



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO OBTENCIÓN DE GQDS MEDIANTE SÍNTESIS HIDROTHERMAL

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA**

Jael Fernanda Guerrero Sampedro

jael.guerrero@epn.edu.ec

Director: Henry Marcelo Osorio Calvopiña

henry.osorio@epn.edu.ec

DMQ, FEBRERO 2024

CERTIFICACIONES

Yo, JAEL FERNANDA GUERRERO SAMPEDRO, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Jael Fernanda Guerrero Sampedro

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Jael Fernanda Guerrero Sampedro, bajo mi supervisión.

Henry Marcelo Osorio Calvopiña
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Jael Fernanda Guerrero Sampedro

Henry Marcelo Osorio Calvopiña

DEDICATORIA

A mi querido Shico, mi compañero de reflexiones científicas nocturnas. A tí, por acompañarme todas las noches aunque siempre quisiste dormirte encima del teclado. A tí, por ser mi fuente de inspiración.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a mis padres, Laura y Oswaldo, y hermano Dario. Su apoyo y amor incondicional, no solo lograron la culminación de este proyecto sino que me guiaron por cada paso que he dado a lo largo de la carrera. Este triunfo no solo es mío, sino también de ustedes.

A mis amigos Mica, Telmo, Pancho, Bri, José, Jorge, Bryan, Daniel, Joyce y Alejo por cada risa, por cada momento en el que nos apoyamos, por demostrar una amistad real. Gracias Mica, eres mi mejor amiga, y estoy profundamente agradecida por tenerte en mi vida.

Al Dr. Henry por ser más que un educador, un guía y un ejemplo a seguir. Gracias por enseñarme que el conocimiento se adquiere con paciencia, comprensión y un ambiente de respeto mutuo.

Al Laboratorio de Materia Condensada, al Dr. Santacruz, en especial a Selena y a Kevin por la guía y acompañamiento al momento de realizar los experimentos.

Al Centro de Investigación Biomédica (CENBIO) por permitirme ocupar sus recursos y a la Dra. Rebeca por su disposición y apoyo.

RESUMEN

El presente trabajo aborda la síntesis y caracterización de puntos cuánticos de grafeno (GQDs), partiendo desde la obtención de grafeno. Los materiales derivados de grafeno han demostrado ser muy útiles en el área de la medicina, farmacéutica, de los sensores, entre otras áreas de interés. Por ello, su síntesis ha captado la atención de muchos investigadores. En este sentido, primero se obtuvo grafeno de múltiples capas por el método de exfoliación mecánica en medio líquido utilizando un equipo de lisis donde se logró un rendimiento del 80.3%. El análisis químico y morfológico indicaron que es una técnica bastante eficiente y escalable. Luego, a través del método de Hummers modificado, se sintetizó óxido de grafeno. Gracias a la caracterización, se comprobó la oxidación del grafeno identificando el enlace C=O. Finalmente, se empleó el método hidrotermal para la obtención de GQDs a partir del óxido de grafeno previamente sintetizado. En este proceso, se incorporaron reactivos que permitan la obtención de GQDs dopados tanto con nitrógeno como con azufre en su estructura. La caracterización química de los GQDs reveló que aquellos obtenidos utilizando amoníaco como reactivo lograron el dopaje con nitrógeno. Por otro lado, los GQDs obtenidos mediante el uso de tiourea como reactivo no evidenciaron el dopaje con azufre. Este resultado sugiere que el procedimiento empleado, que incluyó la combinación de los métodos de exfoliación mecánica en medio líquido, el método de Hummers modificado y el método hidrotermal con tiourea como reactivo, no es apta para producir GQDs dopados con azufre, pero resulta eficaz para dopar los GQDs con nitrógeno cuando se utiliza amoníaco como reactivo.

Palabras clave: Grafeno, Exfoliación Mecánica en Medio Líquido, Óxido de Grafeno, Método de Hummers Modificado, Puntos Cuánticos de Grafeno, Síntesis Hidrotermal, Espectroscopía, AFM.

ABSTRACT

The current study delves into the synthesis and characterization of graphene quantum dots, starting from the graphene acquisition. Materials derived from graphene have demonstrated significant value in various sectors, including medicine, pharmaceuticals, sensors, and other fields of interest. As a result, the synthesis of these materials has garnered attention from numerous researchers. In this context, multi-layer graphene was initially obtained through the method of mechanical exfoliation in a liquid medium using a lysis equipment, yielding of 80.3%. Chemical and morphological analyses confirmed the effectiveness and scalability of this technique. Subsequently, graphene oxide was synthesized through the modified Hummers method. Characterization processes verified the oxidation of graphene by identifying the C=O bond. Lastly, the hydrothermal method was employed to derive GQDs from the previously synthesized graphene oxide. In this process, reagents were introduced to facilitate the production of GQDs doped with both nitrogen and sulfur in their structure. Chemical characterization of the GQDs revealed that those obtained using ammonia as a reagent achieved nitrogen doping. Conversely, GQDs obtained with thiourea as a reagent showed no evidence of sulfur doping. This outcome implies that the employed procedure, encompassing the combination of mechanical exfoliation in a liquid medium, the modified Hummers method, and the hydrothermal method with thiourea as a reagent, is not conducive to producing sulfur-doped GQDs. Nevertheless, it proves effective for nitrogen doping when ammonia is utilized as a reagent.

Keywords: Graphene, Mechanical Exfoliation In A Liquid Medium, Graphene Oxide, Modified Hummers Method, Graphene Quantum Dots, Hydrothermal Synthesis, Spectroscopy, AFM.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
1.3. Alcance	3
1.4. Marco teórico	4
1.4.1. Nanomateriales a base de Carbono	4
1.4.2. Puntos Cuánticos de Grafeno	7
2. Metodología	9
2.1. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno	9
2.1.1. Obtención de Grafeno por Exfoliación Mecánica en Medio Líquido	9
2.1.2. Oxidación de Grafeno mediante el Método de Hummers modificado	11
2.1.3. Síntesis Hidrotermal de Puntos Cuánticos de Grafeno con Amoniaco como reactivo	12
2.1.4. Síntesis Hidrotermal de Puntos Cuánticos de Grafeno con Tiourea como reactivo	13
2.2. Técnicas de Caracterización	14
2.2.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo	14

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	15
2.2.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	15
2.2.4. Espectroscopía de Fluorescencia	16
2.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica	16
3. Resultados, conclusiones y recomendaciones	18
3.1. Resultados	18
3.1.1. Grafeno	18
3.1.2. Óxido de Grafeno	20
3.1.3. Puntos Cuánticos de Grafeno	23
3.2. Conclusiones y recomendaciones	29
3.2.1. Conclusiones	29
3.2.2. Recomendaciones	30
Bibliografía	31

Índice de figuras

1.1. Representación de la estructura del grafeno monocapa.	5
1.2. Métodos top-down.	8
2.1. A) Sistema de lisis. B) Deposición del grafeno exfoliado en tubos Falcon. C) Rotaevaporación. D) Grafeno rotoevaporado listo para ser liofilizado.	11
2.2. Proceso de síntesis del óxido de grafeno.	12
2.3. Disco de cuarzo con electrodos de oro.	14
3.1. Espectro UV-Vis del grafeno mecánico obtenido mediante lisis.	19
3.2. Espectro FTIR del grafeno mecánico obtenido mediante lisis.	19
3.3. A) Histograma de longitudes de las nanohojas del grafeno mecánico. B) Histograma de alturas de las nanohojas del grafeno mecánico. C) Imagen AFM representativa $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ del grafeno mecánico.	20
3.4. Espectro UV-Vis del óxido de grafeno.	21
3.5. Espectro FTIR del óxido de grafeno.	21
3.6. A) Histograma de longitudes de las nanohojas del óxido de grafeno. B) Histograma de alturas de las nanohojas del óxido de grafeno. C) Imagen AFM representativa $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ del óxido de grafeno.	22
3.7. Espectro UV-Vis de GQDs.	23

3.8. Espectro FTIR de N-GQDs.	24
3.9. Espectro FTIR de S-GQDs.	24
3.10A) Histograma de longitudes de los N-GQDs. B) Histograma de alturas de los N-GQDs . C) Imagen AFM representativa $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de los N-GQDs.	25
3.11A) Histograma de longitudes de los S-GQDs. B) Histograma de alturas de los S-GQDs . C) Imagen AFM representativa $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de los S-GQDs.	26
3.12A) Espectro de Fluorescencia de los N-GQDs. B) Fotografía tomada en la Bluebox donde se aprecia la emisión fluorescente.	27
3.13A) Espectro de Fluorescencia de los S-GQDs. B) Fotografía tomada en la Bluebox donde se aprecia la emisión fluorescente.	28

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

El carbono, un elemento abundante en la naturaleza, ofrece una variedad de estructuras, entre ellas, el grafeno que ha destacado por sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y electrónicas. Además, este material posee una masa efectiva nula y una banda de energía prohibida igual a cero [1]. Por su parte, los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) consisten en pequeñas piezas de grafeno. Los GQDs son nanomateriales altamente fluorescentes debido a que su banda prohibida deja de ser nula, esto se debe al confinamiento cuántico que se genera en la estructura debido a su tamaño nanométrico. Los GQDs han captado la atención de investigadores ya que han exhibido alta biocompatibilidad, buena conductividad eléctrica, bajos costos de producción y alta estabilidad considerándolos como materiales electro catalíticos ideales. Como los GQDs contienen grupos carboxilo e hidroxilo se pueden conjugar con moléculas biológicas como anticuerpos y ADN [2]. Incluso, se han estudiado sus ventajas en el transporte de fármacos contra el cáncer, en la detección temprana de tumores, como agentes anti micoplasma y como biosensores ejerciendo de instrumento para la medición de parámetros biológicos [3, 4, 5].

La diversidad comercial de los puntos cuánticos de grafeno se ha visto limitada por procesos de síntesis complicados que requieren de condiciones específicas de temperatura, presión y tiempo de reacción para obtener nanopartículas con tamaño, forma y propiedades ópticas deseadas.

Asimismo, la síntesis de GQDs necesita el uso de sustancias químicas que no son ecológicamente sostenibles. Este trabajo busca superar estas restricciones mediante una metodología basada en el método hidrotermal, conocido por su bajo costo y respeto al medio ambiente [2].

En primera instancia, se obtendrá grafeno mediante exfoliación mecánica en medio líquido a partir de grafito. Este proceso se realizará mediante un equipo de lisis. Luego, se realizará la síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado. Por último, se procederá a la síntesis de GQDs, empleando tiourea con el propósito de lograr doparlos con azufre, y amoniaco con el objetivo de doparlos con nitrógeno. Se caracterizará el grafeno y el óxido de grafeno para correlacionar los datos de su morfología y de sus propiedades químicas. De igual manera, se caracterizarán los puntos cuánticos con el fin de asociar sus propiedades ópticas con su morfología. Se espera obtener GQDs con propiedades ópticas para diversas aplicaciones. Además, se busca establecer un método de síntesis que minimice el impacto ambiental y sea de bajo costo.

1.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de grafeno con adecuadas propiedades ópticas y de bajo costo a partir de grafeno obtenido por exfoliación mecánica.

1.2. Objetivos específicos

1. Obtener grafeno de múltiples capas a través del método de exfoliación mecánica en medio líquido utilizando un equipo de lisis.
2. Caracterizar el grafeno obtenido para analizar sus propiedades químicas con espectroscopía UV-Vis y FTIR y, propiedades morfológicas con Microscopía de Fuerza Atómica con el propósito de asociar los datos morfológicos y las propiedades químicas del material.
3. Sintetizar óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado a partir de grafeno obtenido por exfoliación mecánica en medio

líquido y usarlo como precursor para la producción de puntos cuánticos de grafeno.

4. Analizar las propiedades químicas del óxido de grafeno mediante espectroscopía UV-Vis y FTIR. Además, analizar la morfología del óxido de grafeno a través de Microscopía de Fuerza Atómica con la finalidad de correlacionar los datos morfológicos y las propiedades químicas del material.
5. Estudiar la posibilidad de sintetizar puntos cuánticos de grafeno dopados con Azufre y Nitrógeno a partir de óxido de grafeno por el método hidrotermal para lograr obtener dos nanoestructuras con propiedades ópticas diferentes.
6. Analizar las propiedades ópticas de los puntos cuánticos de grafeno mediante espectroscopía UV-Vis y de Fluorescencia y, las propiedades morfológicas a través de Microscopía de Fuerza Atómica y espectroscopía FTIR para correlacionar los datos de morfología con las propiedades ópticas del material.

1.3. Alcance

El proyecto tiene como finalidad sintetizar puntos cuánticos de grafeno. Inicialmente, se procederá a la obtención de grafeno a partir de grafito. El método que se utilizará es la exfoliación mecánica en medio líquido usando un equipo de lisis. Hay que recalcar que este instrumento no se ha usado antes para la obtención de grafeno. Es así como en este trabajo, se propone la utilización de este equipo como un método innovador. Posteriormente, se llevará a cabo la síntesis de óxido de grafeno utilizando el grafeno obtenido en la primera etapa. Finalmente, se realizará la síntesis de puntos cuánticos empleando el óxido de grafeno como precursor. En consecuencia, la metodología tendrá un enfoque integral que parte desde la obtención de grafeno a partir de grafito, la caracterización de grafeno mecánico, la síntesis y caracterización de óxido de grafeno (OG) y, por último, la síntesis y caracterización de GQDs.

La técnica que se empleará para la síntesis de óxido de grafeno es el método de Hummers modificado que utiliza permanganato de potasio

(KMnO_4) en una solución concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) [6]. Para la síntesis de GQDs se usará el método hidrotermal que consiste en la fragmentación del material (OG) para formar puntos cuánticos. Esta fragmentación se da a altas condiciones de presión y temperatura. Se usará tiourea (S-GQDs) o amoníaco (N-GQDs) con el propósito de doparlos con azufre y nitrógeno, respectivamente [2].

Durante todo el proceso se caracterizará tanto los puntos cuánticos como los materiales obtenidos en los pasos intermedios (grafeno y óxido de grafeno). Las técnicas que se emplearán son Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) para determinar la concentración de los nanomateriales obtenidos. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para la caracterización química. Asimismo, Espectroscopia de Fluorescencia y Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) para la caracterización óptica. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) para la caracterización morfológica. Por último, estos datos obtenidos serán comparados con los valores que reporta la literatura [1, 7, 8].

El propósito de este proyecto es implementar estas metodologías en el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional. La relevancia de este trabajo radica en verificar mediciones previamente realizadas por otros investigadores, no en realizar un estudio completamente novedoso. Por lo tanto, no se anticipa una contribución que conduzca a una publicación científica, pero sí se espera presentar los resultados en congresos nacionales e internacionales dirigidos a estudiantes de pregrado.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Nanomateriales a base de Carbono

El carbono, el elemento más importante para la vida humana, es la columna vertebral de todas las biomoléculas y de la vida misma. Además, debido a su abundancia juega un papel crucial por sus numerosas aplicaciones en la industria metalúrgica, química, farmacéutica, alimentaria, nuclear, de combustibles, etc [9]. En los últimos años, un nuevo grupo de la familia del carbono ha tomado relevancia a raíz del desarrollo de

nuevas tecnologías y energías renovables. Los miembros que conforman este nuevo grupo son el fullereno, los nanotubos de carbono y el grafeno [10].

Grafeno

En 1962, Hanns-Peter Boehm descubrió el grafeno monocapa que consiste en una red de carbono hexagonal con hibridación sp^2 . Sin embargo, la investigación se enfocó principalmente en el grafito que consiste en la unión natural de múltiples capas de grafeno débilmente acopladas. No fue hasta 2004 que Novoselov y Geim lograron producir grafeno monocapa a partir de la exfoliación de grafito. La investigación del grafeno aumentó repentinamente debido a la vasta comunidad experta en nanotubos y la curiosidad sobre este material que exponía interesantes propiedades [10].

El grafeno es conocido por ser un excelente conductor térmico superando al cobre en 10 veces su capacidad de conducción térmica. Tiene una alta movilidad de portadores de carga lo que le convierte en un gran conductor eléctrico. Además es ligero, flexible y resistente con una resistencia máxima a la tracción de 130 GPa [11]. Aunque el grafeno ideal es de monocapa (figura 1.1) existen otros tipos de grafeno que pueden ser definidos como el grafeno bicapa y el grafeno de múltiples capas [12].

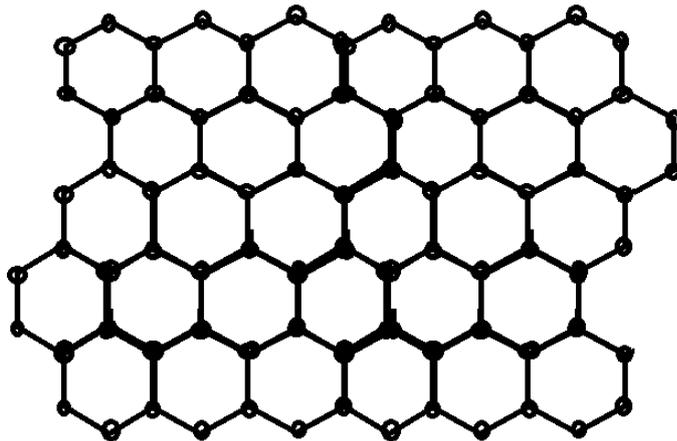


Figura 1.1: Representación de la estructura del grafeno monocapa.

Uno de los primeros métodos para obtener grafeno fue por medio de la

exfoliación del grafito con cinta adhesiva. Este método resulta apropiado para estudiar las propiedades del grafeno monocapa o bicapa pero no es adecuado para la síntesis de grafeno a gran escala. No obstante, se han estudiado otras formas de producción de grafeno [12]. El método que se utilizó en este trabajo es la obtención de grafeno por exfoliación mecánica en medio líquido.

La exfoliación mecánica en medio líquido es un método top-down que consiste en la producción de grafeno mediante la ruptura de estructuras más grandes. Este método utiliza el grafito como precursor. El grafito favorece el proceso de exfoliación gracias a que es un material compuesto por capas unidas por enlaces químicos fuertes en el plano pero con enlaces débiles entre capas. Este proceso contiene varias fases que son la dispersión de grafito en un solvente, la exfoliación mecánica y la purificación. Primero, se somete al grafito a un tratamiento con solvente para debilitar las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las capas del material. Después, se aplican fuerzas impulsoras externas para ayudar a la exfoliación del grafeno. Finalmente, se purifica el material para eliminar restos del solvente utilizado y del grafito no exfoliado. A causa de esto, la exfoliación mecánica en medio líquido se considera un método escalable y rentable [11].

En la parte de la exfoliación mecánica se emplean diversas técnicas entre las cuales destacan los baños de ultrasonido, los agitadores mecánicos, los mezcladores de alta velocidad, etc [11]. En este trabajo, se utilizó un equipo de lisis, conformado por un conjunto de herramientas diseñadas para destruir membranas celulares con el objetivo de liberar el contenido intracelular como ADN, ARN y proteínas. Este equipo de lisis contiene pequeñas esferas de sílica que desencadenan la exfoliación de las capas de grafito. La aplicación de esta técnica es novedosa pues no se ha documentado su uso previamente en la literatura.

Óxido de Grafeno y Método de Hummers modificado

El óxido de grafeno (OG) juega un importante papel para la producción de GQDs. Esto se debe a que el OG presenta grupos funcionales como el carboxilo, el hidroxilo y el epoxi que permiten la unión de moléculas

específicas. El OG es muy sensible al tipo de grafito y el método de síntesis de grafeno, por lo que estas variaciones pueden conducir a modificaciones significativas. Uno de los métodos más utilizados para preparar OG es el método de Hummers [6].

El método de Hummers es un procedimiento muy popular pero conlleva algunos inconvenientes, tales como la formación de gases tóxicos y extensos tiempos de reacción. Por esta razón, varios investigadores han buscado la manera de sintetizar OG de manera más gentil con la salud de las personas y el medio ambiente [6]. Hay diversas modificaciones al método de Hummers pero en este trabajo, se utilizó la presentada por Costa (2021). En esta versión, se prescindió de nitrato de sodio (NaNO_3) logrando evitar gases tóxicos como dióxido de nitrógeno (NO_2) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) [6].

1.4.2. Puntos Cuánticos de Grafeno

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) son pequeños fragmentos de grafeno con un tamaño transversal menor a 100 nm. Idealmente, un GQD tiene una sola capa de átomos de carbono. No obstante, los GQDs sintetizados contienen grupos funcionales, por lo que llegan a tener múltiples capas. Por tanto, la altura de los GQDs es menor a 10 nm [2, 3].

Los GQDs poseen propiedades muy interesantes a las cuales se les vincula aplicaciones muy útiles en los campos de la medicina, biología y farmacéutica. Los GQDs poseen grupos funcionales que ofrecen entornos espaciosos para cargar y transportar fármacos, genes o pequeñas moléculas. Por su estructura plana, los GQDs poseen una gran área superficial lo que les permite anclar mucho material en su superficie. Además, presentan mejor biocompatibilidad y menor toxicidad en comparación con sus homólogos, el grafeno y el óxido de grafeno. Esto los convierte en buenos candidatos para la administración de fármacos [3].

Otra propiedad atractiva que exhiben los GQDs es la fotoluminiscencia que puede ser modificada controlando el tamaño de los GQDs y dopando la red de carbono con otros átomos de interés, por ejemplo el boro, flúor, fósforo, plata, entre otros [3, 4]. Este trabajo, se centró en el dopaje con nitrógeno y azufre. Debido a la fotoluminiscencia ajustable, los GQDs son

aplicables en sistemas de bioimagen. Así, estudios recientes han abierto la puerta para la obtención de imágenes in vivo [4].

El objetivo de este tipo de estudios es crear plataformas de transporte de fármacos que, al ser fluorescentes y contar con un amplia área superficial, permitan un seguimiento del medicamento. Esto brinda un nuevo panorama del seguimiento de los fármacos al sitio deseado. Por ejemplo, en los medicamentos para tratar el cáncer, gran parte del medicamento suele perderse en el transporte, lo que disminuye la eficiencia del tratamiento [3, 4]. Así, tener una visualización del transporte de medicamentos permite mejorar la eficacia de los tratamientos.

La síntesis de GQDs se llevó a cabo mediante el método hidrotérmal, una técnica top-down, donde se utilizó el OG como precursor. El procedimiento consiste en romper los enlaces de carbono a alta temperatura y presión para obtener GQDs. Este método tiene muchas ventajas como el bajo costo y el respeto al medio ambiente pero requiere un tiempo considerable comparado con otros métodos [3].

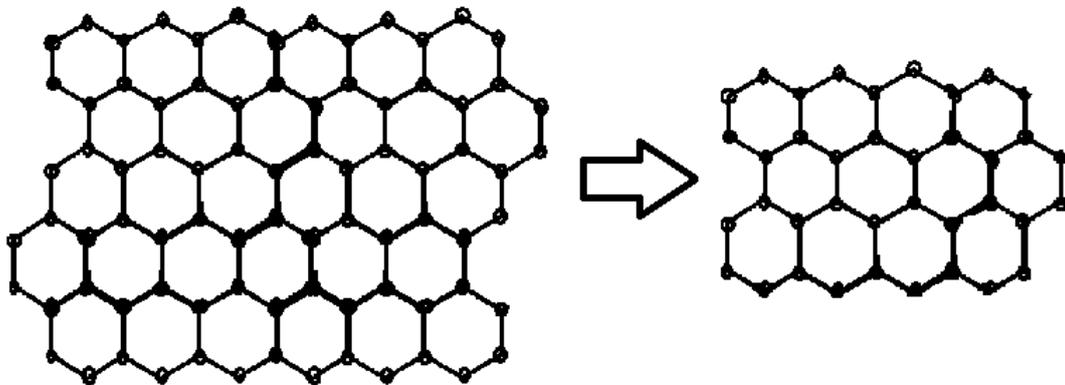


Figura 1.2: Métodos top-down.

Capítulo 2

Metodología

Este trabajo se llevó a cabo utilizando los recursos disponibles en el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional y del Centro de Investigación Biomédica (CENBIO) de la Universidad Tecnológica Equinoccial.

2.1. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno

La síntesis de puntos cuánticos de grafeno (GQDots) se dividió en varias fases, partiendo desde la obtención de grafeno mecánico, la oxidación de grafeno por el método de Hummers modificado y finalmente, la síntesis hidrotérmica de los GQDots.

Los procedimientos realizados en este trabajo se describen a continuación:

2.1.1. Obtención de Grafeno por Exfoliación Mecánica en Medio Líquido

Como se indicó en la sección 1.4.1, el proceso de lisis permite la separación de capas de grafito. Por tanto, la obtención de grafeno se llevó a cabo en un sistema de lisis marca MP Biomedicals modelo FAST PREP 24-26 equipado con 24 matrices de lisis de tubos de 2mL libre de RNASE-

DNASE con esferas de sílica de 1 mm. Se pesaron 5 mg de grafito sintético en escamas de marca Sigma-Aldrich de tamaño $<20 \mu\text{m}$ con una pureza del 99.9% que se virtieron cuidadosamente en las 24 matrices de lisis, donde se agregó 1 mL de solución agua-etanol 60/40 a cada capsula. A continuación, se ubicaron las 24 matrices dentro del equipo de lisis (figura 2.1a) y se escogió un programa grabado que contaba con las siguientes especificaciones:

- Velocidad: 6m/s
- Adaptador: QuickPrep
- Tiempo: 30s
- Cantidad: 30 mg
- Ciclos: 9
- Tiempo de pausa: 300
- Matriz de lisis: A

Luego de finalizar cada ciclo, se rotaron las matrices para iniciar una nueva iteración, repitiendo este proceso hasta completar un total de 3 ciclos. Tras terminar este procedimiento, se centrifugaron las matrices de lisis para separar el material exfoliado a 600 rpm por 1 minuto donde se extrajo $600 \mu\text{L}$ de sobrenadante de cada cápsula y se depositó en un tubo Falcon de 45 mL como se muestra en la figura 2.1b. Después, se volvió a centrifugar a 600 rpm por 30 segundos para retirar los $400 \mu\text{L}$ restantes. Se volvió a añadir 1 mL de solución agua-etanol 60/40 a cada cápsula y se repitió este protocolo 8 veces más.

Para la parte de purificación, se sonicaron los tubos Falcon por 1 hora y media y se centrifugaron a 2200 rpm por 30 minutos. Esta etapa permite la separación del material más exfoliado del menos exfoliado. Luego, se extrajo el sobrenadante y se lo colocó en un balón para rotaevaporar a 60°C como se muestra en la figura 2.1c. Con este proceso de rotaevaporación se elimina el etanol dejando como único solvente el agua (figura 2.1d), tras eso se congeló la muestra a -80°C por 1 hora para finalmente, liofilizar el grafeno por 3 días.



Figura 2.1: A) Sistema de lisis. B) Deposición del grafeno exfoliado en tubos Falcon. C) Rotaevaporación. D) Grafeno rotoevaporado listo para ser liofilizado.

2.1.2. Oxidación de Grafeno mediante el Método de Hummers modificado

Para iniciar el procedimiento de oxidación se preparó un baño de hielo sobre una plancha de calentamiento con agitación donde se colocó un vaso de precipitación de 250 mL adherido con una termocupla y un agitador magnético (figura 2.2). Dentro del vaso de precipitación se depositó 100 mg de grafeno liofilizado junto con 3.4 mL de ácido sulfúrico al 98 % de pureza y se procedió a agitar la reacción hasta que la temperatura llegó a los 2°C. Se fue adicionando poco a poco 450 mg de permanganato de potasio cuidando que la temperatura no supere los 5°C. Posteriormente, se retiró el baño de hielo para que la mezcla se siga agitando a temperatura ambiente durante 4 horas. Se volvió a colocar la reacción en un baño de hielo hasta llegar a los 2°C de temperatura donde se añadió 4.6 mL de agua desionizada (DI). Después de 15 minutos de agitación, se adicionó 14 mL de agua DI.

Tras la finalización del proceso de oxidación, la reacción se sometió a un procedimiento de purificación para eliminar el ácido sulfúrico de la reacción. En primer lugar, se centrifugó el producto a 8000 rpm por 1 hora y media, descartando el sobrenadante. Luego, se dispersó el material con 15 mL de Ácido Clorhídrico (HCl) al 10% de concentración para centrifugar a 8000 rpm por 1 hora y media descartando el sobrenadante. Seguidamente, se volvió a dispersar el material con 15 mL de HCl pero al 5% de concentración para centrifugar a 8000 rpm por 1 hora y media descartando el sobrenadante. Finalmente, se dispersó el material en agua DI para centrifugar a 8000 rpm por 1 hora descartando el sobrenadante para neutralizar el pH del óxido de grafeno. Después de repetir este procedimiento por tres ocasiones, se logró alcanzar un pH final de 4.5. Como se necesita trabajar con un pH neutro para la síntesis de puntos cuánticos de grafeno, se adicionó gota por gota agua oxigenada al 30% al óxido de grafeno obtenido. Este proceso se realizó hasta obtener un pH de 6.5.

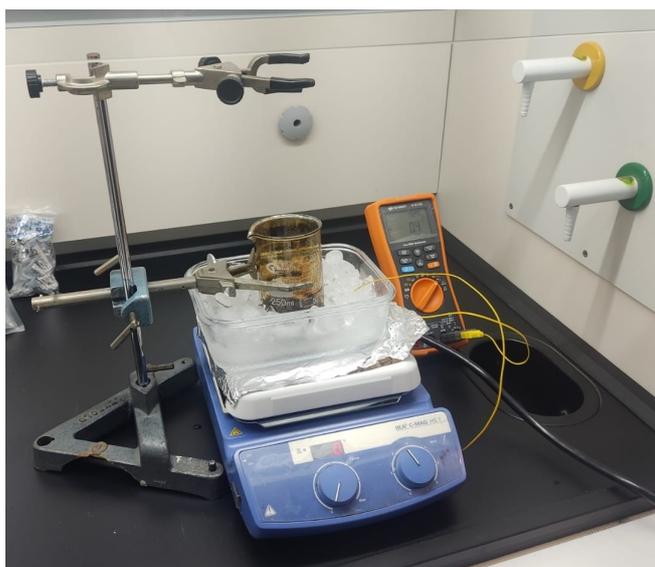


Figura 2.2: Proceso de síntesis del óxido de grafeno.

2.1.3. Síntesis Hidrotermal de Puntos Cuánticos de Grafeno con Amoníaco como reactivo

Antes de iniciar el proceso de síntesis hidrotermal, se prepararon los reactivos necesarios. Esto incluyó la solución de óxido de grafeno con

una concentración de 0.5 mg/mL con agua DI. De manera que, se colocó un vaso de precipitación de 100 mL sobre una plancha con un agitador magnético. Sobre el vaso se añadió 5 mL del óxido de grafeno junto con 12 mL de agua oxigenada al 30% y finalmente, 1 mL de Amoniacó con la finalidad de dopar los GQDs con átomos de nitrógeno. A esta mezcla se le dejó agitar durante 30 minutos para colocar dentro de un digestor e introducirla en la estufa de convección forzada a 120°C por 3 horas. Se dejó enfriar el autoclave a temperatura ambiente para posteriormente, sonicar el producto durante 40 minutos. Después, se extrajo la solución y se dejó evaporar el solvente a 100°C en la plancha hasta que se reduzca a 5 mL. Más tarde, se centrifugó la solución evaporada a 6000 rpm por 1 hora para recolectar el sobrenadante con jeringa y filtrarlo con Filtros de Membrana Polietersulfona (PES) de 0.22 micrómetros. A este material obtenido se denomina en el resto del trabajo como N-GQDs.

2.1.4. Síntesis Hidrotermal de Puntos Cuánticos de Grafeno con Tiourea como reactivo

De la misma manera, se preparó una solución de óxido de grafeno con una concentración de 0.5 mg/mL. Se colocó un vaso de precipitación de 100 mL sobre una plancha con un agitador magnético. Sobre el vaso se añadió 5 mL del óxido de grafeno junto con 12 mL de agua oxigenada al 30% y 228 mg de Tiourea con la intención de dopar los GQDs con átomos de azufre. Se dejó agitar la solución durante 30 minutos. Luego, se colocó la reacción en un digestor para posteriormente, introducirla en la estufa de convección forzada a 80°C por 80 minutos. Se dejó enfriar el digestor a temperatura ambiente. Más tarde, se sonicó la solución durante 40 minutos para centrifugarlo a 2200 rpm por 30 minutos donde se recolectó el sobrenadante esto debido a que en el precipitado está el material que no reaccionó. Por último, se centrifugó a 8000 rpm por dos horas para recolectar el precipitado. A este material obtenido se denomina en el resto del trabajo como S-GQDs.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un dispositivo que se utiliza para medir la masa o concentración de un material. Esta microbalanza consta de un disco delgado de cuarzo con electrodos que lo recubren (figura 2.3). Al aplicar un campo eléctrico externo al cuarzo, se provoca una vibración a una frecuencia específica. Cuando se deposita una película delgada sobre la superficie del cristal hace que esta frecuencia disminuya en proporción a la masa de la película [13].



Figura 2.3: Disco de cuarzo con electrodos de oro.

Para calcular la concentración de las muestras se utilizó la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(f_1 - f_o) * A}{V * B} \quad [mg/mL] \quad (2.1)$$

donde f_o representa la frecuencia inicial del electrodo y f_1 la frecuencia después de haber depositado $10 \mu L$ de muestra. A es el área donde se deposita la muestra y tiene un valor de 0.4 cm^2 , V es el volumen depositado que en este caso es de $10 \mu L$ y B la constante del equipo que es igual a $56.6 \text{ Hz} * \text{cm}^2 / \mu g$.

Se trabajó con el equipo QCM200 marca Stanford Research System.

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es la espectroscopía más utilizada ya que es rápida y fácil de manejar. La región del infrarrojo (IR) medio comprende desde 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} . El FTIR está conformado por una fuente de luz infrarroja, un interferómetro que es el corazón del equipo, un espejo móvil y un detector. El interferómetro se utiliza para crear un interferograma que contiene datos sobre la absorción de la radiación IR [14].

El espectro IR de un compuesto es la huella molecular pues está relacionada con su estructura molecular. Esto ocurre cuando la radiación IR incide sobre una muestra, resultando en la absorción de ciertas longitudes de onda por parte de los enlaces químicos y provocando transiciones en la vibración de dichos enlaces. La vibración está relacionada con el momento dipolar molecular, μ [14]:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\delta\mu}{\delta q}q + \frac{1}{2} \frac{\delta^2\mu}{\delta q^2}q^2 \quad (2.2)$$

donde q representa la coordenada normal que caracteriza el desplazamiento de los átomos durante una vibración normal [14].

Para obtener una medida, se preparó una mezcla de 250 mg de Bromuro de Potasio (KBr) y 300 μL de muestra, que fue llevado al horno a 120°C por 3 horas para eliminar la mayor cantidad de agua. Este polvo resultante posteriormente, se transformó en una pastilla para ser medido con el equipo marca JASCO modelo FT/IR-4700.

2.2.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

En un medio, la absorción de la luz provoca la transición de un estado fundamental a un estado excitado. En el rango UV-Vis que se extiende de 190 a 400 nm (región UV) y de 400 a 780 nm (región visible), la absorción de luz provoca excitaciones electrónicas y vibratorias. Un espectrómetro UV-Vis está conformado por una fuente de luz, un monocromador, un modulador de luz, un compartimiento de muestra y blanco, y un detec-

tor. Por tanto, la fuente de luz monocromada incide sobre la muestra absorbiendo ciertas longitudes de onda. La radiación que no fue absorbida se transmite o se dispersa y es medida por el detector generando un espectro. La ley de Lambert-Beer se usó para relacionar la absorbancia de luz, A , con la concentración, c [14]:

$$A = \epsilon cl \quad (2.3)$$

donde l representa la longitud de camino óptico y ϵ el coeficiente de absorción molar.

Para este trabajo, se prepararon varias concentraciones que fueron depositadas en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Asimismo, se empleó el espectrómetro UV-Vis Lambda 365 de la marca Perkin Elmer.

2.2.4. Espectroscopía de Fluorescencia

Como se detalló en la sección 2.2.3, la absorción de luz provoca una transición de estados. Cuando el electrón regresa al estado fundamental emite luz. En particular, un espectrómetro de Fluorescencia está compuesto por: una fuente de radiación, un selector de longitud de onda de excitación, una cámara de muestra, un monocromador y un detector. Entonces, una longitud de onda específica incide sobre una muestra y la luz emitida llega al detector creando un espectro de fluorescencia gracias al monocromador [14].

En este estudio, se trabajó con el espectrómetro Cytation5 multi-mode detection system de la marca BioTek.

2.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que se utiliza para obtener imágenes de superficies con alta resolución. Además, el AFM posee otras cualidades como poder medir las fuerzas interfaciales. El AFM está compuesto por un cantilever, un sensor láser, un sistema de retroalimentación que ajusta la posición del cantilever para mantener una fuerza constante y unos actuadores piezoeléctricos responsables de la precisión y resolución de la imagen. El AFM

funciona por la medición de las fuerzas de interacción entre el cantilever y la muestra. Cuando el cantilever se flexiona, el láser detecta sus movimientos [15]. Este modo de operación se conoce como el modo de contacto. En cambio, el modo tapping consiste en la oscilación controlada del cantilever mientras escanea la muestra. El modo tapping se usa para muestras blandas o delicadas.

Para preparar una muestra, se exfolió una mica de 1cm de largo por 1 cm de ancho. Se colocó 10 ul de solución 1:50 o 1:100, según sea el caso (depende directamente de la concentración del producto) y se llevó al horno a 80°C por 3 a 4 horas. Esta técnica permitió conocer la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Para ello, se obtuvieron distintas imágenes sobre distintos puntos de una misma muestra. Se trabajó con el equipo NaioAFM marca Nanosurf y con un cantilever Tap190Al-G con constante elástica de 48 N/m y frecuencia de resonancia de 190 kHz. Las imágenes se obtuvieron usando el modo Tapping.

Capítulo 3

Resultados, conclusiones y recomendaciones

3.1. Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos, los cuales fueron tratados con el software Origin 2018 [16] y WSxM 5.0 [17].

3.1.1. Grafeno

Como se indicó en la sección 2.1.1, se obtuvo grafeno por exfoliación mecánica en medio líquido. Con el proceso de lisis se logró un rendimiento del 80.3% en la obtención de grafeno a partir de grafito. Asimismo, se realizó su caracterización.

En la figura 3.1 se muestra el espectro UV-Vis del grafeno obtenido mediante exfoliación mecánica en medio líquido con lisis, donde se observa un pico en 258 nm que corresponde a la transición $\pi - \pi^*$ del enlace de C=C del grafeno. Hay que tener en cuenta que el pico del grafeno monocapa está en 265 nm y que tiende a desplazarse hacia la izquierda conforme el grafeno aumenta de capas [7]. Esto es un indicativo de que se tiene grafeno de múltiples capas.

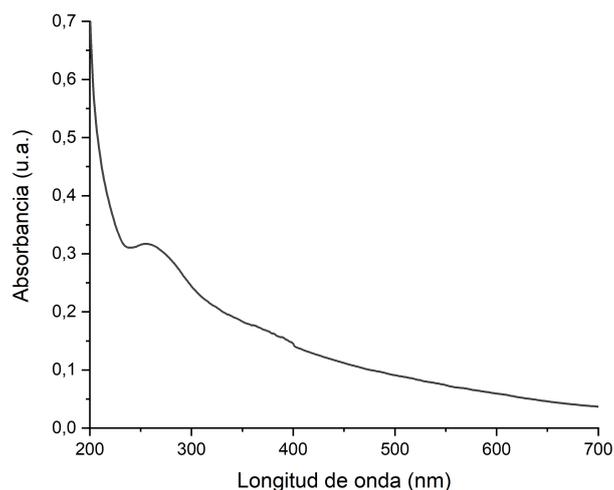


Figura 3.1: Espectro UV-Vis del grafeno mecánico obtenido mediante lisis.

En la figura 3.2, se muestra el espectro FTIR del grafeno obtenido donde se identifican los enlaces O-H en 3455 cm^{-1} relacionados con la molécula del agua. Un pico 1660 cm^{-1} vinculado al anillo aromático del enlace C=C propio del grafeno. Los enlaces C-OH en los picos 1461 y 1039 cm^{-1} asociados al grupo hidroxilo presentes debido al tipo de exfoliación y solvente (etanol) que se utilizaron para obtener grafeno [8].

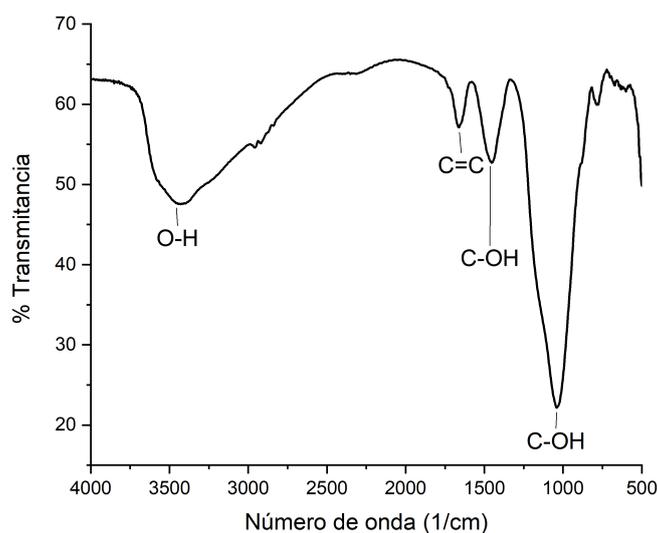


Figura 3.2: Espectro FTIR del grafeno mecánico obtenido mediante lisis.

En las figuras 3.3a y 3.3b, se observan las distribuciones de longitud y altura de las nanohojas de grafeno mecánico. Se analizaron 130 nanohojas de grafeno para estudiar su morfología, una imagen representativa de este análisis se muestra en la figura 3.3c. A partir de esto, se realizó un ajuste gaussiano a los histogramas de altura y longitud. La altura promedio del grafeno es de 11.32 ± 3.65 nm y su longitud promedio es de 106.33 ± 18.08 nm. La distancia promedio entre capas es de aproximadamente 0.341 nm [11], por lo que se estima que las nanohojas de grafeno tienen de 6 a 60 capas. No obstante, se debe considerar que en investigaciones sobre procesos de exfoliación, la distancia entre capa y capa puede ser exceder el valor ideal, de tal manera que podría resultar en un número menor de capas [18].

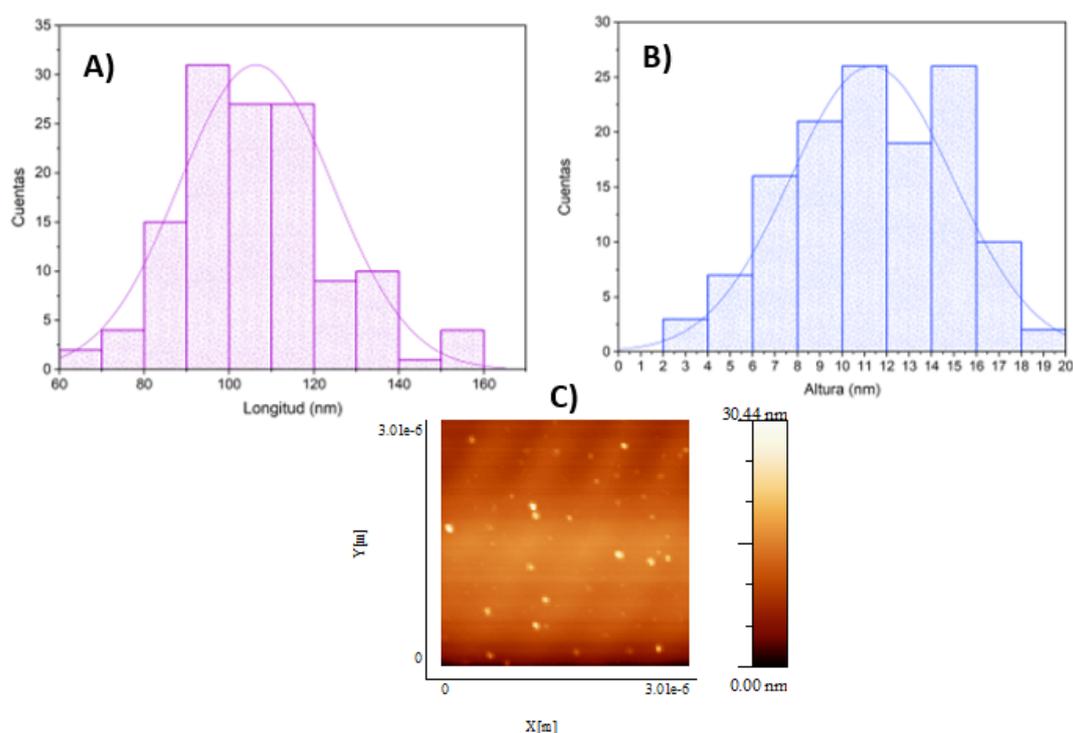


Figura 3.3: A) Histograma de longitudes de las nanohojas del grafeno mecánico. B) Histograma de alturas de las nanohojas del grafeno mecánico. C) Imagen AFM representativa $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ del grafeno mecánico.

3.1.2. Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno fue sintetizado conforme lo detallado en la sección 2.1.2. Gracias a la QCM, se obtuvo una concentración de 1.31 mg/mL.

Además, se caracterizó el OG para estudiar sus características químicas y morfológicas:

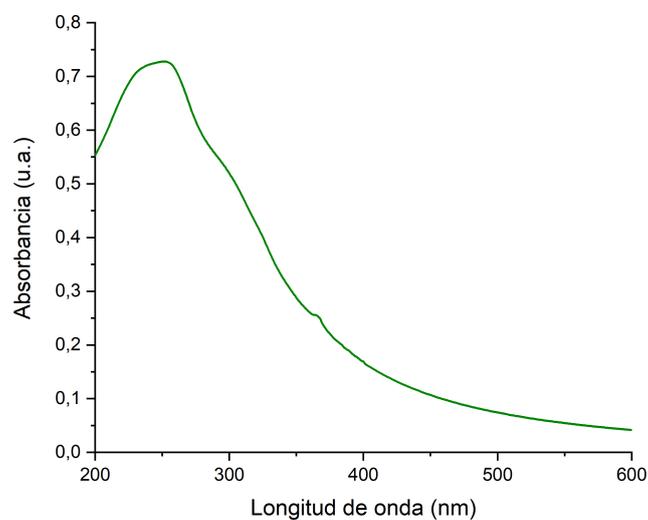


Figura 3.4: Espectro UV-Vis del óxido de grafeno.

En la figura 3.4, se observa el espectro UV-Vis del OG. Se visualiza un pico en 241 nm correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ del enlace C=C del grafeno y un hombro en 300 nm perteneciente a la transición $n - \pi^*$ del enlace C=O [1]. Este último enlace indica la oxidación del grafeno.

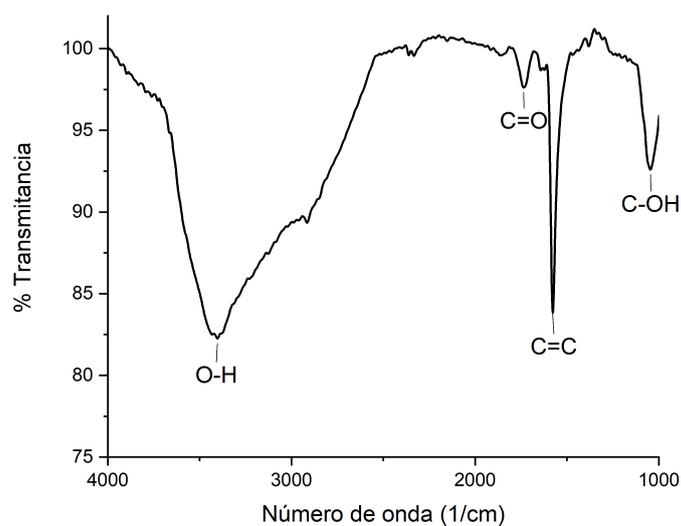


Figura 3.5: Espectro FTIR del óxido de grafeno.

En la figura 3.5 se observa el espectro FTIR del OG, donde se vuelve a presenciar el enlace O-H relacionado a la molécula del agua en el pico 3401 cm^{-1} . El enlace C=O en el pico 1735 cm^{-1} vinculado al grupo carboxílico debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados propios del OG. Un pico prominente 1579 cm^{-1} presenta el enlace C=C propio de los materiales de grafeno y el grupo hidroxilo C-OH en el pico 1045 cm^{-1} [8].

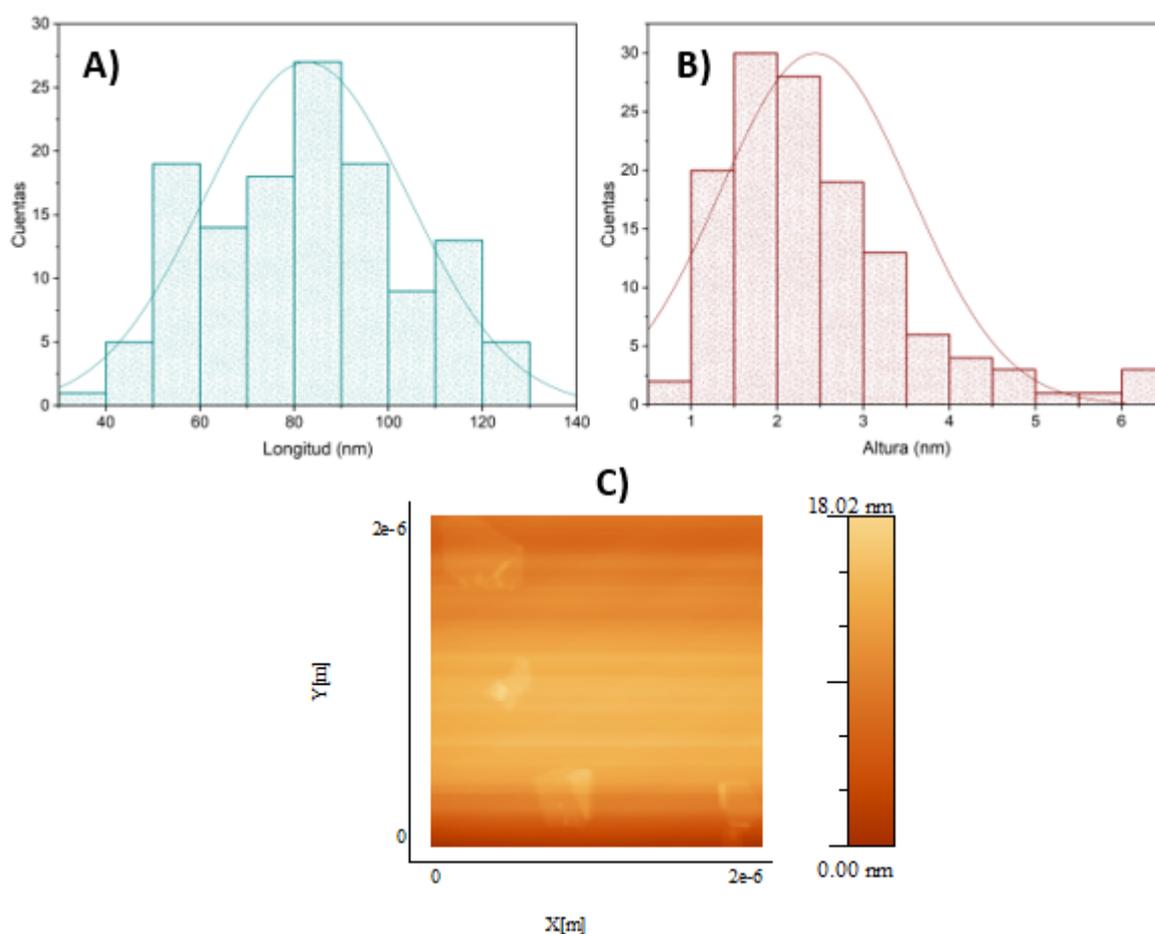


Figura 3.6: A) Histograma de longitudes de las nanohojas del óxido de grafeno. B) Histograma de alturas de las nanohojas del óxido de grafeno. C) Imagen AFM representativa $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ del óxido de grafeno.

En las figura 3.6a y 3.6b, se presentan los histogramas de longitud y altura con su ajuste gaussiano realizado a 130 nanohojas de OG, una imagen representativa de este análisis se muestra en la figura 3.3c. La longitud promedio del OG es de $82.67 \pm 21.67\text{ nm}$ y su altura promedio es de $2.44 \pm 1.11\text{ nm}$. Se aprecia una disminución en la distribución de

longitud y altura con respecto al grafeno, lo que indica la oxidación del grafeno. La disminución de la altura se debe a que el método de Hummers también produce la separación de las capas de grafito que estaban previas a dividirse.

3.1.3. Puntos Cuánticos de Grafeno

De acuerdo a las secciones 2.1.3 y 2.1.4 se aplicó el procedimiento para obtener puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno y azufre. Se realizó la caracterización de los GQDs para conocer sus características ópticas, químicas y morfológicas. La concentración de N-GQDs fue de 1.02 mg/mL y de S-GQDs fue de 7.87 mg/mL.

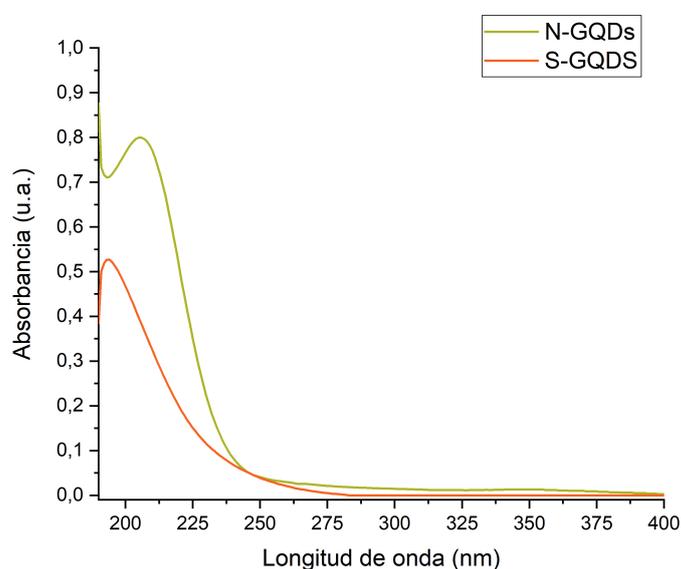


Figura 3.7: Espectro UV-Vis de GQDs.

En la figura 3.7, se presenta el espectro UV-Vis de los GQDs. Se observan picos de transición tanto para los N-GQDs como para los S-GQDs en el UV. Estos picos inician su elevación aproximadamente en 250 nm para N-GQDs y 275 nm para S-GQDs. Estos resultados indican que el nanomaterial obtenido absorbe desde 250 y 275 nm respectivamente para los N-GQDs y S-GQDs.

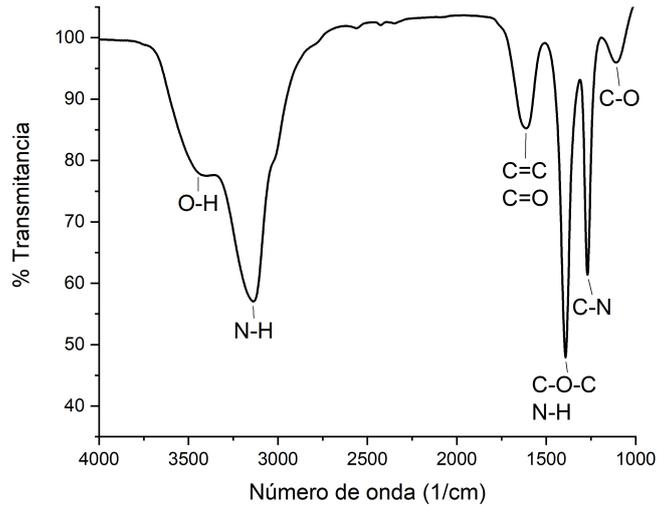


Figura 3.8: Espectro FTIR de N-GQDs.

En la figura 3.8, se muestra el espectro FTIR de los N-GQDS. Se observa el enlace O-H en el pico 3446 cm^{-1} , los enlaces N-H y C-N en los picos prominentes 3137 , 1392 y 1268 cm^{-1} relacionados con el grupo amina, lo que corrobora el dopaje de N en los GQDs. El pico 1612 cm^{-1} relacionado con los enlaces C=C y C=O. El enlace C-O-C en 1392 cm^{-1} vinculado con el grupo epoxi y el enlace C-O del grupo carboxilo en el pico 1108 cm^{-1} [8].

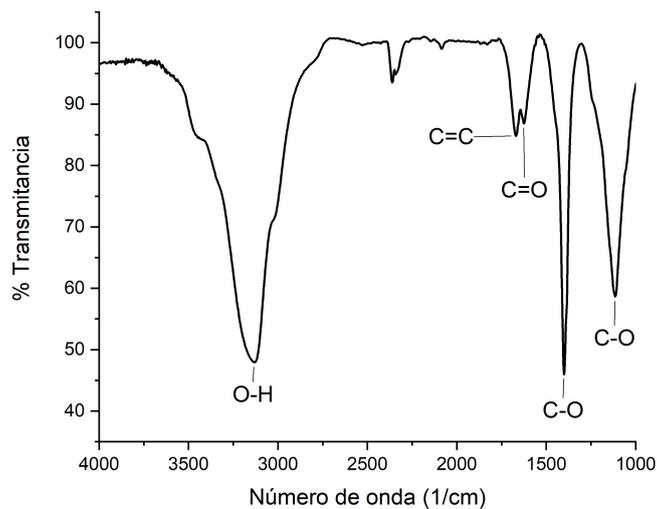


Figura 3.9: Espectro FTIR de S-GQDs.

Por su parte, en la figura 3.9, se observa el enlace O-H en el pico 3133 cm^{-1} relacionado con la molécula de agua, el enlace C=C en 1670 cm^{-1} propio de los materiales de grafeno, los enlaces C=O y C-O en los picos 1625, 1400 y 1114 cm^{-1} vinculados con el grupo carboxilo [8]. Finalmente, no se observan enlaces con azufre lo que es indicativo de que no existe un correcto dopaje y los átomos de azufre no se han incluido en la estructura del nanomaterial.

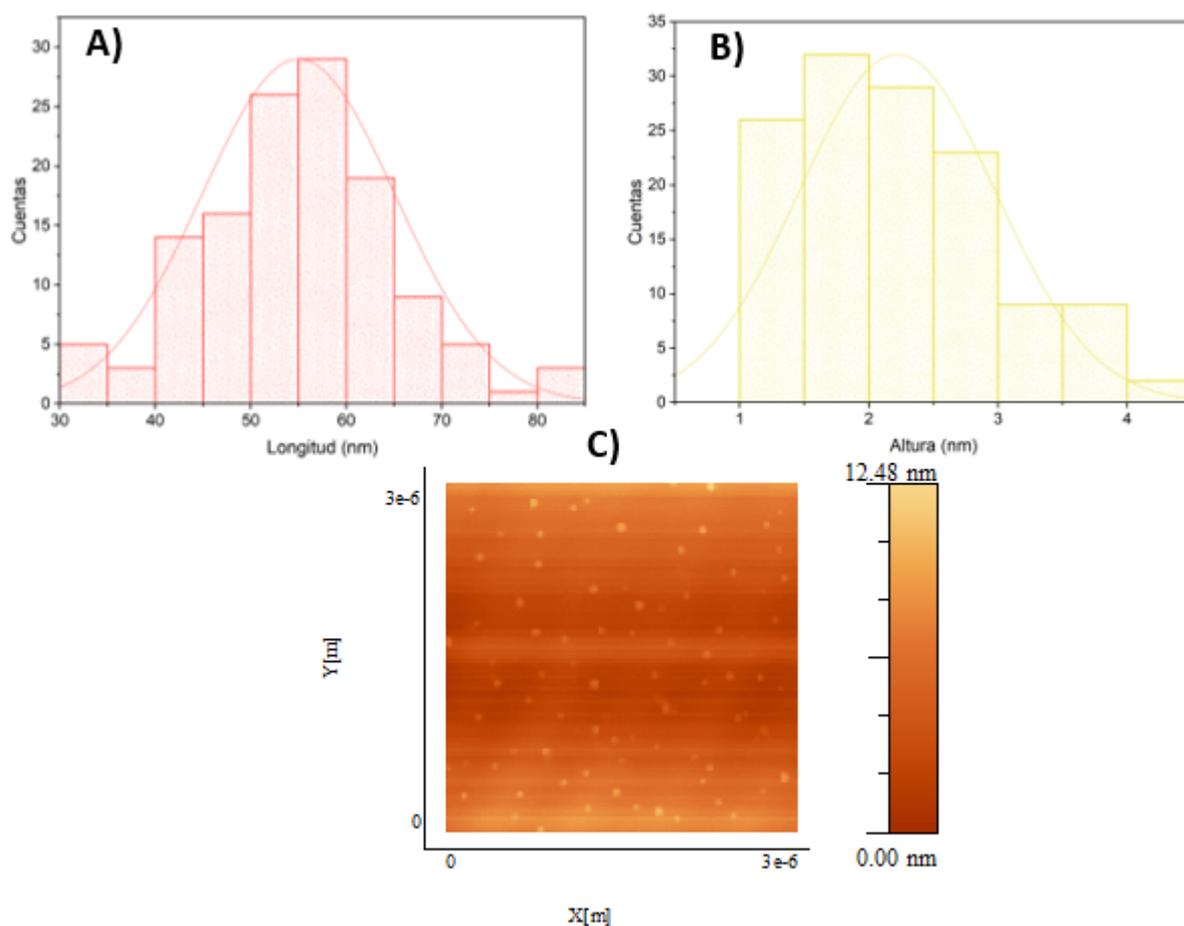


Figura 3.10: A) Histograma de longitudes de los N-GQDs. B) Histograma de alturas de los N-GQDs. C) Imagen AFM representativa $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ de los N-GQDs.

En las figuras 3.10a y 3.10b, se presentan las distribuciones de longitud y altura de 130 GQDs, una imagen representativa de este análisis se muestra en la figura 3.10c. Se observa que la longitud y altura promedio de los N-GQDs es de 54.99 ± 10.11 nm y 2.22 ± 0.75 nm respectivamente. Comparando estas distribuciones con las presentadas para el grafeno (figura 3.3) y el OG (figura 3.6), se observa una importante disminución

de alturas y longitudes. Este resultado a la par con el obtenido en espectroscopía FTIR comprueba que se sintetizó GQDs dopados con nitrógeno en su estructura mediante método hidrotérmal.

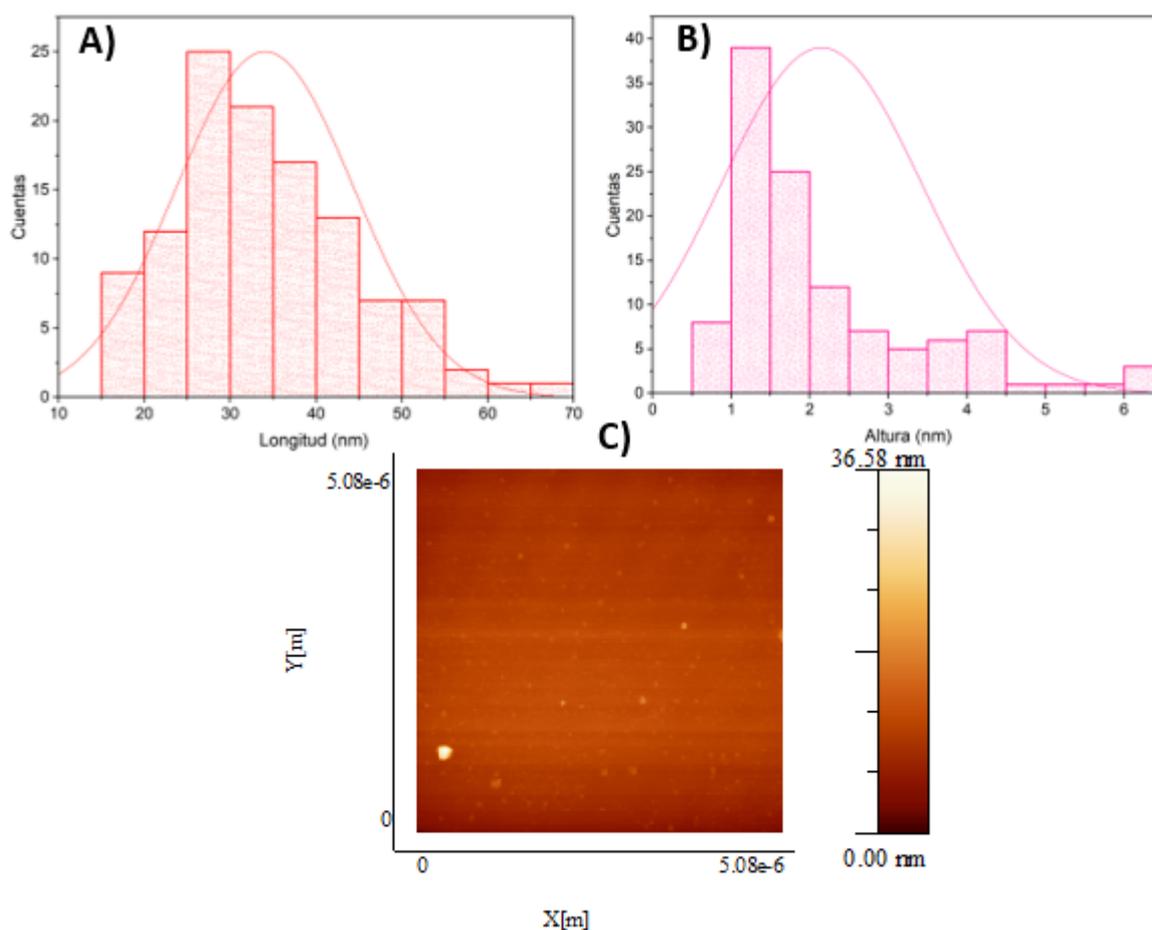


Figura 3.11: A) Histograma de longitudes de los S-GQDs. B) Histograma de alturas de los S-GQDs . C) Imagen AFM representativa 5 μm x 5 μm de los S-GQDs.

Para los S-GQDs, se llevó a cabo el análisis de longitudes (figura 3.11a) y alturas (figura 3.11b) junto con su ajuste gaussiano a 110 GQDs, una imagen representativa de este análisis se muestra en la figura 3.11c. La longitud promedio es de 34.06 ± 10.33 nm, y su altura es de 2.15 ± 1.27 nm. Al igual que con los N-GQDs, existe una disminución de longitudes y alturas comparadas con el grafeno y OG confirmando así la obtención de GQDs. Sin embargo, el análisis mediante FTIR indica que estos GQDs no están dopados con átomos de azufre en su estructura.

Se obtuvieron los espectros de emisión de los GQDs con longitudes

de onda de excitación desde 380 hasta 500 nm. En la figura 3.12a, se observa que para 380 y 400 nm se tiene doble pico de emisión lo que corresponde a la emisión inducida por las transiciones de absorción $\pi - \pi^*$ y $n - \pi^*$. Por encima de 420 nm se tiene un único pico de emisión, correspondiente a la fluorescencia del material debido al confinamiento cuántico. Este pico tiende a desplazarse conforme varía la excitación, ya que cada longitud de onda de excitación estimula GQDs de distintos tamaños [19]. Esto corrobora lo mostrado en el AFM (figura 3.10), se tienen N-GQDs de distintos tamaños.

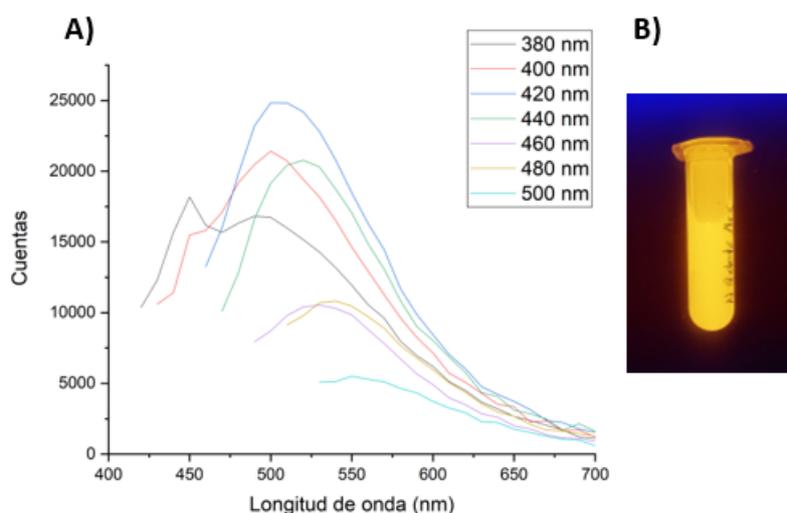


Figura 3.12: A) Espectro de Fluorescencia de los N-GQDs. B) Fotografía tomada en la Bluebox donde se aprecia la emisión fluorescente.

En la figura 3.13a, se observa el espectro de fluorescencia de los S-GQDs donde hay emisión entre 425 hasta 550 nm. Este pico se desplaza, lo que revela GQDs de distintos tamaños. Como el pico de fluorescencia no emite en el rojo, se comprueba el dopaje nulo del azufre como se observó en el espectro FTIR (figura 3.9) [2].

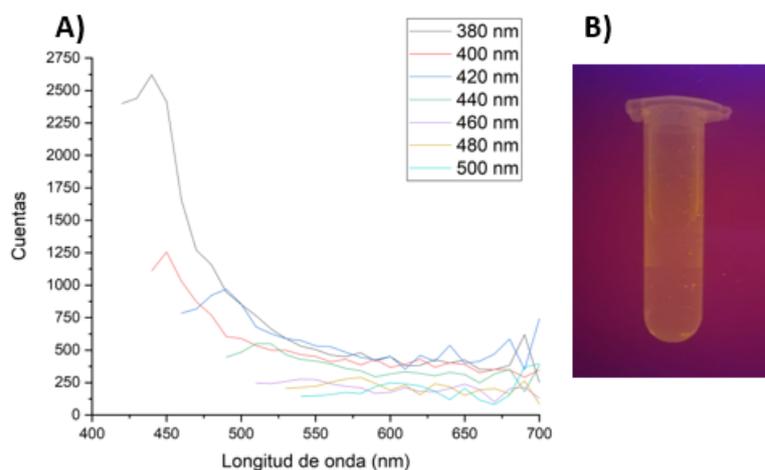


Figura 3.13: A) Espectro de Fluorescencia de los S-GQDs. B) Fotografía tomada en la Bluebox donde se aprecia la emisión fluorescente.

En resumen, este estudio logró la obtención de grafeno de muchas capas mediante un proceso de exfoliación mecánica en medio líquido, utilizando un equipo de lisis que no había sido empleado con este propósito previamente. El grafeno obtenido fue efectivamente oxidado a través del método de Hummers modificado. Posteriormente, este óxido de grafeno fue empleado en la síntesis de GQDs, utilizando tanto tiourea como amoníaco como reactivos en un intento de dopar los GQDs con azufre y nitrógeno, respectivamente. Los resultados obtenidos mediante técnicas como AFM, FTIR y Fluorescencia revelaron que, al utilizar amoníaco como reactivo, el nitrógeno se incorpora de manera satisfactoria en la estructura de los GQDs, generando así GQDs dopados con nitrógeno. Por otro lado, en el caso de los GQDs obtenidos con tiourea como reactivo, no se logró la inclusión de azufre en la estructura, resultando en la obtención de GQDs sin dopaje.

3.2. Conclusiones y recomendaciones

3.2.1. Conclusiones

- Se obtuvo grafeno de múltiples capas por exfoliación mecánica en medio líquido utilizando un equipo de lisis, logrando un rendimiento del 80.3%.
- En los espectros UV-Vis y FTIR se observa la presencia del enlace C=C. Además, en el análisis morfológico se ha obtenido una longitud y altura media de 106.33 ± 18.08 nm y 11.32 ± 3.65 nm respectivamente. Esto indica que el método de exfoliación mecánica en medio líquido es eficiente y escalable. Sin embargo, la diferencia de tamaños limita su aplicabilidad.
- En el caso del óxido de grafeno, se evidencia la presencia del enlace C=O tanto en la espectroscopía UV-Vis como en la espectroscopía FTIR, lo cual confirma la exitosa oxidación del grafeno. La aplicación del método de Hummers modificado introduce grupos oxidativos en la estructura del material, lo que resulta en la completa separación de las nanohojas de grafito. Este proceso conduce a una disminución significativa en las longitudes y alturas en comparación con el grafeno obtenido.
- Para los N-GQDs, se obtuvo una longitud y altura promedio de 54.99 y 2.22 nm, mientras que para los S-GQDs se alcanzó una longitud y altura promedio de 34.06 y 10.33 nm, respectivamente. Estos resultados concuerdan con las afirmaciones de la literatura mencionada [3].
- Se observa que las alturas y longitudes tanto para los N-GQDs como para los S-GQDs son mucho menores que las alturas y longitudes del grafeno y del óxido de grafeno. Lo que indica la existencia de puntos cuánticos de grafeno.
- En el espectro FTIR para los N-GQDs se observan los enlaces con el nitrógeno, lo que indica que se efectuó correctamente el dopaje. Esto también se aprecia en el espectro de Fluorescencia.

- Mientras tanto, para los S-GQDs se ve en los espectros FTIR y de Fluorescencia que los GQDs no se doparon de azufre. Aún así, hay presencia de GQDs.
- Los resultados observados en las técnicas de AFM, FTIR y Fluorescencia muestran claramente la presencia de GQDs. En particular, se observa un exitoso dopaje con nitrógeno en los N-GQDs, mientras que, por otro lado, los S-GQDs no mostraron evidencia de dopaje con azufre.

3.2.2. Recomendaciones

- Se recomienda añadir agua oxigenada al 30% al óxido de grafeno para neutralizar el pH antes de realizar la síntesis hidrotérmal.
- Como indica Costa (2021), el óxido de grafeno es muy sensible al tipo de grafito y método de obtención de grafeno. Quizá, el método de oxidación por exfoliación mecánica en medio líquido no es apropiado para la adquisición de S-GQDs. Se recomienda utilizar otro método para obtener grafeno si se desean sintetizar S-GQDs.
- Finalmente, se recomienda profundizar más a fondo en la falta de dopaje de azufre en los GQDs cuando se utiliza el método de exfoliación mecánica en medio líquido.

Referencias bibliográficas

- [1] Daniela Plachá and Josef Jampilek. Graphenic materials for biomedical applications. *Nanomaterials*, 9(12), 2019.
- [2] Chia-Chun Ke, Ya-Chun Yang, and Wei-Lung Tseng. Synthesis of blue-, green-, yellow-, and red-emitting graphene-quantum-dot-based nanomaterials with excitation-independent emission. *Particle Particle Systems Characterization*, 33:n/a–n/a, 12 2015.
- [3] Changhong Zhao, Xuebin Song, Ya Liu, Yifeng Fu, Lilei Ye, Nan Wang, Fan Wang, Lu Li, Mohsen Mohammadniaei, Ming Zhang, Qiqing Zhang, and Johan Liu. Synthesis of graphene quantum dots and their applications in drug delivery. *Journal of Nanobiotechnology*, 18(1), 2020.
- [4] Seokhwan Chung, Richard Revia, and Miqin Zhang. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy. *Advanced Materials*, 33, 12 2019.
- [5] Feng Jiang, Daiqin Chen, Ruimin Li, Yucheng Wang, Guoqiang Zhang, Li Shumu, Junpeng Zheng, Naiyan Huang, Ying Gu, Chunru Wang, and Chunying Shu. Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties. *Nanoscale*, 5, 01 2013.
- [6] Mariana Costa, Valeria Marangoni, Pei Rou Ng, Hang Nguyen, Alexandra Carvalho, and Antonio Castro Neto. Accelerated synthesis of graphene oxide from graphene. *Nanomaterials*, 11:551, 02 2021.

- [7] Arshad Wazir and I.W. Kundi. Synthesis of graphene nano sheets by the rapid reduction of electrochemically exfoliated graphene oxide induced by microwaves. *38:11–16*, 02 2016.
- [8] Vasilica Schiopu-Tucureanu, Matei Alina, and Andrei Avram. Ftir spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry / CRC*, 46, 03 2016.
- [9] R. Setton, P. Bernier, and S. Lefrant. *Carbon Molecules and Materials*. 360 Degree Business. Taylor & Francis, 2002.
- [10] Mildred Dresselhaus and Mauricio Terrones. Carbon-based nanomaterials from a historical perspective. *Proceedings of the IEEE*, 101:1522–1535, 07 2013.
- [11] Turk Chem, Ahmed Moosa, and Mayyadah Abed. Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turkish Journal of Chemistry*, 45:493–519, 03 2021.
- [12] C.N.R Prof.Dr, A. Sood, K.S Subrahmanyam, and A. Dr. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48:7752 – 7777, 09 2009.
- [13] C.K. O’Sullivan and G.G. Guilbault. Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 14(8):663–670, 1999.
- [14] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh. *Handbook of Spectroscopy*. Wiley, 2006.
- [15] Shirley Chiang Gary M. McClelland, Ragnar Erlandsson. *Atomic Force Microscopy: General Principles and a New Implementation*. Springer, 1987.
- [16] James Moberly, Matthew Bernards, and Kristopher Waynant. Key features and updates for origin 2018. *Journal of Cheminformatics*, 10, 02 2018.
- [17] Ignacio Horcas, R Fernández, J.M. Gomez-Rodriguez, Jaime Colchero, J Gómez-Herrero, and Arturo Baró. Wsxm: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *The Review of scientific instruments*, 78:013705, 02 2007.

- [18] Ching-Yuan Su, Ang-Yu Lu, Yanping Xu, Fu-Rong Chen, Andrei Kholobystov, and L. Li. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS nano*, 5:2332–9, 02 2011.
- [19] Md Tanvir Hasan, Roberto Gonzalez Rodriguez, Conor Ryan, Nicolas Faerber, Jeffery Coffey, and Anton Naumov. Photo- and electroluminescence from nitrogen-doped and nitrogen-sulfur codoped graphene quantum dots. *Advanced Functional Materials*, 28:1804337, 10 2018.