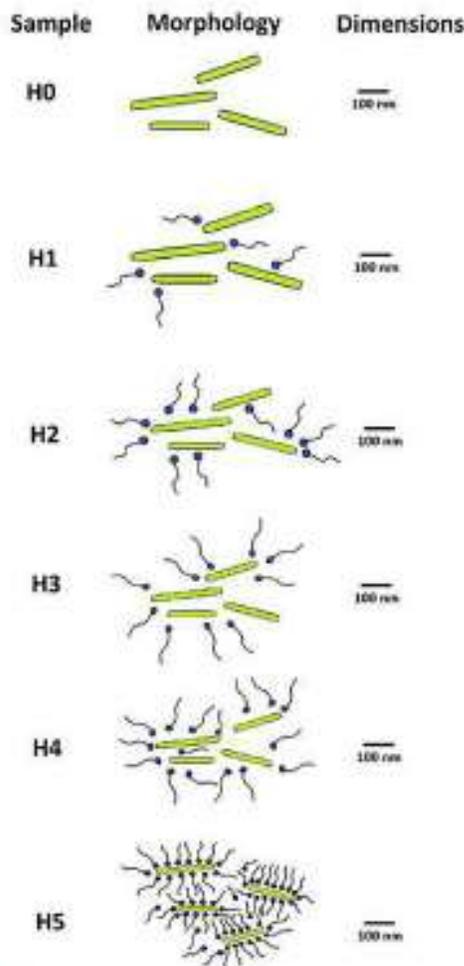


Fig. 3. Growth model of HAp nanorods (green morphology) with CTAB (Modified) in all the samples (H0-H5) [For incorporation of the information to colour in the figure legend, the reader is referred to the web version of this article.]

of dimensions in length and diameter was verified, generating nanorods in order of 43 nm in diameter and 136 nm in length, showing advantages with the synthesis route due to the reduction times in 80% and reaction times (30 min) using a microwave method. Also, the use of less reagents to set the pH value, obtaining advantages over other works. Added to this, The use of surfactants is recommended with the microwave synthesis method, because it is possible to reduce the particles size in each sample and also reduce the synthesis time compared to other methods.

**Funding**

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial or not-for-profit sectors.

**Author contributions**

D. Sánchez-Campos made the first draft and prepare all the figures and tables, D. Mendoza-Anaya designed the experimental work, D. Mendoza-Anaya and V. Rodríguez-Lugo contributed to the discussion and writing of the manuscript, M. I. Reyes-Valderrama, S. Echeola-Gómez made the research design and revision of article.

**Declaration of Competing Interest**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

**Acknowledgments**

The authors are very thankful to Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) for letting use their characterization facilities.

**References**

[1] H. Yang, Y. Wang, Morphology control of hydroxyapatite microcrystals: synergistic effect of citrate and CTAB, *Mater. Sci. Eng. C* 62 (2016) 160–165, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.022>.

[2] V. Rodríguez-Lugo, VM. Canales, E. Rubio-Rosa, Bioceramic growth of hydroxyapatite on SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid coating, *Mater. Lett.* 184 (2016) 265–268, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.098>.

[3] J.Y. Wong, J.D. Brantano, *Biomaterials*, Taylor & Francis Group, NW, 2007.

[4] V. Rodríguez-Lugo, TVK. Kothik, D. Mendoza-Anaya, E. Rubio-Rosa, L.S. Villaseñor-Cerón, M.I. Reyes-Valderrama, E. Salinas-Rodríguez, Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: Effect of pH and dimming temperature on structural and morphological properties, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018) <https://doi.org/10.1098/rsos.180963>.

[5] E. Szwarcik, W. Jasiur, D. Szwarcik, Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299 (2014) 2027–2036, <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2625-x>.

[6] E. Szwarcik, O. Gochunik, D. Szwarcik, W. Jasiur, K. Gdala, VM. Canales, Synthetic, structural, and adsorption properties and thermal stability of nano-hydroxyapatite/hydroxyapatite composites, *Kinetics Res. Lett.* 12 (2017), <https://doi.org/10.1186/s11071-017-1911-3>.

[7] F. Zhai, N. Rehman, Moin, M. Shafiq, Thermokinetic characteristics of nano-structure hydroxyapatite by Kinnabachik, 79 (2014) 500–508, <https://doi.org/10.3126/174110845>.

[8] S.S. Khalmar, R.J. Nave, S.G. Mondal, M.P. Mahalik, Nano-hydroxyapatite thick film gas sensors, *Adv. Conf. Proc.* 1415 (2011) 189–192, <https://doi.org/10.1062/1.3697252>.

[9] C.C. Coelho, L. Grenho, R.S. Gomes, P.A. Quadros, M.H. Fernandes, Nano-hydroxyapatite in oral care cosmetics: characterization and cytotoxicity assessment, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-4941-x>.

[10] N.A.S. Mohd Fuzat, R. Khaty, H.Z. Abdulrah, M.I. Khaty, T.C. Lee, Synthesis of hydroxyapatite from natural sources, *Nanayon* 5 (5) (2018) e01588, <https://doi.org/10.1016/j.nayon.2018.01.008>.

[11] E. Szwarcik, W. Jasiur, D. Szwarcik, The influence of the hydroxyapatite synthesis method on the electrochemical surface and adsorption properties of hydroxyapatite, *Adsorp. Sci. Technol.* 35 (2017) 507–516, <https://doi.org/10.1177/0269073117417869>.

[12] C.O. Kuppe, D. Dallinger, S.S. Murphy, Microwave synthesis – an introduction, *Pract. Microv. Synth. Org. Chem. Strateg. Instruments, Protoc.* (2008) 1–10, <https://doi.org/10.1002/9780527023907.ch1>.

[13] CH. Hsu, S.M. Hsu, Y.S. Hsieh, J. Lin, H.C. Wu, F.H. Lin, The in vivo performance of biomimetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy, *Biomaterials* 30 (2009) 3996–3999, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.030>.

[14] M. Sado-Shoji, M.T. Khorsani, E. Dinpanah-Khoshtang, A. Jamshidi, Synthetic methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.

[15] Y. Shen, W. Liu, K. Qin, H. Pan, B.W. Darvell, S. Peng, C. Wen, L. Deng, W. Wu, J. Chung, Interfacial pH: A critical factor for osteogenic bone regeneration, *Langmuir* 27 (2011) 2701–2708, <https://doi.org/10.1021/la104750v>.

[16] R. Sliuz, N. Mirok, Calcium phosphate biomaterials: A review of their history, structure properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials (Basel)* 10 (2017), <https://doi.org/10.3390/ma10040324>.

5. Evaluación de la corrosión en un Sistema híbrido de protección catódica



http://revistas.uah.mx/revistas/index.php/laiah/issue/view/  
 Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI  
 Publicación Semestral PADI Vol. 7 Núm. Especial 2 (2019) 30-38



**Evaluación de la Corrosión en un Sistema Híbrido de Protección catódica**  
 Evaluation of the Corrosion of a hybrid system of cathodic protection

M. Lobato-Castañeda<sup>a</sup>, D. Sánchez-Campos<sup>b</sup>, C. Ramos-López<sup>a</sup>, E. Corredor-Saenz<sup>b</sup>, M. I. Reyes-Valderrama<sup>b</sup>  
 V. Rodríguez-Lago<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Procesos y Operaciones Industriales, Universidad Tecnológica de Huasteca, 74100, Puebla, Pue. México  
<sup>b</sup>Aca. Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42100, Hidalgo, México

**Resumen**

En este trabajo se presenta el diagnóstico de corrosión en un sistema de 4 ductos, el cual inicia en la superficie y acaba en la zona de playa del Golfo de México. Se emplearon estudios indirectos, aplicando la técnica CIS y la inspección física de las instalaciones, para conocer su situación actual. El tramo evaluado comprende 5 kilómetros por cada ducto, considerándose del poste de medición de potencial 00+000 donde existen juntas aislantes, hasta la llegada a un arribo playero donde se encuentran las juntas monoblock. Se utiliza la norma NRF-047-PEMEX-2007, basándose en el cumplimiento del criterio de -0.850 volts en el derecho de vía en estudio. Los ánodos galvánicos muestran aterrizamientos en la corriente impresa y minimizan la diferencia entre el ON y OFF. Este tipo de estudios son esenciales en la detección de corrosión en tuberías para el transporte de hidrocarburos, asimismo, son necesarios para mantener su funcionamiento en óptimas condiciones.

**Palabras Clave:**

Corrosión, pH, Ducto, Protección catódica, CIS.

**Abstract**

This paper presents the diagnostic corrosion study in a system of 4 pipeline system that begins in the surface and ends in the beach area of the Gulf of México. It was used indirect studies, applying the CIS technique and physical inspection, to know their situation. The section evaluated includes 5 kilometres for each pipeline, considering the potential measuring post 00 + 000 where there are insulating joints in the pipelines until arriving at a beach. The NRF-047-PEMEX-2007 standard is used, based on compliance with the -0.850 volts criteria in the right of way under study. Galvanic anodes are operating which show landings in the printed current and minimize the difference between ON and OFF, however, in some cases they are already out of operation which is reinforced by the printed current, achieving the cathodic protection by printed current.

**Keywords:**

Corrosion, pH duct, Cathodic protection, CIS.

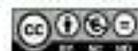
**1. Introducción**

Actualmente, la mayoría de los combustibles que se comercializan en México son transportados a través de ductos. Esta infraestructura, debe mantenerse en condiciones adecuadas para garantizar la fiabilidad de transporte. Existen ductos que llevan aproximadamente 25 años de trabajo, enterrados en diferentes tipos de suelos, presentando un desgaste excesivo, asimismo, las características del medio ambiente corrosivo incrementan el deterioro de los ductos [1]. La corrosión es un fenómeno de degradación del material llevado a cabo al tener contacto un material con su entorno [2]. En consideración, la degradación se puede medir por unidad

de área, grosor y forma; de forma uniforme, corrosión localizada, intergranular o por grietas [3]. La medición más usada es la tasa de corrosión por unidad de área, tomando en cuenta la vida útil de la estructura metálica. Por otro lado, tener una corrosión controlada permitirá obtener un estimado de la vida útil de la estructura y costos relacionados al mantenimiento [4]. Estrictamente hablando de ductos petroleros, existen técnicas que evitan el avance corrosivo, una de ellas es la protección catódica, la cual es un método que reduce la corrosión de un metal. Esto se logra, haciendo que el potencial eléctrico del metal a proteger se vuelva más electronegativo mediante la aplicación

\*Autor para la correspondencia: vromero285@gmail.com (V. Rodríguez-Lago)  
 Correo electrónico: miguel.lobato@uah.mx (M. Lobato-Castañeda); daniel.sanchez@uah.mx (D. Sánchez-Campos); miguel.lobato@uah.mx (C. Ramos-López); mario.corredor@uah.mx (E. Corredor-Saenz); mario.corredor@uah.mx (M. I. Reyes-Valderrama); vromero285@gmail.com (V. Rodríguez-Lago)

Fecha de recepción: 27/08/2019 Fecha de aceptación: 02/10/2019 Fecha de publicación: 13/12/2019  
<http://dx.doi.org/10.24087/laiah.v7i2Especial.2.4930>



de una corriente directa o la unión de un material de sacrificio, comúnmente, magnesio, aluminio o zinc [4].

En este trabajo, la protección catódica es regulada empleando el criterio de los  $-0.850$  V de la norma NRF-047-PEMEX-2007 [5-6], la cual evalúa los potenciales del ducto mediante los estudios indirectos de levantamientos de potenciales a intervalos cercanos (CIS<sup>2</sup>). Esta técnica permite identificar áreas con niveles de sobre protección catódica en los ductos y zonas de falta de protección catódica, categorizando cualquier distorsión o interferencia eléctrica en los ductos [7-8].

La configuración del sistema de protección catódica en este estudio está compuesta por una cama anódica de 14 ánodos de ferrosilicio y un rectificador de corriente directa. La estación de impresión de corriente tiene la configuración positiva del rectificador a una sola cama anódica y las terminales negativas están controladas por un sistema de resistencias variables que gradúan la cantidad de corriente demandada por ducto.

La protección catódica es una técnica que protege e incrementa la vida de trabajo de los ductos petroleros [9], por eso este tipo de estudios ayuda a comprender que el mantenimiento de los ductos debe verificarse de manera cotidiana.

**2. Procedimiento experimental**

En este tipo de evaluaciones es necesario considerar el punto inicial y punto final de la trayectoria de los ductos. Se consideró el inicio la junta de aislamiento en tierra kilómetro 0+000 y como punto final la junta de aislamiento en el arribo playero kilómetro 5+000. Los ductos inician en una junta de aislamiento y siguen una trayectoria en tierra, para cruzar por debajo de un puente metálico que sirve de vía de acceso a las instalaciones operativas, posteriormente, en estos puntos se ubican los primeros postes de medición de potencial en el derecho de vía. En la trayectoria hacia el arribo playero, los ductos son alojados en dos canales separados por un camellón de tierra, el primer canal aloja al ducto identificado como D-2 y el segundo canal aloja a los ductos D-1, D-3 y D-4.

La evaluación general del sistema de protección catódica considera la capacidad instalada del equipo rectificador, el desempeño de la cama anódica, estudios indirectos CIS, resistividad y pH.

El estudio CIS se inició a partir de la junta de aislamiento kilómetro 0+000 al kilómetro 5+000, empleando un equipo Hexoxder Millennium II marca Cath Tech y celdas de referencia cobre-sulfato de cobre. Para aplicar la técnica CIS el tipo de sistema de protección catódica en los ductos es corriente impresa y cuenta con un sistema de rectificación y cama anódica de ferrosilicio. Sin embargo, se tiene la existencia de material anódico tipo galvánico lo cual genera un sistema híbrido de protección catódica galvánico-corriente impresa. Los ductos se encuentran ubicados en dos tipos de electrolito, agua dulce en un tipo suelo de "tierra compacta" y suelo arenoso "playa" con agua salada proveniente del Golfo

de México; para arribos electrofilitos se empleó una celda de sulfato de cobre, en todo el recorrido se realizó el CIS incluyendo la playa que es la interfaz entre agua dulce – salada y mar.

Para fines del diagnóstico de cumplimiento en el criterio protección catódica a los potenciales en CIS, se aplicó el factor de conversión respecto a electrodos de referencia considerados por NACE y el criterio de protección de  $-0.800$  volta medido con electrodo de referencia plata-cloruro de plata de la NACE.

**3. Resultados**

**3.1 Justas de aislamiento**

Los potenciales medidos en las juntas de aislamiento que se muestran en las Tablas 1 y 2, reflejan los comportamientos de aislamiento eléctrico en los 4 ductos antes y después de la junta multiblock en tierra y arribos playeros lo cual refleja que se llevan a cabo en función de la delimitación de áreas, aislando las secciones de tubería en arribos costeros de la junta aislante.

Tabla 1. Medición de los potenciales de aislamiento del lado de la trampa al arribo playero.

Ducto	Lado trampa, Potencial antes de la junta (Volts)	Lado arribo playero, potencial después de la junta (Volts)	Aislamiento
D-1	-0.750 Cable Sulfato de Cobre	-1.000 Cable Sulfato de Cobre	No cumple con aislamiento
D-2	-0.750 Cable Sulfato de Cobre	-0.999 Cable Sulfato de Cobre	No cumple con aislamiento
D-3	-0.800 Cable Sulfato de Cobre	-0.799 Cable Sulfato de Cobre	No cumple con aislamiento
D-4	-0.750 Cable Sulfato de Cobre	-1.000 Cable Sulfato de Cobre	No cumple con aislamiento

Tabla 2. Medición de los potenciales de aislamiento del lado de la playa al Golfo de México.

Ducto	Lado Playa, Potencial antes de la junta (Volts)	Lado Golfo de México, Potencial después de la junta (Volts)	Aislamiento
D-1	-1.100 Plata Cloruro de Plata	-0.900 Plata Cloruro de Plata	No cumple con aislamiento
D-2	-0.900 Plata Cloruro de Plata	-0.900 Plata Cloruro de Plata	No cumple con aislamiento
D-3	-0.900 Plata Cloruro de Plata	-0.900 Plata Cloruro de Plata	No cumple con aislamiento
D-4	No se imprimió	No se imprimió	La junta aislante no es adecuada

**3.2 Rectificador de corriente impresa**

El sistema de protección catódica por corriente impresa ubicado en el km 00+000 cuenta con un rectificador de corriente directa el cual se mantiene trabajando de manera

Tabla 3. Parámetros de operación del rectificador.

TIPO DE RECTIFICADOR	V <sub>IN</sub>	CAPACIDAD INSTALADA		DATOS DE OPERACIÓN				RESISTENCIA DEL CIRCUITO	EFICIENCIA	CONSUMO DE ENERGÍA	
		V <sub>ON</sub>	V <sub>OFF</sub>	CORRIENTE		V <sub>CA</sub>	V <sub>CC</sub>				
				V <sub>ON</sub>	V <sub>OFF</sub>						
Rectificador interior de Planta km 0+000	10+000	100	100	298.2	0	0+000	18.1	78	0.50	5.77%	Sistema de resistencias variables

constante, los parámetros de operación fueron medidos en el momento de la inspección del rectificador y se presentan en la Tabla 3. El análisis de la operación del rectificador, muestra que el equipo se encuentra trabajando con alta eficiencia, lo anterior, se determina a partir del cálculo del voltaje entre la corriente de salida, identificando una resistencia de circuito de 0.5 ohm. Se observa, una resistencia menor a 1 ohm, lo cual corrobora que el sistema de PC trabaja en óptimas condiciones. Por otra parte, si la resistencia es mayor de 1 ohm, Para proteger catódicamente los ductos se debe cumplir como mínimo un potencial de estructura-electrolito o medio corrosivo medido en la superficie del terreno, cuyo valor debe ser igual o más negativo que 0.850 volts y no más negativo de -1.2 volts para evitar daños al recubrimiento.

La capacidad instalada del equipo rectificador se encuentra al 5.77 % lo cual indica que se emplea el rectificador a baja capacidad en relación a su diseño, por lo tanto, en caso de requerir mayor corriente o voltaje de protección catódica, el rectificador se encuentra en buenas condiciones.

3.3 Cama anódica

La cama anódica del sistema de protección catódica por corriente impresa está constituida por 14 ánodos de ferrosilicio, la cual se encuentra en el kilómetro 0+000 como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Fotografía aérea donde se muestra la ubicación del sistema de protección catódica.

V<sub>ON</sub> Voltaje de corriente directa  
 V<sub>CA</sub> Voltaje de corriente alterna  
 I<sub>ACT</sub> Anegaje de corriente directa

En la cama anódica 1, la prueba de desempeño de ánodos, muestra que algunos ánodos no drenan la misma corriente, por lo tanto, existe desgaste en los primeros 5 ánodos. Esto podría repetirse en generar una mayor resistencia de circuito. (Ver Figura 2).



Figura 2. Desempeño del material anódico

El perfil de potencial de remotividad de la cama anódica, indica que se encuentra en una ubicación que no es eléctricamente remota, se encuentra ubicada en forma paralela a los ductos como se observa en la Figura 3.

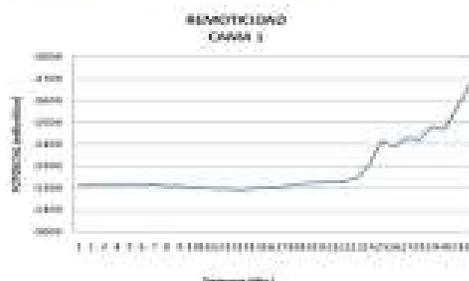


Figura 3. Gráfica de remotividad de la cama anódica.

3.4 Perfil de potenciales CIS

3.4.1 Perfil CIS del ducto D-1

El perfil de potenciales CIS en el punto D-1, del kilómetro 0+000 al kilómetro 0+060 se observan potenciales en el orden de -1.38 volts en ON y -1.26 en OFF En el kilómetro 0+060 al 0+300 los potenciales se incrementan derivado de la influencia del sistema de protección catódica del km 0+000, hasta

alcanza potenciales en el orden de los -1.4 volts en ON. Del kilómetro 0+300 al 1+150 los potenciales caen de manera suave derivado del paralelismo de la curva anódica, en los kilómetros 0+460, 0+500, 0+535, 0+600 y 0+803 se observan incrementos de potencial de manera espontánea. En los kilómetros 0+950 y 1+050 se observan caídas de potencial en el orden de los -1.24 volts. Del kilómetro 1+150 al 2+350, los potenciales muestran la atenuación de corriente por efecto de la distancia, en este tramo se observan incrementos de potencial de manera espontánea. En los kilómetros 1+400, 1+420, 1+610 y 1+910 se observan caídas de potencial en ON sin embargo se mantienen por arriba de los -0.85 volts de la NLF-047-PEMEX-2007.

Para el kilómetro 2+150 al 3+000 los potenciales se mantienen constantes en el orden de los -1.26 volts en ON y -1.23 volts en OFF. En el kilómetro 3+000 al 3+900 se observan incrementos de potencial de manera espontánea. En los kilómetros 3+200, 3+380, 3+530, 3+660 y 3+832, se observan caídas de potencial. Para el kilómetro 3+900 al 4+070 los potenciales se mitigan en el orden de los -1.18 volts en ON, en este tramo la caída IR es de por lo menos 30 milivoltios, se observa un incremento espontáneo en el kilómetro 3+980.

De manera general del kilómetro 0+000 al kilómetro 4+931.3 el levantamiento CIS cumple satisfactoriamente con el criterio de los -0.850 volts de la NLF-047 PEMEX 2007.

En la Figura 4 se muestra la variación del potencial con respecto a la distancia de medición. Tal como se observa, el comportamiento de la caída IR se puede caracterizar en tres tramos, el primero del 0+000 al 3+000 en el que la corriente impresa logra vencer el potencial del material anódico galvanico al no cumplir su función, sin embargo, en algunos casos trata de abarcar los voltajes en ON y OFF tratando de mitigar la corriente impresa. Del kilómetro 3+000 al 3+900 se observa la caída de potenciales con picos bien formados y de manera constante, lo cual da señal de que la corriente impresa trata de romper la polarización existente de los ánodos galvanicos observándose picos que intentan separarse en ON y OFF, para este caso, los ánodos ejercen influencia galvanica, determinando que los ánodos galvanicos aún tienen vida útil en este tramo.

**Potenciales VS Distancia**

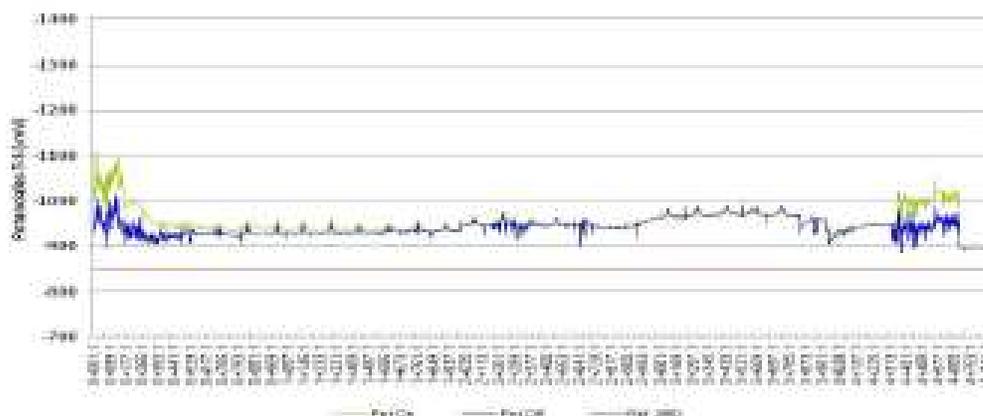


Figura 4. Perfil CIS del ducto D-1

En los kilómetros 4+070 al 4+400 los potenciales se mantienen en el orden de los -1.14 volts en ON, la caída IR en este tramo es de por lo menos 30 milivoltios, se observa un incremento en el orden de los -1.28 volts en ON en kilómetro 4+090. Para el kilómetro 4+400 al 4+750 la caída IR se incrementa hasta un mínimo de 80 milivoltios y los potenciales se incrementan en el orden de los -1.26 volts en ON ya que el terreno es arenoso. Del kilómetro 4+700 al 4+931.3 los potenciales caen en el orden de los -1.14 volts en ON con tendencia de atenuación de corriente, en este tramo la caída IR es de por lo menos 30 milivoltios.

Del kilómetro 3+900 al 4+500 la caída de potencial se ubica en -1.15 volts para este caso la separación del ON y OFF es practicante mala lo cual indica que la corriente impresa no ha logrado vencer la polarización que los ánodos galvanicos ejercen sobre el ducto D-1, lo cual da indicios de que los ánodos presentan vida útil en este tramo. Del kilómetro 4+500 al 4+700 se observa que existe una separación del ON con respecto al OFF lo que indica que la corriente impresa se encuentra presente en este tramo y que los ánodos galvanicos se encuentran fuera de operación. Del kilómetro 4+700 al 4+931.3 los ánodos se encuentran con vida útil al presentarse un comportamiento estable y sin corriente impresa.

3.4.2 Perfil CIS del ducto D-2

Del kilómetro 0+000 al 0+050 se observa un potencial en el orden de los -1.1 volts en ON, en este mismo tramo se observan caídas de potencial en el orden de los -1.03 volts como mínimo. Del kilómetro 0+050 al 0+125 los potenciales se recuperan y se mantienen en el orden de los -1.09 volts. Del kilómetro 0+125 al 0+500 se observa la tendencia de atenuación de corriente del sistema de protección catódica en el km 0+000. Del kilómetro 0+500 al 2+000 se observa el incremento de potencial de manera puntual con un comportamiento de pequeñas campanas de gauss a cada 150 metros de longitud, en el máximo de potencial de cada campana se observa la falta de caída de interrupción ON-OFF lo que determina la presencia de ánodos galvánicos. Los potenciales en este tramo se mantienen en el orden de los -0.9 volts en ON. La caída IR en esta zona tiende a reducirse al incrementarse el kilometraje. Del kilómetro 2+950 al 4+000 se observa el incremento de potencial de manera puntual con un comportamiento de pequeñas campanas de gauss a cada 200 metros de longitud, en este kilometraje el potencial ON se ubica en el orden de los -0.965 volts, en este tramo, se observan caídas de potencial en OFF, las cuales se mantienen

observa una atenuación de corriente y la caída IR con un voltaje máximo de 10 milivoltios.

Del kilómetro 4+000 al 4+300 los potenciales caen conforme a la tendencia de incremento ubicándose en el orden de los -0.9 volts a los -0.950 volts. Del kilómetro 4+300 al 4+700 los potenciales reciben influencia del sistema de protección catódica por corriente impresa km 0+000 al incrementarse el potencial a -1.0 volts en ON y -0.950 en OFF como mínimo, en este tramo la caída IR aumenta hasta llegar a los 60 milivoltios en algunos potenciales ON-OFF. Del kilómetro 4+682.7 los potenciales fueron medidos en el mar con electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre.

Del kilómetro 4+700 al 4+880.7 los potenciales caen y se mantienen en el orden de los -0.9 volts la caída IR en este tramo es pequeña y casi imperceptible, sin embargo, se tiene protección catódica efectiva cumpliendo el criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 PFMEC-2007. En la Figura 5 se muestra la gráfica de la variación del potencial con respecto a la distancia para el ducto considerado.

Para el caso del ducto D-2 (ver Figura 5) se analizó que la corriente impresa suministrada al ducto se manifiesta en dos secciones, la primera del kilómetro 0+000 al 0+500 y la

Potenciales VS Distancia

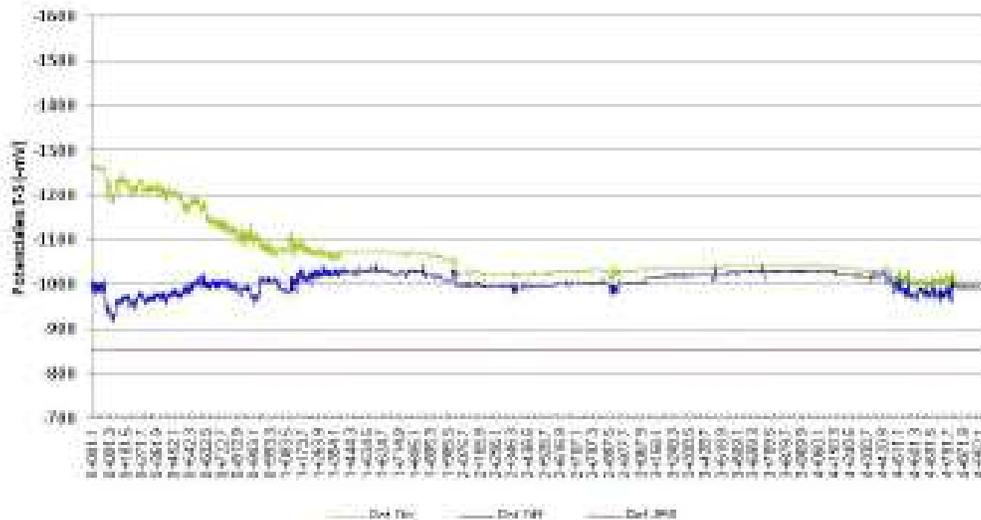
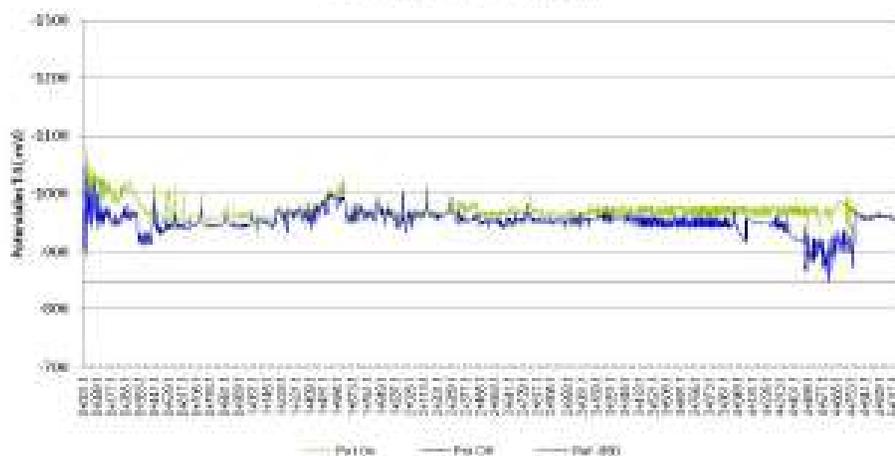


Figura 5. Perfil de CIS del ducto D-2.

por arriba de los -0.85 volts. En esta zona la caída IR tiene un máximo de 10 milivoltios. Del kilómetro 2+950 al 4+000 se observa el incremento de potencial de manera puntual con un comportamiento de pequeñas campanas de gauss a cada 200 metros de longitud, en este tramo el potencial ON se ubica en el orden de los -0.980 volts, en este tramo a los extremos se

segunda del kilómetro 4+300 al 4+682. Del kilómetro 0+500 al 4+300 se observa la existencia de ánodos galvánicos en buen estado y operando de manera constante, en esta sección del ducto la corriente impresa no logra separar de manera significativa el ON del OFF por esta razón se identifican los ánodos galvánicos.

**Potenciales VS Distancia**



**Figura 6. Perfil de CIS ducto D-3.**

El ducto 2 el sistema de corriente impresa no refleja cobertura del km 0+500 al 4+300 encargándose únicamente de la protección catódica un sistema de ánodos galvánicos que se encuentran instalados cada 120 metros en esta sección de ducto. Por otro parte del km 0+000 al 0+500 y del kilómetro 4+300 al 4+700 se observa influencia del sistema de protección catódica por corriente impresa derivado de la presencia de un ciclo de corte de por lo menos 80 milivoltios, es claro que en este ducto el 78% está protegido por un sistema de ánodos galvánicos.

**3.4.3 Perfil CIS del ducto D-3**

El perfil de potenciales CIS del kilómetro 0+000 al kilómetro 1+050 presentan la atenuación de corriente típica de un sistema de protección catódica. Del kilómetro 0+000 al 0+450 se observan potenciales por arriba de los -0.950 volts en ON y OFF. Del kilómetro 0+450 al 1+080 los potenciales caen y se mantienen en el orden de los -0.870 volts en ON en tanto que el OFF se mantienen cercanos a los -0.850 volts del kilómetro 0+450 al 0+540, del kilómetro 0+440 al 0+980 se observan incrementos en el potencial eléctrico de manera aleatoria. Del kilómetro 1+200 al 1+500 se observa un incremento en los potenciales de manera gradual, en este tramo se observa la caída IR es de por lo menos 25 milivoltios. Del kilómetro 1+500 al 2+350 los potenciales se mantienen en orden de los -0.870 volts en ON y OFF en este tramo la caída IR se mantiene en los 15 milivoltios. Del kilómetro 2+350 al 4+000 los potenciales en ON se mantienen por arriba de los -0.850 volts en ON y OFF, los potenciales se mantienen en el orden de los -0.975 volts en ON y -0.940 en OFF, en este tramo la caída IR es de por lo menos de 30 milivoltios. Del kilómetro 4+000 al 4+750 los potenciales ON se mantienen en el orden

de los -0.940 volts en ON en tanto que el OFF cae en una curva suave hasta el kilómetro 4+420. Del kilómetro 4+420 al 4+750 los potenciales muestran fallos asentamientos de celda, derivado del tipo de suelo (construcción molida y arena) dificultando las lecturas. Del kilómetro 4+771.8 los potenciales fueron medidos en el mar con electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre. Del kilómetro 4+750 al 5+088.6 los potenciales caen y se mantienen en el orden de los -0.82 volts en ON en este tramo la caída IR es muy pequeña la cual no rebasa los 10 milivoltios.

De manera general el levantamiento de potenciales CIS cumple satisfactoriamente con el criterio de los -0.850 volta de la NRF-047 PEMEX 2007 del kilómetro 0+000 a las juntas de aislamiento de los arribos playeros en el kilómetro 5+088.6.

En la Figura 6 se muestra la variación del potencial con respecto a la distancia para este ducto. El comportamiento del ON y OFF en el grafico del ducto D-3 identifican dos zonas, la primera del 0+000 al 0+400 y la segunda 4+000 al 4+800, donde se manifiesta la protección catódica por corriente impresa. Del kilómetro 0+400 al 4+000 y del 4+800 al 5+088 se observa la existencia de ánodos galvánicos en buen estado y operando de manera constante, en esta sección del ducto la corriente impresa no logra separarse de manera significativa el ON del OFF.

**3.4.4 Perfil CIS del ducto D-4**

El estudio de CIS del kilómetro 0+000 al kilómetro 5+018.3 se observan potenciales que satisfacen el criterio de los -850 milivoltios en ON de la NRF-047-PEMEX-2007. (ver Figura 7). Del kilómetro 0+000 al 1+350 los potenciales presentan la curva de atenuación de potenciales, los potenciales registrados presentan un máximo de -1.27 volts y un mínimo de -1.7 volts



Figura 7. Cobertura de protección catódica por corriente impresa

en ON. El OFF se ve influenciado por el sistema de protección catódica manteniendo una caída de IR de un mínimo de 40 milivolts y un máximo de 200 milivolts, se observan caídas de potencial en el kilómetro 0+100. Del kilómetro 1+350 al 1+985 los potenciales presentan una tendencia homogénea en el orden de los -1.6 volts en ON y -1.2 volts en OFF, manteniendo una caída IR de por lo menos 40 milivolts. Del kilómetro 1+985 al 4+420 los potenciales se mantienen en el orden de los -1.1 volts en ON y -1.0 volts en OFF, el OFF presenta la tendencia de incremento mitigándose la caída IR al transcurrir el odómetro.

Del kilómetro 4+420 al 4+800 los potenciales caen y se ubican en el orden de los -1.0 volts en ON y -0.97 volts en OFF. Del kilómetro 4+800 al 5+008.3 los potenciales se mantienen constantes en el orden de los -1.0 volts en ON y una caída IR homogénea en el orden de los 15 milivolts. Del kilómetro 4+822.4 los potenciales fueron medidos en el mar con electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre. Los potenciales ON del kilómetro 0+000 al 5+008.3 satisfacen el criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 PEMEX 2007.

El grafico de la Figura 7 identifica que la cobertura de protección catódica por corriente impresa se manifiesta en una mayor proporción del kilómetro 0+000 al 1+350, sin embargo, abarca del kilómetro 0+000 al 3+000 y del kilómetro 4+300 al 4+750. Del kilómetro 3+000 al 4+300 y la 4+750 al 5+008 la corriente de protección catódica se ve contrarrestada y mitigada por ánodos galvánicos los cuales atraen la corriente impresa minimizando la diferencia entre el ON y OFF.

En el ducto D-1, la prueba de medición de potencial con el sistema de corriente impresa y fuera de operación por 34

horas, resultaron potenciales en el orden de los -1.1 volts CSE, por lo que se puede asociar a una protección catódica galvánica.

El perfil de potenciales en el ducto D-2 con el modificador apagado de la estación de impresión de corriente, identifica poca influencia de protección catódica del material galvánico del kilómetro 0+000 al 2+000, derivado de la no presencia de un potencial estable de por lo menos -1.0 volts.

De manera regular los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre-sulfato de cobre (CSE), indicando que el sistema de protección catódica galvánico ya presenta desgaste. Por otro lado, el sistema de protección catódica por corriente impresa apoya la protección catódica polarizando el ducto D-2 para satisfacer el criterio de los -850 milivolts en ON de la NRF-047-PEMEX-2007, donde los ánodos galvánicos se encuentran desgastados.

El perfil de potenciales del ducto D-3 con el sistema de protección catódica por corriente impresa "apagado y fuera de operación" del kilómetro 0+000 al 3+000 se registran los potenciales más bajos posicionándose en el rango de -0.860 a -0.950 volts CSE, los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre-sulfato de cobre (CSE) lo cual pudiera atribuirse al desgaste en el material galvánico, sin embargo, cumple y satisface el criterio de los -850 milivolts en ON de la NRF-047-PEMEX-2007. Del kilómetro 3+000 al poste 4+500 los potenciales con el sistema de protección catódica por corriente impresa fuera de operación se mantienen en el orden de los -0.950 milivolts, lo cual permite suponer que existe un mayor desgaste del sistema de protección catódica galvánico del kilómetro 0+000 al 3+000.

El análisis de potencial del ducto D-4 con el sistema de corriente impresa fuera de operación por 24 horas, dió como resultado potencial en el orden de los -1.1 volts CSE, por lo que se puede asociar a una protección catódica galvánica. De manera regular, los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre sulfato de cobre (CSE), por lo tanto, existe la presencia de material galvánico en buen estado, ya que los potenciales se mantienen dentro del criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 PEMEX 2007.

En el ducto D-1, la prueba de medición de potencial con el sistema de corriente impresa y fuera de operación por 24 horas, resultaron potenciales en el orden de los -1.1 volts CSE, por lo que se puede asociar a una protección catódica galvánica.

El perfil de potenciales en el ducto D-2 con el rectificador apagado de la estación de impresión de corriente, identifica poca influencia de protección catódica del material galvánico del kilómetro 0+000 al 2+000, derivado de la no presencia de un potencial estable de por lo menos -1.0 volts.

De manera regular los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre sulfato de cobre (CSE). Lo cual puede indicar que el sistema de protección catódica galvánica ya presenta desgaste.

Por otro lado, el sistema de protección catódica por corriente impresa apoya la protección catódica polarizando el ducto D-2 para satisfacer el criterio de los -850 milivoltios en ON de la NRF-047-PEMEX-2007, donde los ánodos galvánicos se encuentran desgastados.

El perfil de potenciales del ducto D-3 con el sistema de protección catódica por corriente impresa "apagado y fuera de operación" del kilómetro 0+000 al 3+000 se registran los potenciales más bajos posicionándose en el rango de -0.960 a -0.950 volts CSE; los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre sulfato de cobre (CSE) lo cual pudiera atribuirse al desgaste en el material galvánico, sin embargo, cumple y satisface el criterio de los -850 milivoltios en ON de la NRF-047-PEMEX-2007. Del kilómetro 3+000 al poste 4+500 los potenciales con el sistema de protección catódica por corriente impresa fuera de operación se mantienen en el orden de los -0.950 milivoltios, lo cual permite suponer que existe un mayor desgaste del sistema de protección catódica galvánico del kilómetro 0+000 al 3+000.

El análisis de potencial del ducto D-4 con el sistema de corriente impresa fuera de operación por 24 horas, dió como resultado potencial en el orden de los -1.1 volts CSE, por lo que se puede asociar a una protección catódica galvánica. De manera regular, los ánodos de zinc presentan un potencial en el orden de los -1.1 volts medidos con el electrodo cobre sulfato de cobre (CSE), por lo tanto, existe la presencia de material galvánico en buen estado, ya que los potenciales se

mantienen dentro del criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 PEMEX 2007.

### 3.5 Resistividad y pH

El perfil de resistividad de los puntos evaluados a partir del kilómetro 00+000 al 5+000 a una profundidad de 1, 2, 3 y 4 m, indica un ambiente catalogado de corrosivo a muy corrosivo como se observa en los gráficos de resistividad.

La resistividad a 1 metro de profundidad es catalogada como muy corrosiva en el kilómetro 2+500 lo cual da un perfil conductivo. En los kilómetros 00+000 y 4+500 es corrosiva.

La resistividad a 2 metros de profundidad es catalogada como muy corrosiva en el kilómetro 2+500 lo cual da un perfil conductivo elevado. En los kilómetros 00+000 y 4+500 es corrosiva. La resistividad a 3 y 4 metros de profundidad es catalogada como muy corrosiva lo cual da un perfil conductivo en los kilómetros evaluados.

La evaluación de pH del kilómetro 00+000 al 5+000 se realizó de manera aleatoria la cual representa un muestreo en toda la longitud, entre los resultados, se marca una tendencia de cercanía a un pH neutro cercano a 6, sin embargo, debido las sales minerales disueltas en terreno, se presentan variaciones de 4 a 8.5 en potencial hidrógeno. Esto indica que el pH del suelo es independiente de la velocidad de corrosión presente en el electrolito.

## 4. Conclusiones

El sistema de protección catódica por corriente impresa para los 4 ductos se ve reflejado en los perfiles de potenciales CIS por la longitud del derecho de vía a proteger (5 kilómetros), por lo que cumple el objetivo de mantener polarizadas las líneas en estudio, dándole la cantidad de corriente necesaria para proveer de protección catódica a los ductos en estudio, mitigando el proceso de corrosión al cumplir el criterio de los -0.850 volts de la NRF-047-PEMEX-2007 en los 4 kilómetros de derecho de vía. El sistema de ánodos galvánicos mediante el perfil de potenciales recolectados con el rectificador apagado del sistema por corriente impresa, cumple con el criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 -PEMEX 2007 del kilómetro 0+000 al 5+000 en los ductos D-1, D-3 y D-4. El ducto D-2 cumple el criterio de los -0.850 volts de la NRF-047 -PEMEX 2007 del poste ubicado en el kilómetro 1+000 al 5+000 quedando fuera del criterio el poste de medición en el kilómetro 0+000.

La evaluación de la cama anódica del sistema de protección catódica por corriente impresa determinó que los ánodos se encuentran en buen estado, la prueba de remoción de cama anódica no cumple por la cercanía y paralelismo con los ductos del derecho de vía; sin embargo, la cama anódica protege y da cobertura de protección catódica por corriente impresa del kilómetro 0+000 al 5+000.

La caracterización del suelo evaluado, considera, cuando el contenido de humedad aumenta (marca) hasta alcanzar un nivel frotisco mayor, la resistividad del suelo disminuye. Por tal motivo, resistividades bajas aumentan la corrosión electroquímica, favoreciendo la protección catódica, disminuyendo la resistencia del ánodo al suelo, permitiendo un mayor drenaje de corriente. La resistividad del suelo es baja a lo largo del tramo en estudio como lo demuestran los gráficos de resistividad a 1, 2, 3 y 4 m. de profundidad, lo que facilita la dispersión de corriente de protección catódica.

Los valores de resistividad medidos a profundidades de 3 y 4 metros, que es la profundidad promedio a la que se encuentran sumergidos los ánodos a lo largo de este tramo, presentan un medio muy corrosivo o de baja resistividad, lo cual favorece el flujo de corriente de protección catódica.

#### Agradecimientos

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para llevar a cabo este proyecto, asimismo, al programa de Doctorado Tradicional en Ciencias de los Materiales por el apoyo brindado.

#### Referencias

- Ávila Mendíza Javier y Genesca Longueño Juan. 1996. Más allá de la herramienta II. La lucha contra la corrosión. Fondo de cultura económica, México D.F., segunda reimposición. Professional publishing an imprint of Butterworth-Heinemann Edition 3 1999. Houston Texas.
- Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2002.
- Manual de entrenamiento de la técnica de gradiente de voltaje DC, Instituto de Investigaciones Eléctricas, 2005.
- Norma NRF-030-PEMEX-2003, "Diseño, Construcción, Inspección y Mantenimiento de Ductos Terrestres para Transporte y Recolección de Hidrocarburos". Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2003.
- Norma NRF-026-PEMEX-2001, "Protección con Recubrimientos Anticorrosivos para Tuberías enterradas o sumergidas". Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2001.
- Norma NRF-047-PEMEX-2007, "Diseño, Instalación y mantenimiento de los Sistemas de Protección Catódica".
- Prebony's Control of Pipeline Corrosion second edition Ronald L. Bianchetti. NACE International.
- SP0502-2008. Standard Practice Pipeline External Corrosion Direct Assessment Methodology



electronegatividad, el de mayor valor se oxida (ánodo) generando un deterioro constante y evolutivo (Parker Marshall, 1999). Sin embargo, hoy en día existen diversas técnicas de protección para contrarrestar los efectos dañinos de la corrosión. Una de ellas es la protección catódica, la cual es una técnica que presenta la más alta eficiencia en protección de superficies metálicas que se encuentran en permanente contacto bajo la acción de algún líquido.

La protección catódica es una técnica de control aplicada para instalaciones de ductos de transporte petrolero, productos terminados, agua, entre otros líquidos (Norma NRF-030-PEMEX-2003, Norma NRF-026-PEMEX, 2001). En la práctica, se puede aplicar protección catódica en metales como acero, cobre, plomo, latón y aluminio estando en contacto con todos los ambientes posibles y medios acuosos con el objeto de controlar o eliminar el deterioro por corrosión (NACE, Cathodic protection, 2000). Una de sus principales aplicaciones es en el sector naval, para protección de barcos, lo cuales se encuentran en contacto directo con agua de mar, asimismo, instalaciones marinas. Por otra parte, es fundamental su uso en tuberías que se encuentran enterradas (Norma NACE Standard RP0169-2002).

La protección catódica es un medio preventivo que asegura la integridad del metal contra la corrosión exterior, realizando una reacción de óxido-reducción que origina corrosión. Para asegurar la protección catódica de un sistema, en este trabajo se basa en la norma (NRF-047 PEMEX 2007), la cual determina que el valor de cumplimiento referidos a una celda cobre-sulfato de cobre son de -0.85 volt. En el caso de un aumento o disminución en los valores de potencial de un ducto significa la pérdida de voltaje a tierra y por ende el mal funcionamiento del sistema.

Como condición fundamental, un sistema de control de corrosión tiene un elemento catódico, un ánodo, una ruta metálica los cuales deben mantenerse en contacto eléctrico e íntero en un electrolito, sin embargo, las cercanías entre estructuras pueden influenciar en los potenciales, mediante cortos metálicos (SP0502,2008, Corrosion Inspection Program, 2007).

Para el caso de un cruce aéreo los comportamientos de la protección catódica pueden variar derivado de la cercanía y contactos eléctricos en las estructuras que intervienen el sistema catódico desde el punto de vista del cumplimiento del criterio de los -0.85 volt de la NRF-047 PEMEX 2007. Es por esto que resulta necesario un análisis donde se observe el comportamiento de la protección catódica en ambas estructuras determinando si hay afectación de potenciales de la estructura ajena y los sitios de contacto eléctrico entre las dos estructuras (Cathodic Protection nivel 2 y 3).

**2. Metodología**

Como parte principal en este tipo de estudios, es importante determinar los factores que intervienen en el sistema de protección catódica, para ello se utilizó el sistema de protección catódica más cercano por corriente impresa, en el cual se instaló un interruptor

de corriente midiéndose ciclos ON-OFF, con el objetivo de identificar los potenciales en cada sitio del cruce aéreo estructura A, de manera simultánea se midieron los potenciales en los puntos más cercanos al cruce aéreo en los ductos B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5 para establecer un parámetro de potenciales referido a una celda cobre-sulfato de cobre.

El equipo empleado fue un multímetro digital FLUKE 170 para medir voltajes en corriente directa y una celda de referencia cobre-sulfato de cobre y un interruptor satelital marca cronos Mc Miller para realizar los ciclos ON-OFF.

**3. Resultados experimentales**

Los postes de medición más cercanos al cruce aéreo se encuentran a 300 metros encontrándose los ductos B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5. El ducto A cruza de manera perpendicular al derecho de vía de 5 ductos, este ducto se encuentra soportado por unos pilotes de acero los cuales tienen mochetas de disco con neopreno para evitar el contacto metálico como se ilustra en la Figura 1.



Figura 1. Ubicación del cruce aéreo

El ducto A se encuentra soportado sobre mochetas y traviesas y durante la inspección de protección catódica se ubicaron las mochetas con el objetivo de monitorear el potencial eléctrico a lo largo del cruce aéreo. Algunas mochetas se encuentran aisladas con neopreno para evitar el contacto con el ducto A como se observa en la Figura 2. El monitoreo catódico identificó 11 mochetas entre las cuales se encontraron traviesas en los puntos P-4, P-10 y P-11, así mismo en el punto P-11 se ubica la interface del ducto A, la interface sujeción-instalación superficial presenta como recubrimiento RAM-100<sup>3</sup> con fibra de vidrio. El tipo de recubrimiento en el ducto A es diferente del P-1 al P-11, del P-1 al P-4 existe un recubrimiento primario de zinc 100% inorgánico autocurante RP-4, y del P-4 al P-11 alquitrán de hulla con lestre, con parches de RAM-100 en algunos sitios.

La inspección de protección catódica se midió el potencial ON (abierto) en los postes cercanos de los ductos B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5, se mantuvo por arriba de los -0.85 volt, observándose un comportamiento de potencial en la Figura 3.

<sup>3</sup> RAM-100 Recubrimiento semoño para protección catódica.



Figura 2. Ducto A

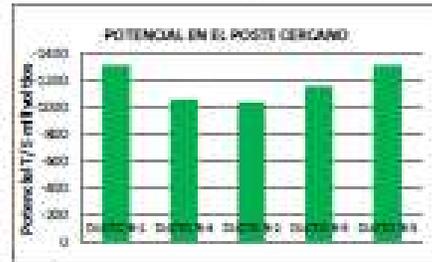


Figura 3. Potencial eléctrico ON en los ductos B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5.

Se realizaron 11 mediciones en el cruce aéreo, de las cuales P10, P-9, P-8, P-7, P-6, P-5, P04, P-3, P-2 y P-1 corresponden a las mochetas mientras que el punto P-11 corresponde a la interfase tubo-suelo del ducto A. El análisis de potencial en las mochetas de los puntos P10, P-7 y P-1 refleja un ciclo de corte ON-OFF proveniente de los sistemas de protección catódica cercanos, como se muestra en la Figura 4, se observa el monitoreo catódico donde los potenciales ON en las mochetas del punto P-10 al P-4 se mantienen por debajo de -0.85 volts, lo que indica que no se hace contacto eléctrico con la estructura del ducto A, eso puede indicar que están en contacto eléctrico con el ducto A. Por otra parte, los potenciales en el ducto de A reflejan un ciclo ON y OFF en los puntos P-10, P-9, P-7, P-6, P-4, P-3 Y P-2, en tanto que los demás puntos no se registraron ciclos de corte ON y OFF.

La relación existente de los potenciales de los ductos B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5, en el punto más cercano al cruce comparados con los del ducto A, guardan una similitud, sin embargo, el punto B-5 se ubica por debajo de los potenciales del ducto A. El potencial en

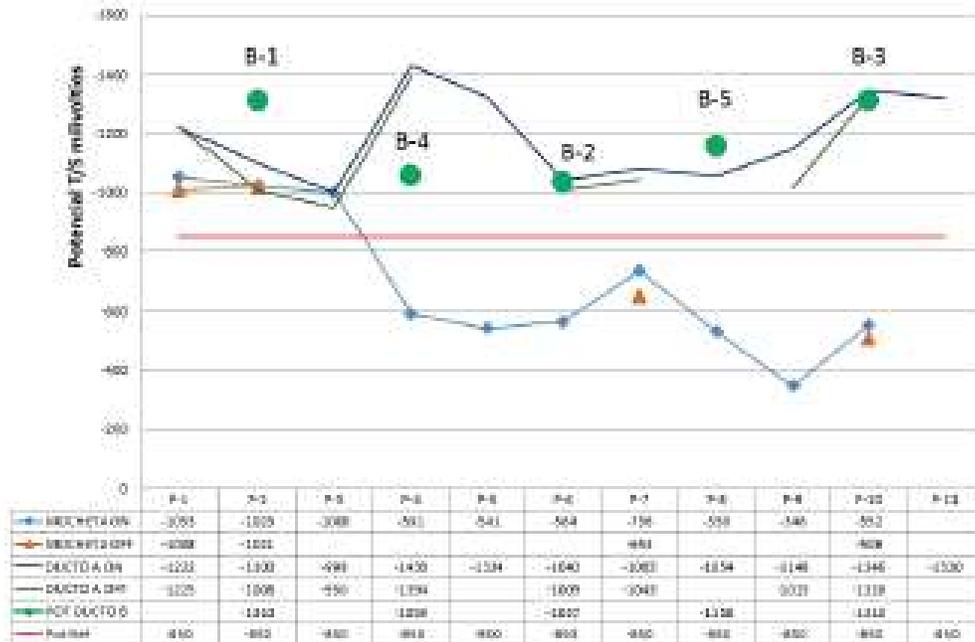


Figura 4. Monitoreo catódico en el ducto A y B.

el ducto B-3 se encuentra por arriba del potencial del ducto A con tendencia a incrementarse.

En la Figura 4 se observa el monitoreo catódico del ducto A y ductos B. En los puntos P-6 y P-10 los potenciales del ducto A y los ductos B-2, B-3 respectivamente, presentan potenciales equiparables con un ciclo ON- OFF, lo cual indica contacto eléctrico y con protección catódica que cumple el criterio de los -0.85 volts de la NRE-047-PEMEX-2007. Las mochetas en los puntos P-1, P-2 y P-3 mantienen contacto eléctrico con el ducto A dado el valor de -1.0 volta obtenidos, lo cual se debe al deterioro del recubrimiento, así como una falta de aislamiento.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten determinar que el ducto A y los ductos B se encuentran conectados en los puntos P-6 y P-10, debido a los potenciales del ducto A y los ductos B-2, B-3, respectivamente. Estos ductos, presentan potenciales equiparables con un ciclo ON- OFF, lo cual indica contacto eléctrico y con protección catódica, cumpliendo el criterio de -0.85 volta asignado a la norma NRE-047-PEMEX-2007. Para las mochetas en los puntos P-1, P-2 y P-3 estas mantienen contacto eléctrico con el ducto A, ocasionado por el deterioro del recubrimiento, y una falta de aislamiento. Debido a lo anterior, se recomienda monitorear el potencial de los ductos, para observar el comportamiento del sistema de protección catódica, por tal motivo, se adicionó el cruce sobre el sistema de protección catódica de los ductos B para evitar un problema de interferencias eléctricas.

#### Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el soporte del programa de Doctorado Tradicional en Ciencias de los Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, a través de la beca otorgada a Daniel Sánchez Campos.

#### Referencias

- Bianchetti L., *Practical Control of Pipeline Corrosion* second edition Ronald. NACE International, 2001
- Cathodic Protection Nivel 1 NACE National Association of Corrosion Engineers Houston, Texas, 2000.
- Cathodic Protection Nivel 2 NACE National Association of Corrosion Engineers Houston, Texas, 2006
- Cathodic Protection Nivel 3 NACE National Association of Corrosion Engineers Houston, Texas, 2007.
- Coating Inspector Program (CIP) level 1 Course Manual NACE International, December 2007.
- Norma NRE-030-PEMEX-2003, "Diseño, Construcción, Inspección y Mantenimiento de Ductos Terrestres para Transporte y Recolección de Hidrocarburos", Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2003.
- Norma NRE-026-PEMEX-2001, "Protección con Recubrimientos Anticorrosivos para Tuberías enterradas o sumergidas", Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2001.
- Norma NACE Standard RP0169-2002, "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems", National Association of Corrosion Engineers, 2002.
- Norma NRE-047-PEMEX-2007, "Diseño, Instalación y mantenimiento de los Sistemas de Protección Catódica", Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, 2007.
- Parker Marshall E, Edward Peattie G. *Pipe line corrosion and cathodic protection a practical manual for corrosion engineers, technicians, and field personnel*. Gulf professional publishing an imprint of Butterworth-Heinemann Edition 3 1999. Houston Texas.
- SP0503-2008. Standard Practice Pipeline External Corrosion Direct Assessment Methodology

7. High CO<sub>2</sub> sensing responses of C-H functionalized Graphene Oxide (en revision “Materials Chemistry and physics”)

**High CO<sub>2</sub> sensing responses of C-H functionalized Graphene Oxide.**

V. Rodríguez-Lugo<sup>1</sup>, D. Sánchez-Campos<sup>1</sup>, D. Mendoza-Anaya<sup>2</sup>, M. I. Reyes Valderrama<sup>1</sup>, L. Escobar-Alarcón<sup>2</sup>, E. Salinas-Rodríguez<sup>1</sup>, and T.V.K. Karthik<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Materials and Earth Sciences Academic Area, ICBI, Autonomous Hidalgo State University, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Hidalgo, Mexico, C.P. 42184.

<sup>2</sup> National Institute of Nuclear Investigations; Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México C.P. 52750, México.

<sup>3</sup> Tepeji Graduate School, Industrial Engineering, Autonomous University of Hidalgo State, Av. del Maestro n.41, Col. Noxtongo 2ª Sección, Tepeji del Río, Hidalgo, C.P. 42855, México.

\*Corresponding author: [enkata\\_langirala@uaeh.edu.mx](mailto:enkata_langirala@uaeh.edu.mx)

**Abstract**

In the present work, primarily graphite oxide (gO) was synthesized utilizing the Modified-Hummers method and its further ultrasonication for 2, 4, 6 and 8 h resulted in the formation of graphene oxide (GO). Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy reveal the formation of GO sheets with laminar morphology. The increase in the ultra-sonication time resulted in exfoliation of GO sheets. X-ray Diffraction spectra confirms the gO oxidation and the GO formation with a lower shift of the (001) plane from 11.3° to 10.7°. Fourier-transform infrared spectroscopy indicates that all samples possess similar functional groups whereas an increase in the ultra-sonication time widens the O-H band and increases the C-H band intensity indicating GO reduction. Raman shows the intensity ratio of D and G band ( $I_D/I_G$ ) decreases and the in-plane crystalline size increases from 10 to 45 nm which can be attributed to defects caused by gO oxidation and partial conversion of  $sp^2$  to  $sp^3$  hybridization. All the samples were tested for their sensing responses at different concentrations (100, 200, 400, 600, 800 and 1000 ppm) of CO<sub>2</sub> at 100 °C. Highest sensing response ~81% was recorded for samples ultrasonicated for 8 h. This is attributed to the CO<sub>2</sub> interaction with C-H functionalized groups of GO. The principal structural and morphological properties of all samples and their effect on CO<sub>2</sub> sensing properties were discussed in detail.

**Keywords**

Graphene oxide, graphite oxide, laminar morphology, CO<sub>2</sub> sensing response.

**1. Introduction**

Currently, carbon is one of the most abundant materials on the planet Earth and has been a prominent material for research. A wide range of nanostructures are available based on carbon such as graphite, graphite oxide (gO), graphene and graphene oxide (GO) among others [1]. The stable form of carbon-based materials is graphite that when is functionalized chemically by oxygenated functional groups lead to the graphite oxide (gO). Graphene oxide (GO) is obtained by a simple exfoliation procedure of gO, possessing a mixture of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonded carbon atoms are present [2].

Many authors have employed different processes for obtaining GO sheets [2–4]. These include for instance, Daniel R. Dreyer et al [5] reported about the mechanical exfoliation, liquid phase exfoliation, and thermal decomposition, among others; however, these methods are expensive and require longer synthesis times with the additional disadvantage of lower yield production. One of the methods that overcomes some of the above mentioned difficulties is the Hummers method [6], which consists of the oxidation of graphite by adding functional groups like O-H, C-H, C-O, etc., to it using acid solutions to facilitate the separation of GO layers to obtain GO sheets.

In order to improve the quality of the GO sheets, different variants of the Hummers method have been proposed, mainly by varying acid types, acid concentrations and reaction times. These variants are known as the Modified Hummers method [7], which is a simple, fast and cost-effective method for obtaining high quality GO sheets with a high yield of production [8]. The major problem that has been reported about the Modified Hummers method is the purification process and the agglomeration of GO sheets, requiring large amounts of water and time for eliminating the residues [9]. An alternative approach to overcome these problems is the use of different solvents for filtering the GO sheets as well as ultra-sonication to reduce the agglomeration of the GO sheets.

The hybrid structure of GO with different  $sp^2/sp^3$  ratios can be varied by the oxidation degree and the number of stacking layers providing novel properties to GO that can be useful in many applications, such as impermeable gas films [10], anticorrosive coatings [11], batteries [12], ultra-capacitors [13], touch screens [14], solar cells [15], etc. All these applications mainly depend on the quality of GO sheets obtained [16] which is determined by the synthesis process. Nevertheless, the GO is an excellent material for composite applications, it has been studied as sensing of ionizing radiation [17] or sensing of various chemical species [18]. Monitoring the indoor  $CO_2$  levels is becoming important because, higher concentrations of  $CO_2$  increase the presence of volatile organic compounds (VOC) and microorganisms which subsequently effects human health [19,20]. Only few authors have reported the detection of  $CO_2$  with pure GO [21–24], many research works utilize composite materials like GO with polymers or metal or metal oxide nanostructures [23,25–29]. However, sensing mechanisms and the precise effect of composite structures on the gas sensing response are still challenging.

Graphene oxide (GO) possess different surface defects resulting in the adsorption of different functional groups on its surface. These adsorbed functional groups trigger the capability to detect individual gas molecules on GO surface [28]. Also, high surface area and good conductivity are required for obtaining higher gas sensing responses, which are also provided by graphene-based structures like carbon nanotubes, reduced graphene oxide, double layer graphene etc. [25,26,30]. Additionally, carbon bases nanomaterials have abundant surface-active sites and rich oxygen-containing functional groups makes them selective and stable sensors [31].

In recent years different research works about carbon based materials for detecting  $CO_2$  has been reported [21,24–26,29,30,32] with wide range of sensing responses. However, due to the accumulation of GO sheets the surface to volume ratio decreases resulting in low sensing responses of carbon-based gas sensors. Therefore, it is essential to synthesize hierarchical carbon-based structures to

Increase the surface area of GO which subsequently increases the sensing performance.

In the present work, gO sheets were synthesized utilizing the modified Hummers method. Subsequently, gO samples were ultra-sonicated in acetone environment at different times: 2, 4, 6 and 8 h to promote their exfoliation and increase the adsorption of C-H functional groups. All the samples were tested as CO<sub>2</sub> sensors and sensing properties like sensing response, response time and recovery time were obtained. Based on the results obtained in this work with their corresponding structural and morphological characteristics, CO<sub>2</sub> gas sensing mechanisms of gO and GO are proposed.

## 2. Experimental Procedure

### 2.1. Synthesis of graphene oxide by modified Hummer's method

In this work, graphite oxide (gO) is obtained by utilizing Modified-Hummers method. Pure graphite flakes were oxidized to form graphite oxide (gO) utilizing manganese heptoxide (VII) as the oxidizing agent produced by the mixture of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>). The reagents utilized and the step by step procedure was similar to our work previously reported [33]. 0.5 g of the gO sample were mixed with 20 ml of acetone (25 mg/ml) and were subsequently ultra-sonicated for 2, 4, 6 and 8 h and are denominated as M2, M4, M6 and M8, respectively. M0 represents as synthesized sample without ultrasonication. Finally, all the powders were dried in a vacuum oven for 24 h at 55° C. The overall experimental procedure is illustrated in Fig. 1, where the ultra-sonication process affects the degree of exfoliation of GO sheets.

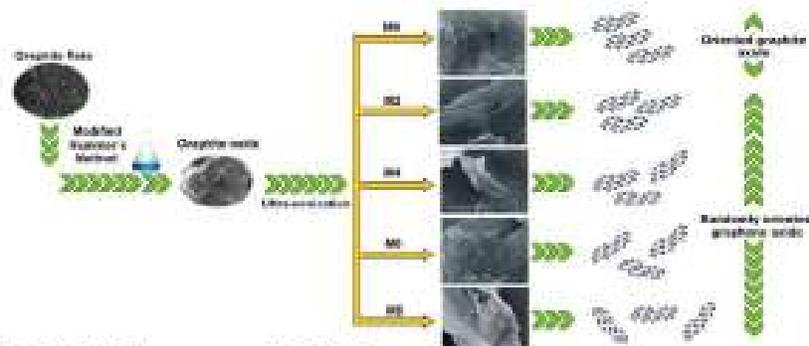


Fig. 1. Obtaining process of gO/GO from graphite

### 2.2. Material's Characterization

The X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out using a Bruker D8 Discover diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation, working at 40 kV and 40 mA to identify the crystalline structure of the samples. Micro-Raman spectroscopy was performed with a Horiba Jobin Yvon Lab Ram 800 spectrometer utilizing a Nd: YAG laser ( $\lambda = 532$  nm) at power levels close to 0.5 mW to avoid sample damage, to obtain structural information of the samples. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was performed in a Spectrum Two spectrometer by Perkin Elmer to obtain

the gO and GO functional groups. JEOL JSM-5900LV, Scanning Electron Microscope (SEM) was used to examine the morphology of prepared samples. An Asylum Research Cypher Atomic Force Microscope (AFM) was used to characterize the topography of samples. For AFM analysis, a fraction of each sample was dispersed in ethanol and drop coated over soda lime glass. Subsequently, they were left drying at room temperature and utilized for AFM imaging.

### 2.3. Gas sensing analysis

A home-made gas sensing system was utilized for testing all samples for the detection of CO<sub>2</sub>. Schematic diagram of the gas sensing system was reported in our previous work [34]. A pressure of 2 tons was applied to each sample for 10 min using manual pressing machine, in order to obtain pellets. Further, silver contacts were coated over pellet surface and dried at room temperature for 1h. Different concentrations like 100, 200, 400, 600, 800 and 1000 ppm of CO<sub>2</sub> were introduced into the chamber using a mass flow meter by maintaining the sensor temperature at 100 °C. Fluke 289 digital multimeter was utilized in order to obtain the dynamic resistance response of the sensors at different concentrations of CO<sub>2</sub>. The sensing response, response time and recovery time were calculated by equations (1)-(3), respectively.

$$\text{Sensing response (\%)} S_R = \frac{(R_x - R_a)}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Response time (s)} t_{res} = (t_{max} - t_{10\%}) \quad (2)$$

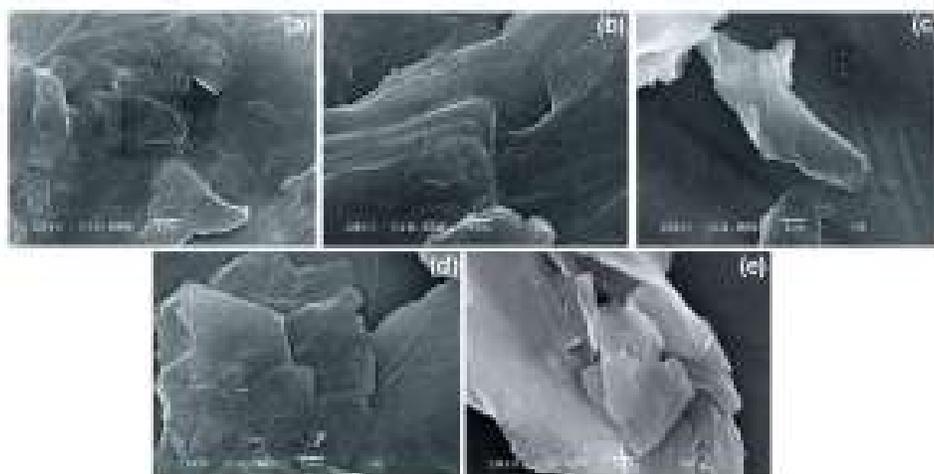
$$\text{Recovery time (s)} t_{rec} = (t_{90\%} - t_{10\%}) \quad (3)$$

Where  $R_a$  and  $R_x$  are the resistances in air and in CO<sub>2</sub>, respectively. Whereas,  $t_{10\%}$  and  $t_{90\%}$  are the corresponding intervals at 10% and 90% of the resistance after the CO<sub>2</sub> exposure. Finally,  $t_{90}$  is the interval of time where the recovery resistance is 10% after the CO<sub>2</sub> gas out.

## 3. Results

### 3.1. Morphological characterization

The SEM micrographs of as synthesized sample (M0) and samples with different ultra-sonication times (M2-M6) are shown in Figs. 2a-2e, respectively. It is observed that all the obtained samples possess lamellar morphology and as the ultra-sonication time increases, agglomeration of carbon sheets reduces.



**Fig. 2.** SEM Micrographs of (a) as synthesized (gO) and ultra-sonicated for b) 2, c) 4, d) 6 and e) 8 h (GO)

Fig. 2a, corresponds to M0 sample, which shows relatively high degree of agglomeration formed by a great number of sheets. After 2 h of ultra-sonication (Fig. 2b), the lamellar structure becomes more evident and regular suggesting that this procedure favors the exfoliation of the gO. Further increase in ultra-sonication time to 4 h and 6 h, show the presence of few stacked layers of GO and even monolayers with wrinkles and ripples is evident (Figs. 2c and 2d). This set of images clearly reveals the transition from gO to GO due to mechanical exfoliation induced by the ultrasonication. A further increase in the ultra-sonication time to 8 h results in the formation of GO sheets composed by three or four stacked layers, indicating that the maximum exfoliation.

The AFM micrographs of as-synthesized sample (M0) and the samples with different ultra-sonication times (M2-M8) are shown in Figs. 3a-3e. In the as synthesized and 2 h ultra-sonicated samples (Figs. 3a and 3b), irregular morphologies are observed. In similar way the formation of laminar GO sheets. Fig. 3d reveals a significant decrease in the GO sheets lengths to 250  $\mu\text{m}$  with thickness in the range of 1 to 2 nm. Finally, Fig. 3e confirms the presence of GO sheets with an average length of 100  $\mu\text{m}$  and thickness  $\sim$  1 nm.

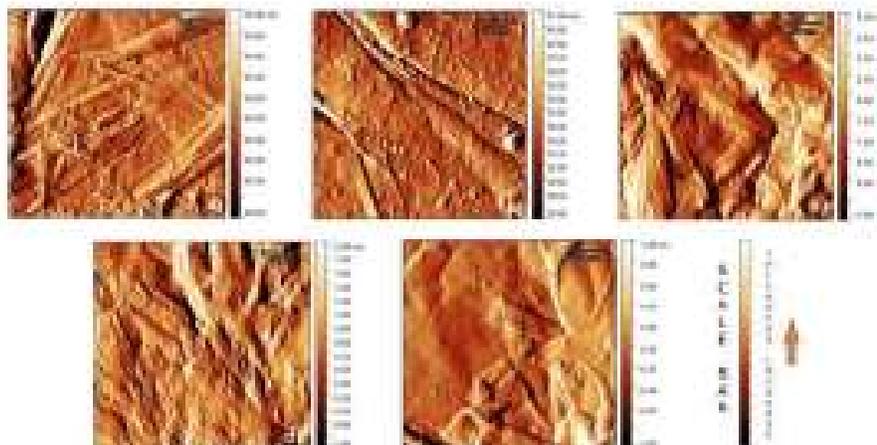


Fig. 3. Topography of GO samples; a) M0 / GO, b) M2, c) M4, d) M6 and e) M8 / GO, (working area  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ )

In order to confirm the thickness of the GO and GO sheets, a height profile analysis of the AFM images was performed. Fig. 4 shows the 3D view (left column) and height profile (right column) of all samples. In all the 3D view images the working area is  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  and it can be observed that the thickness decreases as the ultrasonication time increases. All the height profiles in Figs. 4f-4j were obtained from their corresponding 3D view images and the measurement point is indicated with an arrow in Figs. 4a-4e, respectively. The average sheet thickness was obtained using the Gwyddion software.

According to the obtained results from SEM and AFM characterization techniques, the presence of carbon sheets with laminar morphology is evident and the thickness of the sheets decreases with increase in the ultrasonication time confirming the exfoliation of carbon sheets resulting in a wrinkled GO. One important characteristic observed from morphological analysis is that, the increase in the ultrasonication time induced thermal vibrations in the crystal lattice resulting in highly rippled and wrinkled structure of GO. These corrugations (ripples and wrinkles) in GO widens its band gap by introducing electron - hole puddles and subsequently making them suitable for adsorption and desorption process [35]. The surfaces favorable for adsorption and desorption process can be utilized in gas sensing devices.

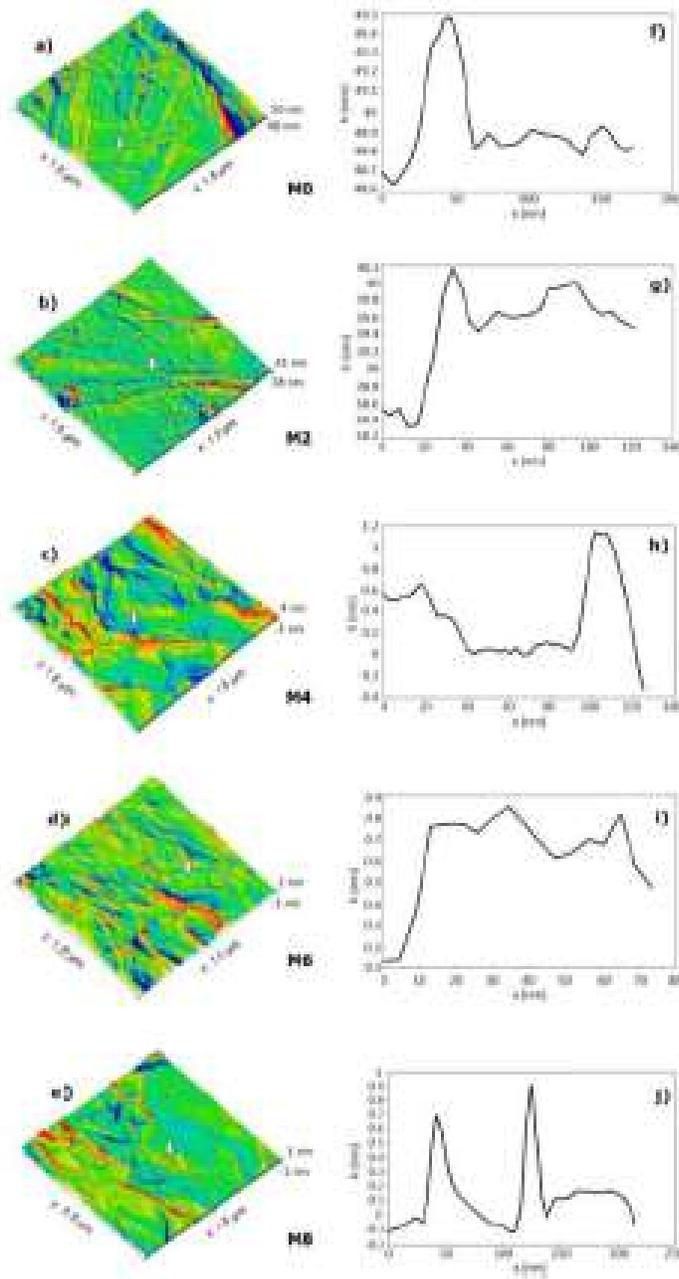


Fig. 4. AFM 3D view of (a) as synthesized and ultra-sonicated for (b) 2, (c) 4, (d) 6 and (e) 8 h (GO) and (f-j) their corresponding height profiles

### 3.2. Structural characterization

The X-ray diffraction pattern of the precursor (graphite), as synthesized and sonicated samples are shown in Fig. 5a. The peak at  $26.52^\circ$ , in the graphite sample, is attributed to the (002) plane of graphite with hexagonal structure belonging to the P63mmc space group, according to the 96-901-1578 JCPDS card [36]. MD obtained by modified hummers method present a drastic change in the diffraction pattern, the peak at  $11.3^\circ$  corresponds to the (001) plane of graphite oxide [1]. This indicate that the interlayer distance was markedly expanded due to the incorporation of the oxygenated functional groups on the basal planes confirming the formation of graphite oxide (gO). When the samples are subjected to the ultrasonic treatment the peak at  $11.3^\circ$  is shifted to the lower diffraction angles. Table 1 shows the exact position of this peak as a function of the sonication time and is clear that the increase in sonication time shifted the characteristic peak from  $11.3$  to  $10.6^\circ$  indicating a higher interlayer distance (refer Table 1). This result confirms the formation of GO and is in good agreement with the morphological characterization presented previously.

The FTIR spectra of gO and GO samples are shown in Fig. 5b. Similar functional groups with different intensities were observed in all the samples. Absorption bands located in  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  region is attributed to the stretching mode of the hydroxyl group (O-H) [37]. In addition, two narrow and intense bands in the  $2950 - 2840 \text{ cm}^{-1}$  region associated with the stretching modes of (C-H) are present [38,39]. The ketones group (C=O) characterized by signals in the  $1714 \text{ cm}^{-1}$  region is also observed [37]. The vibrational mode in the  $1621 \text{ cm}^{-1}$  region corresponds to the stretching mode of the alkene group (C=C) [37] and the broad and intense mode identified at  $1222 \text{ cm}^{-1}$  attributed to the stretching mode of epoxy group (C-O-C) are observed [40]. Finally, the carboxylic acids group (C=O) is identified in the  $1044 \text{ cm}^{-1}$  region [40]. It is also evident from Fig. 5b that (C-H) vibrational modes are passive for MD (gO) and M2 samples; however, for M4, M6 and M8 samples, a relative increase in the C-H band intensity at  $717 \text{ cm}^{-1}$  region was observed [41].

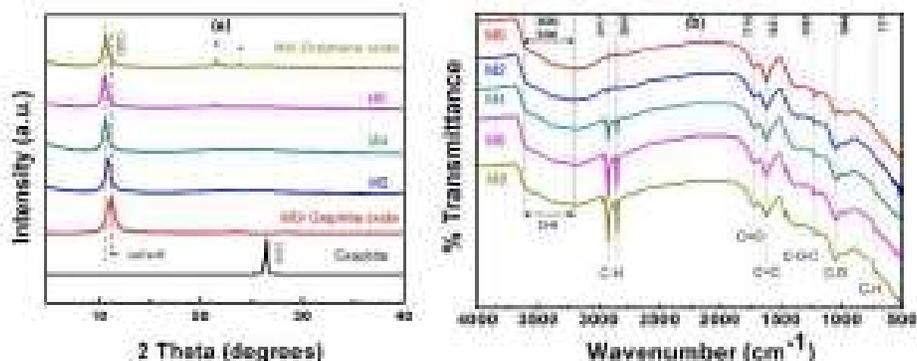
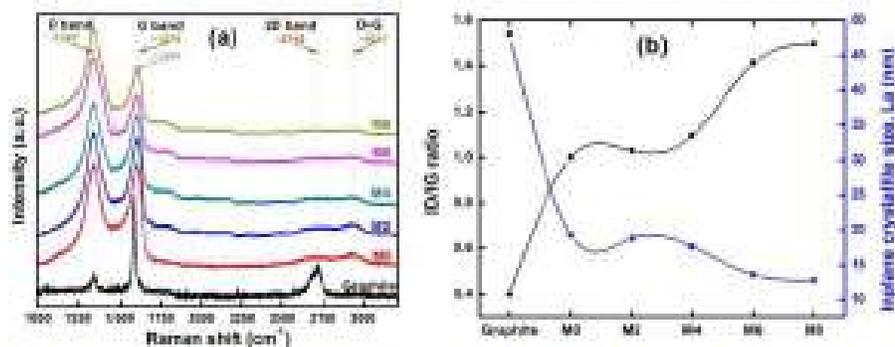


Fig. 5. (a) XRD diffraction and (b) FTIR patterns of graphite and gO and GO of as synthesized and ultra-sonicated samples

**Table 1.** 2 $\theta$  position and interplanar distance of (001) plane as a function of the ultra-sonication time.

Sample name	2 $\theta$ position ( $^{\circ}$ )	Interplanar distance ( $\text{Å}$ )
Graphite/Precursor	-	-
M0 /Graphite oxide	11.3	9
M2	10.9	9.4
M4	10.7	9.5
M6	10.6	9.6
M8/graphene oxide	10.6	9.6

The Raman spectra of the precursor (graphite), the synthesized (gO) and the sonicated samples (GO) are shown in Fig. 6a. All the samples present the Raman characteristic features of carbon-based materials [42]. Two intense bands close to  $1340\text{ cm}^{-1}$  and  $1580\text{ cm}^{-1}$ , the so-called D and G bands, are clearly seen. The first one arises due to the presence of defects or disorder and therefore its intensity indicates the degree of disorder. The second one is attributed to in-plane vibration of  $sp^2$  hybridized carbon atoms. Additionally, two bands with very low intensity peaking around  $2700\text{ cm}^{-1}$  and  $2900\text{ cm}^{-1}$  are observed. The broad bump centered close to  $2700\text{ cm}^{-1}$ , the so-called 2D peak, is attributed to the appearance of defect-induced contributions. This can be interpreted as that the sample is made up by several graphene layers and that defects are present.



**Fig. 6.** Raman spectra (a) and in-plane crystallite size (b) of graphite, gO and GO samples

The Raman spectrum of the precursor shows a low intensity D band and high intensity G band at  $1578\text{ cm}^{-1}$  suggesting good quality graphite with a low number of defects. On the contrary, the Raman spectra of the synthesized samples by the Hummers method show a D band with similar intensity and even higher than the G band intensity at  $1598\text{ cm}^{-1}$ . The slight right shift of the G-band also suggests the oxidation of the precursor Graphite [43]. Also, relative D band intensity in comparison with G band intensity increases with respect to sonication time. This means that more defects, such as edges and vacancies, are present. In order to interpret in

more detail, the Raman spectra, the Intensity ratio of D and G band ( $I_D/I_G$ ) ratio was determined and shown in Fig. 6b. The  $I_D/I_G$  ratio corresponding to the graphite oxide sample ( $I_D/I_G = 1.1$ ) is indicative of disorder due to the incorporation of oxygenated functional groups in the interplane of graphite sheets that start to separate them [44]. It is clearly seen an important increase of the  $I_D/I_G$  ratio, from 1.1 to 1.5, as the ultrasonication time increases. This can be attributed to the exfoliation process of the graphite oxide favoring the formation of graphene oxide with a lower number of stacked layers but with a higher number of defects due to edges, wrinkles and ripples as is observed in the SEM images.

Additionally, the  $I_D/I_G$  ratio has been employed to determine the average crystallite size of the  $sp^2$  domains or in-plane crystallite size, by using equation (4) [45] and are shown in Fig. 6b.

$$L_a = \frac{(2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4}{I_D/I_G} \quad (4)$$

Where  $L_a$  is the in-plane crystallite size and  $\lambda$  is the laser wavelength employed. In plane crystallite size of the precursor graphite was  $\sim 48$  nm and it decreases to 19 nm for as synthesized GO. Additionally, increase in sonication time slightly reduced further the in-plane crystallite size from 19 to 12.6 nm.

From the structural analysis, it can be observed that the ultrasonication initiated the oxidation process which subsequently resulted graphite oxide and graphene oxide samples with large number of defects, more functional groups and low in plane crystallite size with high surface area. All these structural characteristics make them more beneficial for gas sensing applications.

### 3.3. Gas sensing analysis

Fig.7 shows the  $CO_2$  gas sensing behavior of all the synthesized samples. From Fig. 7a, the dynamic response of the M0, M2, M4, M6 and M8 samples at different concentrations of  $CO_2$  when measured at 100 °C is observed. The dynamic response show switch like characteristics in the presence of target gas for all the samples. It is evident that the presence of  $CO_2$  gas reduced the samples resistance and the rate of decrease is proportional to the  $CO_2$  concentration.

The base resistance without the presence of  $CO_2$  of as synthesized sample was  $\sim 15$  k $\Omega$  and it gradually decreased for samples with higher ultrasonication times. A base resistance  $\sim 4$  k $\Omega$  was registered for sample ultrasonicated for 8 h. Authors think this may be due to the separation of GO sheets due to functionalization during ultrasonication made samples more conductive resulting in the reduction of surface resistance of the samples. Fig. 7b resumes the sensing responses of all the samples obtained in this work. It can be observed that increase in  $CO_2$  concentration increased the sensing response, which is apparent, as the concentration increase the number of interactions between gas molecules with the GO surface increases resulting higher sensitivity. The higher surface area and laminar structure of GO samples doesn't allow the sensing response saturation at higher concentrations.

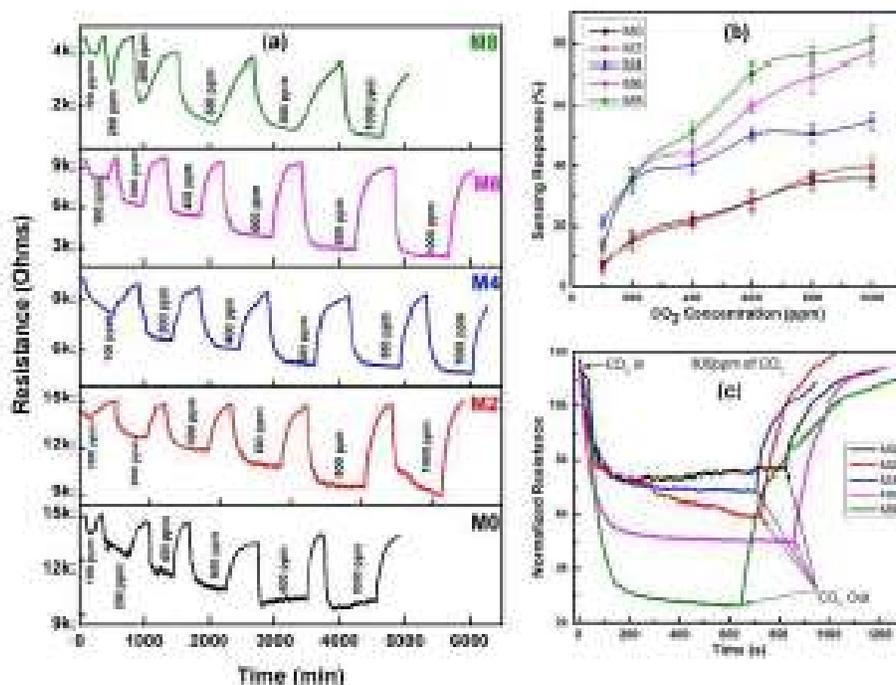


Fig. 7. (a) Dynamic characteristics, (b) Sensing response and (c) resistance change comparison of M0, M2, M4, M6 and M8 samples

Increase in the ultrasonication time increased the functional groups (particularly C-H bonds), surface defects and porosity occurred due to laminar morphology. This made the ultrasonicated samples more reactive to CO<sub>2</sub> molecules resulting higher sensing responses. The CO<sub>2</sub> sensing responses of as synthesized (M0) and 8 h ultrasonicated sample were around 35 and 81 %, respectively. In order to observe more precise, the effect of ultrasonication time on the CO<sub>2</sub> sensing responses, normalization of dynamic response obtained for 800 ppm of CO<sub>2</sub> of all samples is plotted as shown in Fig. 7c. It can be seen from Fig. 7c that the saturation of the resistance is relatively lower for as synthesized samples. As the ultrasonication time increases, the resistance change is much higher and faster, resulting in lower response and recovery times for M6 and M8 samples. Also, it is important to note that the M6 and M8 samples show similar sensing responses, however, M8 samples are relatively much faster than M6 sample. Figs. 8a and 8b shows the response and recovery times of all the synthesized samples of this work. The M0 sample shows response and recovery times ~250 and 459 s respectively, however its sensing responses are very low. The sample with high sensitivities (~81 %) and response (~193 s) and recovery (~600 s) times was achieved by M8 sample. The penetration of CO<sub>2</sub> molecules between the GO sheets for M8 samples elevated the recovery time.

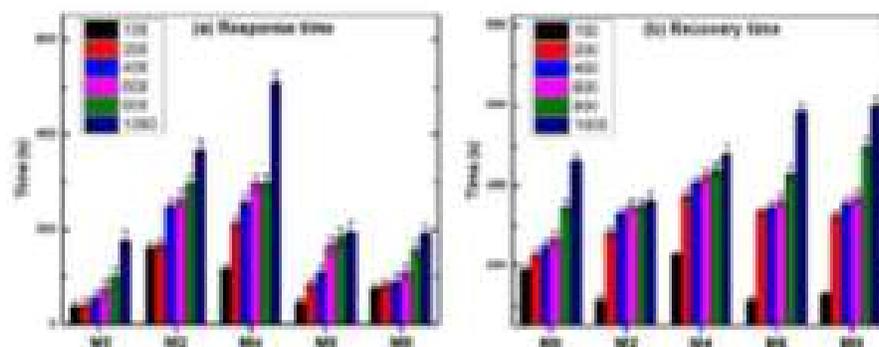


Fig. 8. (a) Response time and (b) Recovery time of M0, M2, M4, M6 and M8 samples

#### 4. Gas sensing mechanism

Table 2 resumes the structural, morphological and  $\text{CO}_2$  gas sensing properties of all samples synthesized in this work. From Table 2 it is important to note that increase in ultrasonication time resulted in wrinkled GO sheets (SEM analysis), the thickness of the GO sheets decreased to 0.7 nm (AFM analysis), a left shift in XRD pattern stating the increase in interplanar distance (XRD analysis) and finally increase C-H functional groups (FTIR analysis). These all results states that due to ultrasonication, GO sheets were exfoliated, surface area and surface defects of GO sheets were also increased and the utilization of acetone medium for ultrasonication resulted the adsorption of methyl groups on the surface.

Table 2. Morphological, structural and gas sensing properties comparison of the synthesized samples.

Sample	Ultrasonication time (h)	Morphological characterization		Structural characterization			$\text{CO}_2$ sensing response (%)	
		SEM-Morphology	AFM-Thickness (nm)	XRD-2 $\theta$ Plane	FTIR	RAMAN- In-plane crystal size (nm)		RAMAN I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
Graphite	Before synthesis	/	/	36.57000	C=C	48	0.44	
M0	As synthesized	Agglomerated sheets	1.8	31.37000	C-H, C-H, C=O, C=C, C-O, C-O-C	19	1	35
M2	2	Agglomerated sheets	1.8	31.87000		18	1.05	39
M4	4	Lamellar	1.2	32.77000		17	1.1	54
M6	6	Lamellar	0.8	33.87000		14	1.4	70
M8	8	Lamellar	0.7	33.87000		12.8	1.5	81

Additionally, C-H bonds possess carbon atoms with both  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridizations [46]. Therefore, increase in C-H band also suggests an increase in the  $sp^3$  hybridized carbon atoms due to the induced defects. This is corroborated by Raman analysis (Fig. 6a), where the D band intensity increase with sonication time suggesting the formation of defects and stacking faults [42]. During the oxidation process of the graphite, functional groups are added to the graphite sheets, promoting their separation and generating a greater quantity of defects based on the

oxidation degree or ultra-sonication time. The increment on C-H absorption band in FTIR spectra and the D band intensity in Raman spectra suggest also the conversion of  $sp^2$  to  $sp^3$  hybridized carbon atoms. A greater number of defects gives a greater randomness between the GO sheets and greater disorder between the carbon bonds hybridized [30]. These all properties of GO sheets increased the  $CO_2$  sensitivity from 35 to 81%.

In general  $CO_2$  is an oxidizing gas, upon its exposure an n-type semiconductor increases their resistance and is vice versa for p-type semiconductors [47]. Therefore, samples obtained in this work show a p-type semiconductor behavior as their resistance decrease upon the  $CO_2$  exposure. Many authors reported [47–50] that the  $CO_2$  gas sensing is by forming carbonates over metal oxide surface, however, in case of GO due to the presence of several functional groups and distinct electron density properties of GO makes the  $CO_2$  sensing mechanism more complicated.  $CO_2$  can adsorb over GO by donating or accepting electrons depending upon the adsorption sites [22].

Fig. 9 shows different configurations or binding characters of  $CO_2$  with Hydrogen, Carbon and Oxygen sites of GO. In resume,  $CO_2$  acts as an electron acceptor for almost all oxygen rich functional groups like hydroxyls, epoxy's, ketones and carboxyl's and on the other hand,  $CO_2$  acts as electron donor with hydrogen sites of carboxyl's, hydroxyls and methyl groups.  $CO_2$  adsorption as an acceptor may results in the formation of carbonates over surface and is difficult to desorb. However, the adsorption as electron donor doesn't form additional compound's and it's desorption results a more defective surface [23].

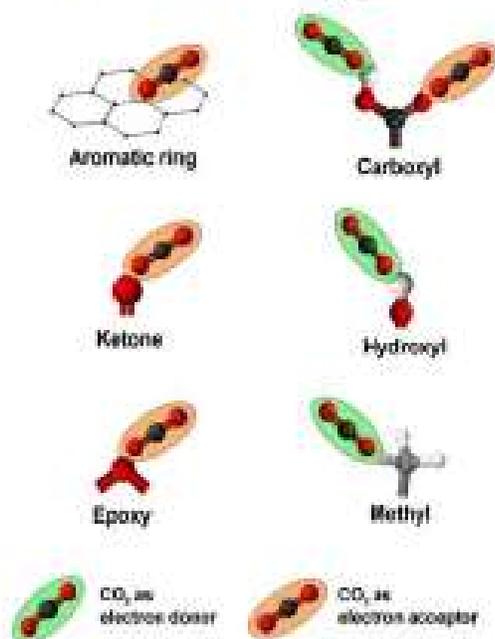


Fig. 9. Different adsorption configurations of  $CO_2$  with GO functional groups

In this work, all the samples were tested for CO<sub>2</sub> sensing at 100 °C and authors think that CO<sub>2</sub> adsorbed on the GO sample on H sites with binding character as electron donor making the overall resistance to decrease than an electron acceptor due to the operation temperature or a high concentration of hydrogen sites. Further work is necessary in order to precise the preferred adsorption of CO<sub>2</sub>. However, increase in ultrasonication time in the presence of acetone resulted a pronounced increase of C-H bond than remaining all functional group, opening the possibility of presence of higher hydrogen sites over surface. Therefore, M8 sample possess relatively higher Hydrogen adsorption sites than remaining samples, making it highly sensible for CO<sub>2</sub>. A comparison of CO<sub>2</sub> gas sensing mechanisms of as-synthesized sample and ultrasonicated for 4 and 8 h is shown in Fig. 10. It is evident from Fig. 10 that sensing response increases due to the higher amount of CO<sub>2</sub> is adsorbed for M4 and M8 samples compared to M0.

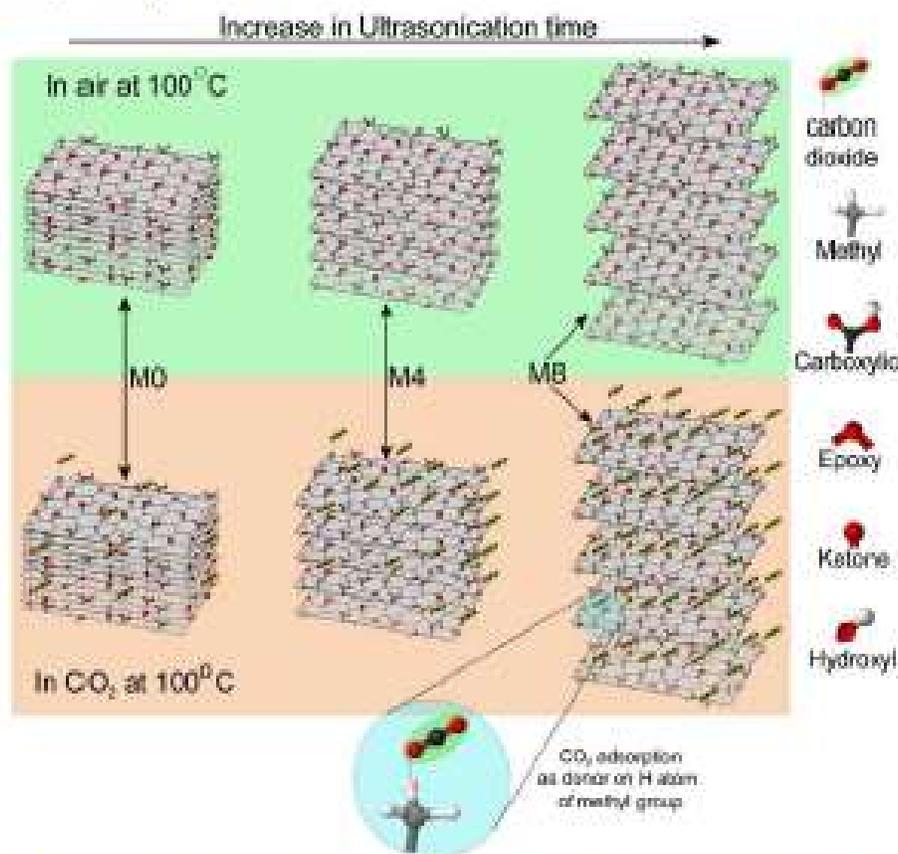


Fig. 10. Gas sensing mechanism of as synthesized (M0) and ultrasonicated for 4 (M4) and 8 h (M8) samples

**Table 3.** Comparison of the CO<sub>2</sub> sensing properties of different carbon-based materials.

Sensing Materials	Synthetic Method	CO <sub>2</sub> Concentration (ppm)	Sensing response (%)	Response time (s)	Recovery time (s)	Ref
Aligned Carbon nanotubes	Thermal CVD	500	8.48	33	46	[25]
Random Carbon nanotubes	Thermal CVD	500	19.23	385	420	[25]
Nano porous GO	Modified Hummers method and Spray pyrolysis	60	37.4	25	241	[26]
Double layer Graphene	CVD and Spin coating	Varied by pressure (~0.12 bar)	0.073	600	400	[32]
Reduced Graphene Oxide	Hummers method and Hydrogen plasma reduction	1600	71	240	240	[29]
C-H functionalized GO	Modified Hummers method	1000	81	193	600	This work

For a better understanding about CO<sub>2</sub> sensing responses of C-H functionalized GO obtained in this work were compared with other works related to carbon-based materials and summarized in Table 3. It is evident that the sensing response obtained in this work is relatively very high (~81%) for 1000 ppm of CO<sub>2</sub>. However, the response times obtained were relatively higher compared to literature [21,24,29,32,47–50] and this may be due to the dual behavior of CO<sub>2</sub>. As CO<sub>2</sub> can act as both donor and acceptor over GO surface, the resistance changes relatively low and also it must be considered that no vacuum pump has been utilized for the insertion and evacuation of CO<sub>2</sub> gas molecules.

Additionally, it is important to note that the graphene sheet thickness demonstrated in cross sectional profile (Refer Fig.4) decreases from 49 nm to 1 nm for samples ultrasonicated for 4, 6 and 8 h. This is in consistent with XRD and FTIR spectra shown in Fig. 5. In XRD analysis, there is a left shift in the (001) peak and in FTIR, C-H vibrational modes are visible for samples ultrasonicated for 4, 6 and 8 h. Therefore, by comparing AFM, XRD and FTIR, it is evident that the minimum ultrasonication time necessary for C-H functionalization and separation of GO sheets is 4 h. Further increase in ultrasonication time doesn't decrease the GO sheet thickness but increase the C-H functionalization. Associating this observation with the obtained gas sensing results, it is evident that samples ultrasonicated for 4, 6 and 8 h demonstrated sensitivities above 50% and the remaining sensors show responses below 50%. Consequently, it can be concluded that ultrasonication in acetone environment results the exfoliation of GO sheets by functionalizing with C-H functional groups making them good candidates for CO<sub>2</sub> detection. Finally, C-H functionalized GO samples are obtained by a simple technique and can be effectively used as can be utilized as flexible, wearable and nanomaterial based

chemical gas sensors [51,52]. These materials can be easily adapted to existing VLSI technology in order to fabricate low cost and highly sensitive novel CO<sub>2</sub> sensors.

### Conclusion

Structural and morphological analysis shows a linear relationship between the rate of conversion of carbon sp<sup>2</sup> hybridization to sp<sup>3</sup> and presence of surface defects with respect to the ultrasonication time. Highest sensitivities were obtained for 1000 ppm of CO<sub>2</sub> for all the synthesized samples. CO<sub>2</sub> sensing responses increased from 35 to 81% with increase in ultrasonication time, which is due to the increase in surface defects, porosity and mainly by adsorbed methyl groups. C-H functionalized GO samples are highly sensitive at relatively lower temperatures ~ 100°C making them promising materials for fabricating portable low-cost CO<sub>2</sub> detectors. By comparing, XRD, FTIR, RAMAN and AFM characterizations it is concluded that the minimum ultrasonication time necessary for functionalizing GO with C-H and exfoliation of GO sheets is 4 h. The samples obtained in this work present relatively higher sensing responses at lower temperatures compared many metal oxide nanostructures. However, further work is necessary in order to reduce the response and recovery times of GO sensors.

### Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

### Acknowledgments

The authors are thankful to M. C. Pavel López Carbajal and Dr. Arsteo Garrido Hernández for their assistance in AFM and FTIR measurements, respectively. Additionally, authors are very thankful to Advanced Materials Group in Autonomous Hidalgo State University (UAEH) and to National Institute of Nuclear Investigations (ININ) for the use of their characterization facilities. Finally, D. Sanchez-Campos is grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for its financial support to PhD educational program in Department of Materials and Earth Sciences in Autonomous University of Hidalgo State.

### References

- [1] X. Zhang, Y. Wang, G. Luo, M. Xing, Two-Dimensional Graphene Family Material, *Sensors*, 19 (2019) 2966.
- [2] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: Synthesis and applications, *Mater. Today*, 15 (2012) 86–97. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
- [3] D.Z. Chen, Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff, Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Oxide Platelets, *ACS Nano*, 4 (2010) 1227–1233. <https://doi.org/10.1021/nn901689k>.
- [4] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.B. Karisson, M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, F.M. Blighe, Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water

- Solutions, (2009) 3611–3620. <https://doi.org/10.1021/ja807449u>.
- [5] R.D. Dreyer, P. Sungjin, W.C. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* (2015) 61–95. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3).
- [6] J.G.S. Moo, B. Khezri, R.D. Webster, M. Pumera, Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption, *ChemPhysChem*. 15 (2014) 2922–2929. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402279>.
- [7] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, W.W. Liu, C.H. Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Eng.* 184 (2017) 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- [8] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, J.N. Coleman, Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation, *Carbon*. 50 (2012) 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.001>.
- [9] A. Dimiev, S. Elgier, *Graphene Oxide-Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Russia, 2017. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>.
- [10] V. Berry, Impermeability of graphene and its applications, *Carbon*. 62 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.
- [11] K.S. Aneja, H.L.M. Böhm, A.S. Khanna, S. Böhm, Functionalised graphene as a barrier against corrosion, *FlatChem*. 1 (2017) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2016.08.003>.
- [12] M.F. El-kady, Y. Shao, R.B. Kaner, Graphene for batteries, supercapacitors and beyond, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.33>.
- [13] M.D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [14] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.
- [15] X. Miao, S. Tongay, M.K. Petterson, K. Berke, A.G. Rinzier, B.R. Appleton, A.F. Hebard, High efficiency graphene solar cells by chemical doping, *Nano Lett.* 12 (2012) 2745–2750. <https://doi.org/10.1021/nl204414u>.
- [16] J. Zhao, L. Liu, F. Li, Structural Characterization, in: *Graphene Oxide Phys. Appl.*, pringerBn, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015: pp. 15–29. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44829-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44829-6_2).
- [17] G. Sharma, S.W. Gosavi, Thermoluminescence properties of graphene-nano ZnO composite, *J. Lumin.* 145 (2014) 557–562. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.021>.
- [18] S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, Recent advances in graphene based gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 218 (2015) 160–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>.
- [19] U. Burghaus, Surface chemistry of GO2 - Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum, *Prog. Surf. Sci.* 89 (2014) 161–217. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.03.002>.
- [20] D.H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park, K.H. Kim, CO<sub>2</sub>-sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thick

- film by coating lanthanum oxide, *Sensors Actuators B Chem.* 62 (2000) 61–66. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00305-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00305-6).
- [21] H.J. Yoon, D.H. Jun, J.H. Yang, Z. Zhou, S.S. Yang, M.M.C. Cheng, Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet, *Sensors Actuators, B Chem.* 157 (2011) 310–313. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.036>.
- [22] J.H. Lee, H.J. Lee, J.W. Choi, Unveiling anomalous CO<sub>2</sub>-to-N<sub>2</sub> selectivity of graphene oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 22743–22748. <https://doi.org/10.1039/c7cp04318j>.
- [23] L.R. Radovic, Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17166–17175. <https://doi.org/10.1021/ja904731q>.
- [24] A.D. Smith, K. Elgammal, X. Fan, M.C. Lemme, A. Delin, M. Räsander, L. Bergqvist, S. Schröder, A.C. Fischer, F. Niklaus, M. Östling, Graphene-based CO<sub>2</sub> sensing and its cross-sensitivity with humidity, *RSC Adv.* 7 (2017) 22329–22339. <https://doi.org/10.1039/c7ra02821k>.
- [25] Y. Wang, K. Zhang, J. Zou, X. Wang, L. Sun, T. Wang, Q. Zhang, Functionalized horizontally aligned CNT array and random CNT network for CO<sub>2</sub> sensing, *Carbon N. Y.* 117 (2017) 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.012>.
- [26] M. Shaban, S. Ali, M. Rabla, Design and application of nanoporous graphene oxide film for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gases sensing, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 4510–4520. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.064>.
- [27] A. Prud'homme, F. Nabki, Comparison between Linear and Branched Polyethyleneimine and Reduced Graphene Oxide Coatings as a Capture Layer for Micro Resonant CO<sub>2</sub> Gas Concentration Sensors, *Sensors.* 1824 (2020) 1–21.
- [28] L. Guo, Y.W. Hao, P.L. Li, J.F. Song, R.Z. Yang, X.Y. Fu, S.Y. Xie, J. Zhao, Y.L. Zhang, Improved NO<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of Graphene Oxide Reduced by Two-beam-laser Interference, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23091-1>.
- [29] S. Muhammad Hafiz, R. Rizkos, T.J. Whitcher, N. Md. Razib, D.C.S. Bien, N. Chaniek, H. Nakajima, T. Salsopa, P. Songsirithigul, N.M. Huang, S.A. Rahman, A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide, *Sensors Actuators, B Chem.* 193 (2014) 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.017>.
- [30] W. Tian, X. Liu, W. Yu, Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: A review, *Appl. Sci.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/app8071118>.
- [31] D. Wang, N.B. Saleh, W. Sun, C.M. Park, C. Shen, N. Alch, W.J.G.M. Peijnenburg, W. Zhang, Y. Jin, C. Gu, Next-generation multifunctional carbon-metal nanohybrids for energy and environmental applications, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 7265–7287. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01453>.
- [32] X. Fan, K. Elgammal, A.D. Smith, M. Östling, A. Delin, M.C. Lemme, F. Niklaus, Humidity and CO<sub>2</sub> gas sensing properties of double-layer graphene, *Carbon N. Y.* 127 (2018) 576–587. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.038>.
- [33] D. Sanchez-Campos, M.I. Reyes-Valdemama, D. Mendoza-Anaya, E.S. Rodriguez, T.V.K. Karthik, V. Rodriguez-Lugo, Structural and morphological analysis of laminated graphene oxide by Modified-Hummers method, In: 2017 14th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2017, Institute of Electrical and Electronics

- Engineers Inc., 2017: pp. 1–7. <https://doi.org/10.1109/ICEEE.2017.8108836>.
- [34] T.V.K. Karthik, A.G. Hernandez, M. Polo, M. Martín, Sistema de caracterización eléctrica An electrical characterization system design, *TEPEXI Boletín Científico La Esc. Super. Tepeji Del Río*. 11 (2019) 63–65.
- [35] B. Deng, V. Berry, Winkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications, *Mater. Today*. 19 (2016) 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.matod.2015.10.002>.
- [36] R. Mahmoodian, M. Hamdi, M.A. Hassan, A. Akbari, Mechanical and chemical characterization of a Ti/C system synthesized using a focus plasma arc, *PLoS One*. 10 (2015). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130836>.
- [37] M. Strankowski, D. Wiodarczyk, Ł. Piszczuk, J. Strankowska, Polyurethane Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies, *J. Spectrosc.* 2016 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2016/7520741>.
- [38] M.A. Rezvani, Z. Shokri Aghbolagh, H. Hosseini Montafared, S. Khandan, Mono Mn(II)-substituted phosphotungstate@modified graphene oxide as a high-performance nanocatalyst for oxidative demercaptanization of gasoline, *J. Ind. Eng. Chem.* 52 (2017) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jec.2017.03.021>.
- [39] T.F. Emino, D.W. Ayele, Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 4 (2017) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>.
- [40] T. Rattana, S. Chalyakun, N. Witt-Anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw, P. Limsuwan, Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets, *Procedia Eng.* 32 (2012) 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009>.
- [41] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atef, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.
- [42] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [43] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, L.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.
- [44] A. Wróblewska, A. Duzbyńska, J. Judek, L. Stobiński, K. Zerańska, A.P. Gertych, M. Zdrojek, Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa92fe>.
- [45] L.G. Canado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Pariago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size  $l_a$  of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 12–14. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.
- [46] D. Sánchez-Campos, V. Rodríguez-Lugo, F.C. Sánchez-Vargas, D. Mendoza-Anaya, E.S. Rodríguez, L.E. Alarcón, M.I. Reyes-Valderrama, Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122325. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122325>.

- [47] A.A. Aboud, H. Al-Kelsh, W.M.A.E. Rouby, A.A. Farhail, A. Hamedein, M.H. Khedr, CO<sub>2</sub> responses based on pure and doped CeO<sub>2</sub> nano-pellets, *J. Mater. Res. Technol.* 7 (2018) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.03.003>.
- [48] Z. Cai, S. Park, Enhancement mechanisms of ethanol-sensing properties based on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-anchored SnO<sub>2</sub> nanowires, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 271–281. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.055>.
- [49] H. Kim, Z. Cai, S.P. Chang, S. Park, Improved sub-ppm acetone sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanowire-based sensor by attachment of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 1129–1136. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.094>.
- [50] Z. Yin, G.T.R. Palmore, S. Sun, Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Metal Nanocatalysts, *Trends Chem.* 1 (2019) 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.004>.
- [51] E. Singh, H.S. Nalwa, *Nanomaterial-Based Flexible and Multifunctional Sensors*, 1st ed., American Sc, 2018. <http://www.aspbs.com/sensors.html> (accessed October 10, 2020).
- [52] E. Singh, M. Meyyappan, H.S. Nalwa, Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 34544–34586. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07063>.

8. Constancia de co-asesor






\*2018. Año del Bicentenario del Natalicio de Ignacio Ramírez Calzada, El Nigronante\*.

**TECÁMAC, ESTADO DE MÉXICO A 10 DE ABRIL DE 2018.**

**CONSTANCIA**

**Se hace constar que el**

**Dr. Ventura Rodríguez Lugo**  
**Coasesor: M. en C. Daniel Sánchez Campos**

Ha participado en la Asesoría del Reporte Técnico de la Alumna:

Nombre del Alumno	Matricula	Responsabilidad	Programa Educativo	Mes de Término de la Estadía Profesional
Flor Cecilia Sánchez Vargas	2515170034	ASESOR INSTITUCIONAL	INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA (ESTADÍA PROFESIONAL)	ABRIL 2018

Título del reporte Técnico:

Estudio Morfológico y Estructural de óxido de grafeno reducido.

ATENTAMENTE



**MTRO. GERARDO CAMPOS HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES**



C.C.P. ING. WENDY VIRGINIA TINOCO DOMIS - JEFA DEL DEPARTAMENTO DE PRÁCTICAS Y ESTADÍAS  
 ALUMNO  
 ARCHIVO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN  
 SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN MEDIA SUPERIOR Y SUPERIOR  
 UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE TECÁMAC

Carretera Federal México - Coahuila s/n 57300 Progreso, Hidalgo, México. C.P. 55700, Tecámac, Estado de México.  
 Teléfono: 52 52 55 52 42 11 11 - 52 52 55 52 42 11 11 - 52 52 55 52 42 11 11 - 52 52 55 52 42 11 11

## 9. Otras participaciones

- Participación modalidad póster en el “XXVI International Materials Research Congress 2017”
- Participación en CCE2017 “CINVESTAV”
- Participación en el capítulo estudiantil “UAEH-SMM” 2018
- Co-asesor de tesis de licenciatura “Estudio morfológico y estructural del óxido de grafeno reducido”
- Participación en el “IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales”
- Participación en el Primer Seminario con Aplicaciones a la Industria Textil
- Participación en el Primer Seminario Regional de Materiales Avanzados
- Participación en el curso “Introducción a la microscopía electrónica”
- Participación en el Segundo Seminario Regional de Materiales Avanzados
- Participación modalidad oral en el “XXVII International Materials Research Congress 2018”
- Participación en el “IX Congreso Nacional de Cristalografía”
- Participación modalidad oral en el “XXVII International Materials Research Congress 2019”
- Participación modalidad póster en el “XXVII International Materials Research Congress 2019”
- Participación en el Tercer Seminario Regional de Materiales Avanzados



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
del Instituto Politécnico Nacional**



The Organizing Committee of the 2017 14<sup>th</sup> International Conference on Electrical  
Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2017)  
awards the present

RECOGNITION TO:

*Daniel Sánchez Campos, María Reyes Valderrama, Demetrio Mendoza  
Anaya, Eleazar Salinas Rodríguez, Venkata Krishna Karthik Tangirala and  
Ventura Rodríguez Lugo*

For the presentation of the paper entitled:

*Structural and morphological analysis of laminated graphene oxide by  
Modified- Hummers method*

Mexico City, Mexico  
September 20-22, 2017



Dr. Wen Yu Liu  
Co-Chair of CCE 2017



Dr. Gerardo Silva Navarro  
Co-Chair of CCE 2017



August 2017

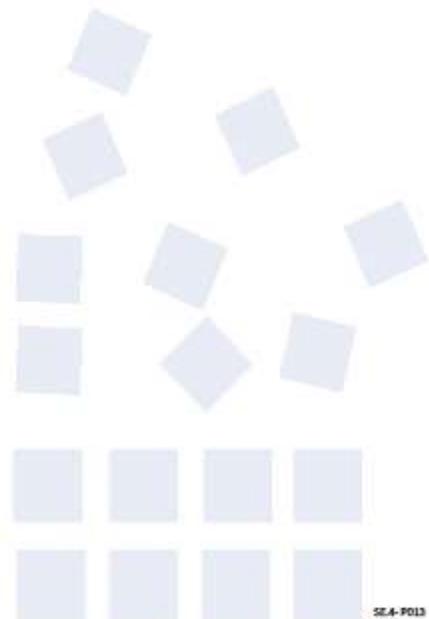
TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Daniel Sanchez Campos, Maria Isabel Reyes Valderrama, Demetrio Mendoza Anaya, Eleazar Salinas Rodriguez, Venkata Krishna Karthik Tangirala, Ventura Rodriguez Lugo* presented the contribution: **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COMPOUND OXIDE OF GRAPHENE AND NANO PARTICLES OF HYDROXYAPATITE**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,

Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President



**XXVI INTERNATIONAL  
MATERIALS RESEARCH  
CONGRESS (IMRC 2017)**

August 23-25, 2017 • Cancun, Mexico



The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of

**Daniel Sánchez**

in the XXVI International Materials Research Congress

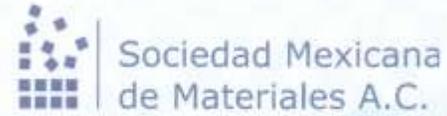
Claudia Gutiérrez-Wing  
PRESIDENT (2017-2018)



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.







Otorgan el presente

## Reconocimiento

a: **D. Sánchez-Campos, M. I. Reyes-Valderrama, D. Mendoza-Anaya,  
E. Salinas- Rodríguez, T.V.K. Karthik y V. Rodríguez-Lugo**

Por la presentación del trabajo "Caracterización estructural y morfológica del óxido de grafeno para aplicaciones en materiales compósitos", en el marco de las actividades del IV Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo Estudiantil UA EH-SMM.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de mayo de 2018.

Atentamente

*Martín Caldera V.*

**M. en C. Martín Caldera Villalobos**  
Presidente del Capítulo Estudiantil UA EH-SMM

**Dra. Claudia E. Gutiérrez Wing**  
Presidenta de la Sociedad Mexicana de  
Materiales



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA TEXTIL

OTORGA EL PRESENTE



ANIVERSARIO  
ESIT  
Escuela Superior  
de Ingeniería Textil

# RECONOCIMIENTO

A

**Daniel Sánchez Campos**

Por haber obtenido el segundo lugar con la presentación del cartel

“Desarrollo de materiales compósitos a partir de óxido de grafeno para su potencial uso en el sector textil”

de los autores D. Sánchez-Campos, Ma. I. Reyes-Valderrama, D. Mendoza-Anaya,  
E. Salinas-Rodríguez, T.V.K. Karthik y V. Rodríguez-Lugo.

“ LA TECNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA ”

M.A.P. ARTURO DIANICIO ARAUZO  
DIRECCIÓN  
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
ESCUELA SUPERIOR  
DE INGENIERÍA TEXTIL  
DIRECCIÓN

CIUDAD DE MEXICO, 26 DE ABRIL DE 2015.



Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz

## IX CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

Cuitláhuac Ver; a 15 de enero del 2018.

Estimado (a) Colega

**Daniel Sánchez Campos**

Agradecemos sinceramente el interés de participar en el **IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (CNCIM)**, es por ello y por este conducto que nos complace informarle que su trabajo:

### **Evolución y caracterización del óxido de grafeno a partir de grafito**

Cuyos autores son:

Ma. I. Reyes-Valderrama, D. Mendoza-Anaya, E. Salinas- Rodríguez, T.V.K. Karthik y V. Rodríguez-Lugo

Ha sido **ACEPTADO** para su presentación en la modalidad de Ponencia.

A nombre del comité organizador del **IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (CNCIM)**, agradecemos su participación y esperamos tener la oportunidad de saludarle oportunamente en las instalaciones de la Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, en el Municipio de Cuitláhuac, Veracruz, del 21 al 23 de marzo del presente año. Así mismo, lo invitamos a realizar su pago antes del 15 de febrero con el fin de registrar la fecha y hora de su participación en la página del evento, [www.cncim2018.com](http://www.cncim2018.com) y asegurar su lugar en el taller y su Kit de participante, por lo que deberá enviar su Boucher a través del portal electrónico para poder descargar el templete de la revista la cual tiene como fecha límite de envío el 23 de Marzo del 2018.

ATENTAMENTE

Dr. Juan Manuel Padilla Flores

Miembro del Comité Organizador del

IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Ccp. Archivo



El Instituto de Investigaciones en Materiales  
de la Universidad Nacional Autónoma  
de México  
otorga la presente

# Constancia

a: *Sánchez Campos Daniel*

Por su asistencia al curso:

***“Introducción a la Microscopía Electrónica”***

*con una duración de 20 horas*

Del 21 al 25 de mayo de 2018.

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

Ciudad Universitaria, 25 de mayo de 2018.

  
Dr. J. Israel Betancourt Reyes  
Director



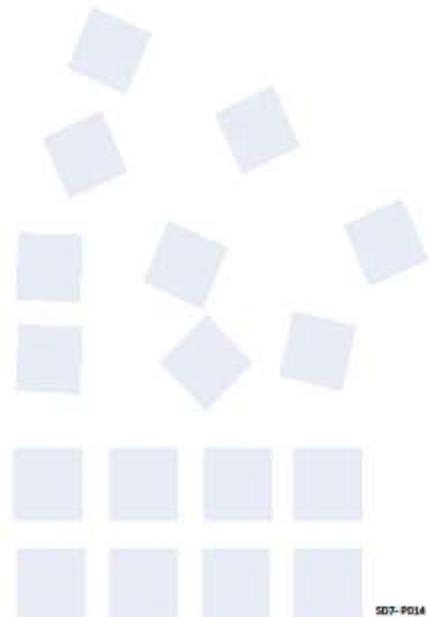
August 2018

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Flor Cecilia Sánchez Vargas, Daniel Sánchez Campos, María Isabel Reyes Valderrama, Mónica Araceli Camacho González, Venkata Krishna Karthik Tangirala, Demetrio Mendoza Anaya, Ventura Rodriguez Lugo* presented the contribution: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE as Poster modality, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018.

Sincerely,

*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President





Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

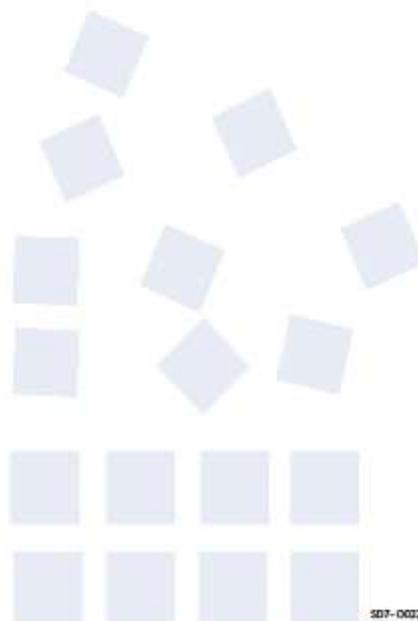
August 2018

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Daniel Sánchez Campos, María Isabel Reyes Valderrama, Demetrio Mendoza Anaya, Luis Escobar Alarcon, Eleazar Salinas Rodriguez, Venkata Krishna Karthik Tangirala, Ventura Rodriguez Lugo* presented the contribution: CONTROLLED EVOLUTION OF THE REDUCTION PROCESS IN GRAPHENE OXIDE as Oral modality, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018.

Sincerely,

*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President



SM7-0007



The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of

**Daniel Sánchez**

in the XXVII International Materials Research Congress

  
Claudia Gutiérrez-Wing  
President (2017-2018)

 Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

 MATERIALS RESEARCH SOCIETY™  
Advancing materials. Enriching the quality of life.

31 de agosto de 2018.

SÉPTIMA MESA DIRECTIVA  
2015-2018

*Presidente: Dr. José Reyes Gasga  
Secretario General: Dr. Raúl Herrera Buesera  
Secretario Adjunto: Dr. Víctor M. Malpica Cruz  
Secretario Relaciones Públicas: Dr. Laura Beltrán Galván  
Tesorero: Dr. Jesús A. Armas Alatorre  
Primer Vocal: Dr. Gustavo Treviño Alvarado  
Segundo Vocal: Dr. Adolfo E. Cordero Berbes*

*Delegaciones Regionales*

*Baja California: Dr. Gerardo Aguirre Hernández  
Chiapas: Dr. Luis E. Fuentes Cobos  
Guatemala: Dr. Luis Armando Díaz Torres  
Jalisco: Dr. Jorge Campa Melica  
México: Dr. José Oya Alvarado Rodríguez  
Puebla: M. Eugenia Mendoza Álvarez  
Michoacán: M. Eugenia Contreras García  
Nuevo León  
Quintana Roo: Dr. Edmundo Rivera Muñoz  
San Luis Potosí  
Sinaloa: Dra. Irma A. Bello Reyes  
Sonora: Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos  
Tabasco: Dr. Roberto Fabreán Calderón  
Yucatán: Dra. Patricia Quintana Orea*

*Divisiones de Área*

*Mineralogía: Dr. Víctor M. Malpica Cruz  
Sedro: Dr. Odilio A. Acosta Sandhuat*

Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Estimado Dr. Rodríguez,

Tenemos el agrado de informarle que el trabajo titulado:

**Structural and Morphological Characterization of Reduced Grafen Oxide**

cuyos autores son:

D. Sanchez-Campos<sup>1</sup>, M. I. Reyes-Valderrama<sup>1</sup>, D. Mendoza-Anaya<sup>2</sup>, E. Salinas-Rodríguez<sup>1</sup>, L. Escobar-Alarcón<sup>2</sup> and V. Rodríguez-Lugo<sup>1\*</sup>

ha sido aceptado para ser presentado en el IX CONGRESO NACIONAL DE CRISTALOGRAFÍA, el XXII CONGRESO NACIONAL DE MICROSCOPIA y la VIII REUNIÓN DE USUARIOS DE LUZ SINCROTRÓN que se realizará del 20 al 25 de octubre de 2018 en el Hotel Fortín de la ciudad de Oaxaca, Oax.

Su trabajo ha sido asignado el **jueves 25 de octubre** en la *Sesión de Carteles III* con el número PS3-XXVI.

Agradeciendo de antemano su apoyo a dicho evento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE,



Dr. José Reyes Gasga  
Presidente SMCr  
Comité Organizador IX-CNCr





The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of

**Daniel Sánchez**

in the XXVIII International Materials Research Congress  
held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

**Heberto Balmori Ramírez**

President of the Soc. Mexicana de Materiales, 2019-2020



Mexico City, May 8th, 2019

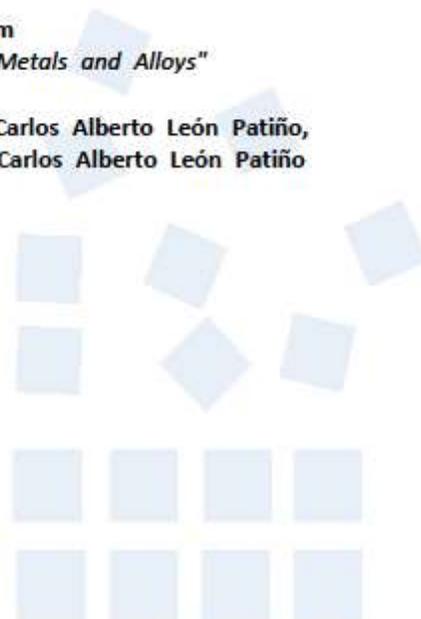
Daniel Sánchez  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

I am pleased to inform you that your contribution "GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE OBTAINING BY MODIFIED HUMMERS METHOD AND THERMAL REDUCTION TECHNIQUE" by *Flor Cecilia Sánchez Vargas, Daniel Sánchez, María Isabel Reyes, Juan Hernández Avila, Demetrio Mendoza Anaya, Ventura Rodríguez Lugo*, has been accepted in symposium E7, *Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys* at the XXVIII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 18 - 23, 2019.

The presentation has been accepted in the Oral modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before May 17th, 2019.

**Organizers of the Symposium**  
*"Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys"*

Ramiro Perez Campos, Jesús Angel Arenas Alatorre, Carlos Alberto León Patiño,  
Ramiro Perez Campos, Jesús Angel Arenas Alatorre, Carlos Alberto León Patiño





Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

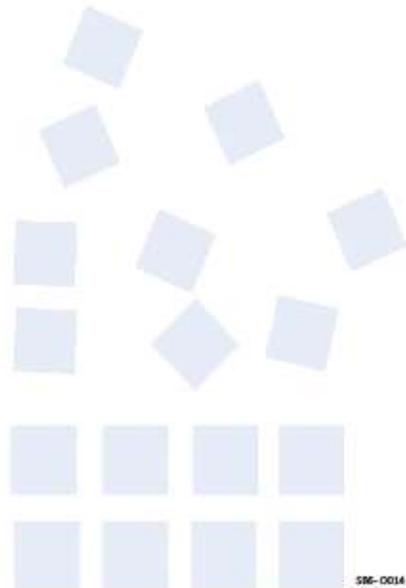
August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Marco Polo Munguia Martin, Daniel Sánchez Campos, María Isabel Reyes Valderrama, Demetrio Mendoza Anaya, Maria de la Luz Olvera Amador, Venkata Krishna Karthik Tangirala, Ventura Rodriguez Lugo* presented the contribution: **GAS SENSOR DEVELOPMENT (CO), BASED ON GRAPHENE OXIDE SYNTHETIZED BY MODIFIED HUMMERS METHOD** as Oral modality, in the Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

**Heberto Balmori Ramirez**  
*President*



SM-0014



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

---

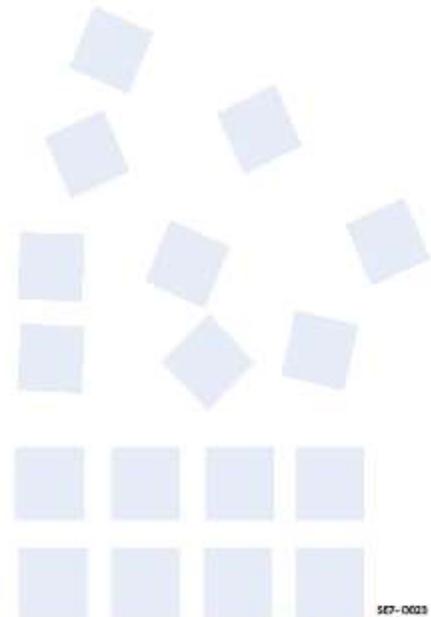
August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that *Flor Cecilia Sánchez Vargas, Daniel Sánchez, María Isabel Reyes, Juan Hernández Avila, Demetrio Mendoza Anaya, Ventura Rodriguez Lugo* presented the contribution: GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE OBTAINING BY MODIFIED HUMMERS METHOD AND THERMAL REDUCTION TECHNIQUE as Oral modality, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

**Heberto Balmori Ramirez**  
*President*



SE7-0023



Instituto de  
Ciencias Básicas  
e Ingeniería



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.



Otorga el presente

## Reconocimiento

a

### Daniel Sánchez Campos

Por la presentación del trabajo "Efecto de la concentración de samario en la respuesta termoluminiscente de hidroxiapatita sintetizada por microondas", cuya autoría se comparte con María Isabel Reyes Valderrama, Demetrio Mendoza Anaya, María Eufemia Fernández García, Eleazar Salinas Rodríguez y Ventura Rodríguez Lugo, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **IV Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 7 al 9 de octubre de 2020.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de octubre de 2020.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI

Ing. María Marivel Solís Barrera  
Diputada Federal LXIV  
legislatura  
Presidenta de la comisión de  
Ciencia, Tecnología e Innovación

Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Líder del Cuerpo Académico de  
Materiales Avanzados

Dr. Marius Ramírez Cardona  
Jefe de AACTyM



## Referencias

- [1] PortalesMedicos.com (Firm), *Revista electrónica de PortalesMedicos.com*. PortalesMedicos.com.
- [2] A. Bianco, "Graphene: Safe or toxic? the two faces of the medal," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 19, pp. 4986–4997, 2013.
- [3] M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, "Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621, 2013.
- [4] E. J. Fernandez, A. Laguna, and J. M. López-de-Luzuriaga, "Luminiscencia En Compuestos De Oro." 2001.
- [5] J. Zarate-Medina, K. J. Sandoval-Cedeño, A. Barrera-Villatoro, J. Lemus-Ruiz, and T. Rivera-Montalvo, "Thermal effect on thermoluminescence response of hydroxyapatite," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 100, pp. 50–54, 2015.
- [6] T. Rivera, "Termoluminiscencia en dosimetría médica," *XXII Natl. Congr. Solid State Dosim.*, pp. 1–13, 2011.
- [7] G. Duffo, "Materiales y materias primas," *Mater. y Mater. Primas*, p. 43, 2011.
- [8] Enfermedades Tratamientos, "Historia de las prótesis desde la antigüedad hasta nuestros días (I)," 2013. [Online]. Available: <https://tratamientoyenfermedades.com/breve-historia-de-las-protesis/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [9] S. Original, "El sistema original para prótesis fijas y removibles Información sobre el sistema," p. 3. 2015
- [10] J. Fernández Monjes, M. B. Maresca, and E. J. Fernández Monjes, "Biomateriales," 2013. [Online]. Available: <http://www.endoregenerativa.com.ar/index.php/biomateriales>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [11] Manuel Elices, "Materiales biológicos y biomateriales," *Nature*, no. figura 1, pp. 131–162, 1867.
- [12] J. Y. Wong and J. D. Bronzino, *Biomaterials*. NW: Taylor & Francis Group, 2007.
- [13] J. M. Soria, J. Barcia-González, J. A. Andrades, J. Romero, M. Monleón Pradas, and J. M. García-Verdugo, "Uso de biomateriales en medicina regenerativa, aspectos básicos y aplicaciones en el Sistema Nervioso," *Trauma*, vol. 20, no. 1, pp. 15–22, 2009.
- [14] H. X. Peng, Z. Fan, and J. R. G. Evans, "Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam," *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 8, pp. 887–895, 2000.
- [15] J. C. Huec, D. Clément, E. Lesprit, and J. Faber, "The use of calcium phosphates, their biological properties," *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.*, vol. 10, no. 4, pp. 223–229, 2000.
- [16] P. Fernigrini, O. R. Cámara, and F. Y. Oliva, "Síntesis y caracterización de distintas apatitas. Su utilización como biomaterial," *Asoc. Argentina Mater.*, vol. 10, pp. 1–5, 2008.

- [17] RAD Williams and J. C Elliot, "Bioquímica Dental Básica y Aplicada," 1990. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/doc/214452215/Bioquimica-Dental-Basica-y-Aplicada-Williams>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [18] R. H. T, R. Palma, and C. Piña, "Hidroxiapatita y aplicaciones," *Rev. Mex. Física*, pp. 144–147, 1999.
- [19] A. B. Sociedad Mexicana de Ciencia Superficies y Vacío., H. E. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C., G. Carbajal-De la Torre, and J. Ortiz-Landeros, *Superficies y vacío.*, vol. 21, no. 4. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C, 2008.
- [20] J. Ortega, N. Villarreal, and H. Villa, "Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita," *Ingenierías*, vol. VII, no. 24, pp. 46–50, 2004.
- [21] Tadao Sugimoto, *Fine-Particles-Synthesis-Characterization-and-Mechanisms-of-Growth.pdf*. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [22] V. Roberto, E. Roberto, C. Israel, and M. Adriana, "Características estructurales de los Cristales del Esmalte Humano : Mecanismos de Remineralización," *Rodyb*, vol. 2, no. 3, pp. 1–17, 2013.
- [23] J. A. Ascencio, V. Rodríguez-Lugo, C. Angeles, T. Santamaría, and V. M. Castaño, "Theoretical analysis of hydroxylapatite and its main precursors by quantum mechanics and HREM image simulation," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 413–426, 2002.
- [24] J. C. ELLIOTT, "Monoclinic Space Group of Hydroxyapatite," *Nature Physical Science*, vol. 230, no. 11. pp. 72–72, 1971.
- [25] J. C. Elliott, P. E. Mackie, and R. A. Young, "Monoclinic hydroxyapatite," *Science (80- )*, vol. 180, no. 4090, pp. 1055–1057, 1973.
- [26] L. Pastero, M. Bruno, and D. Aquilano, "Habit change of monoclinic hydroxyapatite crystals growing from aqueous solution in the presence of citrate ions: The role of 2D epitaxy," *Crystals*, vol. 8, no. 8, pp. 1–12, 2018.
- [27] V. Rodríguez-Lugo, G. A. Camacho-Bragado, and V. M. Castaño, "Morphological and compositional changes on sand dollar biomaterials induced by heat treatments," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 18, no. 1, pp. 67–78, 2003.
- [28] J. A. Rivera *et al.*, "Injertos óseos - Nueva alternativa. Fase III. Obtención, caracterización y evaluación de Hidroxiapatita Sintética y el compuesto de Hidroxiapatita Sintética porosa – Proteínas Morfogenéticas Óseas en un modelo experimental Lapino Jairo," *Rev. Colomb. Ciencias Pecu.*, vol. 17, no. 1, pp. 20–28, Jul. 2016.
- [29] H. H. J. . Morales de Cano J., García Ruzafa A., "La hidroxiapatita asociada al sulfato cálcico como material de sustitución ósea . Aspectos biológicos .," *Biomecánica*, vol. 9, no. 1, pp. 22–28, 2001.
- [30] K. Kowalyszyn, A. Silva, and Q. Torres, "La Hidroxiapatita Como Biomaterial Para La Reconstrucción De Rebordes Alveolares," *Rev. Venez. Investig. odontológica IADR*, vol. 1, no. 1, pp. 62–71, 2013.

- [31] C. H. Hou, S. M. Hou, Y. S. Hsueh, J. Lin, H. C. Wu, and F. H. Lin, "The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy," *Biomaterials*, vol. 30, no. 23–24, pp. 3956–3960, 2009.
- [32] K. Lin, X. Liu, J. Chang, and Y. Zhu, "Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles, nanowires and hollow nano-structured microspheres using similar structured hard-precursors," *Nanoscale*, vol. 3, no. 8, pp. 3052–3055, 2011.
- [33] L. Li *et al.*, "Surface modification of hydroxyapatite nanocrystallite by a small amount of terbium provides a biocompatible fluorescent probe," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 32, pp. 12219–12224, 2008.
- [34] R. S. Khairnar, R. U. Mene, S. G. Munde, M. P. Mahabole, F. Iskandar, and M. Abdullah, "Nano-Hydroxyapatite Thick Film Gas Sensors," vol. 189, no. 1, pp. 189–192, 2011.
- [35] R. Encinas, A. Martín, H. J. Peralta, M. Sustaita, and G. Eslith, "Un Estudio Comparativo De La Síntesis Y Caracterización Estructural De Hidroxiapatita Producida Mediante Dos Rutas Sol-Gel," pp. 1–15. 2008
- [36] M. A. Aghayan and M. A. Rodríguez, "Influence of fuels and combustion aids on solution combustion synthesis of bi-phasic calcium phosphates ( BCP )," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 8, pp. 2464–2468, 2012.
- [37] M. D. Rodríguez, "Síntesis y análisis de Hidroxiapatita." *Ingeniería e investigación* 41 pp. 57–63, 1998.
- [38] P. A. F. Sossa, B. S. Giraldo, B. C. G. Garcia, E. R. Parra, and P. J. A. Arango, "Comparative study between natural and synthetic hydroxyapatite: Structural, morphological and bioactivity properties," *Rev. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 177-183, 2018.
- [39] V. Rodríguez-Lugo, C. Angeles-Chavez, and M. Hernandez, "Synthesis of hydroxylapatite from sand dollar and  $\beta$ -tricalcium phosphate by solid-state method," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 18, no. 6, pp. 903–913, 2003.
- [40] S. Recillas, G. Mondragón-Galicia, V. Rodríguez-Lugo, and V. M. Castaño, "Growth of calcium phosphate onto chemically-functionalized cottons," *Des. Monomers Polym.*, vol. 6, no. 4, pp. 383–398, 2003.
- [41] V. M. Castaño, "Controlled hydrothermal production of hydroxylapatite from marine skeletons," *Mater. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 97–103, 2001.
- [42] V. Rodríguez-Lugo, C. Angeles, A. De la Isla, and V. M. Castano, "Effect of bio-calcium oxide on the morphology of hydroxyapatite," *Int. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 395, 2015.
- [43] V. Rodríguez-Lugo, C. Angeles-Chavez, G. Mondragon, S. Recillas-Gispert, and V. M. Castaño, "Synthesis and structural characterization of hydroxyapatite obtained from CaO and CaHPO<sub>4</sub> by a hydrothermal method," *Mater. Res. Innov.*, vol. 9, no. 1, pp. 20–22, 2005.
- [44] V. Rodríguez-Lugo, J. Sanchez Hernández, M. J. Arellano-Jimenez, P. H. Hernández-Tejeda, and S. Recillas-Gispert, "Characterization of hydroxyapatite by electron microscopy," *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. 6, pp. 516–523, 2005.
- [45] G. Yang and S. J. Park, "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application

- of functional materials: A review," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, p. 1177, 2019.
- [46] L. S. Villaseñor Cerón *et al.*, "Characterization of hap nanostructures doped with AgNp and the gamma radiation effects," *Results Phys.*, vol. 15, no. September, p. 102702, 2019.
- [47] G. A. Camacho-Bragado *et al.*, "Fullerenic structures derived from oil asphaltenes," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 15, pp. 2761–2766, 2002.
- [48] V. Rodríguez-Lugo, E. Salinas-Rodríguez, R. A. Vázquez, K. Alemán, and A. L. Rivera, "Hydroxyapatite synthesis from a starfish and  $\beta$ -tricalcium phosphate using a hydrothermal method," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 13, pp. 7631–7639, 2017.
- [49] H. Brittany, *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*, vol. 40, no. 08. CEM Publishing, 2002.
- [50] L. S. Villaseñor-Cerón, D. Mendoza-Anaya, M. I. Reyes-Valderrama, E. Salinas Rodríguez, and V. Rodríguez-Lugo, "Estudio termodinámico para la obtención de nanohidroxiapatita por el método de microondas," *Pädi Boletín Científico Ciencias Básicas e Ing. del ICBI*, vol. 7, no. 13, pp. 35–40, 2019.
- [51] M. Acik and Y. J. Chabal, "A Review on Thermal Exfoliation of Graphene Oxide," vol. 2, no. 1, pp. 101–112, 2013.
- [52] Z. Tang, J. Zhuang, and X. Wang, "Exfoliation of Graphene from Graphite and Their Self-Assembly at the Oil - Water Interface," vol. 26, no. 11, pp. 9045–9049, 2010.
- [53] S. R. Eugenie, "Nobel Prize skirmishes continue as committee backtracks on history : News blog," *Nature*, 2010. [Online]. Available: [http://blogs.nature.com/news/2010/12/nobel\\_prize\\_skirmishes\\_continu\\_1.html](http://blogs.nature.com/news/2010/12/nobel_prize_skirmishes_continu_1.html). [Accessed: 06-Mar-2018].
- [54] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-. )*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [55] J. Gonzalez Carmona, M. . A. Hernandez, and F. Guinea, "Electronica del grafeno," *Investig. Cienc.*, vol. 408, pp. 42–49, 2010.
- [56] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [57] Omicrono, "Grafeno transparente y flexible: la piel de los robots del futuro," *El español*, 2015. [Online]. Available: <https://omicrono.elespanol.com/2015/06/grafeno-transparente-y-flexible-la-piel-de-los-robots-del-futuro/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [58] Grafeno.com, "El grafeno, un material que conduce la electricidad mejor que el cobre," 2012. [Online]. Available: <http://grafeno.com/el-grafeno-un-material-que-conduce-la-electricidad-mejor-que-el-cobre/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [59] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. Peres, "Drawing conclusions from graphene," *Phys. World*, vol. 19, no. 11, pp. 33–37, 2006.
- [60] M. G. Hernández and I. Csik, "El grafeno : Un oportunidad para la Industria española," 2016.
- [61] Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, and R. R. Nair, "Impermeable barrier

- films and protective coatings based on reduced graphene oxide," *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014.
- [62] S. Chen *et al.*, "Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu Ni alloy.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1321–7132, 2011.
- [63] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H. M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 424–428, 2011.
- [64] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based ultracapacitors," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [65] Zootv, "Investigadores desarrollan la primera pantalla táctil de grafeno," 2010. [Online]. Available: <https://www.fayerwayer.com/2010/06/investigadores-desarrollan-la-primera-pantalla-tactil-de-grafeno/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [66] M. Xiaochang, "Registran nuevo record de eficiencia en células solares basadas en grafeno," 2012. [Online]. Available: <http://grafeno.com/registran-nuevo-record-de-eficiencia-en-celulas-solares-basadas-en-grafeno/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [67] NCYT Amazings, "Nueva técnica que podría permitir crear chips ultradelgados basados en el grafeno," 2012. [Online]. Available: <http://noticiadelaciencia.com/not/5370/nueva-tecnica-que-podria-permitir-crear-chips-ultradelgados-basados-en-el-grafeno/>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [68] D. Cohen-Tanugi and J. C. Grossman, "Water desalination across nanoporous graphene," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3602–3608, 2012.
- [69] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [70] U. Profesional and I. En, "“ Síntesis y caracterización de nanopartículas de Hidroxiapatita dopadas con Plata en una matriz de Óxido de Grafeno .”", p.1-86, 2018.
- [71] A. M. Pérez Mas, "El Proceso De Obtención De Óxidos De Grafeno a Partir De Diferentes Grafitos," p. 71, 2013.
- [72] R. Menéndez and I. Nacional, "Hitos en los materiales de carbono," *Inst. Nac. del Carbón*, p. 53, 2013.
- [73] D. J. L. Frsc, *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. 2004.
- [74] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, 1859.
- [75] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 31, pp. 1481–1487, 1898.
- [76] U. Hofmann and R. Holst, "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 72, no. 4, pp. 754–771, 1939.
- [77] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [78] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of

graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.

- [79] V. Rodríguez-Lugo *et al.*, "Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: Effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 180972, 2018.
- [80] J. L. Meyer and G. H. Nancollas, "The effect of pH and temperature on the crystal growth of hydroxyapatite," *Arch. Oral Biol.*, vol. 17, no. 11, pp. 1623–1627, 1972.
- [81] P. Wang, C. Li, H. Gong, X. Jiang, H. Wang, and K. Li, "Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process," *Powder Technol.*, vol. 203, no. 2, pp. 315–321, 2010.
- [82] W. Pon-On, S. Meejoo, and I. M. Tang, "Formation of hydroxyapatite crystallites using organic template of polyvinyl alcohol (PVA) and sodium dodecyl sulfate (SDS)," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 2, pp. 453–460, 2008.
- [83] A. Jones, *Principios de química*. Argentina: Panamericana, 2007.
- [84] I. C. Hahn Berg, U. M. Elofsson, A. Joiner, M. Malmsten, and T. Arnebrant, "Salivary protein adsorption onto hydroxyapatite and SDS-mediated elution studied by in situ ellipsometry," *Biofouling*, vol. 17, no. 3, pp. 173–187, 2001.
- [85] D. Yamini, G. Devanand Venkatasubbu, J. Kumar, and V. Ramakrishnan, "Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 117, pp. 299–303, 2014.
- [86] M. Bricha, Y. Belmamouni, E. M. Essassi, J. M. F. Ferreira, and K. El Mabrouk, "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanopowders," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 10, pp. 8042–8049, 2012.
- [87] Y. J. Wang, J. Di Chen, K. Wei, S. H. Zhang, and X. D. Wang, "Surfactant-assisted synthesis of hydroxyapatite particles," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 27, pp. 3227–3231, 2006.
- [88] D. Sánchez-Campos, D. Mendoza-Anaya, M. I. Reyes-Valderrama, S. Esteban-Gómez, and V. Rodríguez-Lugo, "Cationic surfactant at high pH in microwave HAp synthesis," *Mater. Lett.*, vol. 265, no. 3, pp. 3–6, 2020.
- [89] C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C. L. Popa, M. Motelica-Heino, and D. Predoi, "Evaluation of Samarium Doped Hydroxyapatite, Ceramics for Medical Application: Antimicrobial Activity," *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015.
- [90] D. S. Morais *et al.*, "Samarium doped glass-reinforced hydroxyapatite with enhanced osteoblastic performance and antibacterial properties for bone tissue regeneration," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 35, pp. 5872–5881, 2014.
- [91] D. Predoi *et al.*, "Textural, structural and biological evaluation of hydroxyapatite doped with zinc at low concentrations," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 3, p. 229, 2017.
- [92] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, 2015.

- [93] G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khalfin, Y. Cohen, and H. Bianco-Peled, "Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 3, pp. 641–649, 2005.
- [94] J. M. T. Ayrat Dimiev, Dmitry V. Kosynkin, Lawrence B. Alemany, Pavel Chaguine, "Pristine graphite oxide," *Day Care Early Educ.*, vol. 134, no. 4, pp. 2815–2822, 2012.
- [95] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, "Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology," *Trends Biotechnol.*, vol. 29, no. 5, pp. 205–212, 2011.
- [96] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, and R. S. Ruoff, "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 9, pp. 3019–3023, 2011.
- [97] D. Sánchez-Campos *et al.*, "Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 242, pp. 254-260. 2020.
- [98] Y. Zeng *et al.*, "Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrochemical deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 286, pp. 72–79, 2016.
- [99] S. M. Prabhu, S. S. Elanchezhiyan, G. Lee, A. Khan, and S. Meenakshi, "Assembly of nano-sized hydroxyapatite onto graphene oxide sheets via in-situ fabrication method and its prospective application for defluoridation studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 334–342, 2016.
- [100] G. M. Neelgund and A. R. Oki, "Influence of carbon nanotubes and graphene nanosheets on photothermal effect of hydroxyapatite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 484, pp. 135–145, 2016.
- [101] A. Janković *et al.*, "Bioactive Hydroxyapatite /Graphene Composite Coating and Its Corrosion Stability in Simulated Body Fluid," *J. Alloys Compd.*, vol. 624, pp. 148–157, 2014.
- [102] M. Nagai, T. Nishino, and T. Saeki, "A new type of CO<sub>2</sub> gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramics," *Sensors and Actuators*, vol. 15, no. 2, pp. 145–151, 1988.
- [103] M. P. Mahabole, R. C. Aiyer, C. V. Ramakrishna, B. Sreedhar, and R. S. Khairnar, "Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 6, pp. 535–545, 2005.
- [104] S. R. Anjum and R. S. Khairnar, "Development of Methanol Sensors : Carbon Nanotubes Blended Hydroxyapatite Nano-Ceramics," no. 7, pp. 48–52, 2016.
- [105] M. R. Chapman, A. G. Miller, and T. G. Stoebe, "Thermoluminescence in hydroxyapatite," *Med. Phys.*, vol. 6, no. 6, pp. 494–499, 1979.
- [106] R. Álvarez Romero, Síntesis y caracterización luminiscente de la hidroxiapatita, IPN. México: IPN, 2013.
- [107] Y. Fakuda, H. Ohtaki, T. A., and N. Takeuchill, "Thermoluminescence of hydroxiapatite doped with copper," *Nucl. Technol. Publ.*, vol. 47, pp. 205–207, 1993.
- [108] D. R. Dreyer, P. Sungjin, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, pp. 61–95, 2015.
- [109] C. K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014.

- [110] S. Hun, "Thermal Reduction of Graphene Oxide," in *Physics and Applications of Graphene - Experiment (In Tech)*, 2011.
- [111] D. Mendoza-Anaya *et al.*, "The role of Eu on the thermoluminescence induced by gamma radiation in nano hydroxyapatite," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15579–15586, 2018.
- [112] A. Zarinfar, M. Shafaei, and F. Ziaie, "Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP:Gd)," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 293–298, 2015.
- [113] C. Rodríguez González, "Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos," *Univ. Autónoma de Nuevo León*, p. 110, 2012.
- [114] G. Muralithran and S. Ramesh, "The Effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite," *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 2, pp. 221–230, 2000.
- [115] A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, and B. K. Milthorpe, "Sintering effects on the strength of hydroxyapatite," *Biomaterials*, vol. 16, no. 5, pp. 409–415, 1995.
- [116] H. R. Le, K. Y. Chen, and C. A. Wang, "Effect of pH and temperature on the morphology and phases of co-precipitated hydroxyapatite," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 3, pp. 592–599, 2012.
- [117] A. Domínguez, A. Fernández, N. Gonzalez, E. Iglesias, and L. Montenegro, "Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques," *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 10, pp. 1227–1231, 1997.
- [118] F. Hakiki, D. A. Maharsi, and T. Marhaendrajana, "Surfactant-polymer coreflood simulation and uncertainty analysis derived from laboratory study," *J. Eng. Technol. Sci.*, vol. 47, no. 6, pp. 706–725, 2015.
- [119] S. Cedeño, K. Janeth, Z. M. Juan, L. R. Jose, and R. M. Teodoro, "Effect of Thermal Decomposition of Hydroxyapatite on the Thermoluminescent Response," pp. 993–1004, 2014.
- [120] H. L. Jang, H. K. Lee, K. Jin, H. Y. Ahn, H. E. Lee, and K. T. Nam, "Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 7, pp. 1342–1349, 2015.
- [121] A. J. D. Fernandes, Fosfatos de calcio mesoporosos e como nanocompósitos com silica, *Caracterizacao e encaios de liberacao, João Pessoa – PB - Brasil Setembro / 2011*. Brasil, 2011.
- [122] J. S. Al-Sanabani, A. A. Madfa, and F. A. Al-Sanabani, "Application of calcium phosphate materials in dentistry," *Int. J. Biomater.*, vol. 2013, 2013.
- [123] D. J. Indrani, B. Soegijono, W. A. Adi, and N. Trout, "Phase composition and crystallinity of hydroxyapatite with various heat treatment temperatures," *Int. J. Appl. Pharm.*, vol. 9, no. Special Issue 2, pp. 87–91, 2017.
- [124] Y. Hou *et al.*, "Synthesis and luminescence characteristic of whitlockite-type  $\text{AgCa}_{10}(\text{PO}_4)_7\text{:RE}^{3+}$  (RE = Sm, Dy) phosphors," *Opt. Laser Technol.*, vol. 125, p. 106042, 2020.

- [125] A. A. Aboud, H. Al-Kelesh, W. M. A. E. Rouby, A. A. Farghali, A. Hamdedein, and M. H. Khedr, "CO<sub>2</sub> responses based on pure and doped CeO<sub>2</sub> nano-pellets," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 14–20, 2018.
- [126] Z. Cai and S. Park, "Enhancement mechanisms of ethanol-sensing properties based on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-anchored SnO<sub>2</sub> nanowires," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 271–281, 2020.
- [127] Z. Yin, G. T. R. Palmore, and S. Sun, "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Metal Nanocatalysts," *Trends Chem.*, vol. 1, no. 8, pp. 739–750, 2019.
- [128] J. H. Lee, H. J. Lee, and J. W. Choi, "Unveiling anomalous CO<sub>2</sub>-to-N<sub>2</sub> selectivity of graphene oxide," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 34, pp. 22743–22748, 2017.
- [129] L. R. Radovic, "Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 47, pp. 17166–17175, 2009.
- [130] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M. M. C. Cheng, "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 310–313, 2011.
- [131] A. D. Smith *et al.*, "Graphene-based CO<sub>2</sub> sensing and its cross-sensitivity with humidity," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 36, pp. 22329–22339, 2017.
- [132] 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, 2014.
- [133] N. M. S. Hidayah *et al.*, "Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1892, 2017.
- [134] 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, 2012.
- [135] H. E. Cid-Luna, P. Salas, and V. M. Castaño, "A New Hybrid Nanomaterial," *J. Nanomater.*, vol. 2014, p. 7, 2014.
- [136] M. Li *et al.*, "An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications," *Bioact. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–18, 2018.
- [137] G. Wei, C. Gong, K. Hu, Y. Wang, and Y. Zhang, "Biomimetic hydroxyapatite on graphene supports for biomedical applications: A review," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, pp. 1–20, 2019.

