

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN BIOCIECIENCIAS

TESIS DE LICENCIATURA

ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE LA INTERACCIÓN DE CÚMULOS DE MANGANESO (MN) SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO

Para obtener el título de
Licenciado en Ingeniería en Biociencias

P R E S E N T A

Luis Omar Vera Olvera
No de cuenta
348103

Directores:
Dr. Eduardo Rangel Cortes

Dr. Arturo Hernández Hernández

Apan, Hgo., 18 de mayo de 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Escuela Superior de Apan
Campus Apan

M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
P R E S E N T E.

Por este conducto le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Biociencias Luis Omar Vera Olvera, con número de cuenta 348103, quien presenta el tema “ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE LA INTERACCIÓN DE CÚMULOS DE MANGANESO (Mn) SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO”, después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE : DR. EDUARDO RANGEL CORTES

SECRETARIO: DR. ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

PRIMER VOCAL: DR. FRANCISCO JAVIER MARTÍNEZ FARÍAS

SEGUNDO VOCAL: DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

TERCER VOCAL: DR. TERESA ROMERO CORTES

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE-
“AMOR, ORDEN Y PROGRESO”
Apan, Hgo, a 18 de mayo de 2021.

ING. MINERVA ROSALES GAYOSO
DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN

Carretera Apan-Calpulalpan Km. 8,
Colonia Chimalpa Tlalayote, Apan, Hidalgo; C.P. 43900
Teléfono: 771 71 72000 ext. 5800, 5801
esap@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos.

La gratitud para mí ha sido ese gesto de verdadero aprecio por los recursos intangibles propios del ser humano, por esa misma razón agradezco a mis directores de proyecto quienes hicieron posible el desarrollo y culminación de este trabajo de tesis, de igual manera a todos los colaboradores que me guiaron en la teoría y la práctica sin escatimar en compartir su conocimiento.

Agradezco a la institución por darme amigos, compañeros y un apto grupo de catedráticos que me acompañaron desde el primer día de clases hasta el momento de finalizar mi educación universitaria.

Por otra parte quiero dedicar este trabajo escrito, resistencia y compromiso a mis padres que hicieron posible alcanzar esta meta y con quienes siempre estaré agradecido por darme más que lo suficiente, toda mi trayectoria estará dedicada a ellos por el pleno apoyo que me han dado para nunca dejar de extender mi límites y llegar a nuevos planos.

Finalmente en retrospectiva; el desarrollo de una persona que actualmente llegó a sus 24 años me hace considerar importante el ejercicio de agradecimiento propio, es decir, durante cada momento vale la pena agradecer la resistencia, dedicación y disciplina que uno mismo aplica para vivir más allá de lo que algunos documentos pueden decir de uno mismo, así que agradecerme por intentar cada día dar más para mí y mis cercanos siempre actuando de la manera más correcta posible para mí es y será la premisa de motivación en cualquier momento de mi vida.

RESUMEN

La contaminación del agua es uno de los principales problemas medioambientales a nivel mundial, dada la importancia de este recurso natural, la preservación de los acuíferos se ha vuelto una tarea fundamental para el logro del desarrollo económico, tanto; que en países desarrollados como subdesarrollados se han tratado de implementar estrategias para la privatización del agua como consecuencia de la limitada disponibilidad del recurso con fines de consumo social e industrial

Los tratamientos tradicionales para recuperar aguas residuales no son del todo óptimos para remover todos los contaminantes, ya que están basados en prácticas y tecnologías que podrían ser reemplazadas por nuevos materiales, métodos y procedimientos modernos que den mejores resultados.

Las propuestas interdisciplinarias pueden brindar alternativas viables que logren reducir los contaminantes a niveles que los métodos convencionales no alcanzan o cuya implementación resulta económicamente muy costosa. De modo que una de las herramientas disponibles actualmente consiste en el diseño de modelos de materiales mediante la simulación molecular, lo que optimiza recursos humanos, económicos, previo a la experimentación.

El interés en la remoción de metales, surge por la riqueza hídrica de la región de los llanos de Apan, donde en el subsuelo el acuífero abarca un área aproximada de 733km² y que, según estudios recientes de los pozos que abastecen la región, entre los contaminantes principales se encuentran diversos metales, siendo el manganeso uno de los más concentrados en las muestras analizadas.

La propuesta es la síntesis de grafeno oxidado que permita adsorber en su superficie partículas de manganeso y retenerlos para removerlos del agua. La viabilidad de dicho modelo puede asistir al diseño de materiales funcionales que

puedan implementarse en dispositivos, que reduzcan el contenido de manganeso del agua subterránea o la residual procesada, que resulta del tratamiento de aguas.

Índice

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | V |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Contaminación por metales en acuíferos..... | 2 |
| 1.2 Efectos de los metales en la salud humana. | 3 |
| 1.3 Presencia de manganeso en los pozos de la región del Altiplano de Apan.... | 5 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 7 |
| 2.1 Teoría funcional de densidad (TFD). | 7 |
| 2.2 Método de Hummers para la síntesis de grafeno oxidado..... | 7 |
| 2.3 Técnicas de caracterización..... | 8 |
| 2.3.1 <i>Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)</i> | 9 |
| 2.3.2 <i>Espectroscopia infrarroja (IR)</i> | 10 |
| 2.3.3 <i>Espectroscopía Raman</i> | 12 |
| 2.3.3 <i>Microscopía electrónica de barrido</i> | 15 |
| 2.3.4 <i>Espectroscopía de rayos x dispersados</i> | 16 |
| 2.3.5 <i>Difracción de rayos X</i> | 17 |
| 3. JUSTIFICACIÓN | 18 |
| 3.1 Planteamiento del problema..... | 18 |
| 4. HIPÓTESIS | 19 |
| 5. OBJETIVOS | 19 |
| 5.1 Objetivo general. | 19 |
| 5.2 Objetivos específicos..... | 19 |
| 6. METODOLOGÍA | 20 |
| 6.1 Requerimientos y métodos computacionales..... | 20 |
| 6.2 Fase experimental..... | 26 |
| 6.2.1 <i>Síntesis de grafeno oxidado (GO) por método de Hummers</i> | 27 |
| 6.2.2 <i>Metodología experimental (Hummers Modificada)</i> | 28 |
| 6.2.3 <i>Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis</i> | 28 |
| 6.2.4 <i>Metodología de Hummers modificada</i> | 30 |
| 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 32 |
| 7.1 Discusión | 32 |
| 7.2 Resultados experimentales | 33 |

| | |
|---|----|
| 7.2.1 Caracterización del grafeno | 33 |
| 7.3 Resultados teóricos | 38 |
| 8. CONCLUSIONES..... | 45 |
| 9. REFERENCIAS | 47 |
| 10. LISTA DE FÍGURAS..... | 51 |
| 11. LISTA DE TABLAS | 52 |
| 12. ANEXOS..... | 53 |

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se posiciona en segundo lugar (ACNUR, 2018) entre los problemas con más relevancia del mundo actual, y ha empeorado con los años debido al crecimiento demográfico, la urbanización y las actividades humanas que sostienen a la sociedad mundial. El decremento de la calidad del aire, de los recursos hídricos y la pérdida de suelos, afecta directamente el hábitat de especies animales y vegetales y la calidad de vida de los seres humanos.

En México, el desarrollo ha favorecido a la economía y calidad de vida. El censo de población 2020 registró una población de 126 014 024 habitantes que residen en México (INEGI, 2020), los cuales dependen de los recursos naturales disponibles en su región, para desarrollar las actividades que sustentan sus necesidades.

Para analizar la problemática es importante considerar las posibles causas. Generalmente uno de los principales aspectos a considerar son los contaminantes derivados de la actividad industrial en la zona, particularmente el municipio de Apan, en el estado de Hidalgo, no cuenta con un desarrollo industrial suficiente para ser considerado una de las causas principales.

El municipio de Apan depende principalmente de las actividades agrícolas y ganaderas, sin embargo, existen estudios que revelan la presencia de metales en suelos y algunas secciones del acuífero subterráneo de la región. Específicamente en el territorio de Apan, Hidalgo; se encuentran 14 pozos subterráneos pertenecientes al acuífero, 7 de los cuales abastecen la zona urbana y localidades cercanas al centro (Hernández, Gómez & Hernández, 2017).

El acuífero de la región está definido con la clave 1320 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea de la Comisión Nacional del Agua, este colinda con los acuíferos Tecocomulco (Hidalgo), Soltepec (Tlaxcala), Cuautitlán-Pachuca (México) y Tecolutla (Veracruz). Respecto a su ubicación, se encuentra geopolíticamente ocupando el territorio total de Apan, Almoloya, Emiliano

Zapata, Tepeapulco y una porción mínima de Tlanalapa con un área aproximada 733km² (CONAGUA, 2009 y 2015).

Este estudio tiene como motivación diseñar y desarrollar tecnología viable e innovadora para remover metales del agua de los pozos de Apan. El motivo de encontrar un material con potencial para remover metales, se basa en la importancia que tiene esta problemática, en términos de salud pública y seguridad alimentaria, ya que la exposición a estos metales como el manganeso, altera la productividad al modificar las propiedades del suelo y la calidad de los recursos hídricos para riego y consumo humano. Además el manganeso es un elemento traza requerido en mínimas cantidades para el crecimiento, desarrollo y función de los seres humanos, pero en exceso puede ser un potente neurotóxico.

Profundizar en este tema ha sido de gran interés debido a que es posible aplicar los principios de la ingeniería en el desarrollo de directrices teóricas-experimentales con el objetivo de solventar la problemática.

1.1 Contaminación por metales en acuíferos.

La contaminación por metales se ha convertido en una de las principales causas de contaminación de los recursos hídricos, estos metales llegan a los acuíferos por actividades antropogénicas, principalmente por la actividad industrial en minera, producción de combustibles fósiles, metalurgia, la industria de fertilizantes, pesticidas y sus aplicaciones (Leyte-Vidal et al., 2019).

En Latinoamérica existe como una gran problemática de contaminación por residuos metálicos en agua que está destinada para el consumo humano, además de México, la población de Argentina, Chile, el Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia (Reyes, Vergara, Torres, Díaz & González, 2016) consume aguas contaminadas con algún tipo de metal pesado que afecta directamente la salud pública.

Los principales contaminantes encontrados en acuíferos en diferentes regiones del país son: arsénico, manganeso, hierro, cadmio, plomo, cobre, silicio, zinc, entre otros en menores cantidades (Leyte-Vidal et al., 2019). En México, gran parte de estos

contaminantes son consecuencia de actividades industriales y la manera en la que los residuos son tratados y liberados al ambiente.

En México la norma oficial que regula las características del agua destinada para consumo humano es la NOM-127-SSA1-1994, donde se mencionan la concentración en límites permisibles para factores biológicos, organolépticos, químicos y radiactivos (Secretaría de Salud, 1994). Esos límites en muchas zonas del país son excedidos en redes de agua potable, por lo tanto, el consumo frecuente de agua contaminada promueve aumento de la concentración de estos metales en el cuerpo humano, lo cual puede derivar en patologías permanentes o irreversibles.

1.2 Efectos de los metales en la salud humana.

Los metales estás presentes de forma natural en suelos y aguas, incluso en organismos. Los compuestos en diferentes estados o formas orgánicas e inorgánicas pueden o no ser tóxicos, por lo cual las normativas de cada país determinan que concentraciones que son inofensivas basándose en los parámetros establecidos por el Codex Alimentarius y la Unión Europea (Medina-Pizzali, Robles, Mendoza & Torres, 2018).

A continuación se enlistan los metales que contaminan las aguas de acuíferos de acceso a la población, de igual manera se expone sus efectos sobre la salud y las patologías que pueden desarrollar.

Arsénico: La exposición prolongada a este metal, sea por consumo de agua contaminada, alimentos o inhalación de aire, puede provocar distintos tipos de cáncer, lesiones cutáneas, desarrollo de enfermedades cardiovasculares, patologías neurológicas, diabetes y lesiones del tracto gastrointestinal (OMS, 2018).

Manganeso: Puede aumentar su concentración en el cuerpo humano por consumo de agua contaminada, alimentos, inhalar aire contaminado, por administración intravenosa de fármacos ilegales o por vía cutánea.

Principalmente causa patologías neurológicas debido a la exposición crónica, determinando al síndrome como manganismo (Ramírez & Azcona, 2017).

Hierro: Inhalar polvos o humo de hierro puede provocar irritación de los pulmones y el tracto gastrointestinal, por otra parte, la exposición al óxido de hierro puede provocar una patología pulmonar conocida como neumoconiosis (Nordberg, 2012).

Cadmio: Comúnmente el humano se expone a este metal por consumo de alimentos contaminados, inhalación activa o pasiva de humo de tabaco y por inhalación de aire contaminado por actividad industrial. Las patologías derivadas por exposición a cadmio, frecuentemente son daño renal, degeneración del sistema óseo y respiratorio, está clasificado como carcinógeno (OMS, 2018).

Plomo: La principal vía de entrada al organismo es la aérea y en menor cantidad por consumo de agua y alimentos contaminados. El plomo interfiere la función celular generando efectos neurológicos, renales, endocrinos, hematológicos, efectos sobre las células germinales y está catalogado como carcinógeno (Nordberg, 2012).

Cobre: El cobre se encuentra naturalmente en aguas y alimentos, igual que otros metales, es necesario para una buena salud, pero en concentraciones muy altas puede provocar irritación en vías respiratorias, daño hepático y fallos renales (Vallee& Williams, 1968).

La presencia de metales pesado en el organismo es necesaria para funciones enzimáticas, su papel principal es actuar como un cofactor en el dominio metálico de la enzima. Por lo cual los metales en cantidades adecuadas y suficientes juegan un papel importante para los procesos biológicos (Vallee& Williams, 1968).

El manganeso es necesario para el correcto funcionamiento de complejos biológicos. Ejemplos de dichos compuestos son las metaloenzimas, algunas de estas enzimas que necesitan del manganeso como cofactor son las siguientes: superóxidodismutasa, arginasa, fosfoenolpiruvatocarboxinasa y glutamina sintasa (Uxúa& Barbosa, 2017).

Pese a ser necesario para los procesos biológicos antes mencionados, se debe destacar que se ha reportado que en altas concentraciones actúa como un potente neurotóxico. La exposición crónica o prolongada a este metal está asociada con alteraciones cognitivas debido al daño en las células nerviosas. Se ha reportado que el Mn interfiere con la correcta actividad mitocondrial de las células de modo que también afecta negativamente a células hepáticas, óseas y del grupo hemo (Ramírez & Azcona, 2017).

Estudios más recientes han involucrado al Mn como activador de vías de muerte celular; como se mencionó anteriormente, el manganeso se concentra en las mitocondrias y también en los lisosomas de la célula donde pueden generar especies reactivas de oxígeno (ROS, del inglés reactive oxygenspecies). Estudios realizados en células derivadas de roedores, específicamente la línea BV-2 de microglia (Henn, 2009), reportaron que las células expuestas a Mn²⁺ activan vías de producción de NO, lo cual promueve la síntesis de citoquinas TNF- α e IL-1 β , de tal manera que se ejerce un efecto citotóxico mediado por los ROS generados (como se muestra en la **figura 1**). De manera que la activación de vías de muerte celular está ligada a daño del material genético, liberación de catepsinas, factores de inducción de la apoptosis (AIF) y liberación de citocromo c al citoplasma (Porte, 2018).

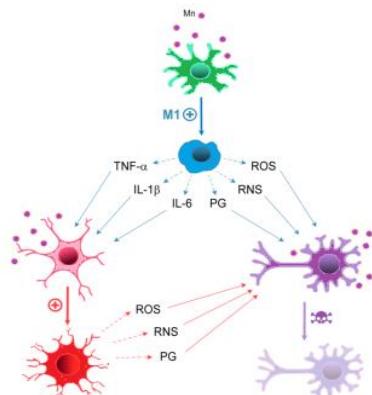


Figura 1: Neuro inflamación inducida por Mn (Porte, 2018)

1.3 Presencia de manganeso en los pozos de la región del Altiplano de Apan.

El municipio de Apan, Hidalgo mantiene su economía principalmente con actividades agrícolas y ganaderas, lo cual indica que una importante porción del suelo del territorio está destinada para dichas actividades. En 2009 se reportó que aproximadamente el 84% de suelo está ocupado por tierras de labor, mientras que la

zona urbana ocupaba apenas el 1.49% de un área total de 322.2 km² (CONAGUA, 2009).

El acuífero de este municipio que lleva por nombre Apan se registró el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea de la Comisión Nacional del Agua (SIGMAS) con la clave 1320, cubre una superficie de 733 km² que comprende en su totalidad el municipio de Emiliano Zapata, la mayor parte de Apan, Almoloya y Tepeapulco, así como una pequeña porción del municipio Tlanalapa (Huizar et al., 2001).

La subcuenca que corresponde al territorio del municipio de Apan tiene comunicación hidráulica con las subcuenca de Tecocomulco y Sahagún, donde la subcuenca correspondiente a Tecocomulco se encuentra topográficamente en una posición más alta por lo cual se infiere que esta es la zona de recarga para las subcuenca adyacentes (Huizar et al., 2001).

Tomando en cuenta los datos anteriores, se puede inferir que, debido a la baja actividad industrial del municipio (en comparación con zonas cercanas, como Fray Bernardino De Sahagún, que si cuenta con una zona industrial), es posible descartar la idea de que los niveles excesivos de metales reportados en diferentes pozos de la región de Apan (Hernández, Gómez & Hernández, 2017) se deben a las actividades industriales.

Sin embargo, analizando los estudios realizados por CONAGUA y la SEMARNAT en la región se puede afirmar que la causa principal de los altos niveles de manganeso en la región se debe a la naturaleza del suelo y sus características. El suelo dominante de la región es altamente poroso, rico en materia orgánica, pero sin buena capacidad para retener humedad (CONAGUA, 2009; SEMARNAT, 2012).

2. ANTECEDENTES

2.1 Teoría funcional de densidad (TFD).

La teoría funcional de la densidad (TFD) es una metodología que se usa para diseñar modelos de materiales y moléculas sin necesidad de recurrir a una fase experimental. La implementación de TFD para el desarrollo de modelos moleculares aplicada a sistemas electrónicos, es un método variacional, que permite aproximarnos a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizada con respecto a la densidad electrónica (Pineda, Resendis, Rojas & Sifuentes, 2018). La base teórica para la TFD fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad. El desarrollo más importante fue en 1965, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad electrónica.

Esta alternativa nos permite diseñar sistemas moleculares, calcular propiedades electrónicas, ópticas, y estructurales en términos de la optimización energética. Se ha recurrido al uso del software Gaussian 09 para realizar simulaciones, comparando diversas metodologías; Hartree-Fock y DFT-B3LYP y así encontrar optimizaciones energéticas de los sistemas en estudio (Medvede et al., 2017). Los diferentes tipos de metodologías (funcionales de la densidad) junto con las bases, permiten generar simulaciones de proceso en tiempo computacional relativamente rápido, comparado con otras metodologías (Kosar, Mahmood&Ayub, 2017).

2.2 Método de Hummers para la síntesis de grafeno oxidado

Hummers es uno de los métodos más utilizados para la obtención de grafeno y óxido de grafeno debido a la simplicidad y bajo coste para su implementación; sin embargo tiene las desventajas de implicar tiempos prolongados para la síntesis, además de requerir procesos purificación de las muestras obtenidas las cuales poseen tamaño

pequeño de hoja. Para la implantación de este método el grafito se tiene que inducir a un proceso de oxidación, esto se hace con la finalidad de vencer las Fuerzas de Van der Waals. La unión de grupos funcionales entre las capas del grafito se dirige tratando la muestra con agentes oxidantes, lo cual permite la exfoliación de las capas carbonosas que en volumen integran el grafito. Para mayores detalles véase la sección 6.2

El GO (**Figura 2**) tiende a aglutinarse por lo cual se utilizó el baño ultrasónico para evitar que las diferentes capas se volvieran a unir y de esta manera, evitar la intercalación de moléculas de agua u otros elementos (Soto et al., 2015).

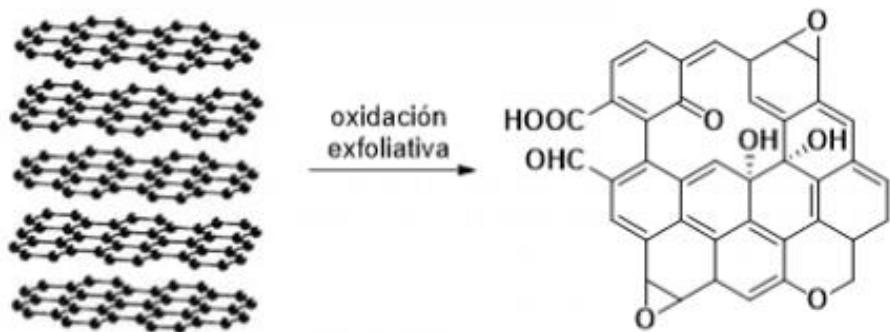


Figura 2: Obtención de GO a partir de grafito.

2.3 Técnicas de caracterización.

La caracterización de materiales se define como un proceso por el cual la estructura y propiedades de un material son probadas y medidas, de esta manera se puede conocer mejor un material y determinar características específicas que pueden ser únicas de este o bien las comparte con otros (Zhang, Li & Kumar, 2009).

Para este estudio principalmente se recurrió a la caracterización por espectroscopía Raman e Infrarroja, dado que fueron los datos principalmente obtenidos de la metodología de modelamiento y simulación.

2.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia de UV-Visible tiene como principio la absorción de radiación por molécula, que trae consigo la promoción de estados energéticos de los electrones los cuales como resultado de la interacción sufren una transición de un estado base hacia un estado de excitado. Cuando el electrón decae del estado excitado al estado base, este decaimiento conlleva algunos mecanismos de disipación de energía que pueden ser medidos por ejemplo con fotoluminiscencia (Challa, 2013).

Para la espectroscopia UV-Vis se aprovecha un espectro de longitudes de onda que oscila entre 190 a 900 nm, en donde además de la interacción del haz con el material, causando una absorción y transmitancia, también es dependiente de parámetros como la concentración del medio material y la distancia recorrida por el haz. La espectroscopía UV-Vis, como ya se ha mencionado anteriormente, marca un análisis en la medición de absorbancia y transmitancia dada la muestra. La ley de Beer establece que la absorbancia es proporcional a los parámetros de concentración de las entidades moleculares y la longitud de la celda, por medio de la ecuación (1).

$$A = -\log T = \varepsilon bc \quad (1)$$

Donde, A es la absorbancia, T es la transmitancia, c es la concentración de las moléculas responsables de la absorción de la radiación incidente, b es el espesor de la muestra, y ε corresponde a un coeficiente de absorción que se puede medir experimentalmente. Como A y T no son determinadas experimentales, se calculan con expresiones matemáticas aproximadas lo más exactas posibles, donde se debe tomar en cuenta la intensidad del haz emitido y la intensidad resultan en expresiones como las siguientes.

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Y

$$A \approx \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

Donde I_0 corresponde a la intensidad del haz incidente, e I corresponde a la intensidad del haz resultante en la interacción con la muestra. De manera general, el sistema se UV-Vis se compone de la siguiente manera (**Figura 3**).

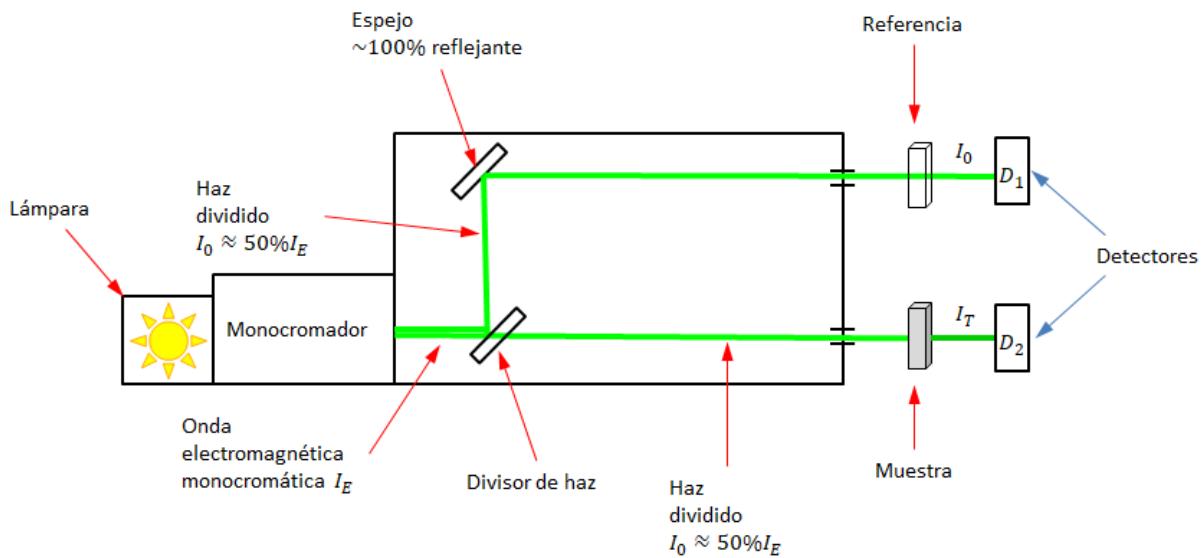


Figura 3: Representación esquemática de un sistema de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) en modo de medición de transmitancia.

2.3.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas de caracterización óptica más comunes, ya que hace referencia a la utilización de un radiación en la región de infrarrojo que se hace incidir en un material para caracterizar las vibraciones de los grupos químicos con momentos dipolares permanentes presentes en los materiales, la espectroscopia infrarroja tiene la capacidad de estimular procesos de tipo fonónico en los materiales debido a la energía incidida para caracterizar el material.

El estado de excitación de las moléculas no es tan grande como en el UV-Vis para ocasionar un salto energético a través de la brecha prohibida de energía hasta la banda de conducción, ya que las moléculas no absorben tanta energía de los haces

incidentes en una medición IR. Esto da como resultado una excitación que se traduce en términos de movimientos rotacionales, vibracionales y translacionales.

Las vibraciones moleculares dan lugar a las bandas de absorción a través del espectro infrarrojo, además de los otros movimientos moleculares.

Se debe considerar a los átomos en equilibrio que están alrededor, ya que cada movimiento (rotación, translación y vibración) tiene 3 grados de libertad. De manera general, cuando se hace incidir el haz infrarrojo en el material en cuestión, las moléculas interactúan con la radiación de manera que si la frecuencia del haz coincide con la frecuencia de algún modo de oscilación de la molécula (**Figura 4**) esta absorbe energía que se traduce en un incremento de la energía vibracional (o cinética).

En el análisis cuantitativo de la espectroscopía de infrarrojo surge a raíz de la rapidez en que la energía se transporta en un haz para ser incidido sobre la muestra para su absorción y la que no se logra absorber. En este sentido la espectroscopía IR en su montaje es muy semejante a la espectroscopía UV-Vis, es decir, compara la transmisión o reflexión de ondas que interactúan con la materia y presenta un espectro resultado del comparativo de una referencia y una muestra de estudio.

La espectroscopía infrarroja es una de las más utilizadas en la caracterización de materiales debido a su fácil uso y la amplia variedad de muestras que se pueden utilizar, desde sólidos delgados a líquidos varios.

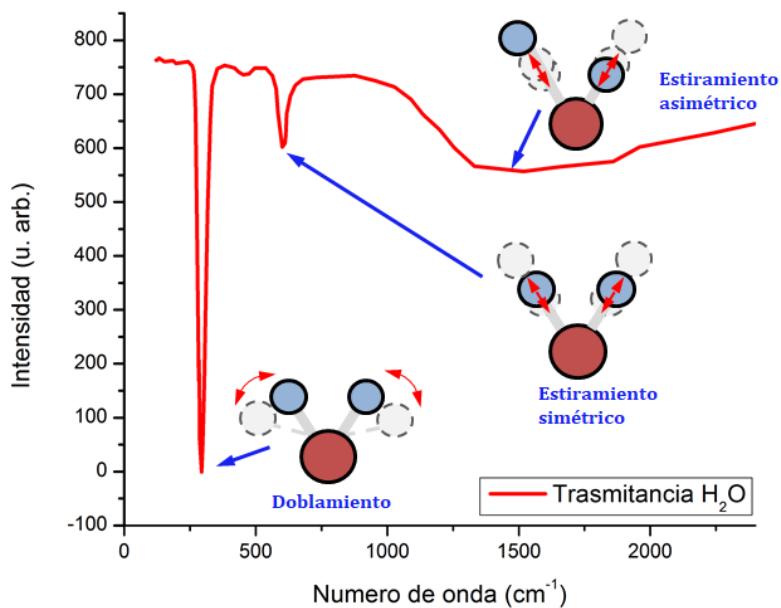


Figura 4: Representación esquemática de la obtención de los espectros infrarrojos (IR) a través de la transmisión de una onda infrarroja.

2.3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es otra técnica de caracterización espectroscópica no destructiva que se puede implementar en casi todos los materiales, ya sean compuestos orgánicos e inorgánicos. La cual nos brinda información estructural, composicional y química con gran detalle. Esta espectroscopía tiene como principio el análisis de la interacción de una onda electromagnética que se dispersa a través de un material.

La onda que se incide a la muestra a caracterizar tiene las características de ser un haz coherente y monocromático, teniendo principios asociados a las rotaciones y vibraciones moleculares, después esta luz dispersada se analiza debido a que existe un cambio de frecuencia dependiendo del material en cuestión (**Figura 5**).

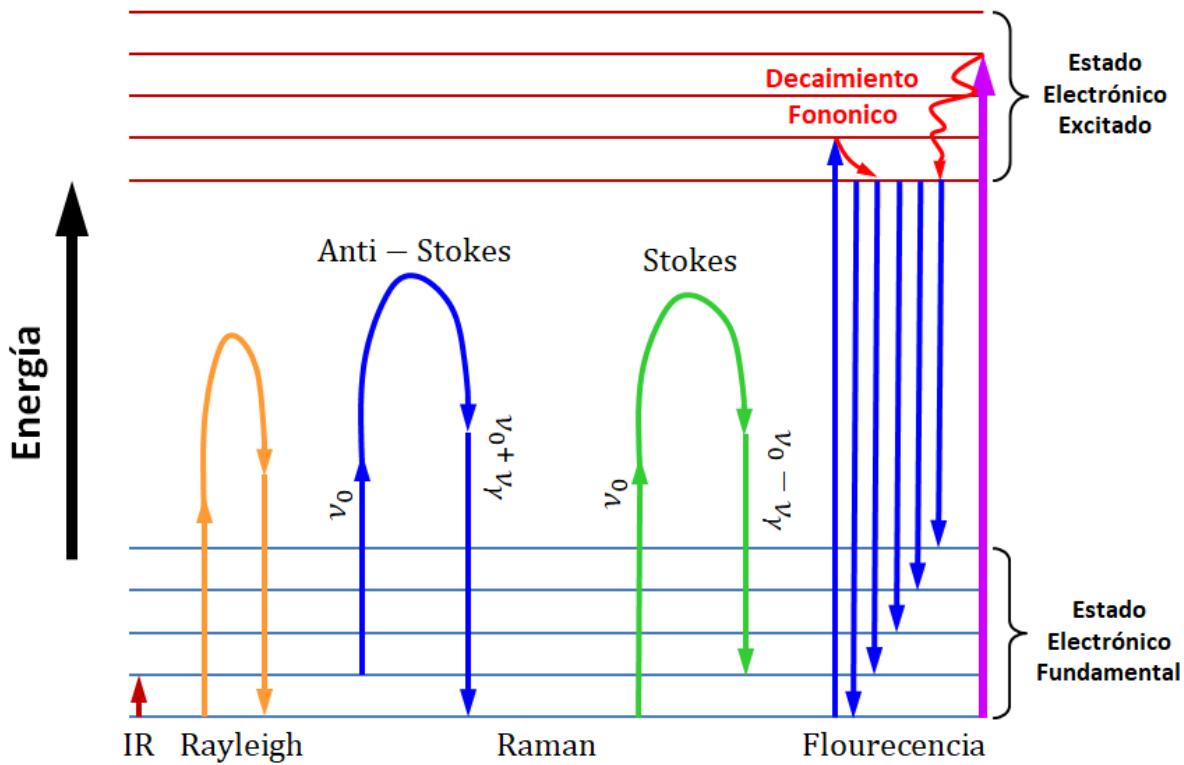


Figura 5: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones onda electromagnética-materia.

En la **figura 5**, se muestran los fenómenos que ocurren como resultado de la interacción de una onda monocromática y coherente. La luz dispersada después de incidir en el material tiene generalmente la misma frecuencia del haz incidente, sin embargo, una pequeña parte de la luz si presenta un cambio, la cual brinda información de la composición molecular. Los enlaces químicos iones y átomos que componen las moléculas del material se ven afectados resultando en movimientos (rotaciones o vibraciones), cuyas frecuencias específicas están en función a la masa de las partículas y sus enlaces. Los movimientos producidos debido a las frecuencias modificadas se reflejan en el análisis ya que se produce energía

molecular que se traduce en un diagrama energético representado por líneas y viendo las transiciones energéticas.

El espectro de Raman está conformado principalmente por 3 tipos de bandas resultado de los diferentes fenómenos dispersivos, una es la banda principal o la banda de Rayleigh, que no aporta información sobre la muestra. Esta banda está asociada básicamente a fotones reflejados que no sufren de cambio de energía considerable de tal manera que nos brinde alguna información, es decir, son fotones que después de su interacción son medidos como fotones en un nivel energético idéntico al cual fueron emitidos, antes de su incidencia. La banda de Raman Stokes y anti-Stokes son las bandas que realmente nos brindan información tal que al realizar un análisis profundo se pueden establecer las diferentes características del material (**Figura 6**).

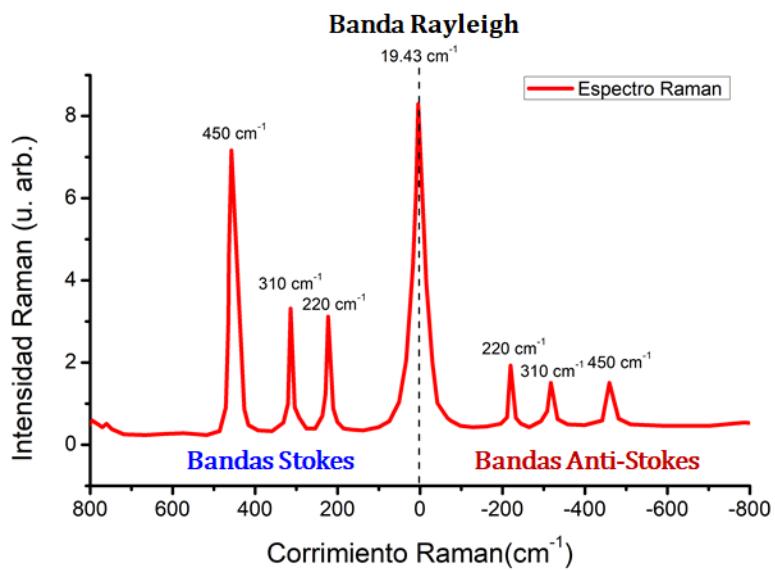


Figura 6: Representación esquemática de las bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

2.3.3 *Microscopía electrónica de barrido*

La alta resolución y las capacidades de análisis de las características morfológicas, estructurales y químicas de una muestra son las principales ventajas de esta microscopía que se han aprovechado para la caracterización de materiales bajo un amplio estudio. Esta técnica es de análisis topográfico, utilizándose en materiales semiconductores, películas delgadas y hasta en nanopartículas ya que posee potentes capacidades de resolución, magnificación y versatilidad (Amelinckx, 1997).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electronic Microscopy) es capaz de obtener micrografías de la muestra a analizar, pero el principio hace referencia al comportamiento del material reaccionando a la incidencia de un haz de electrones, este impacto de electrones de alta energía al material causa una serie de señales que son detectadas por el equipo estimulando múltiples detectores dentro de este.

Dentro del sistema existe un arreglo óptico, que trabaja dentro de un plano x y para adquirir la imagen, la resolución puede ser tan alta hasta alcanzar a resolver imágenes de hasta 2 nm, bajo condiciones adecuadas y con muestras de buena calidad. Sin embargo, se debe de tomar en consideración un análisis detallado de las imágenes resultantes, ya que no siempre son fáciles de interpretar, como se muestra en la **figura7**.

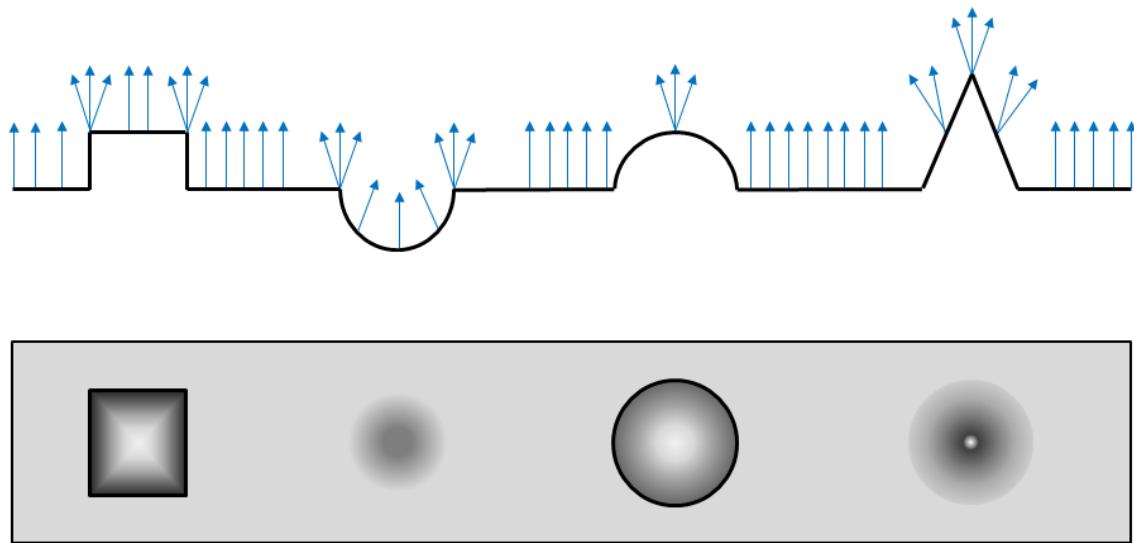


Figura 7: Representación esquemática de análisis topográfico con microscopio electrónico de barrido (SEM; por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope,).

2.3.4 Espectroscopía de rayos x dispersados

Típicamente el equipo de Espectroscopía de rayos X dispersados (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) se encuentra considerado como un aditamento que aprovecha la infraestructura del SEM para ser incorporado.

Esto se debe a que igual que el SEM, la espectroscopía de rayos X dispersados utiliza también un haz de electrones de alta energía, permitiendo así, determinar la especie y cantidad de elementos químicos encontrados en una muestra debido a la detección de estos rayos X emitidos por los átomos, ya que estos son característicos a cada átomo del material, de tal manera que la energía asociada se recopila para la información del material en cuestión por medio de un micro analizador, siendo el principio básico de la espectroscopía de rayos X dispersados (Amelinckx, 1997).

El EDS puede adaptarse a partir de un microscopio electrónico de barrido o de transmisión, debido a que el haz de electrones empleados es el mismo. Una de las características de esta espectroscopia es que, dado el haz de electrones irradiado en una zona específica de la muestra, el micro analizador EDS no solo puede proporcionar la composición química general de la muestra, sino que también de esa zona de forma específica. En esencia, es un cañón de electrones bombardeando una muestra, que irá estimulando electrones de los orbitales internos de los átomos lo cual genera una radiación característica.

El detector del EDS es un diodo se compone de un cristal de silicio junto con algunos átomos de Li que ayudan a compensar la baja concentración de impurezas. Un espectro puede ser obtenido de casi cualquier muestra, variando así, la aceleración del voltaje empleado ya que la generación de rayos X depende del material a analizar.

2.3.5 *Difracción de rayos X*

Este método se considera como uno de los mejores para la determinación de estructuras cristalinas de los materiales, dando lugar a la identificación de compuestos químicos a partir de esta, lo que se traduce a una identificación de diferentes isómeros. Los rayos X son ondas electromagnéticas que poseen una longitud de onda menor a la luz visible, con un orden de 0.1 nm. La difracción de rayos X fue descubierta en 1912, desde ese entonces fue estudiada, analizada e implementada para el estudio de materiales y su composición.

Esta difracción es el resultado de la interacción de un haz de rayos X con electrones de un cristal, ya que la distancia de los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la del haz radiado. El principio de la difracción de rayos X consiste en medir ángulos e intensidades que son difractados por el material en cuestión por medio de un detector que reconstruye matemáticamente las formas atómicas, posiciones angulares y distribuciones electrónicas.

3. JUSTIFICACIÓN

Desde el punto de vista disciplinar el trabajo que se presenta propone estrategias innovadoras para la remediación del agua y en su desarrollo genera conocimiento y se aproxima a la aplicación del mismo. Así pues, en este trabajo se presenta un análisis teórico de un sistema de grafeno modificado. Adicionalmente se implementa un procedimiento de fabricación de grafeno y óxido de grafeno modificado con la finalidad de obtener un producto que sería comparado con los materiales modelados. El producto experimental fue obtenido a partir de la síntesis de grafeno basada en grafito comercial. El desarrollo de un estudio teórico e implementación de procedimientos experimentales dan pauta al desarrollo de futuras aplicaciones o investigaciones, que podrían buscar la implementación de este tipo de materiales como una estrategia para la remediación de la contaminación en aguas por metales.

3.1 Planteamiento del problema

El desarrollo de investigación interdisciplinaria nos lleva al desarrollo de soluciones a problemas que encuentran en la frontera del conocimiento ya que nos permite romper con los paradigmas a los que típicamente se acotaría la búsqueda de soluciones dependiendo de la disciplina. En este contexto la preparación de Ingeniero en Biociencias, surge de una formación multidisciplinaria emergente, lo cual nos permite implementar estrategias.

Un Ingeniero en Biociencias (IBC) integra conocimientos en la implementación del modelado y la simulación como estrategias que se proponen como auxiliares. Además posee una formación práctica que le permite el trabajo en laboratorio de tal manera que está capacitado para la implementación y desarrollo de experimentos.

Aprovechando las habilidades que se posee se buscó la implementación de una estrategia que resuelva un problema que genera un impacto ambiental el cual posee fuertes efectos nocivos a los sistemas biológicos. Como se mencionó previamente los metales juegan un rol importante en los procesos celulares de los seres vivos, y por ende en los sistemas biológicos; sin embargo existen límites en las cantidades

que son seguras para los seres vivos antes de convertirse en una problemática de salud especialmente para los seres humanos.

Con estos conocimientos como antecedente y los resultados que se han publicado referentes a las cantidades de contaminantes en la zona de Apan, se procedió a la selección de un material que pueda ser sintetizado con bajos costos de producción y que posea potencial de implementación para la adsorción de metales, en particular la captación de manganeso.

4. HIPÓTESIS

Los sistemas de grafeno modificado poseen un alto potencial de adsorción de metales en los diferentes defectos que se presentan de manera natural. De tal manera que estos se podrían implementar en el desarrollo de filtros o diferentes tecnologías de separación de metales en agua.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general.

Estudiar y diseñar teórica y experimentalmente un sistema basado en grafeno modificado con potencial de aplicación en remediación de agua.

5.2 Objetivos específicos.

- 1) Modelar, optimizar y simular un sistema basado en grafeno modificado, con la finalidad de analizar sus propiedades estructurales, electrónicas y energéticas.
- 2) Estudiar teóricamente la adsorción de cúmulos de manganeso en defectos de grafeno modificado.
- 3) Sintetizar y caracterizar óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido con el objetivo de producir capas modificadas de grafeno.

6. METODOLOGÍA

6.1 Requerimientos y métodos computacionales.

Durante el desarrollo de la fase teórica, se recurrió a distintos elementos para hacer posible la obtención de los datos que se compraron con los resultados experimentales. Los requisitos mínimos consistieron en:

Software Gaussian09 con licencia de uso: Imprescindible para el modelamiento molecular y simulación.

Equipo de cómputo : Equipo personal útil (Laptop Dell Inspiron 15 2016, Windows 7 ultimate/ Ubuntu) para procesar las simulaciones más básicas y para ajustar los parámetros de las simulaciones más complejas.

SO Ubuntu: La interfaz de la terminal de Ubuntu es necesaria para enviar los archivos en formato.com al servidor de super-cómputo.

Servidor de supercomputo: En este servidor ubicado en las instalaciones de la Escuela Superior de Apan fueron procesadas las simulaciones más complejas, para soslayar la demanda computacional en tiempo y memoria RAM.

El primer paso para realizar las simulaciones, es el diseño de las moléculas que se van a sintetizar. El equipo de cómputo básico es útil para hacer las primeras aproximaciones semiempíricos, que resultan ser prácticas y rápidas.

El diseño de los sistemas a modelar se realiza en la interfaz gráfica GaussView (**Figura 8**), esta funciona junto con Gaussian09 para poder usar los comandos de líneas de instrucción, además es útil para visualizar gráficas de espectros de vibraciones, las animaciones de los diferentes modos vibracionales y otros datos de salida, como la densidad de carga, orbitales moleculares, superficies de potencial electrostático, entre otros.

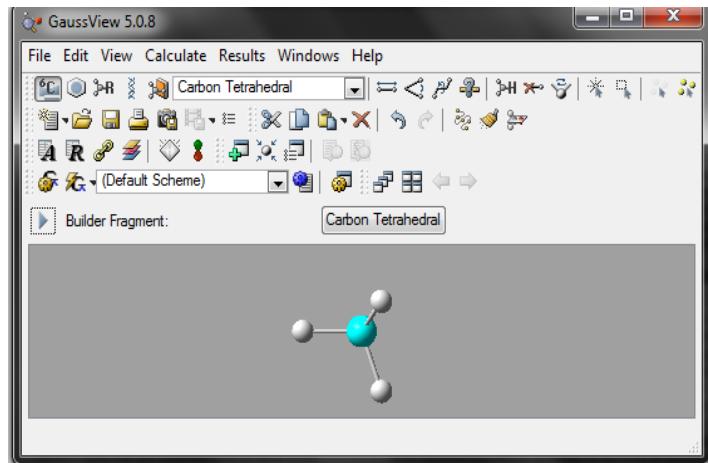


Figura 8: Interfaz de visualizador GaussView.

Las simulaciones iniciales se procesaron con parámetros sencillos, únicamente modificando algunas de las opciones que ofrece GaussianCalculationSetup (**Figura 9**); específicamente los siguientes:

Job Type: Opt+Freq

Method: Ground State, Semi-empirical, Default Spin, PM6

Title: Aquí se asigna un título para identificar el archivo

Link 0: Memory Limit 1GB (opcional 2GB), Share Processors 1 (opcional 2).

General: Use Quadratically Convergent SCF.

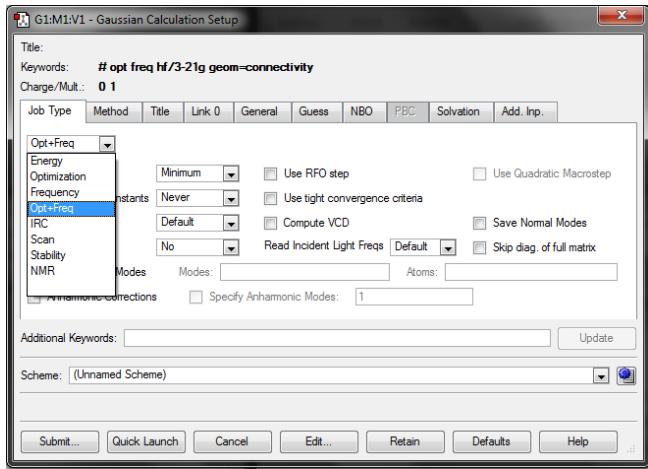


Figura 9: Interfaz Gaussian Calculation Setup. En esta interfaz los parámetros de simulación pueden ser ajustados.

Las aproximaciones del modelamiento pueden resultar convincentes al momento de usar una metodología simple, sin embargo, al usar bases y metodologías más complejas, el resultado puede dejar de ser satisfactorio

Tabla 1: Se muestra la comparación entre el mismo modelado, pero utilizando una metodología distinta, se han seleccionado las frecuencias 1 en ambos casos porque es común encontrar valores negativos en las primeras 3, y también se ha seleccionado la frecuencia 105 porque es donde se encuentra el modo vibracional donde el grupo funcional inducido interactúa con el sustrato.

| Datos | PM6 | B3LYP |
|----------------|-----------------|---------------|
| Energía total | 0.20258688 a.u. | -1915.789 a.u |
| Base | ZDO | 6-311G |
| Frecuencia 1 | 23.51 | -393.12 |
| Infrarrojo 1 | 0.1381 | 66.0209 |
| Frecuencia 105 | 1024.5 | 1020.40 |
| Infrarrojo 105 | 149.559 | 15.6119 |

En la siguiente tabla 1 se expone un ejemplo donde la misma simulación con parámetros reajustados no genera un resultado útil. El modelamiento base (**Figura 10**) de este proyecto fue una corona finita de grafeno, la cual es una estructura teórica. Este modelo antes de ser simulado con distintos grupos funcionales, pasó por la metodología antes mencionada, donde se comenzó con parámetros que permitieran una simulación rápida para primeras aproximaciones y posteriormente se aplicó una metodología y bases más sofisticadas.

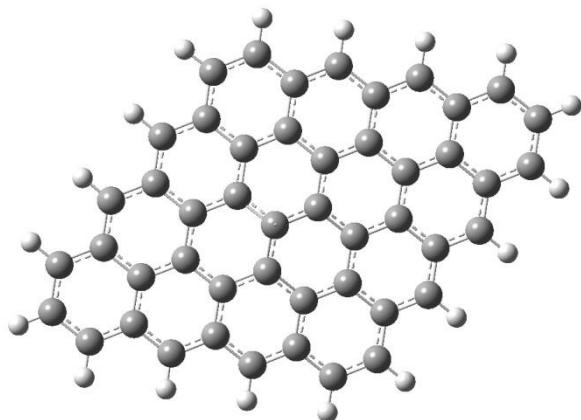


Figura 10: Corona de grafeno pasivada con hidrógenos en la periferia para evitar que la estructura se pliegue sobre sí misma.

Los grupos funcionales estudiados en cada corona de grafeno fueron: OH, COOH, CO y O debido a que son los grupos que se encuentran con más frecuencia en láminas de grafeno oxidado (GO) (Szabó et al., 2006). Cada uno de los grupos funcionales después de las primeras aproximaciones (cálculos semiempíricos), se recalcularon con la metodología B3LYP y las bases 631-G y 6311G donde los parámetros en GaussianCalculationSetup, fueron los siguientes:

Job Type: Opt+Freq

Compute Raman: Yes

Method: Ground State, DFT, Default Spin, B3LYP

Basis Set: 6-31G / 6311G

Title: Aquí se asigna un título para identificar el archivo

Link 0: Memory Limit 4GB (opcional 8GB), Share Processors 4 (opcional 8).

General: Use Quadratically Convergent SCF.

Las bases disponibles en Gaussian fueron mejoradas para reducir el error de manera significativa y mejorar notablemente cálculos de propiedades como las energías de atomización, de adsorción entre otras (Frisch, Pople&Binkley, 1984).

La finalidad de diseñar la corona de grafeno con cada grupo funcional, (**Figura 11**) es demostrar mediante una optimización que los grupos oxidantes son estables en términos energéticos, de modo que se puedan comparar con los resultados de las diferentes caracterizaciones del óxido de grafeno sintetizado (estas graficas teóricas serán comparadas con las gráficas de los resultados experimentales en los capítulos IV y V). Posteriormente se estudiara la interacción de cúmulos de manganeso en diferentes conformaciones con los grupos funcionales, lo cual denotaría la viabilidad de implementar GO como un eficiente filtro para remover cúmulos de metales de aguas contaminadas.

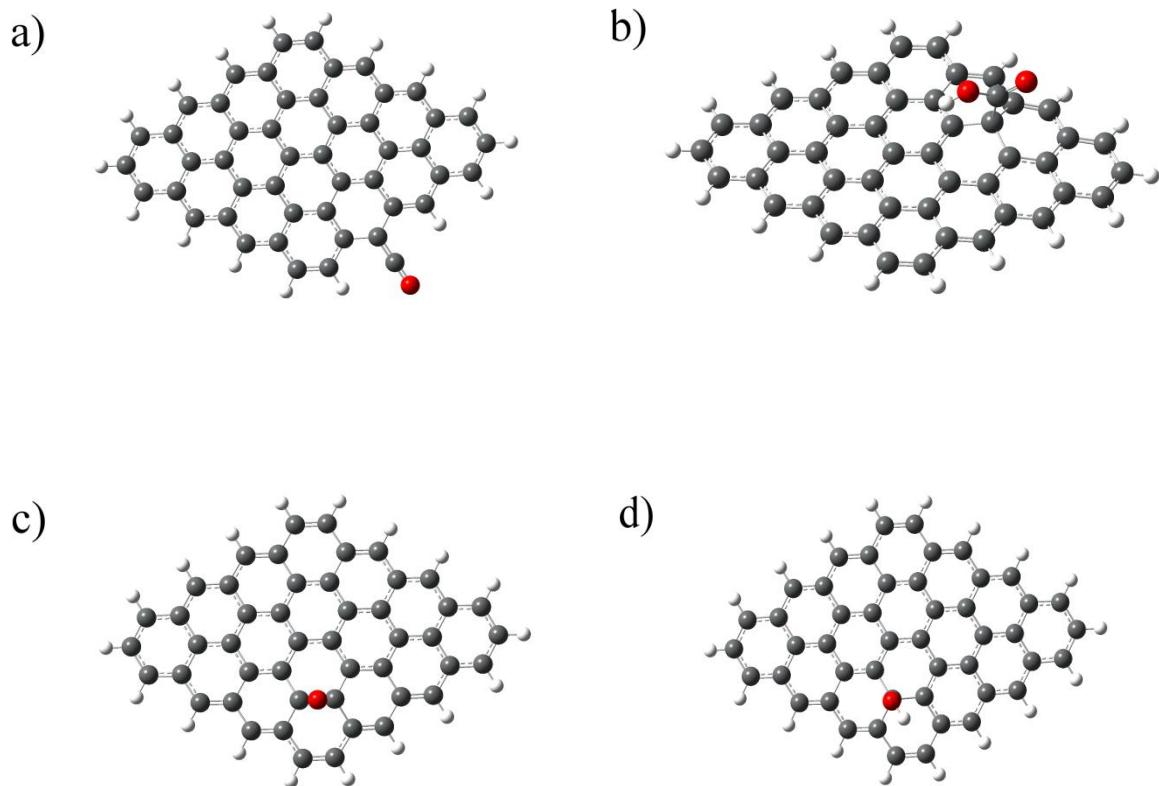


Figura 11. Diferentes coronas de GO simuladas, donde a) contiene un grupo CO, b) contiene un grupo COOH, y c) contiene un grupo O formando un puente entre dos carbonos de la corona de GO (epóxido) y d) contiene un grupo OH (hidróxido).

El diseño de los cúmulos de manganeso (**Figura 12**) Mn_2 , Mn_3 y Mn_4 (estructuras planas y tridimensionales) (Zhang et al., 2016), se optimizaron con diferentes multiplicidades hasta encontrar la estructura más estable (optimización de la energía como función de la estructura geométrica, electrónica y espinorial).

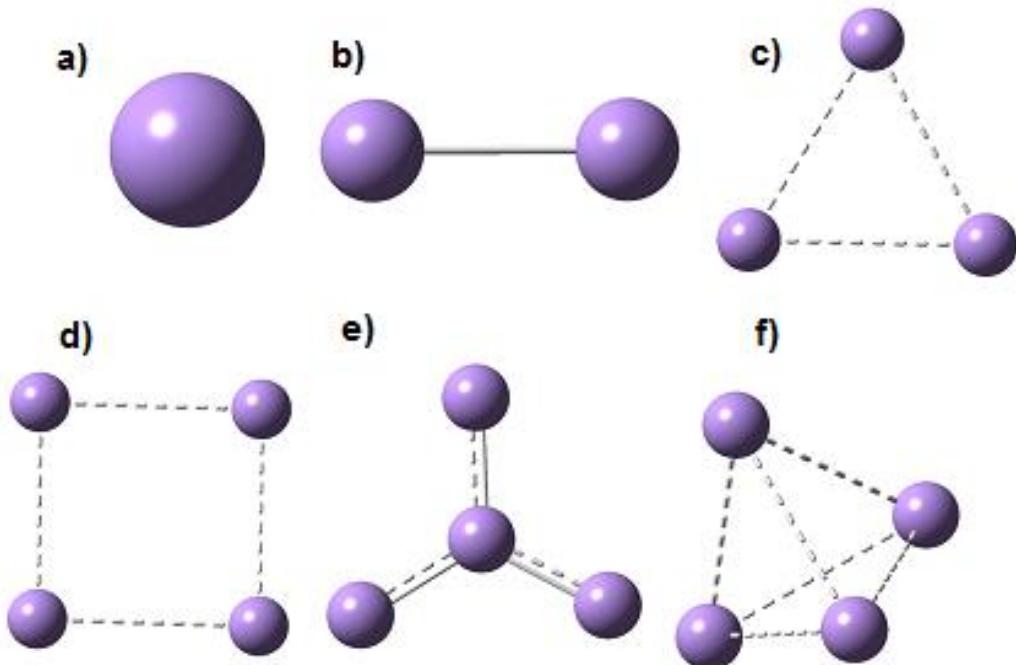


Figura 12: Cúmulos de manganeso optimizados con diferente número de átomos y multiplicidades. a) Mn, b) Mn₂, c) Mn₃, d) y e) Mn₄ planar, f) Mn₄ tridimensional.

6.2 Fase experimental

Durante el desarrollo de la fase experimental, los procedimientos para la obtención del GO se basaron en la método de Hummers modificado debido a que ofrece un alto rendimiento (comparado con otros métodos), y además una metodología alternativa para optimizar el proceso de síntesis, debido a que los procesos de reacción tienden a ser muy costosos en tiempo, consumo de reactivos y que generan residuos contaminantes.

Optimizar el proceso logra generar expectativas para alcanzar el escalamiento y también permite identificar las posibles fallas o desventajas de llevar la síntesis de GO a una planta piloto. Este quedara plasmado como un trabajo futuro.

6.2.1 Síntesis de grafeno oxidado (GO) por método de Hummers

La obtención de grafeno y oxido de grafeno se realizó mediante el siguiente procedimiento.

En un matraz redondo se disolvió 2.5g de grafito suave de lápices 9B en 34.5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10%.

Se adicionó lentamente 4.5 g de permanganato de potasio (KMn_4O), al terminar de agregar se aumentó la temperatura a 35°C bajo agitación constante a 1000 rpm durante 2 horas.

Posteriormente se le agregó gota a gota 69 mL de agua destilada aumentando la temperatura a 84°C. Enseguida el calentamiento fue finalizado y se mantuvo en agitación durante 15 min.

Se adicionaron 10 mL de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, se dejó en reposo durante 40 min. Se lavó y centrifugó a 1500 rpm por 3 min.

La muestra obtenida (aproximadamente de 3.0g) se volvió a tratar ahora con 69 mL de ácido sulfúrico concentrado, 9 g de permanganato de potasio, con agitación constante durante 2 horas.

Al terminar 138 mL de agua destilada fueron agregados y se dejó 15 min. En agitación. Pasando ese tiempo, 20 mL de H_2O_2 se agregaron a la muestra y se dejó reposar.

Tras el reposo se realizó el lavado del sólido obtenido, mediante centrifugación con 1L de solución 1:10 de HCl en agua a 1500 rpm durante 5 min. El precipitado se secó a 60°C en estufa por 24 horas.

Al producto seco obtenido, se le agregó 200 mL de agua destilada y fue sometido a tratamiento con baño ultrasónico a 250 MHz durante 1 hora 15 minutos (Soto et al., 2015).

6.2.2 Metodología experimental (Hummers Modificada)

Tal y como se mencionó previamente se propuso una implementación alternativa de bajo impacto ambiental, es decir, se buscó implementar un método verde para la síntesis de nuestro material. Esta metodología comparada contra Hummers tradicional, es más efectiva y fácil de solventar, debido a que la cantidad de reactivos es mínima, además los tiempos de reacción son optimizados al dirigir la oxidación agregando gradualmente (intervalos de 40 minutos) únicamente persulfato.

Con antecedentes de que el anión persulfato ($S_2O_8^{2-}$) ha sido empleado en la degradación química de hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, para la remediación de suelos contaminados (Liang, Wang & Bruell, 2007; Liang, Huang & Chen, 2008); se ha probado la oxidación con persulfato de sodio, potasio o amonio en presencia o ausencia de H_2O_2 , debido a que existen reportes controversiales respecto a su activación, o sinergia en la oxidación mediada por radicales libres. (Kronholm, Jyske & Riekkola, 2000; Yun, Yoo, Bae, Kim & Lee, 2017)

6.2.3 Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis.

Las ventajas o desventajas de utilizar cada método de síntesis las hemos basado principalmente en el coste-beneficio de cada metodología, de igual manera en la optimización del proceso, es decir, que tan eficiente es la metodología.

Como se muestra en la **Tabla 2**, los métodos utilizados, comparados con métodos documentados en la literatura, son más eficientes en varios aspectos, cabe recalcar que en la tabla únicamente se consideran el tiempo de reacción, las proporciones de grupos oxidantes presentes respecto al carbono (C/O) y algunas consideraciones generales, sin embargo, el tiempo de experimentación es importante desde el inicio hasta la obtención final del material.

Tabla 2: Comparativa de diferentes métodos de síntesis de OG (Fariás, Flores, Rosales, López & Sáenz, 2017)

| Método | Oxidantes | Solvente | Tiempo de oxidación | C/O | Observaciones | Desventajas |
|--------------|--|---|---------------------|--------------|--|-----------------------------------|
| Brodie | KClO ₃ | HNO ₃ | 72-96 horas | 2.16 | Estable, poco contaminante exfoliación pobre | Lento |
| Staudenmaier | KClO ₃ | HNO ₃ , H ₂ SO ₄ | 96 horas | 2.6 | No reportado | No reportado |
| Hummers | NaNO ₃ , KMnO ₄ | H ₂ SO ₄ | 1 hora | 2.25 | Reacción rápida | Costoso y muy contaminante |
| Alternativa | NaS ₂ O ₈ , KS ₂ O ₈ , (NH ₄)S ₂ O ₈ | Agua destilada | 1 hora | No reportado | Rápido y poco contaminante | Contaminación en la muestra final |

El método de Hummers tiene como principal ventaja, dar un buen rendimiento, debido a que permite obtener una cantidad considerable de GO con una buena proporción O/C (oxígeno/carbono), además de generar la reacción relativamente rápido y es posible trabajarla con materiales de laboratorio comunes.

Como es de esperarse tiene su contraparte, donde, las altas cantidades de los reactivos necesarios para la obtención de GO mediante Hummers, hacen que se convierta en un método costoso en tiempo y dinero (Soto et al., 2015).

La metodología alternativa es mucho más eficiente porque opuesto al método de Hummers, requiere de cantidades mínimas de reactivos para dirigir la oxidación y además se hipotetiza que la exfoliación ocurre a la par durante la adición del agente oxidante, como se muestra de manera general en la **figura 1**.

Gracias a esta ventaja, se podría suponer que el escalamiento de producción podría ser fácil, sin embargo, la metodología tiene como principal desventaja, la presencia de contaminantes de los cuales se desconoce el tipo, además de que añadir un proceso de purificación supone un trabajo adicional, el cual también debería ser optimizado.

6.2.4 Metodología de Hummers modificada

- Procedimiento de oxidación

Se extrajeron las barras de grafito de lápices Berol TURQUOISE 6B®, con mortero y pistilo fueron pulverizadas hasta que la cavidad del mortero adquirió un brillo metálico uniforme. Se pesaron dos alícuotas de 100 mg de polvo de grafito (8.3257 mmol de carbono elemental), la primera se colocó en un matraces de fondo redondo, la segunda en un matraz Erlenmeyer y se disolvieron en 10 mL de agua desionizada, formando suspensiones al 1%; con objeto de evitar la agregación interparticular durante la oxidación. Como fuentes de suministro de energía se adaptaron para su comparación, el método solvotérmico y el método ultrasónico (Niyogi et al., 2006). La implementación de un sistema dual de oxidantes tiene por objeto proveer de un medio de reacción con el potencial electroquímico suficiente para la activación del anión persulfato por el radical peróxido, al tiempo que abre trayectorias paralelas y degeneradas de reacción para la oxidación de grafeno/grafito totalmente independiente de la participación del otro agente oxidante (Yun, Yoo, Bae, Kim & Lee, 2017).

- ***Tratamiento solvotérmico***

La suspensión de grafito al 1% se dispuso bajo agitación magnética vigorosa a reflujo. Durante un periodo de 30 minutos de realizaron tres adiciones equivalentes de persulfato de sodio hasta completar 2.202 g (9.2508 mmol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 99%) intercalando entre estas las adiciones de volúmenes iguales de peróxido de hidrógeno hasta completar 10.5 mL (9.2508 mmol de $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{ac.}}$ 30% V/V). No se efectuó control de pH. Completadas las adiciones, se permitió reaccionar por 1 h más.

- ***Dispersión ultrasónica***

La suspensión de grafito al 1% se dispuso bajo agitación ultrasónica (60W, 20 kHz). Durante un periodo de 30 minutos de realizaron tres adiciones de persulfato de sodio hasta completar 2.111 g (9.2508 mmol de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 99%) intercalando entre estas las adiciones de volúmenes iguales de peróxido de hidrógeno hasta completar 10.5 mL (9.2508 mmol de $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{ac.}}$ 30% V/V). No se efectuó control de pH. Completadas las adiciones, se permitió reaccionar por 30 minutos más.

Tras los periodos estipulados, las reacciones se dieron por concluidas, entonces se detuvo el suministro de energía y se procedió al procesamiento del crudo de reacción. Con objeto de separar la fracción oxidada (óxidos de grafeno y grafito) de la fracción hidrocarbonada (grafeno y grafito sin reaccionar), se implementó una técnica de partición líquido-líquido.

- ***Aislamiento y purificación del grafeno oxidado.***

El crudo de reacción se trasvasó a un embudo de separación y se adicionaron 10 mL de disolvente orgánico: benceno (0.847 g/mL) para la dispersión solvotérmica y tolueno (0.865 g/mL) para la dispersión ultrasónica. Se agitaron vigorosamente y se permitió la separación de las fases orgánica y acuosa; en aquellos casos donde se observó emulsificación se adicionó salmuera ($\text{NaCl}_{\text{ac. sat.}}$) para destruir las dispersiones. Las fases acuosas se recuperaron y se lavaron dos ocasiones más con el mismo disolvente.

Esta operación de laboratorio se fundamentó en la intensidad diferencial de las interacciones de naturaleza polar como las que establece el óxido de grafeno/grafito con el agua (enlaces de hidrógeno) con las interacciones de naturaleza dispersiva

dominantes en la química de hidrocarburos insaturados (dispersiones de London y fuerzas de van der Waals) como en los sistemas grafeno/grafito-benceno/tolueno.

En tubos Falcon® de 50 mL fueron depositadas las fases acuosas, se adicionaron 20 mL de agua desionizada, fueron centrifugadas a 4000 rpm durante 15 minutos y se decantaron. La operación se repitió dos veces más resuspendiendo entre cada centrifugación, con objeto de remover el exceso de iones remanentes en solución. Tras la última centrifugación, los sedimentos de los productos fueron depositados en papel filtro cuantitativo Whatman® Grado 41 (tamaño de poro 20 μm) y en un dispositivo de filtrado al vacío, se lavó dos veces más con volúmenes iguales de agua desionizada.

Cabe mencionarse que todo intento de separación con membranas para recuperar las fracciones enriquecidas con materiales micrométricos y nanométricos fue imposible, posiblemente por una distribución amplia y uniforme de tamaño de partícula después del tratamiento.

Finalmente, las muestras fueron etiquetadas y se procedió a su secado con aire en primera instancia, posteriormente en estufa a temperatura de 70°C; con objeto de evitar la posible deshidratación de los óxidos de grafeno/grafito sintetizados, por un periodo de 3 h aproximadamente. Las muestras fueron conservadas sobre sílica como desecante hasta su caracterización.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Discusión

En su implementación experimental se afrontaron diversas problemáticas, entre ellas se pueden destacar la falta de infraestructura experimental adecuada, la necesidad de reactivos de mejor calidad ya que estos dos obstáculos llevaron a la obtención de muestras con una cantidad considerable de residuos contaminantes en las muestras obtenidas. Además, se requerían largos tiempos de espera para obtener los resultados de la caracterización debido a que para la caracterización se requería de

infraestructura externa a la universidad. Todo esto nos llevó a enfocar nuestro interés para el sustento de esta tesis en optar por un camino con preferencia en la simulación como una herramienta importante durante todo el desarrollo para entender mejor la interacción entre nuestro material propuesto y distintos grupos oxidantes.

A pesar de todo lo antes mencionado es importante remarcar que se tuvo un avance considerable en la implementación de una de las técnicas de fabricación más utilizada para la obtención de este tipo de materiales. Como parte de las aportaciones que se realizaron con este trabajo de tesis se puede destacar la implementación de metodología verdes, las cuales tenían como propósito la reducción de residuos y/o productos secundarios que resultaran altamente contaminantes.

7.2 Resultados experimentales

7.2.1 Caracterización del grafeno

Con la finalidad de determinar el comportamiento electrónico del material se implementó la espectroscopia de absorción UV-Vis. En la **figura 13** se presentan los espectros de absorción UV-Vis de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (r-GO). El GO exhibió un pico de absorción a $\sim 230\text{ nm}$, este pico se atribuye a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los enlaces C – C aromáticos. Además, se evidencia una contribución adicional al espectro de absorción a $\sim 301\text{ nm}$ debido a transiciones $n-\pi^*$ de enlaces C = O presentes en GO. En el caso de las muestras de r-GO, tenemos que la banda de absorción característica a $\sim 301\text{ nm}$ desapareció y la banda de absorción a $\sim 230\text{ nm}$ en el espectro GO presenta un corrimiento al rojo, terminando con un desplazamiento hasta $\sim 260\text{ nm}$. Lo anterior confirma la reducción del GO y la restauración parcial de la red π correspondiente al r-GO.

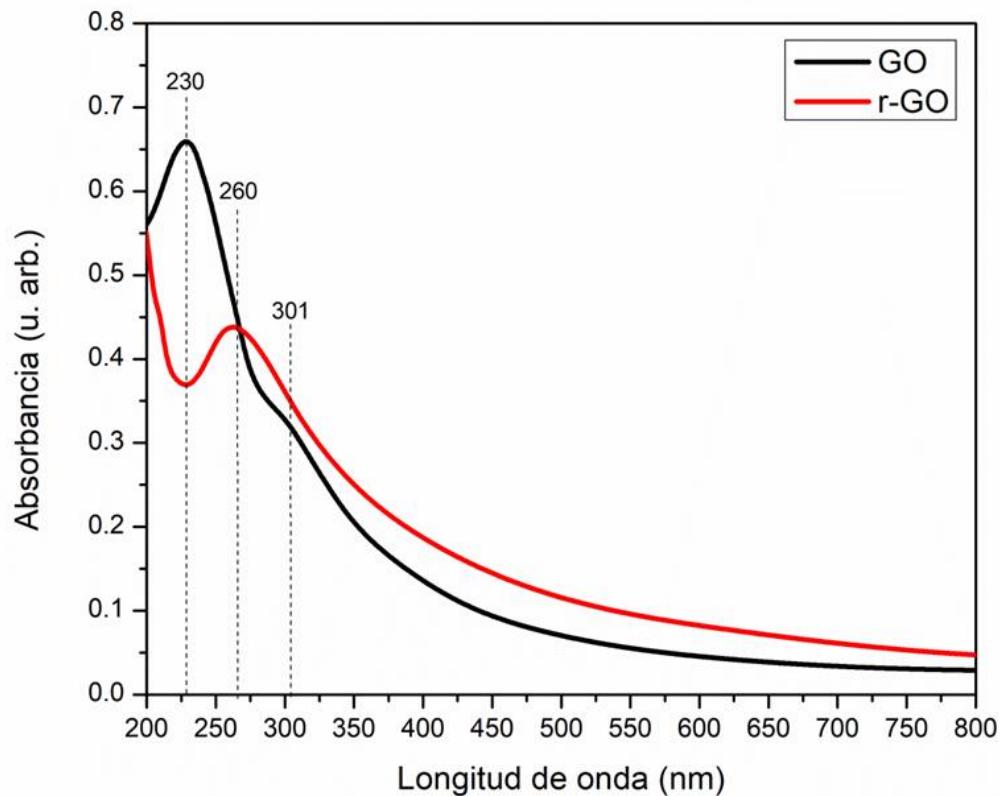


Figura 13: Espectro de absorción del ultravioleta y visible (UV-Vis) de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (r-GO).

El mayor desplazamiento al rojo en el caso de r-GO se atribuye al grado superior de reducción. Para determinar las propiedades químicas del material se caracterizaron las muestras fabricadas mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros IR de GO y r-GO se presentan en la **figura 14**. La presencia de bandas a $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ (para C = Estiramiento), $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ (para estiramiento C = C), $\sim 1209\text{ cm}^{-1}$ (para estiramiento C – O – C), $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ (para estiramiento C – O), y una banda ancha de alrededor de 3440 cm^{-1} para grupos hidroxilo indicó la presencia de varios grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como grupos carbonilo, carboxílico, epoxi e hidroxilo en GO.

La disminución relativa en la intensidad de algunas de las otras bandas, como la disminución en la intensidad de la banda ancha a 3440 cm^{-1} perteneciente a los grupos hidroxilo de GO, apunta hacia la reducción de GO.

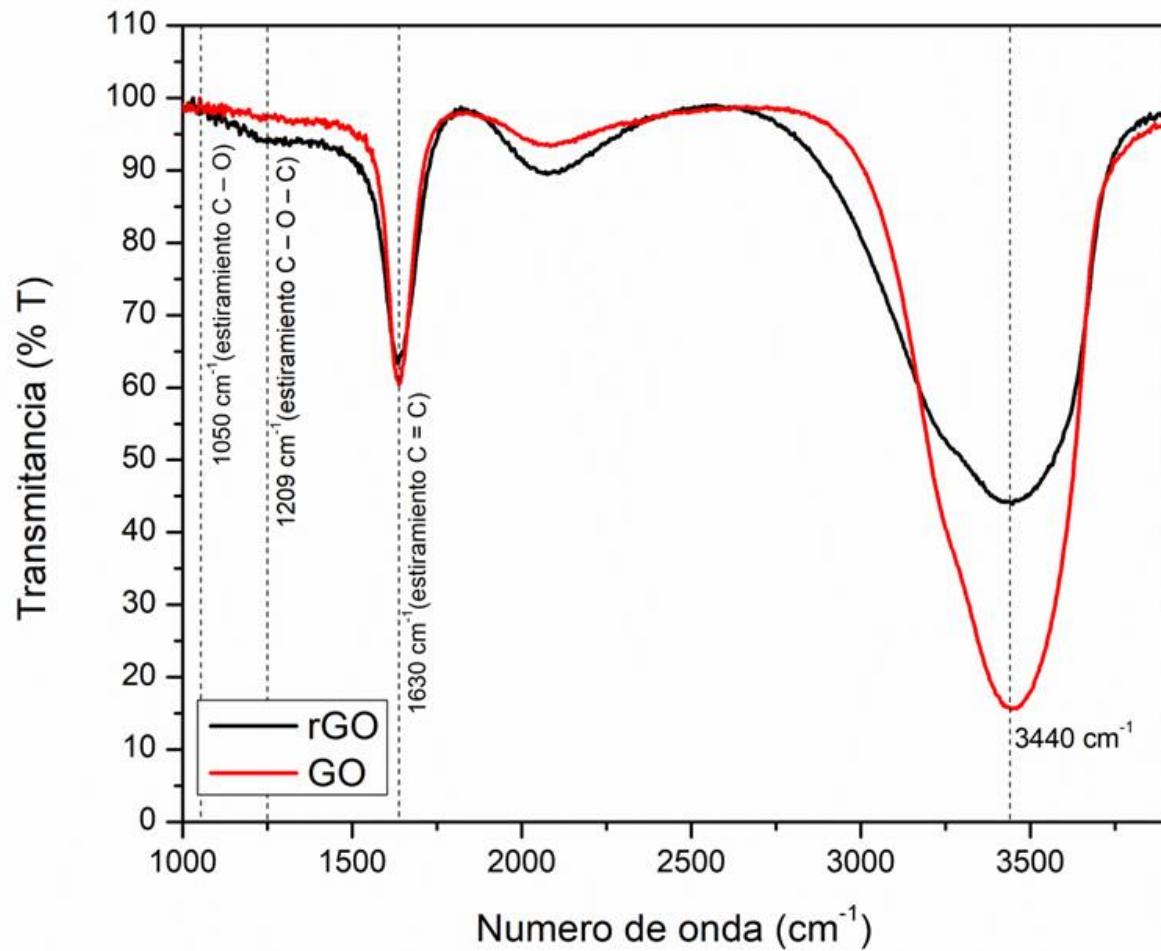


Figura 14: Espectro de transmisión del infrarrojo (IR) de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (r-GO).

La reducción de GO también se evidenció mediante análisis XRD x-ray Diffraction (Difracción de rayos x). Los patrones XRD de grafito prístino (línea negra), GO (línea roja) y r-GO (línea azul) se muestran en la **figura 15**.

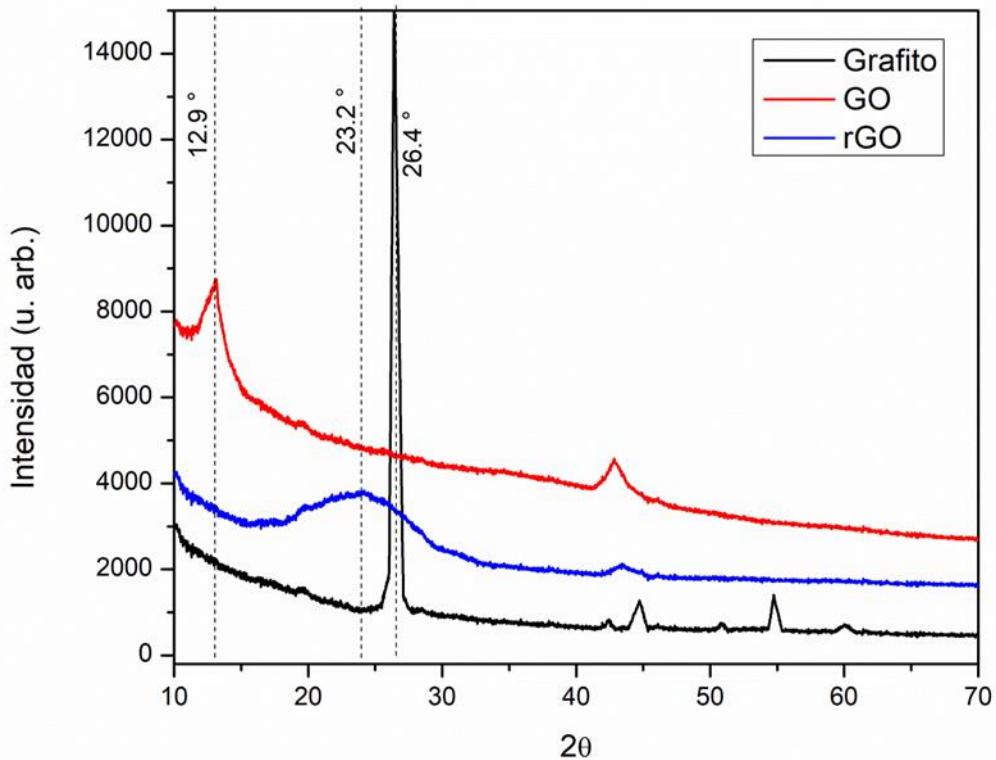


Figura 15: Patrón de difracción de rayos X de las muestras de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (r-GO).

El grafito prístino exhibe una reflexión muy intensa y estrecha en $2\theta = 26.4^\circ$, que se desplaza considerablemente a ángulos de Bragg inferiores a $2\theta = 12.9^\circ$ y se ensancha ligeramente en GO, debido a la formación e intercalación de grupos funcionales que contienen oxígeno entre las nanocapas de carbono. Sin embargo, después de la reducción, el pico de GO a 12.9° desapareció en r-GO, y su distancia entre capas también disminuyó debido a la eliminación de grupos funcionales que contienen oxígeno. Además, una reflexión amplia centrada en $2\theta = 23.2^\circ$ en sus patrones de difracción indicó la formación de nanoesferas de grafeno con un espesor de pocas capas. Esto se propone debido al ancho total a la altura máxima del pico, dado que este pico presenta un ancho considerable nos lleva a proponer como hipótesis la formación de estructuras nano.

Los espectros Raman de las muestras se integran de dos bandas características principales: las bandas *G* y *D*. La **Figura 16** muestra los espectros Raman de GO y r-GO. Las bandas *G* y *D* de GO aparecen a 1602 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} , respectivamente, debido a la destrucción del carácter sp^2 y la formación de defectos en las hojas causados por la oxidación extensa. Esto se puede comparar con las posiciones ideales de la banda *G* (1575 cm^{-1}) y la banda *D* (1350 cm^{-1}) del grafeno.

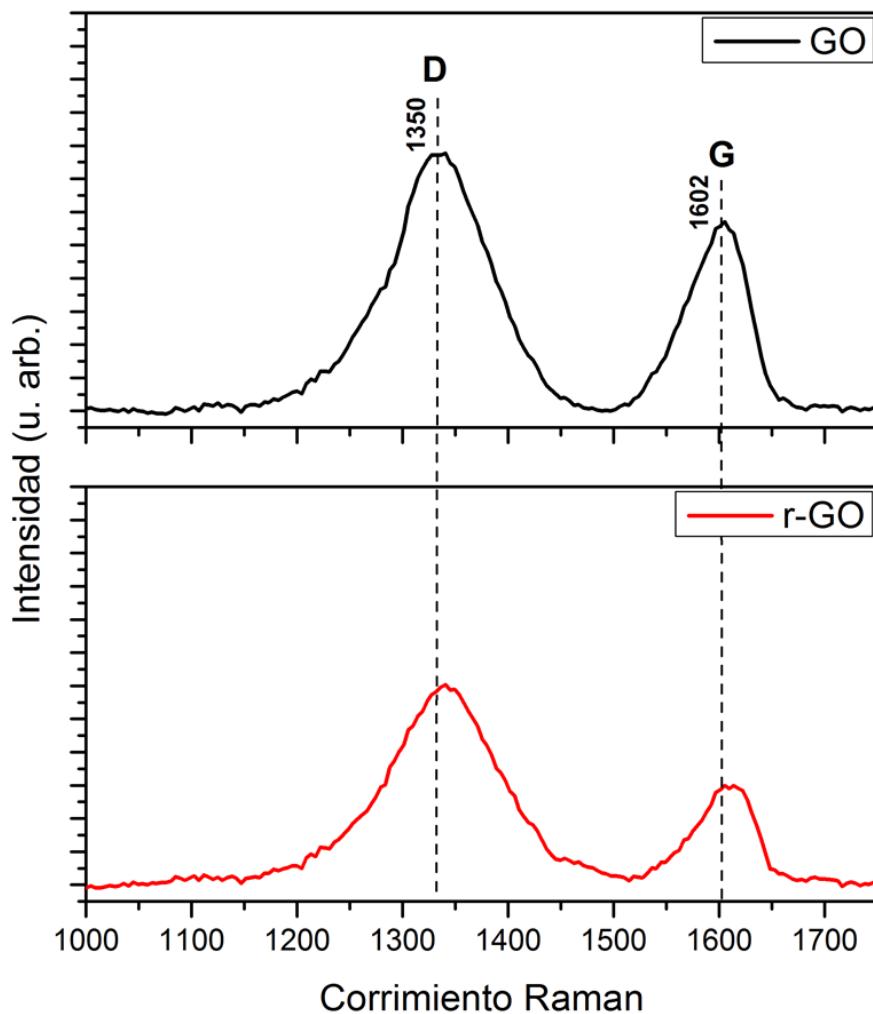


Figura 16: Espectros Raman de las muestras de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

Las mediciones se llevaron a cabo en un sistema Micro-Raman Horiba Jobin-Yvon (HR-800) con una línea de excitación de 532 nm.

7.3 Resultados teóricos

Para realizar un análisis de los resultados experimentales, de la síntesis de GO y de los defectos de oxígeno presentes en la muestra, se procedió a comparar los espectros IR y RAMAN experimentales con los teóricos.

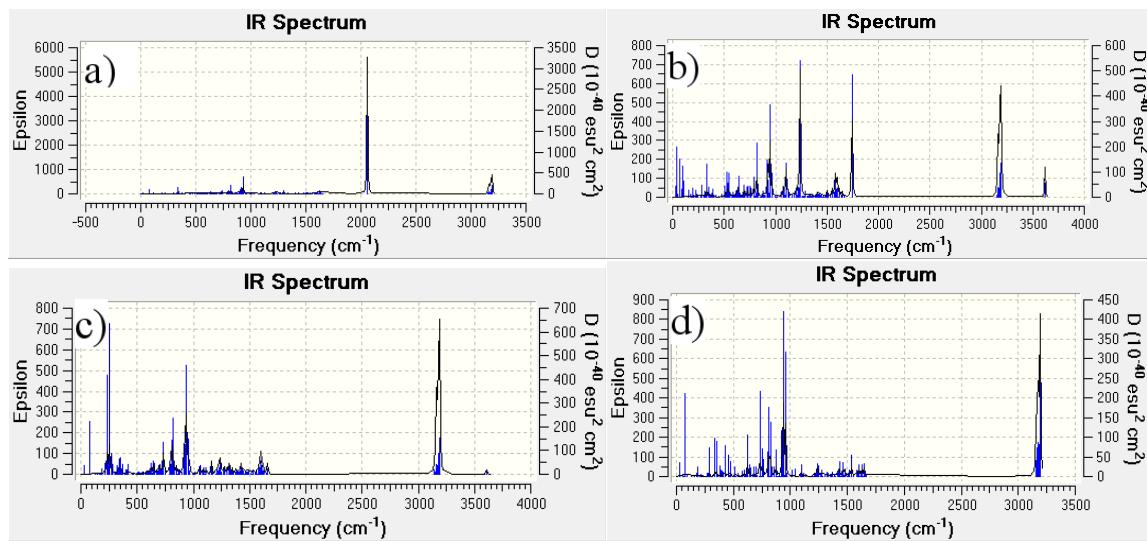


Figura 17: Espectro infrarrojo (IR) teórico de óxido de grafeno (GO). a) Contiene un grupo CO, b) Contiene un grupo COOH, c) Contiene un grupo OH y d) Contiene un grupo O formando un puente entre dos carbonos de la corona de GO.

Los resultados de la simulación de los espectros infrarrojos (IR) (figura 16) muestran que los modos normales de estiramiento relacionados con los grupos funcionales de oxígeno son consistentes con los resultados experimentales IR. La Tabla 3 resume los resultados IR teóricos.

Tabla 3: Frecuencias de los modos normales de estiramiento de los grupos funcionales C=O, COOH, OH y C-O-C.

| Frecuencia (cm ⁻¹) | Modo normal | Grupo Funcional |
|--------------------------------|-------------|-----------------|
| 2057.01 | C=O | C=O |
| 1105.19 | C-O | COOH |
| 3618.00 | O-H | COOH |
| 1742.00 | C=O | COOH |
| 3612.87 | OH | OH |
| 807.83 | C-O-C | C-O-C |

Los espectros infrarrojos teóricos y experimentales sugieren la presencia de los grupos funcionales C=O, COOH, OH y C-O-C en las muestras sintetizadas de óxido de grafeno a temperatura ambiente. Las configuraciones geométricas optimizadas energéticamente se muestran en la figura 10. Para verificar si estos grupos funcionales tienen la propiedad de capturar cúmulos metálicos de Mn, se realizaron muchas optimizaciones variando las distancias de los cúmulos metálicos a todos y cada uno de los grupos funcionales.

Los resultados de las simulaciones mostraron que solo tres defectos (**Figuras 18-25**) capturaron cúmulos de Mn₃ y Mn₄. Cada simulación se consideró válida si el proceso no se detuvo, no presentó frecuencias negativas en los modos normales y que la corona de grafeno fuera capaz de captar los cúmulos de Mn en diferentes configuraciones. Por lo tanto se puede sugerir que el diseño de óxido de grafeno tiene potencial uso para la captura de cúmulos metálicos de manganeso.

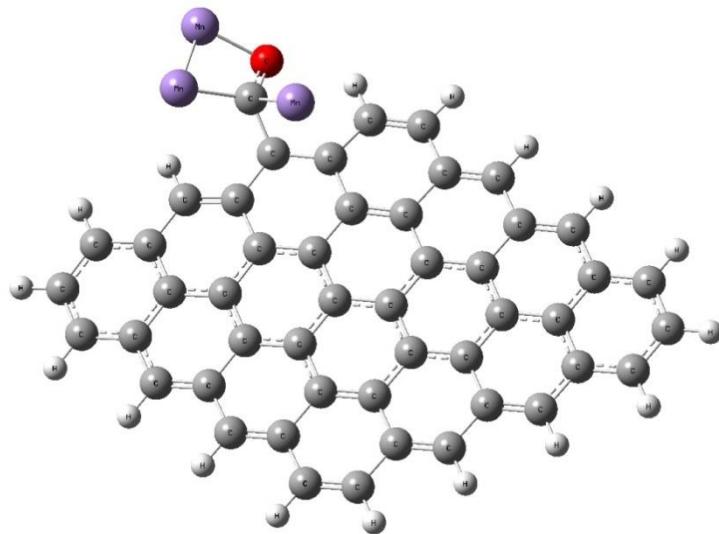


Figura 18: Corona de grafeno pasivada simulada con un defecto C-O en uno de los bordes, donde el cúmulo de Mn₃ tiene como multiplicidad un “cuartete”

| GCO_Mn3_quart | |
|---------------------------|-----------------|
| File Name | GCO_Mn3_quart |
| File Type | .log |
| Calculation Type | FREQ |
| Calculation Method | RPM6 |
| Basis Set | ZDO |
| Charge | 0 |
| Spin | Singlet |
| E(RPM6) | 0.64949869 a.u. |
| RMS Gradient Norm | 0.00000646 a.u. |
| Imaginary Freq | 0 |
| Dipole Moment | 9.0153 Debye |
| Point Group | C1 |

Figura 19: Resultados del sumario de la simulación GCO_Mn₃_quart.

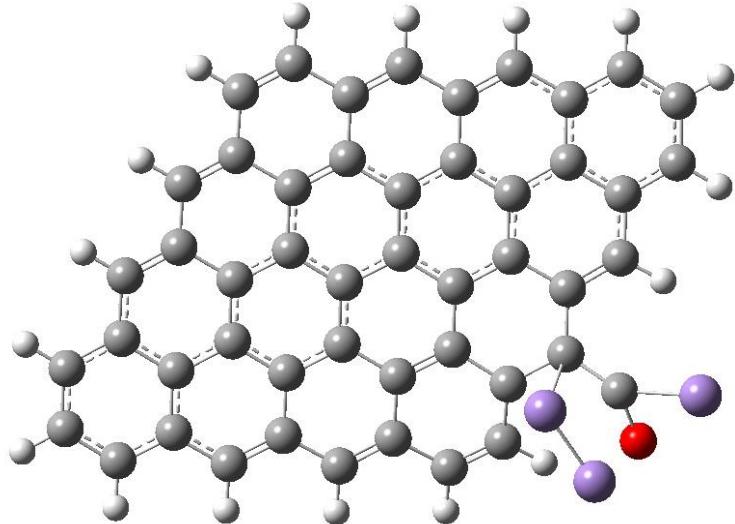


Figura 20: Corona de grafeno pasivada simulada con un defecto C-O en uno de los bordes, donde el cúmulo de Mn_3 tiene como multiplicidad un “sextete”

| GCO_Mn3_sext | |
|---------------------------|-----------------|
| File Name | GCO_Mn3_sext |
| File Type | .log |
| Calculation Type | FREQ |
| Calculation Method | RPM6 |
| Basis Set | ZDO |
| Charge | 0 |
| Spin | Singlet |
| E(RPM6) | 0.64630633 a.u. |
| RMS Gradient Norm | 0.00000742 a.u. |
| Imaginary Freq | 0 |
| Dipole Moment | 2.9812 Debye |
| Point Group | C1 |

Figura 21: Resultados del sumario de la simulación GCO_Mn3_sext.

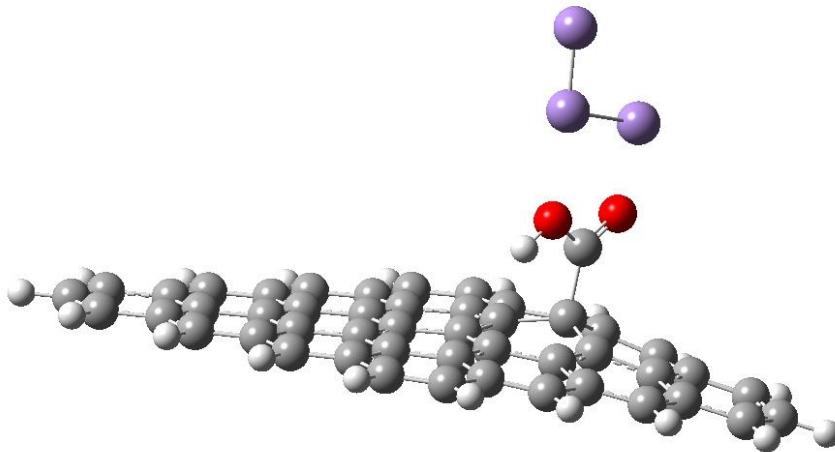


Figura 22: Corona de grafeno pasivada simulada con un defecto C-O-O-H, donde el cúmulo de Mn3 tiene como multiplicidad un “sextete”

| GCOOH_Mn3_sext | |
|---------------------------|-----------------|
| File Name | GCOOH_Mn3_sext |
| File Type | log |
| Calculation Type | FREQ |
| Calculation Method | RPM6 |
| Basis Set | ZDO |
| Charge | 0 |
| Spin | Singlet |
| E(RPM6) | 0.55276468 a.u. |
| RMS Gradient Norm | 0.00000574 a.u. |
| Imaginary Freq | 0 |
| Dipole Moment | 14.7723 Debye |
| Point Group | C1 |

Figura 23: Resultados del sumario de la simulación GCOOH_Mn₃_sext.

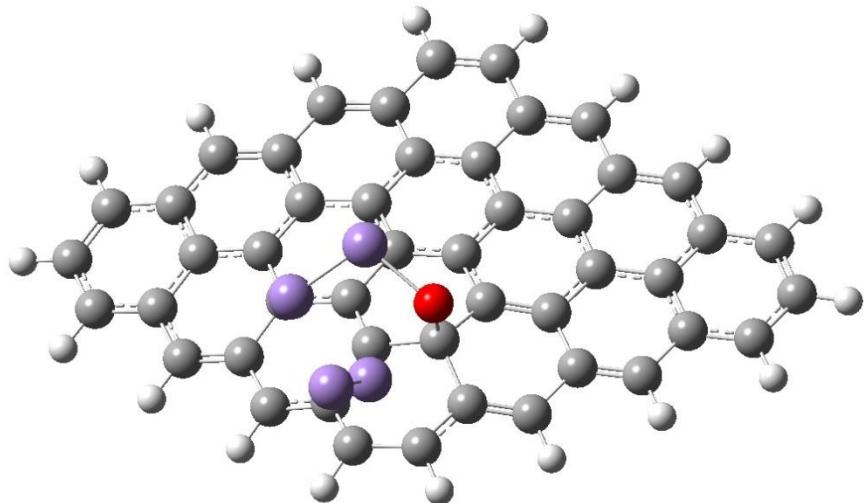


Figura 24: Corona de grafeno pasivada simulada con un defecto -O, donde el cúmulo de Mn4 tiene como multiplicidad un “quintete”

| grafeno_o_Mn4_1 | |
|---------------------------|-----------------|
| File Name | grafeno_o_Mn4_1 |
| File Type | .log |
| Calculation Type | FREQ |
| Calculation Method | RPM6 |
| Basis Set | ZDO |
| Charge | 0 |
| Spin | Singlet |
| E(RPM6) | 0.73724509 a.u. |
| RMS Gradient Norm | 0.00000729 a.u. |
| Imaginary Freq | 0 |
| Dipole Moment | 7.1926 Debye |
| Point Group | C1 |

Figura 25: Resultados del sumario de la simulación grafeno_o_Mn4_1.

Es importante mencionar que en todas las simulaciones de la captura de los cúmulos de Mn, se realizaron cálculos de termoquímica, lo cual sugiere que estos sistemas son energéticamente estables a temperatura ambiente (25.18 °C). Sin embargo,

para la realización de un prototipo que tenga aplicaciones como posibles filtros de manganeso, es necesario considerar las siguientes observaciones:

- La energía de cohesión del manganeso es grande, de modo que se tiene que considerar que existirá segregación metálica formando partículas más grandes. El modelo de pequeños cúmulos solo nos permite saber si las partículas a nivel local quedan enlazadas a los grupos funcionales.
- Este modelo solo considera manganeso metálico, de modo que para un trabajo a futuro, se podría estudiar la interacción de cúmulos de manganeso que se encuentran en forma de cationes 2+ y 3+ y retenerlos para removerlos del agua.
- Se tienen que encontrar los posibles caminos de reacción para la captura de manganeso, para encontrar las energías de activación y por ende las cinéticas de adsorción y desorción a diferentes temperaturas.
- Se tiene que proponer una matriz polimérica en donde se puedan embeber las capas de óxido de grafeno para evitar la coalescencia de las mismas, y por tanto la perdida de efectividad en la adsorción metálica.
- El objetivo de la posible aplicación de las hojas de óxido de grafeno como material adsorbente de partículas metálicas desde el punto de vista teórico resulta viable, sin embargo es importante avanzar en el conocimiento para mejorar el rendimiento en la síntesis de las monocapas, para dar el salto a nivel escalamiento industrial.
- Aún resulta costosa la síntesis de óxido de grafeno en términos económicos y ambientales. La propuesta de la síntesis por método Humers modificado resulta ser una propuesta más conveniente.

8. CONCLUSIONES

Del trabajo teórico se pudo obtener como resultado la viabilidad del modelo a base de grafeno oxidado, debido a que la simulación demostró que el grafeno oxidado es efectivo para capturar los cúmulos de manganeso en diferentes configuraciones, además de entregar como referencia las gráficas Raman e Infrarrojas que fueron comparadas con las obtenidas de la caracterización de las muestras experimentales. Este modelo solo considera adsorción de manganeso metálico, de modo que para un trabajo a futuro, se podría estudiar la interacción de cúmulos de manganeso que se encuentran en forma de cationes 2+ y 3+.

Por otra parte los resultados experimentales fueron comprobados mediante la caracterización de diferentes muestras sintetizadas con diferentes procedimientos, la caracterización evidenció que la síntesis de grafeno fue exitosa, sin embargo es necesario mejorar los procedimientos y desarrollar una técnica para remover las impurezas de las muestras sintetizadas, de igual manera la síntesis demostró que los métodos convencionales siguen siendo costosos en tiempo y dinero por lo cual recurrir a modificaciones en los procesos de síntesis puede optimizar la producción del material.

El modelo del óxido de grafeno más aceptado incluye diferentes grupos funcionales distribuidos al azar dentro de la lámina de GO. Dentro de estos, puede haber grupos epoxi o hidroxilo situados en el interior de los dominios aromáticos o bien en el borde de los mismos así como carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de los dominios aromáticos. Sin embargo, no se puede proponer un modelo único para la estructura del GO, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución vienen determinados por los diferentes métodos experimentales y por el grafito que es el material de partida que condicionará sus propiedades.

Como propuesta de trabajo a futuro, queda demostrar la eficacia de la aplicación del grafeno oxidado en la remoción de metales y encontrar alternativas experimentales a

los métodos ya documentados para la síntesis de grafeno oxidado a partir de grafito comercial.

9. REFERENCIAS

- ACNUR, A. (2018). ¿Cuáles son los 5 principales problemas del mundo actual?. From <https://eacnur.org/blog/principales-problemas-del-mundo-actual/>
- INEGI, I. (2020). From https://www.inegi.org.mx/programas/ccpv/2020/default.html#Resultados_generales
- Hernández, S., Gómez, A., & Hernández, G. (2017). Determinación de hierro y manganeso en el agua subterránea del municipio de Apan, Hidalgo, México. *REAXION*, 5, 1-6. Retrieved from http://reaxion.utleon.edu.mx/Art_Determinacion_de_hierro_y_manganeso_en_el_agua_subterranea_del_municipio_de_Apan_Hidalgo_Mexico.html#:~:text=Revista%20Reaxion.-,Determinación%20de%20hierro%20y%20manganeso%20en%20el%20agua%20subterránea,de%20Apan%2C%20Hidalgo%2C%20México.&text=No%20se%20encontró%20una%20correlación,-127-SSA1-1994.
- CONAGUA. (2015). *Determinación de la Disponibilidad de Agua en el acuífero Ápan, Estado de Hidalgo*. Subdirección general técnica, gerencia de aguas subterráneas.
- Leyte-Vidal, J., González-Fernández, L., Gutiérrez-Artiles, O., Márquez-Llauger, L., Del Cristo, T., & Leyte-Vidal, J. et al. (2019). Caracterización de tres bioindicadores de contaminación por metales pesados. from http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212019000200293
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., & González, E. (2016). CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS: IMPLICACIONES EN SALUD, AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA. *Ingeniería Investigación Y Desarrollo*, 16(2). doi: 10.19053/1900771x.v16.n2.2016.5447
- Secretaría de Salud. (1994). 1.3.1 NOM-127-SSA1-1994 (pp. 1-71). SSA.
- Medina-Pizzali, M., Robles, P., Mendoza, M., & Torres, C. (2018). Ingesta de arsénico: el impacto en la alimentación y la salud humana. *Revista Peruana De Medicina Experimental Y Salud Pública*, 35(1), 93. doi: 10.17843/rpmesp.2018.351.3604

- OMS.(2018). Arsénico. Retrieved from <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- OMS.(2018). Cadmio. Retrieved from https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/es/
- Ramírez, R., & Azcona, M. (2017). Efectos tóxicos del manganeso. *Revista De Especialidades Médico-Quirúrgicas ISSSTE*, 71(5), 1-5.
- Nordberg, G. (2012). *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)* (3rd ed.). ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO.
- Vallee, B., & Williams, R. (1968). Metalloenzymes: the entatic nature of their active sites. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, 59(2), 498-505. doi: 10.1073/pnas.59.2.498
- Uxúa, M., & Barbosa, A. (2017). *Manganeso y salud*. Presentation, UAEM.
- Porte, S. (2018). *Microglia en la neurotoxicidad inducida por manganeso: vías de muerte celular y respuesta neuronal* (Doctorado). Universidad de Buenos Aires.
- Henn, A. (2009). The suitability of BV2 cells as alternative model system for primary microglia cultures or for animal experiments examining brain inflammation. *ALTEX*, 83-94. doi: 10.14573/altex.2009.2.83
- CONAGUA. (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Apan, Hidalgo*. Apan, Hidalgo. México.
- Huizar, R., Campos, O., Mitre, L., Alatriste, D., Méndez, T., & Juárez, F. (2001). Evaluación hidrogeológica de la subcuenca de Tecocomulco, Estados de Hidalgo, Puebla y Tlaxcala, México. *Revista Mexicana De Ciencias Geológicas*, 18(1), 55-73.
- SEMARNAT. (2012). Informe 2012, Capítulo 3: Suelos. Retrieved from https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/03_suelos/cap_3_1.html#:~:text=En%20México%20existe%20una%20gran,el%20nivel%20del%20máximo%20de%20la
- Pineda, J., Resendis, A., Rojas, A., & Sifuentes, L. (2018). *TEORIA DE FUNCIONES DE LA DENSIDAD*. Lecture, México.
- Medvedev, M., Bushmarinov, I., Sun, J., Perdew, J., & Lyssenko, K. (2017). Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 355(6320), 49-52. doi: 10.1126/science.aah5975

- Kosar, N., Mahmood, T., & Ayub, K. (2017). Role of dispersion corrected hybrid GGA class in accurately calculating the bond dissociation energy of carbon halogen bond: A benchmark study. *Journal Of Molecular Structure*, 1150, 447-458. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.08.104
- Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry Of Materials*, 18(11), 2740-2749. doi: 10.1021/cm060258+
- Frisch, M., Pople, J., & Binkley, J. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal Of Chemical Physics*, 80(7), 3265-3269. doi: 10.1063/1.447079
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M., McWilliams, J., Hamon, M., & Haddon, R. (2006). Solution Properties of Graphite and Graphene. *Journal Of The American Chemical Society*, 128(24), 7720-7721. doi: 10.1021/ja060680r
- Yun, E., Yoo, H., Bae, H., Kim, H., & Lee, J. (2017). Exploring the Role of Persulfate in the Activation Process: Radical Precursor Versus Electron Acceptor. *Environmental Science & Technology*, 51(17), 10090-10099. doi: 10.1021/acs.est.7b02519
- Zhang, M., Huang, Z., Wang, X., Zhang, H., Li, T., & Wu, Z. et al. (2016). Magnetic MoS₂ pizzas and sandwiches with Mn_n (n = 1–4) cluster toppings and fillings: A first-principles investigation. *ScientificReports*, 6(1). doi: 10.1038/srep19504
- Soto, I., Hernández, R., Palacios, B., Jiménez, A., Guitierrez, I., & Carrasco, L. (2015). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO, A PARTIR DEL MÉTODO DE HUMMERS Y REDUCCIÓN TÉRMICA CON ÁCIDO ASCÓRBICO. Puebla: Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, BUAP.
- Liang, C., Wang, Z., & Bruell, C. (2007). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66(1), 106-113. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.026
- Liang, C., Huang, C., & Chen, Y. (2008). Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research*, 42(15), 4091-4100. doi: 10.1016/j.watres.2008.06.022

- Kronholm, J., Jyske, P., & Riekkola, M. (2000). Oxidation Efficiencies of Potassium Persulfate and Hydrogen Peroxide in Pressurized Hot Water with and without Preheating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2207-2213. doi: 10.1021/ie990755i
- Yun, E., Yoo, H., Bae, H., Kim, H., & Lee, J. (2017). Exploring the Role of Persulfate in the Activation Process: Radical Precursor Versus Electron Acceptor. *Environmental Science & Technology*, 51(17), 10090-10099. doi: 10.1021/acs.est.7b02519
- Farías, L., Flores, J., Rosales, L., López, L., & Sáenz, A. (2017). *Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades*. Lecture, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA.
- Zhang, S., Li, L., & Kumar, A. (2009). *Materials characterization techniques*. Boca Raton: CRC.
- Challa S. S. R. Kumar (2013). "UV-Vis and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo (1997). "Electron Microscopy Principles and Fundamentals", Weinheim.

10. LISTA DE FÍGURAS

- Figura No 1., Neuroinflamación inducida por Mn
- Figura No 2., Obtención de GO a partir de grafito.
- Figura No 3., Representación esquemática de un sistema UV-Vis.
- Figura No 4., Representación esquemática de un sistema IR.
- Figura No 5., Diagrama energético.
- Figura No 6., Representación esquemática Rayleigh yRaman.
- Figura No 7., Representación esquemática de análisis SEM.
- Figura No 8., Interfaz del visualizador GW.
- Figura No 9., Interfaz GaussianCalculationSetup.
- Figura No 10., Corona de grafeno pasivada.
- Figura No 11., Comparativa de diferentes coronas de GO.
- Figura No 12., Cúmulos de manganeso optimizados.
- Figura No 13., Espectro de absorción UV-Vis.
- Figura No 14., Espectro de transmisión del IR.
- Figura No 15., Difractogramas de rayos X.
- Figura No 16., Espectros Raman.
- Figura No 17., Espectro infrarrojo teórico
- Figura No 18., Corona de grafeno C-O.
- Figura No 19., GCO_Mn3_quart.
- Figura No 20., Corona de grafeno C-O en el borde.
- Figura No 21., GCO_Mn3_sext.
- Figura No 22., Corona de grafeno C-O-O-H.
- Figura No 23., GCOOH_Mn3_sext.
- Figura No 24., Corona de grafeno -O.
- Figura No 25., grafeno_o_Mn4_1.

11. LISTA DE TABLAS

Tabla No 1. Aproximaciones del modelamiento.

Tabla No 2. Ventajas y desventajas de la síntesis.

Tabla No 3. Frecuencias.

12. ANEXOS



Figura A1. Materia prima, grafito recocido de lápices comerciales 9B



Figura A2. Operación de pulverización de grafito.



Figura A3. Suspensión acuosa de grafito al 1%. Antes de la reacción de oxidación la suspensión se muestra uniforme.



Figura A4. Crudo de reacción, adiciones completadas. Después de la reacción de oxidación la suspensión pierde uniformidad.

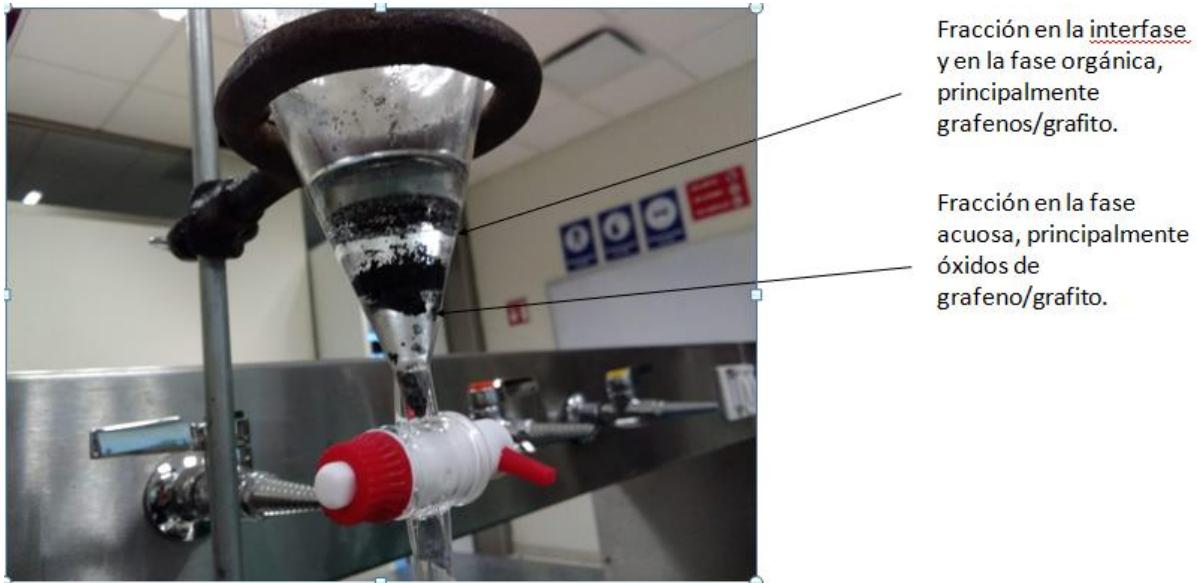


Figura A5. Separación y lavado con disolvente orgánico del crudo acuoso de reacción. Se hipotetizo que la fase superior de disolvente orgánico (benceno o tolueno) se enriquece con grafeno/grafito sin reaccionar, mientras que la fase inferior acuosa asocia la mayor proporción de productos de oxidación por enlaces de hidrógeno.



Figura A6. Muestras de productos oxidados después del secado en estufa a 70°C.



Figura A7. Oxidación/Exfoliación ultrasónica de grafito.



Figura A8. Suspensión acuosa de grafito al 1%. Antes de la reacción de oxidación la suspensión se muestra uniforme.

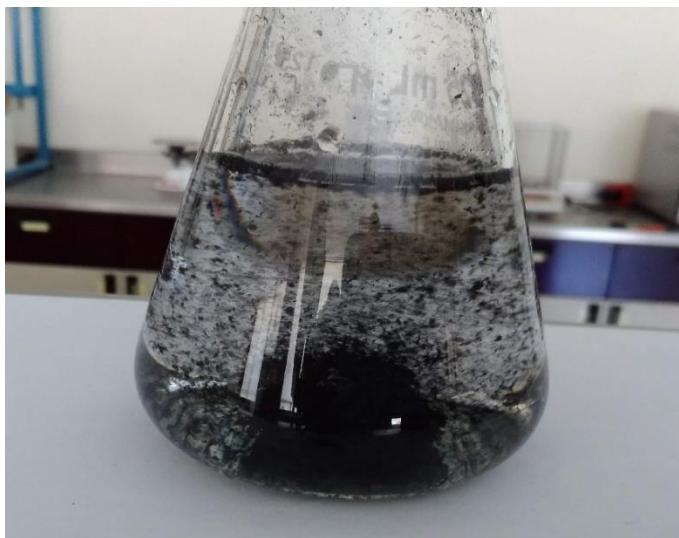


Figura A9. Crudo de reacción, adiciones completadas. Despues de la reacción de oxidación ultrasónica la suspensión pierde uniformidad, aunque la pérdida de uniformidad es menor comparado con el método convencional de calentamiento.



Figura A10. Secado de las muestras con aire a presión.



Figura A11. Conservación de muestras de óxido de grafeno/grafito con SiO₂ como desecante