



Universidad De Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



**PUESTA A PUNTO DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO:
Influencia de las Condiciones de Operación**

POR

Antonia Paz Sepulveda Suazo

Memoria de Título presentada a la facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química.

Profesor guía

Katherina Fernández

Profesor Comisión

Oscar Valerio

Marzo, 2023

Concepción (Chile)

© 2023 Antonia Paz Sepulveda Suazo

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis hermanas Sofia y Loreto, por estar siempre conmigo siendo mi cable a tierra , a mis padres Loreto y Evaristo por entregarme los valores que me hacen ser la persona que soy hoy.

A mi familia que siempre creyeron en mí, en especial a mi tía Anita y a mi tío Miguel que en el cielo estarían orgullosísimos, a ellos muchas gracias por motivarme a seguir adelante y por estar cuidándome desde arriba.

A mis amigos que me brindaron los mejores años de mi vida, a Vicente, Fernanda, Analee, Nathalie, Diego y Felipe, quienes estuvieron en las buenas, las malas y en las peores.

A Monserrat Bustos por compartir su sabiduría y conocimientos, además de todo el equipo que hizo mucho más ameno el trabajo en el laboratorio.

A mi profesora guía Katherina Fernández, por guiarme durante este proceso e incorporarme a su investigación.

Y a todas las personas que me apoyaron y estuvieron conmigo ¡Muchas gracias!

Resumen

Los materiales compuestos basados en grafeno ofrecen excelentes propiedades debido a que presentan alta conductividad eléctrica y térmica, lo cual lo hace atractivo en aplicaciones desde la electrónica hasta la energía y la medicina. Debido a su bajo costo y alta producción el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) son candidatos ideales para la fabricación de compuestos de grafeno/polímero. Sin embargo, la síntesis de GO utilizando oxidantes fuertes reduce las propiedades conductivas en comparación con el rGO y el grafeno.

La elección adecuada del agente reductor del GO es crucial para la eficiencia de la reacción, siendo la dopamina (DA) una alternativa ecológica y no tóxica con una alta capacidad de reducción mejorando las propiedades del material.

Por otro lado, la DA se comporta además como un agente de recubrimiento hidrofílico en la superficie del rGO debido a la auto polimerización a polidopamina (PDA), lo que le permite la funcionalización con otras moléculas y/o biomoléculas. En base a lo anterior, el objetivo de este estudio consistió en evaluar y estudiar las condiciones óptimas del proceso en la reducción de GO por DA. Y así a partir del rendimiento, composición y reactividad, analizar los factores mediante un diseño de experimentos para mejorar las propiedades del material.

Las respuestas del diseño se determinaron según la caracterización del material. Las técnicas de caracterización por FT-IR, XRD, SEM y EDS, además del rendimiento permitieron obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura del material. Se confirmó la reducción exitosa del GO por DA, reflejándose en una disminución en las intensidades de los picos correspondientes a los grupos que contienen oxígeno en el FTIR en las muestras de rGO. El análisis de XRD mostró que los picos de difracción se desplazaron luego de la reducción debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados y, además, se presentó un aumento en la relación C/O en el análisis elemental del rGO en comparación con el GO.

El análisis estadístico del diseño experimental demostró que, en el proceso de diálisis, un mayor volumen de agua disminuye la concentración de la PDA y no es necesario un cambio frecuente o un tiempo prolongado de diálisis. También se encontró que un tiempo de reacción de 6 h y una temperatura de reacción de 80°C mejoran la eficacia de la reducción, a alta relación de GO:DA (3:2). La optimización de los protocolos de diálisis y reducción permitió una síntesis más rápida y efectiva del compuesto e, que a su vez garantizan la reproducibilidad y calidad del material.

Abstract

Composite materials based on graphene offer excellent properties due to their high electrical and thermal conductivity, making it attractive in applications ranging from electronics to energy and medicine. Due to their low cost and high production, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) are ideal candidates for the fabrication of graphene/polymer composites. However, the synthesis of GO using strong oxidants reduces the conductive properties compared to rGO and graphene.

The appropriate choice of the GO reducing agent is crucial for the reaction efficiency, with dopamine (DA) being an eco-friendly and non-toxic alternative with high reduction capacity, improving material properties.

On the other hand, DA also behaves as a hydrophilic coating agent on the rGO surface due to self-polymerization to polydopamine (PDA), allowing functionalization with other molecules and/or biomolecules. Based on the above, the aim of this study was to evaluate and study the optimal conditions of the process in reducing GO by DA, and based on the yield, composition, and reactivity, analyze the factors through a design of experiments to improve material properties.

The design responses were determined according to material characterization. Characterization techniques by FT-IR, XRD, SEM, and EDS, in addition to yield, allowed for qualitative and quantitative information on the composition and structure of the material. Successful reduction of GO by DA was confirmed, reflected in a decrease in the intensities of peaks corresponding to oxygen-containing groups in FTIR in rGO samples. XRD analysis showed that diffraction peaks shifted after reduction due to the elimination of oxygenated functional groups, and an increase in C/O ratio was observed in elemental analysis of rGO compared to GO.

Statistical analysis of the experimental design showed that in the dialysis process, a higher volume of water decreases the PDA concentration, and frequent changes or prolonged dialysis time are not necessary. It was also found that a reaction time of 6 hours and a reaction temperature of 80°C improve the efficiency of reduction at a high GO:DA ratio (3:2). Optimizing dialysis and reduction protocols allowed for faster and more effective synthesis of the compound, while ensuring reproducibility and material quality.

Tabla de contenido

1	Introducción	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo general	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	Materiales para la síntesis de rGO por DA	4
3.1	Grafito.....	4
3.2	Óxido de grafeno (GO).....	6
3.2.1	Síntesis del óxido de grafeno	7
3.2.2	Reducción de óxido de grafeno (rGO)	9
3.2.2.1	Síntesis de rGO a través de reducción térmica	9
3.2.2.2	Síntesis de rGO a través de reducción química	10
3.3	Dopamina (DA)	14
4	Factores que influyen en la reducción del GO	16
4.1	Proporción GO-DA.....	17
4.2	Influencia del pH en la solución	17
4.3	Temperatura de reacción	18
4.4	Tiempo de reacción	18
4.5	Diálisis	19
5	Técnicas de caracterización del material.....	20
6	Diseño experimental.....	21
6.1	Diseño Factorial.....	21
6.2	Diseño factorial con puntos centrales.....	22
6.3	Análisis de varianza.....	23

6.4	Optimización múltiple de respuesta	24
7	Metodología experimental.....	25
7.1	Materiales y Equipos	25
7.2	Síntesis de óxido de grafeno (GO)	25
7.3	Síntesis del compuesto rGO-PDA	26
7.4	Metodología de las técnicas de caracterización.....	27
7.4.1	Rendimiento de la reacción.....	27
7.4.2	Infrarrojo transformado de Fourier (FT-IR).....	27
7.4.3	Espectroscopía de difracción de rayos X (XRD)	27
7.4.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
7.5	Metodología del diseño experimental	29
7.5.1	Metodología para el estudio del proceso de diálisis.....	29
7.5.2	Metodología para el estudio del proceso de reducción	31
8	Resultados y discusión	33
8.1	Resultados rendimiento de la reacción para el proceso de diálisis.....	33
8.2	Resultados espectros FT-IR para el proceso de diálisis	35
8.3	Análisis estadístico proceso de diálisis.....	39
8.4	Resultados rendimiento proceso de reducción	41
8.5	Resultados espectros FT-IR para el proceso de reducción.....	42
8.6	Resultados espectros XRD para el proceso de reducción.....	44
8.7	Resultados SEM para el proceso de reducción.....	47
8.8	Análisis estadístico proceso de reducción	50
9	Conclusión.....	53
10	Glosario	55
11	Referencias	57

12	Anexos.....	63
12.1	Anexo I: Áreas obtenidas de los espectros FT-IR.	63
12.2	Anexo II: Resultados Análisis EDS.....	64
12.3	Anexo III: Análisis de varianza resultados diseño experimental.....	65

Índice de tablas

Tabla 3.1: Agentes reductores para la síntesis química de rGO.....	11
Tabla 4.1: Parámetros para la síntesis de rGO-PDA.....	16
Tabla 6.1: Matriz de experimentos para diseño factorial 2 ³	22
Tabla 6.2: Extensión de la matriz de experimentos para 3 puntos centrales.....	23
Tabla 7.1: Rango experimental para la evaluación de los factores de diseño para proceso de diálisis.	29
Tabla 7.2: Matriz de experimentos del diseño factorial para proceso de diálisis.....	30
Tabla 7.3: Criterios para la optimización proceso de diálisis.	30
Tabla 7.4: Rango experimental para la evaluación de los factores del diseño en el proceso de reducción.	31
Tabla 7.5: Criterios optimización proceso de reducción.....	31
Tabla 7.6: Matriz de experimentos del diseño factorial con puntos centrales para el proceso de reducción.	32
Tabla 8.1: Resultado de rendimientos proceso de reducción.....	33
Tabla 8.2: Eficiencias promedio de la reacción para cambios en el proceso de diálisis.....	38
Tabla 8.3: Resultados condiciones óptimas según las respuestas R y EF para el proceso de diálisis.....	40
Tabla 8.4: Resultados de rendimientos proceso de reducción.	41
Tabla 8.5: Eficiencia de la reacción para cambios en el proceso de reducción.	43
Tabla 8.6: Parámetros característicos resultados XRD de las muestras de GO y rGO en el proceso de reducción.	46
Tabla 8.7: Relación C/O para las muestras de GO y rGO, obtenido del análisis EDS.	49
Tabla 8.8: Resultados condiciones óptimas según las respuestas R, EF, D y para el proceso de reducción.	52

Índice de figuras

Figura 3.1: Alótropos de carbono sp^2 : a) Grafeno como material de construcción 2D, b) Fullerenos o buckyballs 0D, c) Nanotubos de carbono 1D, d) Grafito apilado 3D.	4
Figura 3.2: Mecanismo de obtención de GO a partir de grafito.	5
Figura 3.3: Modelos estructurales propuestos para GO.	6
Figura 3.4: Rutas generales para la síntesis de GO.	8
Figura 3.5: Esquema preparación de PDA-rGO.	12
Figura 3.6: Mecanismo de reducción de GO mediante los grupos catecol de la DA.	13
Figura 3.7: Mecanismo propuesto para la formación de PDA a partir de la oxidación de la DA.	15
Figura 4.1: Esquema de diálisis a través de membranas.	19
Figura 7.1: Imágenes procedimiento experimental para la síntesis de rGO.	26
Figura 8.1: Espectro FT-IR de las muestras de rGO y GO para el proceso de diálisis.	35
Figura 8.2: Mecanismo de reducción de GO propuesto para la eliminación de los grupos oxigenados.	37
Figura 8.3: Espectro FT-IR de las muestras de rGO y GO para el proceso de reducción.	42
Figura 8.4: Diferencia estructural de las muestras de GO y rGO, a partir de los resultados XRD.	45
Figura 8.5: Espectroscopía XRD muestras de GO y rGO.	45
Figura 8.6: Imágenes SEM muestra de GO.	47
Figura 8.7: Imágenes SEM muestras de rGO.	49

1 Introducción

Los materiales compuestos en base a grafeno son un área de investigación en constante crecimiento en la ciencia de materiales. El grafeno puro es un material de carbono en capas delgadas con una alta conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia mecánica y una gran área superficial. Debido a estas propiedades, se ha investigado ampliamente para su uso en diversos campos, desde la electrónica hasta la energía y la medicina. Estas propiedades, hacen de este material una alternativa perfecta para ser utilizado en aplicaciones como: nanocompuestos, sensores, baterías, supercapacitores, membranas de filtración, combustible entre otros (Rao et al., 2010).

Debido a su bajo costo y alta producción, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) son candidatos ideales para la fabricación de compuestos de grafeno/polímero. Pero, a pesar de la alta estabilidad coloidal del GO en agua y de un conjunto único de propiedades mecánicas, coloidales y ópticas, métodos adoptados para la síntesis de GO utilizan oxidantes fuertes los cuales afectan las propiedades conductivas del GO, siendo mucho más bajas que las del grafeno y el rGO (Ghulam et al., 2022).

Se ha propuesto la funcionalización química de la superficie del GO mediante el tratamiento de reducción de GO como una forma efectiva de fortalecer la compatibilidad química entre la lámina de grafeno y la matriz de polímeros, además de restaurar las propiedades similares al grafeno. Se ha informado que los agentes de reducción orgánicos como las aminas alquiladas pueden mejorar la dispersión de GO en los composites de polímero y mejorar la transferencia de esfuerzo interfacial entre rGO y la matriz de polímero a través de posibles reacciones interfaciales originadas a partir de grupos reactivos en los agentes de reducción (Li et al., 2016).

Por lo tanto, la elección adecuada del agente reductor del GO es crucial para desarrollar compuestos de polímero/GO de alto rendimiento. En los últimos años, se ha destacado la aplicación de un tipo de ligante biológico, la dopamina (DA), en los materiales a base de grafeno. La DA tiene una capacidad adhesiva universal a casi cualquier sustrato orgánico o inorgánico lo que la convierte en un excelente modificador para nanocargas en la construcción de compuestos para lograr una buena dispersión y una fuerte adhesión interfacial, además sus propiedades de reducción pueden utilizarse como agente reductor verde para para la síntesis del rGO (Li et al., 2022).

La transformación del GO a rGO se indica, según observaciones experimentales, a menudo por un cambio de color de la mezcla de reacción de marrón a negro. Basándose en análisis más detallados, la disminución del contenido de oxígeno elemental a menudo indica la eficacia de un método de reducción (Chua & Pumera, 2014).

En este estudio se propone, una metodología de síntesis de laboratorio para el compuesto, considerando los factores significativos en la reducción. Luego de sintetizar se llevará a cabo la caracterización morfológica y química; con el fin de conocer aspectos relativos a la reducción, su efectividad y calidad del material. Para finalizar se estudiarán las condiciones óptimas para la síntesis de óxido de grafeno reducido a partir de la dopamina.

A partir de antecedentes teóricos y experimentales se establecieron las características del estudio, así el compuesto sintetizado, podrá ser utilizado para la experimentación en biomateriales. Para ello se realizó una búsqueda bibliográfica en las siguientes bases de datos: Science Direct, Reseach Gate, Web of Science, Google Scholar y La Biblioteca Electrónica de Información Científica, BEIC. Utilizando las palabras claves: “*Graphene*”, “*Graphene Oxide*”, “*Dopamine*”, “*Polydopamine*”, “*Reduced graphene oxide*”, “*Composite*”, “*Experimental Design*”.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la influencia de las condiciones de proceso en la reducción del óxido de grafeno (GO) por dopamina (DA).

2.2 Objetivos específicos

1. Estudiar cómo el proceso de diálisis afecta el proceso de reducción, considerando los factores como el volumen de agua, días de diálisis y cambio de agua.
2. Evaluar cómo el tiempo de la reacción, temperatura de reacción, la proporción GO:DA, influyen en la síntesis de óxido de grafeno reducido.
3. Determinar el método óptimo y reproducible para la síntesis de óxido de grafeno reducido en base al rendimiento, composición y reactividad obtenida

3 Materiales para la síntesis de rGO por DA

En la presente sección se estudiarán los materiales Grafito, GO, y DA. En cada capítulo se especificarán sus principales propiedades y se mencionarán las técnicas de obtención de cada compuesto y su relación para el desarrollo del compuesto de rGO-PDA .

3.1 Grafito

El carbono es un elemento versátil, cuyos átomos son capaces de enlazarse a otros átomos de carbono con hibridación sp , sp^2 y sp^3 , generando numerosas moléculas estables. Dependiendo de las condiciones se pueden encontrar en la naturaleza en distintas formas moleculares o cristalinas llamadas alótropos, grafito tridimensional (3D), grafeno bidimensional (2D), los nanotubos de carbono unidimensionales (1D) y los de dimensión cero (0D) fullereno (A.K Geim & K.S Novoselov, 2007), como se aprecia en la Figura 3.1.

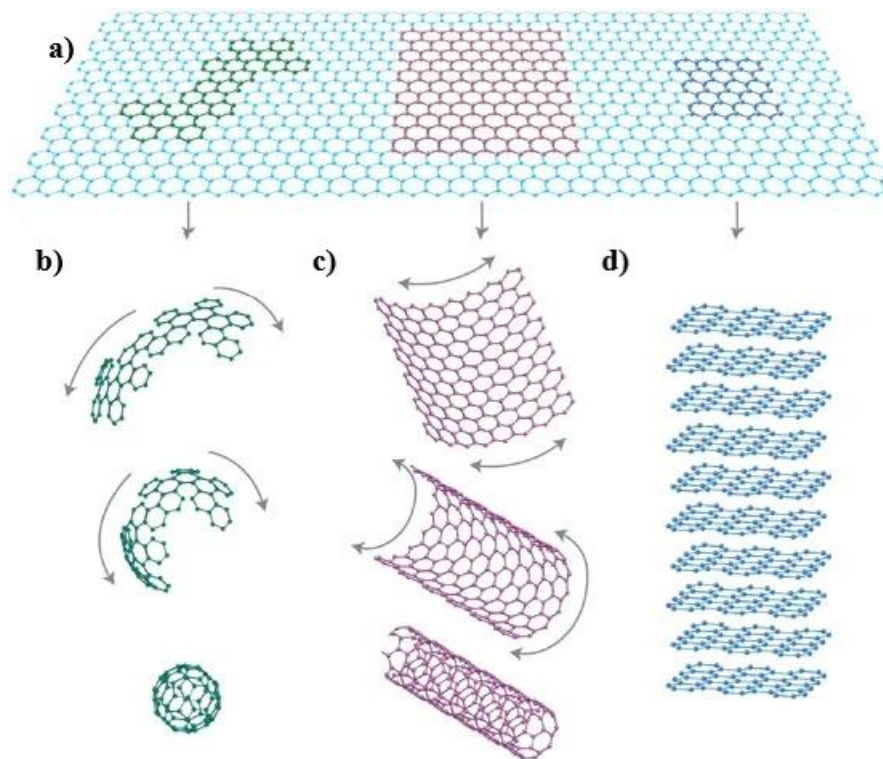


Figura 3.1: Alótropos de carbono sp^2 : a) Grafeno como material de construcción 2D, b) Fullereno o buckyballs 0D, c) Nanotubos de carbono 1D, d) Grafito apilado 3D.

La forma alotrópica más común del carbono es el grafito Figura 3.1 d), éste presenta enlace de carbono que involucra hibridación sp^2 (geometría trigonal). Sus propiedades dependen en gran medida de las imperfecciones que presente en su estructura, siendo un buen conductor eléctrico y térmico dentro de

las capas (debido al enlace metálico en el plano) y un mal conductor eléctrico y térmico perpendicular a las capas (debido a las débiles fuerzas de van der Waals entre las capas) (Chung, 2002).

La red cristalina del grafito está formada por pilas de láminas de grafeno 2D (Figura 3.1 a), debido a que presenta una hibridación sp^2 , dando como resultado que por cada átomo de carbono, quede libre un electrón de su última capa de valencia, sin formar enlaces, creando de esta forma una nube electrónica por toda la lámina del grafeno (A. K. Geim & K. S. Novoselov, 2007), lo que le confiere excelentes propiedades conductivas y de resistencia (Ibrahim et al., 2021).

Tal como se ha mencionado anteriormente, el grafito se encuentra naturalmente en forma de capas, pero para aprovechar sus propiedades de manera más efectiva dentro de un compuesto polimérico, es necesario separar y dispersar estas capas en la matriz polimérica en forma de monocapas de grafeno. En este sentido es posible insertar moléculas en los espacios interlaminares de las capas de grafito mediante enlaces covalentes formados por reacciones químicas.

Uno de los métodos más utilizados es el propuesto por Hummers, el cual consiste en la oxidación de escamas de grafito, donde las funcionalidades oxigenadas introducidas en la estructura de grafito expanden la separación entre las capas, brindando un carácter hidrofílico en el óxido de grafito (GfO) (Stankovich et al., 2007). Como resultado, estas láminas oxidadas pueden ser exfoliadas en agua mediante ultrasonido moderado, más conocido como exfoliación en fase líquida (LPE). Esta técnica implica tres pasos principales: dispersión en un solvente (en este caso el agua), segundo la exfoliación (por ultrasonido) y tercero la purificación, para separar el material exfoliado (mediante centrifugación) (Nuvoli et al., 2011). Ahora bien, si las láminas exfoliadas contienen sólo una o pocas capas de átomos de carbono como el grafeno, estas láminas son nombradas óxido de grafeno (GO). (Pei & Cheng, 2012). Este mecanismo está representado en la Figura 3.2.

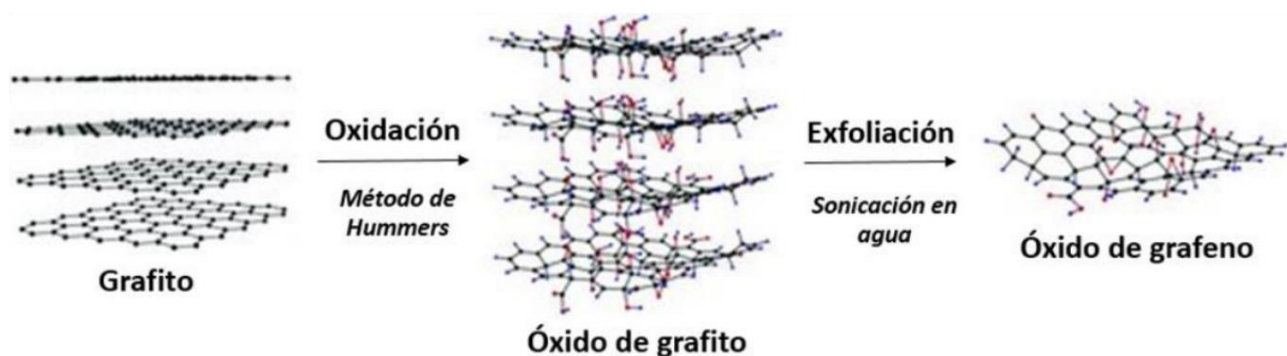


Figura 3.2: Mecanismo de obtención de GO a partir de grafito.

3.2 Óxido de grafeno (GO)

El GO es un material bidimensional que se deriva de la columna vertebral del grafeno representado por una monocapa de GfO, la cual está interrumpida por varias funcionalidades de oxígeno. Los átomos de oxígeno están unidos covalentemente a los átomos de carbono, convirtiéndolos del estado sp^2 del grafeno principal al estado hibridado sp^3 . En un GO típico, el número de átomos de carbono unido al oxígeno excede el número de carbonos hibridados sp^2 intactos (Dimiev, 2016). Los principales grupos funcionales que contienen oxígeno, que se distribuyen en las láminas de GO, son epóxidos ($C-O-C$), hidroxilo fenólico ($-OH$), carboxílico ($-COOH$) y otros grupos carbonilo ($C=O$) los cuales dan como resultado propiedades de superficie polar. Debido a esto, las nanoláminas de GO adquieren propiedades hidrofílicas y se exfolian fácilmente en medios acuosos (Aliyev et al., 2019).

El estudio de la estructura del GO ha sido sujeto a distintas investigaciones, las cuales no aclaran en las proporciones relativas y posiciones de los grupos oxidativos, Figura 3.3. Sin embargo, el modelo estructural más aceptado es el de Lerf-Klinovski, el cual propone que los grupos funcionales hidroxilo y epóxido se ubican en el plano basal, los cuales se segregan en las islas entre las regiones de tipo grafeno ligeramente oxidado, mientras tanto los ácidos carboxílicos y carboxilatos (dependiendo del pH de la solución), se encuentran en los bordes de las nanoláminas (Lerf et al., 1998).

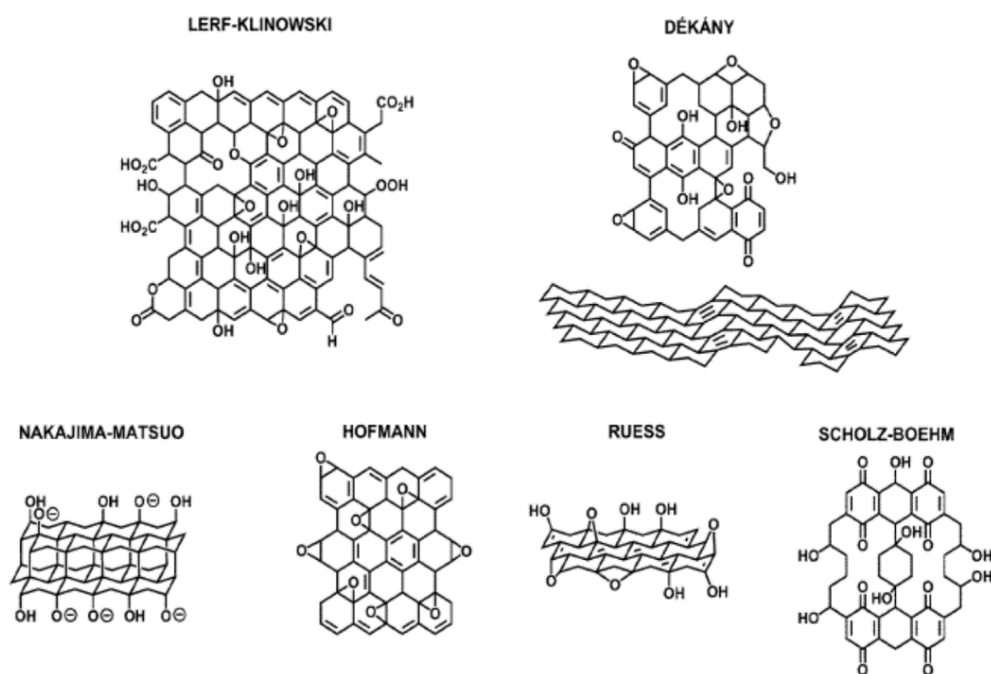


Figura 3.3: Modelos estructurales propuestos para GO.

Todavía hay no hay certeza de la real morfología del GO, ya que los modelos propuestos no respaldan la existencia de los grupos carboxilo se mostrasen en los bordes a pesar de que los datos de espectroscopia y que los grupos hidroxilo están ubicados cerca de cada uno otro, lo que hace sospechar que existe una inestabilidad eléctrica en la estructura (Aliyev et al., 2019)

El óxido de grafeno es uno de los nanorrellenos más atractivos en la tecnología de compuestos poliméricos debido a la notable mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, mejoras que podrían conducir a soluciones innovadoras para muchas aplicaciones. Sin embargo, sus características hidrofílicas y repulsión electrostática pueden desfavorecer la bioadsorción o incluso inducir la biodegradación (Ammar et al., 2016).

3.2.1 Síntesis del óxido de grafeno

La síntesis de GO está dividida en dos categorías: métodos bottom-up donde se utilizan moléculas de carbono simples para la construcción de grafeno prístino (obtenido por exfoliación física y su naturaleza electrónica no se altera), y métodos top-down en los que se extraen capas de derivados de grafeno de una fuente de carbono, generalmente grafito (Smith et al., 2019). Los métodos más populares para la producción de GO se encuentran dentro de la segunda categoría, los cuales son empleados particularmente para la obtención de derivados del grafeno en materiales compuestos.

La primera síntesis de GO a menudo se atribuye a Brodie, mediante tratamientos químicos con clorato de potasio ($KClO_3$) y ácido nítrico fumante (HNO_3) (Brodie, 1859). Sin embargo, este método fue modificado luego por Staudenmaier, quien adiciono ácido sulfúrico (H_2SO_4) para mejorar la acidez de la mezcla, además de agregar cantidades pequeñas de $KClO_4$ a lo largo de la reacción (Staudenmaier, 1898).

Tanto el método de Brodie como el de Staudenmaier generan gas ClO_2 , el cual es altamente tóxico y tiende a descomponerse en el aire produciendo explosiones. Con respecto a este inconveniente Hummers y Offeman realizaron una serie de mejoras a estas dos técnicas originales para hacerlas más seguras, incorporando el uso de permanganato de potasio ($KMnO_4$) como oxidante en lugar de $KClO_3$ (generador de ClO_2) y la adición de nitrato de sodio ($NaNO_3$) como disolvente en lugar de HNO_3 (Hummers & Offeman, 1958), Figura 3.4.

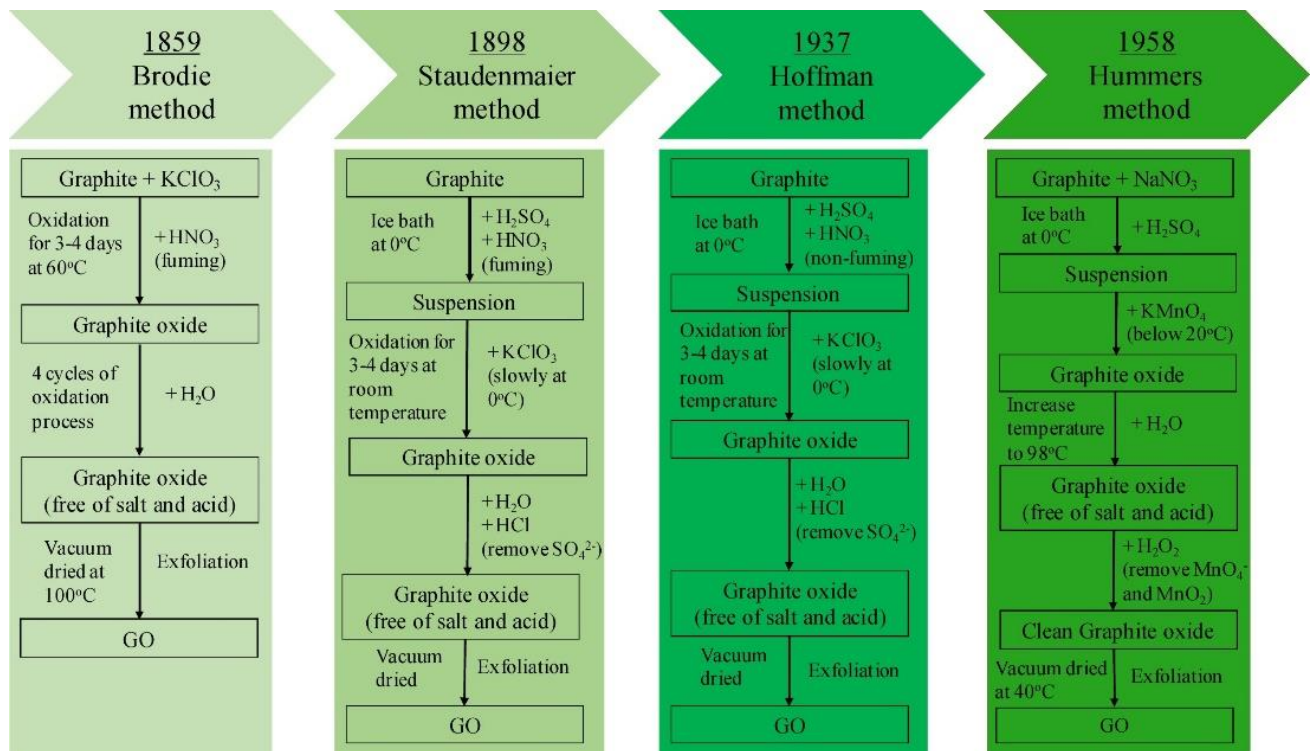


Figura 3.4: Rutas generales para la síntesis de GO.

Las últimas modificaciones de estos métodos han logrado mejorar el grado de oxidación de GO y aceleración de proceso, siendo el método de Hummers modificado desarrollado por el grupo Tour uno de los más populares. Para la producción de GO siguiendo éste último método se eliminó el uso de NaNO_3 , incrementando la cantidad de KMnO_4 y añadiendo a la reacción el ácido fosfórico (H_3PO_4) lo que incrementó de manera considerable el rendimiento final, comparado con el método de Hummers (Marcano et al., 2010).

En resumen, la reacción comienza con la formación de GfO, reaccionando el grafito con una mezcla de oxidantes fuertes KMnO_4 y H_2SO_4 concentrado. El KMnO_4 reacciona con el H_2SO_4 formando Mn_2O_4 , siendo la especie reactiva y selectiva sobre compuestos aromáticos. Luego un posterior lavado con una disolución de H_2SO_4 y una última reacción con una solución de H_2O_2 para eliminar los residuos de KMnO_4 que no reaccionaron y otras impurezas, obteniéndose GO suspendido en agua el cual se somete a un proceso de exfoliación mecánica (ultrasonidos) que permite la interacción de los defectos con GO con el agua y separa las láminas de GfO (Colom et al., 2020). Por último, el GO sólido en dispersión se consigue mediante liofilización para evitar su descomposición. En la sección 7.2 se detalla de manera más exhaustiva la metodología de laboratorio que se empleará para llevar a cabo la síntesis de GO.

Durante el proceso de oxidación algunas de las propiedades del GO se ven afectadas debido a la presencia de grupos funcionales de oxígeno, no obstante, este efecto es posible revertirlo mediante la reducción del compuesto de GO (Smith et al., 2019).

3.2.2 Reducción de óxido de grafeno (rGO)

En la reducción del GO se eliminan las funcionalidades del oxígeno y se restaura la red conjugada sp^2 , lo que permite que el rGO comparta propiedades similares al grafeno (Yang et al., 2016). Esto se traduce en una mejora significativa de las propiedades conductivas y mecánicas del material en comparación con el GO. (Trikkaliotis et al., 2021).

No obstante, es importante destacar que la eficiencia de la reacción está estrechamente ligada a los métodos y parámetros de procesamiento utilizados, lo que da lugar a la obtención de un material con una variedad de características que pueden afectar el rendimiento de los materiales basados en rGO. Se han propuesto numerosas estrategias que incluyen métodos de reducción térmica o química (Pei & Cheng, 2012); (Yang et al., 2016).

3.2.2.1 Síntesis de rGO a través de reducción térmica

El método de la reducción térmica se puede realizar por calentamiento directo o irradiación (microondas, ultravioleta o infrarrojo visible) de GO en una atmósfera de vacío, inerte o reductora. Es un muy buen método para eliminar simultáneamente grupos basados en oxígeno y reparar la estructura de GO mediante recocido térmico. Además de promover la reparación de defectos de oxidación del plano basal del carbono GO mediante la rehibridación sp^3 - sp^2 de átomo de carbono (Dideikin & Vul, 2019).

A temperaturas superiores a 2400 °C, que se pueden lograr con calentamiento Joule directo, la reducción se produce en menos de un minuto (Dong et al., 2017). Se estima que la temperatura crítica de disociación de los grupos hidroxilo unidos a los bordes de GO es de 650 °C y que solo por encima de esta temperatura se pueden eliminar por completo los grupos hidroxilo. Para los grupos carboxilo, se espera que se reduzcan entre 100 y 150 °C, mientras que los grupos carbonilo son más estables y solo se reducen a temperaturas superiores a 1730 °C (Ghulam et al., 2022).

En general, la reducción ocurre a temperaturas en el rango de 400 a 1200 °C, sin embargo, la elección de la temperatura está determinada por la duración razonable del proceso para el grado de reducción requerido GO. Por esta razón, es difícil aplicar la reducción térmica en medios líquidos o para

películas GO en sustratos orgánicos y la mayoría de los inorgánicos. Además, se requiere de un equipo especial para lograr dicha temperatura y un entorno crítico, por lo que el costo de aplicación de éste método de reducción es muy elevado (Pei & Cheng, 2012).

3.2.2.2 Síntesis de rGO a través de reducción química

El método de reducción química se basa en reducir el rGO agregando un agente reductor. La eliminación de los grupos funcionales de oxígeno es un tema vital que determina las propiedades del producto final y hasta qué punto el rGO se parecerá al grafeno puro (Si & Samulski, 2008). Por lo tanto, encontrar un agente reductor adecuado para esta tarea es muy importante (De Silva et al., 2017).

Por lo general, la reducción se puede realizar a temperatura ambiente o mediante calentamiento moderado. Como resultado, la necesidad de equipos y entorno no es tan crítica como la del tratamiento de recocido térmico, lo que hace que la reducción química sea una forma más económica y fácilmente disponible para la producción de rGO. Es por esto, que se cree que este método es el más prometedor con respecto a la productividad a gran escala a bajo costo. (Pei & Cheng, 2012)

Los factores clave de diseño en la reducción del GO incluyen el aumento la relación C/O del producto final, lo que se traducen en la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno (hidroxilo vs ácido carboxílico vs epoxi, etc.), recuperando las propiedades físicas y químicas del grafeno (resistencia mecánica, conductividad, propiedades ópticas, solubilidad/dispersibilidad de las láminas nano, etc.) (Smith et al., 2019).

El interés creciente por los materiales basados en rGO ha impulsado el campo de investigación, habiéndose conocido actualmente más de 50 tipos de agentes reductores químicos (Chua & Pumera, 2014). La mayoría de las investigaciones utilizan la hidracina y sus derivados debido a que son reductores eficientes y efectivos, sin embargo, son tóxicos tanto para los organismos vivos como para el medio ambiente (Kim et al., 2011).

El agente reductor utilizado dependerá de la aplicación específica del material, ya que al tratarse de una reacción química es posible que haya un cierto grado de residuos del agente en el producto resultante, generalmente tóxicos. Para contrarrestar los problemas mencionados anteriormente, los científicos se han enfocado en encontrar agentes reductores amigables con el medio ambiente con poder reductor similar o superior al de la hidracina (Smith et al., 2019).

En la Tabla 3.1, se presentan algunos reductores químicos según su clasificación, definiendo las condiciones de operación y el rendimiento de la reacción en términos de conductividad y relación C/O.

Tabla 3.1: Agentes reductores para la síntesis química de rGO.

Agente Reductor	Condiciones	Conductividad eléctrica (S/m)	Relación C/O	Referencia
Borohidruros				
Borohidruro de Sodio	24 h, 80°C	1.5 x10 ³	6.9	(Guex et al., 2017)
Borano de Amoniac	12 h, 80°C	2.03 x10 ⁴	9.8	(Pham et al., 2013)
Contiene Nitrógeno				
Hidracina	24 h, 100°C	2.42 x10 ³	10.3	(Stankovich et al., 2007)
Ácido hidrohalico				
Ácido Yodhídrico	1 h, 100°C	2.98 x10 ⁴	12	(Pei et al., 2010)
Ácido Bromhídrico	24 h, 110°C	2.3 x10 ⁻²	3.9	(Y. Chen et al., 2011)
Contiene Oxígeno				
Ácido Gálico	6 h, 95°C	36	5.3	(Li et al., 2013)
Hydroquinona	24 h, 100°C	-	4.48	(Vallés-García et al., 2020)
Contienen Azufre				
Tiourea	8 h, 95°C	635	5.6	(Liu et al., 2011)
Aminoácidos				
L-Cisteína	72 h, RT	1.24 x10 ⁻¹	-	(D. Chen et al., 2011)
Vitaminas				
Ácido ascórbico /NH ₃	15 min, 95°C	7.7 x10 ³	12.5	(Fernández-Merino et al., 2010)
Extracto de Plantas				
Hoja de C. esculenta	RT	4 x10 ³	7.11	(Thakur & Karak, 2012)
Microorganismos				
Levadura	72 h, 40°C	43	5.9	(Khanra et al., 2012)
Proteínas				
Bacteriorrodopsina	3 h, 39°C	1.4 x10 ⁻⁵	0.17	(Akhavan, 2015)
Neurotransmisores				
Dopamina	24 h, 60°C	80	-	(Xu et al., 2010b)
Hormonas				
Melatonina	3 h, 80°C	1.2 x10 ⁻⁶	1.07	(Esfandiar et al., 2011)

Existen distintos agentes químicos reductores tal como se muestra en la Tabla 3.1, cada uno con efectividad distinta con tiempos de reducción que varían desde los 15 min a 24 hrs, y a temperaturas de reacción moderadas menores a 100°C. Estas condiciones entregan propiedades específicas al material rGO, sin embargo, estas no siempre son las óptimas para algunas aplicaciones especialmente biomédicas (Smith et al., 2019)

En este estudio, se empleó la DA como un agente reductor ecológico y no tóxico para la preparación de rGO. La cualidad de reducción de la DA mejora las propiedades conductivas del material, mientras que su auto polimerización a pH alcalinos débiles, permite que se comporte como un agente de recubrimiento hidrofílico que estabiliza la superficie de rGO lo que permite la posterior funcionalización con otras moléculas y/o biomoléculas (Xu et al., 2010b); (Liu et al., 2014).

Se ha propuesto un mecanismo de reacción para el proceso de reducción y recubrimiento superficial de GO con DA, como se muestra en la Figura 3.5. Donde la síntesis se puede dividir en tres etapas: en primer lugar, la DA convierte el GO en rGO, luego ocurre la polimerización espontánea inducida por pH de la DA y la deposición inicial de precursores de PDA en la superficie de rGO y por último ocurre el crecimiento de precursores de PDA y su autoensamblaje en nanopartículas de PDA. (Cheng et al., 2013)

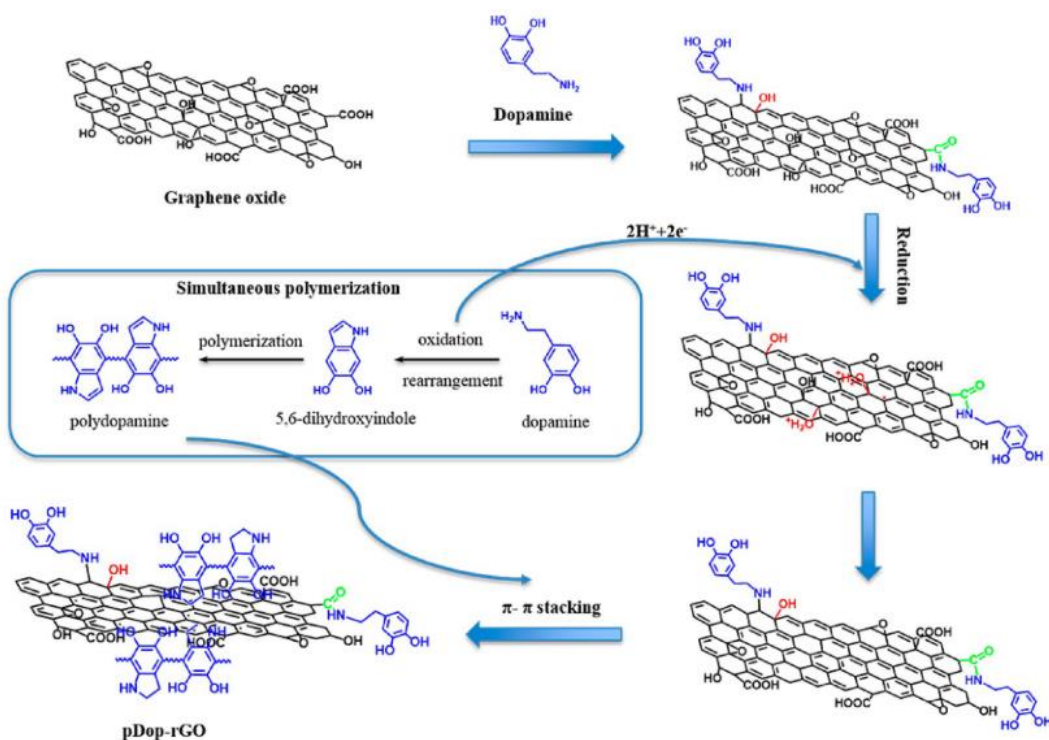


Figura 3.5: Esquema preparación de PDA-rGO.

En cuanto a la síntesis más específica de rGO, en el primer paso los grupos catecol de la DA funcionan como agente reductor para convertir el GO en rGO. El proceso de reducción del GO por los grupos catecol puede proceder a través de dos etapas de reacciones nucleofílicas S_N2 , en donde los grupos catecol atacan los anillos epóxido o el hidroxilo del GO, por ejemplo, el grupo epoxi al interactuar con un grupo hidroxilo del catecol abre su anillo resultando en un nuevo grupo hidroxilo al otro lado del carbono, este nuevo grupo puede ser atacado por el hidroxilo del catecol liberándose una molécula de H_2O (Cheng et al., 2013). Luego, el rGO intermedio pasa por la eliminación térmica de los grupos catecol a una temperatura superior a $50\text{ }^\circ\text{C}$, lo que resulta en una estructura sp^2 restaurada y los grupos catecol desarrollados en di quinona. Este paso se presenta en la Figura 3.6.

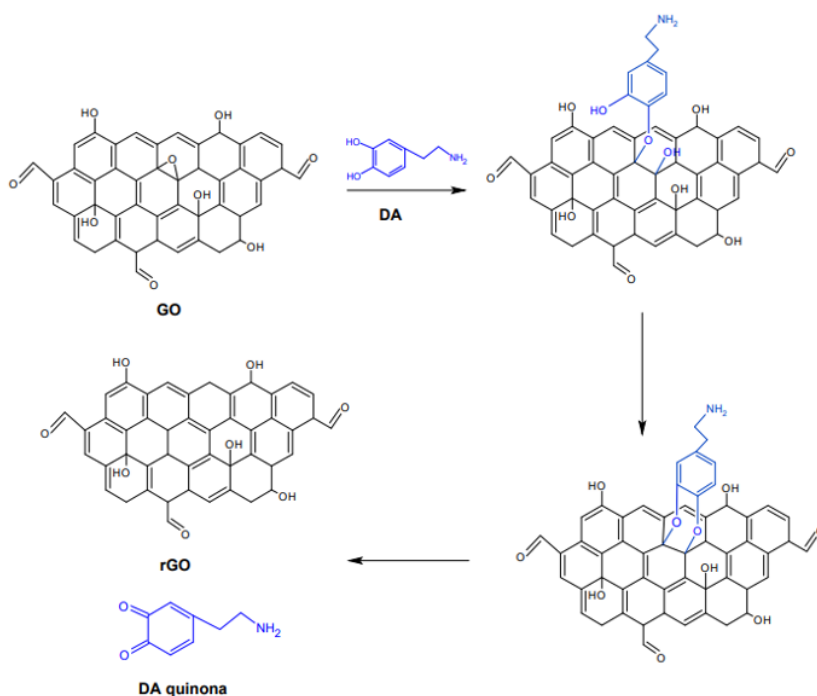


Figura 3.6: Mecanismo de reducción de GO mediante los grupos catecol de la DA.

Por último, la DA oxidada puede adherirse a la superficie de rGO a través del apilamiento π - π o unirse covalentemente al esqueleto sp^2 del rGO a través del acoplamiento arilo-arilo (Cheng et al., 2013). En este paso, las moléculas de DA experimentan polimerización debido al pH alcalino, el paso de DA a PDA conlleva una serie de productos intermedios, estas moléculas serán las primeras en adherirse a la superficie del rGO. Este proceso se describe en la sección 3.3 descrita a continuación.

3.3 Dopamina (DA)

La dopamina (DA), químicamente conocida como 3,4-dihidroxi-L-fenilalanina es uno de los neurotransmisores catecol amínicos ampliamente distribuidos en los tejidos cerebrales de los mamíferos (Thakur & Karak, 2015). La DA presenta una excelente afinidad por la mayoría de las superficies orgánicas e inorgánicas, tales como superficies metálicas, óxidos metálicos, semiconductores, cerámicos y de polímeros (Guo et al., 2012). En estudios recientes se demostró que la DA podía injertarse en varios biopolímeros, los cuales presentaron una excelente capacidad adhesiva a cualquier superficie sólida.

Se mencionó anteriormente que, a un pH alcalino débil, la DA tiende a auto polimerizarse a polidopamina (PDA) con la consiguiente oxidación de los grupos catecol a la forma quinona. Este es el método más utilizado para la síntesis de PDA. Sin embargo hay algunos factores críticos que afectan la polimerización, como las concentraciones de monómeros y reactivos, el pH, la solución de “buffer” o solución tampón, los oxidantes, la temperatura y mecanismo de reacción (Liu et al., 2014).

La formación de la PDA a partir de la DA es un proceso complejo y aún no se comprende completamente. Sin embargo, se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la auto polimerización de la dopamina. Se ha sugerido un método que consiste en la oxidación de la DA dando paso a la dopamina-quinona, dando paso a su ciclización intramolecular que genera leudopamina-cromo, luego la formación de 5,6-dihidroxiindol, y posterior oxidación a 5,6-indolquinona. Las últimas dos moléculas pueden someterse a reacciones de ramificación en las posiciones 2, 3, 4 y 7, lo que lleva a múltiples isómeros y generando autoensamblajes mediante reacciones de dismutación inversa entre los grupos catecoles y o-quinona, así formando el polímero reticular con una alta diversidad estructural (Bernsmann et al., 2011). El proceso se puede observar de forma esquemática en la Figura 3.7 .

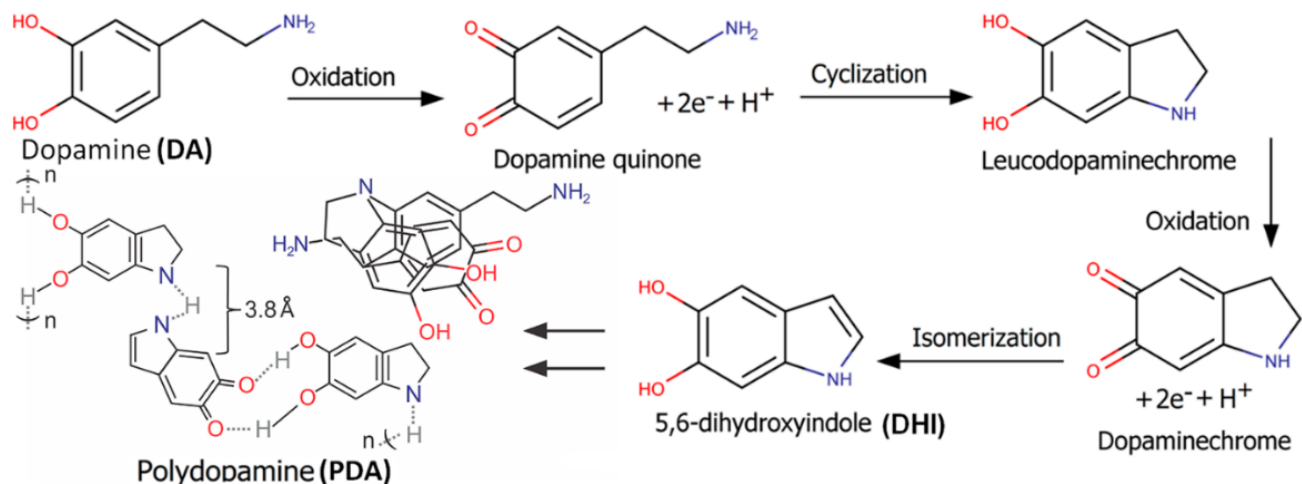


Figura 3.7: Mecanismo propuesto para la formación de PDA a partir de la oxidación de la DA.

Como se mencionó anteriormente, durante la polimerización oxidativa de la DA, dos electrones y protones son liberados, los que atacan a los átomos de carbono unidos a los grupos que contienen oxígeno en el GO. Como resultado, se obtiene GO reducido con la división de grupos hidroxilo o moléculas de agua y la restauración de la estructura conjugada del grafeno. Mientras tanto, la PDA resultante recubre las láminas de GO, capaz de proporcionar abundantes grupos amina y grupos hidroxilo fenólicos (Li et al., 2016).

4 Factores que influyen en la reducción del GO

Los diferentes procesos y condiciones de reducción resultan en distintas propiedades en el rGO que a su vez afectan el rendimiento final de materiales de rGO. Los parámetros determinantes para la síntesis se muestran en la Tabla 4.1, los cuales se han establecido en estudios científicos previos.

Tabla 4.1: Parámetros para la síntesis de rGO-PDA.

Proporción GO:DA	Solución	pH	Temperatura	Tiempo de reacción	Referencia
5:2	NaOH	11	Ambiente	1hr	(Han et al., 2017)
2:1	Tris HCl	8.5	60°C	24 hrs	(Xu et al., 2010b)
5:2	-	8.5	45°C	2 hrs	(Tang et al., 2019)
2:1	NH ₄ OH	8.5	Ambiente	2hrs	(Palanisamy et al., 2016)
2:1	Tris HCl	8.5	Ambiente	12 hrs	(Sun et al., 2020)
2:1	Tris HCl	8.5	60°C	3 hrs	(Luo et al., 2017)
2:1	PBS	8.5	60°C	24 hrs	(Hu et al., 2014)
2:1	Tris HCl	8.5	60°C	24 hrs	(Li et al., 2016)
1:1	Tris HCl	8.5	Ambiente	24 hrs	(Huang et al., 2019)
5:2	Tris HCl	8.5	Ambiente	12 hrs	(Liu et al., 2012)
2:1	Tris HCl	8.5	60°C	24 hrs	(Ning et al., 2015)
2:1	Tris HCl	8.5	80°C	12 hrs	(Guo et al., 2012)
1:5	NaOH	8.5	60°C	4 hrs	(Lima-Sousa et al., 2021)
4:1	Tris HCl	8.5	70°C	12 hrs	(Li et al., 2022)
2:1	Tris HCl	8.5	Ambiente	2 hrs	(Famkar et al., 2022)
2:1	Tris HCl	7	60°C	6 hrs	(Gao et al., 2013)

Para la preparación de rGO por PDA se han registrado metodologías de laboratorio con algunas variaciones entre sí. En la mayoría de los casos, la síntesis se lleva a cabo disolviendo proporciones 2:1 de GO:DA adquirida en una solución buffer de Tris *HCl*, manteniendo el pH en 8.5, para luego aplicar temperaturas mayores a los 20°C y menores a los 80°C por tiempos de reacción que dependen de la temperatura y proporción utilizada en la síntesis.

En base a las investigaciones realizadas es posible definir los parámetros a estudiar, los cuales son la proporción de GO-DA, la temperatura y tiempo de reacciones. Con esto, es factible determinar el dominio experimental para la metodología del estudio y determinar cuál es el protocolo más adecuado para mejorar la calidad del material de rGO. Esto se detalla en la sección 7.5. Metodología del diseño experimental

4.1 Proporción GO-DA

Estudios demostraron que luego de la reducción disminuye el grosor de las capas GO y aumentan la capa de PDA, lo que indica que la PDA se ha adherido con éxito al GO a través de la auto polimerización del DA en el GO (Li et al., 2016). Sin embargo, DA a concentraciones mayores a 0.75 g/L tiende a autopolimerizarse en el agua en lugar de depositarse en la superficie del GO, disminuyendo el grosor de GO-DA (Ning et al., 2015)

Por otro lado, la proporción de GO-DA influye directamente en las propiedades mecánicas resultantes al combinar este nanocompuesto con materiales. Por ejemplo, el estudio de (Famkar et al., 2022) definió distintas proporciones de GO:DA en el polímero PVA que mostraron aumento en las propiedades mecánicas del material, a una proporción de 1:1 estas cualidades disminuyeron en comparación con la proporción 2:1. Se mostró que a un alto contenido de DA, la heterogeneidad entre la PDA y PVA comienza a generar problemas de miscibilidad lo que afecta negativamente la unión interfacial y transferencia de carga. Otro estudio realizado por (Han et al., 2017), mostró que cuando la dosis de DA aumentaba, se eliminaban más grupos que contenían oxígeno en GO, sin embargo las interacciones físicas fuertes entre el GO y polímero P(AAc-co-AAm)/alginato se debilitaban, lo que llevaba a la disminución en las propiedades mecánicas del material como la resistencia a la tracción y el módulo además de la elongación, debido a que la densidad de enredamiento físico y el entrecruzamiento eran demasiado bajas para resistir los comportamientos de tracción a medida que aumentaba aún más el contenido de DA.

4.2 Influencia del pH en la solución

Es necesario prestar atención al efecto del valor del pH en la solución de reacción en el proceso de auto polimerización de la DA. Se determinó mediante estudios que cuando el valor de pH de la solución se incrementa de 5 a 8.5, el grosor de la película de polidopamina depositada aumenta gradualmente y se estabiliza en valores de pH superiores a 8.5, tal como se comprobó mediante la técnica de elipsometría (Ball et al., 2012). A medida que el pH aumenta y llega a este valor óptimo,

los protones de hidrógeno producidos por la oxidación serán consumidos y el equilibrio se desplazará hacia el producto, Figura 3.7, beneficiándose la auto polimerización y posterior adhesión a la superficie de rGO (Liu et al., 2014).

Para mantener y ajustar el pH en la solución, en las investigaciones proponen diferentes soluciones amortiguadoras, conocidas también como “buffer”, en su mayoría el tampón Tris en lugar de tampones fosfato (PBS), debido a que durante el proceso de polimerización se identificó una incorporación del Tris en la estructura de la PDA, y se determinó que era significativa durante el proceso de polimerización a concentraciones relativamente bajas del monómero, DA (Liu et al., 2014).

4.3 Temperatura de reacción

Con relación a la temperatura de reacción, ésta difiere en las publicaciones, Tabla 4.1, entre los 25°C (aprox. ambiente) y los 80°C. Investigaciones determinaron que a temperaturas menores a 20°C la síntesis de rGO es muy poco efectiva necesitando más tiempo para que ocurra la reacción; sin embargo a aumentar la temperatura de reacción a 60°C se evidenció la reducción de GO significativamente, debido a que la suspensión de PDA-rGO se volvió negra e insoluble en agua, lo que indicó que la naturaleza hidrofóbica del RGO fue restaurada y el GO fue reducido por la dopamina con calentamiento (Cheng et al., 2013). Esto puede ser causado por la difícil eliminación del precursor de la PDA, ya que el enlace conjugado intermedio es estable a baja temperatura (inferior a 20 °C), pero inestable al calentarse (superior a 60 °C) haciendo efectiva la oxidación de los grupos catecoles de la DA permitiendo la polimerización de ésta y la reducción de GO.

4.4 Tiempo de reacción

El tiempo de reacción es una variable indirectamente proporcional a la temperatura, esto es a menor temperatura de reacción se necesita más tiempo. Como indican las investigaciones descritas en la Tabla 4.1, a temperaturas por debajo de los 60°C el tiempo de reacción mínimo son 12 hrs, en cambio a temperaturas mayores a 60°C los tiempos de reacción varían entre las 2-12 hrs. Incluso se ha estudiado que al aumentar aún más la concentración del monómero de dopamina en materiales o prolongar el tiempo de reacción no ayuda a aumentar el grosor del material (Liu et al., 2014).

4.5 Diálisis

Con el objetivo de eliminar de manera eficaz la dopamina en la solución de rGO-DA que no reaccionó, estudios determinan que el tiempo de diálisis puede variar entre los 3 días (Guo et al., 2012) a los 2 días (Cheng et al., 2013).

En el proceso se utilizan membranas de diálisis para separar solutos y solventes de diferentes tamaños moleculares. Sin embargo, es importante considerar ciertas especificaciones para lograr una buena permeabilidad del sustrato, como el tamaño del poro de la membrana y la concentración del polímero (Proner et al., 2020). Una membrana de diálisis con un tamaño de poro adecuado puede permitir que los productos de reacción pasen a través de la membrana mientras retiene los reactantes y otros componentes no deseados. En este sentido, en los diferentes experimentos se han especificado los tamaños de corte molecular de la membrana (MWCO), los cuales varían entre 3-7 kDa.

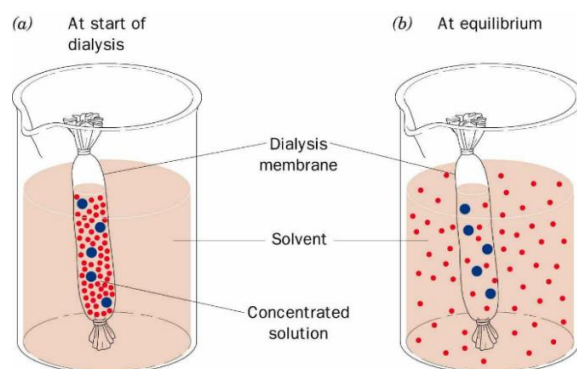


Figura 4.1: Esquema de diálisis a través de membranas.

En la diálisis es importante mantener constante el volumen del sustrato a dializar, la velocidad de agitación y la frecuencia de cambio del tampón externo (Haney et al., 2013). Para este estudio se utilizará agua MilliQ.

5 Técnicas de caracterización del material

Como se explicó anteriormente, la elaboración del GO y rGO implica diversos pasos como la oxidación, exfoliación y la reducción del material. Estos procesos deben ser verificados confirmando la estructura y morfología del rGO deseada. Para esto se utilizan técnicas de caracterización de las cuales se obtienen la composición de materiales, se identifican las impurezas, la detección de defectos y además es posible evaluar el rendimiento de la reacción.

Algunos de los métodos más empleados para caracterizar derivados del grafito es la espectroscopía de transformado de Fourier (FT-IR), el cual permite identificar las especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentes en bandas de absorción en el espectro IR.

Existe también como un método de caracterización química la espectroscopía de difracción de rayos X (XRD). Esta técnica se caracteriza por irradiar un material con rayos X y medir los ángulos e intensidad de éstos. A partir de estos datos, se puede definir las estructuras cristalinas de las nanoestructuras del apilamiento de grafeno.

Por otro lado, está la técnica instrumental de microscopía electrónica de barrido que permite la observación de los materiales de manera superficial. El SEM puede proporcionar información y datos cualitativos sobre las muestras, tales como la rugosidad, la morfología, el tamaño, grosor y la estructura química de los materiales. Además, se utiliza el análisis elemental (EDS) para analizar las composiciones elementales de estos mismos.

Estas técnicas son esenciales para entender y diseñar un material con propiedades específicas o incluso mejorarlas.

6 Diseño experimental

En los capítulos anteriores se describe los factores relevantes para la síntesis de rGO, como metodología de estudio se empleará el diseño de experimentos, el cual se refiere al proceso para planear el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos. Esto permitirá conclusiones válidas y objetivas en base al estudio experimental.

6.1 Diseño Factorial

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general, los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos (Seltman, 2018). Cuando se encuentra que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores, existe una interacción entre ellos (Montgomery, 2013).

Dentro de los resultados del diseño se presenta un modelo de regresión lineal, el cual es considerado como una de las estrategias estadísticas más comunes a utilizar, ayudando a predecir valores de la variable dependiente basándose en el valor de las variables independientes involucradas. (Seltman, 2018)

En este trabajo, un modelo de regresión para el experimento de diseño factorial 2^3 fue desarrollado para estimar y explicar la relación entre variables cuantitativas (que fueron estudiadas según el dominio experimental) y sus interacciones. El uso del modelo de regresión permite predecir el valor de la respuesta de salida (estudiados según las técnicas de caracterización) basada en el valor de otras variables independientes (factores). En general el modelo de regresión para un diseño factorial 2^3 se puede escribir en la Ec. 1 :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \beta_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + \varepsilon \quad \text{Ec. 1}$$

Donde Y es la variable dependiente (respuesta), X_1 , X_2 y X_3 son variables independientes asignadas según los factores a estudiar del diseño, los diferentes β_s corresponden a los coeficientes de regresión del modelo y ε es el error experimental.

Las variables por estudiar están codificadas según -1 y +1 para el nivel máximo y mínimo respectivamente. La Tabla 6.1 ilustra la matriz para un diseño factorial de dos niveles y tres factores (variables independientes) dando como resultado una corrida de 8 experimentos.

Tabla 6.1: Matriz de experimentos para diseño factorial 2^3 .

Experimento	Factor 1	Factor 2	Factor 3
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1

6.2 Diseño factorial con puntos centrales

En un diseño factorial 2^3 donde los tres factores tienen un nivel de prueba intermedio, se sugiere agregar un tratamiento adicional conocido como punto central. Este tratamiento consiste en la combinación del nivel medio de todos los factores. Hay distintas razones por las cuales incluir el punto central, pero una de las más importantes es que se obtienen grados de libertad adicionales para el error en la tabla ANOVA (Gutierrez H. , 2008), así es posible realizar más comparaciones entre los diferentes tratamientos, lo que resulta en una mayor capacidad de detección de efectos significativos además de mejorar la precisión del análisis y la confiabilidad de las conclusiones obtenidas.

Al añadir los puntos centrales aumenta la matriz de experimentos, siendo 0 la codificación del nivel para el punto central. La extensión de la matriz definida en la Tabla 6.1, se representa en la Tabla 6.2 a continuación.

Tabla 6.2: Extensión de la matriz de experimentos para 3 puntos centrales.

Experimento	Factor 1	Factor 2	Factor 3
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

6.3 Análisis de varianza

Para el análisis de los experimentos se tiene el análisis de varianza o ANOVA, esta técnica se utilizará para verificar si los efectos experimentales son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencia a nivel proceso (Gutierrez H. , 2008).

Se considerará un nivel de confianza del 95% ($\alpha=0.05$), condición que acepta como significativo un resultado estadístico solo si la probabilidad de que ocurra por azar es menor al 5%. En otras palabras, si el valor-p obtenido en el ANOVA es menor a o igual a 0.05, se puede concluir con un nivel de confianza del 95%, que existe una diferencia significativa entre al menos dos muestras analizadas. Por otro lado, un valor-p mayor a 0.05 indica que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula y se considera que el resultado no es estadísticamente significativo.

6.4 Optimización múltiple de respuesta

El análisis estadístico del diseño experimental entregará un modelo que se utiliza para la predicción y optimización del proceso para cada una de las respuestas. Sin embargo, si la optimización sólo se hace para una característica del producto podría resultar condiciones inadecuadas para las otras características. Por ello es imprescindible realizar una optimización simultánea de todas las respuestas de interés. (Gutierrez H. , 2008)

El problema de la optimización simultánea radica en que, por lo general, los óptimos individuales no son las mismas combinaciones de los factores. Esto hace necesario buscar una solución compromiso, donde todas las variables tengan un nivel satisfactorio. Por otro lado, es preciso verificar que cada modelo cumpla los supuestos tradicionales de normalidad, la varianza constante y la independencia de los residuos, y que el coeficiente de determinación de cada modelo sea de al menos 70% (Gutierrez H. , 2008).

En el software *Statgraphics Centurion® XIX* se utiliza el método de la función de deseabilidad para la optimización simultánea de varias respuestas, la cual consiste en medir la deseabilidad promedio de todas las respuestas en cada combinación de los factores. Luego se obtiene con la media geométrica de las deseabilidades individuales para definir las funciones de deseabilidad de cada respuesta se declara lo que se quiere con cada una de ellas (máximo o mínimo).

7 Metodología experimental

7.1 Materiales y Equipos

Polvo de grafito, permanganato de potasio ($KMnO_4$), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de plata $AgNO_3$, ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorhídrico (HCl) 0,1%, y TRIS (hidroximetil) amino metano. Peróxido de sodio (H_2O_2) 60 vol., clorhidrato de dopamina ($DA-HCl$, $\geq 98,0\%$). Todos los productos químicos se utilizaron tal como se recibieron y el agua MilliQ se obtuvo mediante el sistema de purificación Millipore. Material volumétrico, espátula, balanza analítica, baño de ultrasonidos, pH-metro, placa calefactora con agitación, termómetro, liofilizador.

7.2 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

En una placa bajo agitación se mezclaron 30 ml de H_3PO_4 con 270 ml de H_2SO_4 , la reacción es exotérmica por lo cual su temperatura se elevó hasta $40^\circ C$ aprox. La mezcla se dejó enfriar hasta que la temperatura descendió hasta $25-27^\circ C$. En contante agitación (500 rpm aprox.), luego se incorporaron 2,25 g de grafito y 13,5 g de $KMnO_4$, la incorporación de estos reactivos debe ser de forma lenta y controlada, observando que la temperatura no excediera los $30-32^\circ C$. Se dejó reaccionar en una placa calefactora por un período de 1hr, asegurándose que la temperatura no excediera los $50^\circ C$. Luego de esto, se disminuyó la temperatura con baño hielo, agregando 60 ml de H_2O_2 (60 vol.), para detener la reacción, éste fue agregado lentamente hasta que la solución cambió de un color de negro a verde. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, con agitación contante. Posterior a esto se realizaron tres lavados con agua MilliQ en centrífuga a 5000rpm por 20 min, eliminando sobrenadante al finalizar cada centrifugación. Una vez concluida la etapa de centrifugado, el material sufrió un cambio de color a café amarillento. Se procedió a realizar un lavado con HCl (0,1%) a 5000 rpm por 20 min, se eliminó el sobrenadante para volver a realizar nuevamente 3 lavados con agua MilliQ, verificando la presencia de Cl^- . Se agregaron 3 gotas de $AgNO_3$ a 5 ml de sobrenadante (no se deben observar precipitados blancos). Finalmente, se sónico la muestra por 45 min con máxima potencia a una temperatura máxima de $37^\circ C$, luego se congeló y liofilizó por 3 días.

7.3 Síntesis del compuesto rGO-PDA

El rGO recubierto de PDA se sintetizó a través de un método propuesto por (Xu et al., 2010a), cambiando los factores para cada muestra a estudiar en el diseño experimental.

Una vez ya sintetizado el GO se procede a su reducción, para comenzar se preparó una solución con 0,24 g de TRIS-Cl en 200 ml de Agua MilliQ en constante agitación, una vez disuelto se agregaron en proporciones de GO:DA a 100:50 o 100:75 (se recomienda agitación a 250 rpm aprox.), hasta que la mezcla quedó parcialmente diluida. Luego se reguló el pH a 8,5 con *HCl* y se sónico por unos 20 min en baño de hielo a 0°C. Finalizado el proceso de sonicación, la mezcla en reducción se colocó en la placa calefactora con agitación suave a una temperatura de 60 o 80°C por un tiempo de 6 o 24 h, Figura 7.1 a).

Luego de pasado el tiempo de reacción, la solución de rGO recubierto de PDA fue filtrada al vacío, Figura 7.1 b), para posteriormente ser lavada y dispuesta en las bolsas de diálisis, Figura 7.1 c), (sumergido en agua para que los sólidos se separen del papel más fácilmente, y que sea lavado con máximo 100 ml de Agua MilliQ aprox.), para finalizar se obtuvieron 2 bolsas de diálisis de 50 ml (MWCO 6-8 kDa, Spectrum™) las cuales fueron introducidas en 2 o 5 L de Agua MilliQ durante 2 o 3 días. Los sólidos negros se recuperaron nuevamente por filtración al vacío, Figura 7.1 d), para después ser dejado a secar bajo campana por 2 días en una placa Petri Figura 7.1 e), cuidando que no se contamine la muestra en la mesa de disposición.

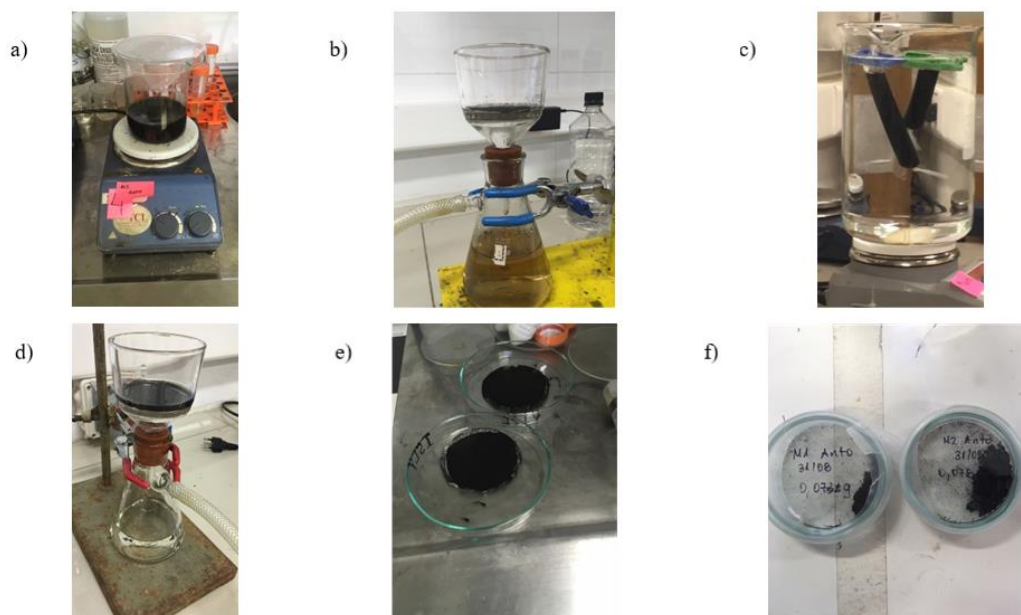


Figura 7.1: Imágenes procedimiento experimental para la síntesis de rGO.

7.4 Metodología de las técnicas de caracterización

7.4.1 Rendimiento de la reacción

El cálculo de la reacción de reducción se realizó en base a la definición de rendimiento de la reacción esto se hizo para cada muestra realizada, se calculó según la Ec. 2.

$$\text{Rendimiento de la reacción (\%)} = \frac{\text{Masa rGO (g)}}{(\text{Masa GO (g)} + \text{Masa DA (g)})} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

7.4.2 Infrarrojo transformado de Fourier (FT-IR)

Se utilizó como técnica de muestreo de FT-IR según la reflexión total atenuada (ATR) (Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS5) para investigar la estructura química y la interacción de la reducción de óxido de grafeno con dopamina. Para este análisis se seleccionó la reducción más favorable para cada proceso (diálisis y reducción), para investigar la presencia de los grupos funcionales de las 16 muestras dentro del rango de número de onda entre los 3000 a 900 cm^{-1} , con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

Luego se calculó la eficiencia de la reacción según el área de los peaks de rGO (A_{rGO}) y GO (A_{GO}) presentes en el espectro mediante el software *OriginPro*®, para cada una de las muestras según la Ec. 3, (Bhattacharya et al., 2017).

$$\text{Eficiencia de la reacción (\%)} = \frac{(A_{GO} - A_{rGO})}{A_{GO}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3}$$

7.4.3 Espectroscopía de difracción de rayos X (XRD)

Se examinó la fase de cristalinidad presente en las muestras mediante XRD (Bruker, D4 Endeavor), para las muestras de rGO del proceso de reducción, el GO y la DA, estas se sometieron a la radiación de $\text{CuK}\alpha$, la cual tiene una longitud de onda $\lambda = 1.54418 \text{ \AA}$, en un rango 2θ entre 2 a 50°.

En primer lugar, se calculó los valores de inter-espaciado atómico, d , de acuerdo a la expresión dada por la ley de Bragg, (Trikkaliotis et al., 2021), según la Ec. 4.

$$d \text{ (nm)} = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad \text{Ec. 4}$$

Luego, se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer el tamaño medio de los cristales L_c , (Tienne et al., 2022), según la *Ec. 5* a continuación.

$$L_c(nm) = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad Ec. 5$$

También es posible calcular el número de capas de grafeno apiladas en el cristal N_c mediante una relación entre d y L_c según la *Ec. 6*.

$$N_c = \frac{L_c}{d} + 1 \quad Ec. 6$$

Por último, se tiene el índice de cristalinidad I_c , según el método de altura máxima de los peaks (Segal et al., 1959) mostrado en la *Ec. 7*

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad Ec. 7$$

Donde:

- λ es la longitud de onda dada por los rayos X (definida anteriormente).
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.
- K es la constante de la red cristalina, igual a 0.9.
- $FWHM$ es la anchura a media altura correspondiente al peak de difracción, rad.
- I_{002} es la intensidad máxima en el peak 002 y, I_{am} es la intensidad mínima de difracción en las mismas unidades.

7.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido SEM (JEOL, JSM- 6380 LV) se realizó para analizar la morfología de los distintos materiales. Este análisis sólo se implementó en las muestras de GO y rGO del proceso de reducción. Se observaron las muestras a diferentes resoluciones, obteniendo imágenes con resoluciones del microscopio, de 10, 50 y 100 μm .

Adicionalmente, se realizaron análisis elemental (EDS) a diferentes espectros para cada una de las imágenes obtenidas, con el fin de determinar la composición elemental de las muestras, para luego calcular la razón C/O.

7.5 Metodología del diseño experimental

En primer lugar, se analizarán los factores del proceso de diálisis obteniéndose las condiciones óptimas, luego con estos criterios se realizará la experimentación del proceso de reducción y posterior optimización de las condiciones de operación.

7.5.1 Metodología para el estudio del proceso de diálisis

En primer lugar, el estudio estadístico se focalizó en el proceso de diálisis, de acuerdo con los datos bibliográficos mostrados en la sección 4.5 se definió el dominio experimental, el cual consta de dos niveles para cada uno de los tres factores.

Las condiciones de operación para el proceso de reducción se mantuvieron constantes, se consideró el trabajo previo realizado por (Gelabert, 2022), en el cual se definió una proporción de GO:DA a 2:1, la temperatura de reacción de 60°C y un tiempo de reacción de 24 hrs. Con las especificaciones para la síntesis de rGO descritas, se realizaron los estudios del proceso de diálisis donde se consideraron los factores de volumen de agua, tiempo de diálisis y cambios de agua, mostrado en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Rango experimental para la evaluación de los factores de diseño para proceso de diálisis.

Factor	Notación	Unidad	Nivel de los Factores	
			Nivel Mínimo (-1)	Nivel Máximo (+1)
Volumen de Agua	VA	Litros	2	5
Tiempo de Diálisis	TD	Días	2	3
Cambios de Agua	CA	N° de Cambios	2	3

Los experimentos fueron evaluados aleatoriamente incluyendo dos réplicas para calcular el rendimiento (R1 y R2), lo que da como resultado un total de 16 experimentos. Como fue expuesto en el capítulo 6.1 se tiene como resultado la matriz de experimentos en la Tabla 7.2

Tabla 7.2: Matriz de experimentos del diseño factorial para proceso de diálisis.

Experimento	Factores		
	VA	TD	CA
M1	+1	+1	+1
M2	-1	+1	+1
M3	+1	-1	+1
M4	-1	-1	+1
M5	+1	+1	-1
M6	-1	+1	-1
M7	+1	-1	-1
M8	-1	-1	-1

Por otro lado, la eficiencia de la reducción según los espectros FT-IR será otra de las respuestas a incluir en el análisis estadístico. Con esto, los datos del plan de experimentación y las respuestas obtenidas fueron procesadas en el software *Statgraphics Centurion® XIX* para realizar el estudio y seleccionar las condiciones óptimas para el protocolo. Se llevaron a cabo análisis de varianza y regresión para determinar la influencia de cada variable en la respuesta, y así optimizar el proceso de diálisis, según los criterios presentes en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3: Criterios para la optimización proceso de diálisis.

Variable Respuesta	Notación	Unidad	Tipo de Optimización	Peso
Rendimiento	R	%	Maximizar	1
Eficiencia	EF	%	Maximizar	1

7.5.2 Metodología para el estudio del proceso de reducción

Luego de haber obtenido las condiciones óptimas del proceso de diálisis, se procedió a estudiar las condiciones del proceso de reducción de GO con DA se definió para cada uno de los factores principales involucrados en el proceso un dominio experimental extraído de la sección 4, Tabla 7.4, el cual consta de dos niveles para cada uno de los factores, además 3 puntos centrales siendo niveles intermedios de cada variable independiente.

Tabla 7.4: Rango experimental para la evaluación de los factores del diseño en el proceso de reducción.

Factor	Notación	Unidad	Niveles de Factores		
			Nivel Mínimo (-1)	Nivel Central (0)	Nivel Máximo (+1)
Proporción GO:DA	GD	mg/mg	100:50	100:62.5	100:75
Temperatura	T	°C	60	70	80
Tiempo de Reacción	TR	horas	6	15	24

Los experimentos fueron inyectados de forma aleatoria, además de los puntos centrales, con el fin de obtener como respuesta el rendimiento, eficiencia de la reacción, el espacio interlaminar y la relación C/O. Por último, los datos del plan de experimentación y las respuestas obtenidas fueron procesadas en el software *Statgraphics Centurion® XIX* para realizar el estudio estadístico, así seleccionar las condiciones óptimas para un buen rendimiento de la reacción. Se llevaron a cabo análisis de varianza y regresión para determinar la influencia de cada variable en la respuesta, y así optimizar el proceso de reducción, según los criterios presentes en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5: Criterios optimización proceso de reducción.

Variable Respuesta	Notación	Unidad	Tipo de Optimización	Peso
Rendimiento	R	%	Maximizar	1
Eficiencia	EF	%	Maximizar	1
Inter-espaciado atómico	D	nm	Minimizar	1
Relación C/O	C/O	% at. C / % at. O	Maximizar	1

Como fue expuesto en el capítulo 6.2 se tiene como resultado la matriz de experimentos, Tabla 7.6. dando un total de 11 experimentos.

Tabla 7.6: Matriz de experimentos del diseño factorial con puntos centrales para el proceso de reducción.

Experimento	Factores		
	GD	T	TR
M1	+1	+1	+1
M2	-1	+1	+1
M3	+1	-1	+1
M4	-1	-1	+1
M5	+1	+1	-1
M6	-1	+1	-1
M7	+1	-1	-1
M8	-1	-1	-1
M9	0	0	0
M10	0	0	0
M11	0	0	0

8 Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados del estudio de los factores del proceso de diálisis y reducción en la síntesis de rGO.

8.1 Resultados rendimiento de la reacción para el proceso de diálisis

En el proceso de diálisis para la síntesis de rGO se obtuvieron como resultado los siguientes rendimientos calculados según la *Ec.2*, mostrados en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1: Resultado de rendimientos proceso de reducción.

Experimento	Factores			Respuesta	
	VA	TD	CA	R1	R2
M1	+1	+1	+1	52.62	53.32
M2	-1	+1	+1	51.52	52.43
M3	+1	-1	+1	55.53	55.60
M4	-1	-1	+1	61.04	65.51
M5	+1	+1	-1	66.82	65.23
M6	-1	+1	-1	59.91	60.86
M7	+1	-1	-1	73.94	72.24
M8	-1	-1	-1	63.91	64.76

Como se determinó en la metodología se obtuvieron como primera respuesta el rendimiento de la reacción con una baja variabilidad con respecto a las réplicas realizadas en la experimentación lo que indica que los resultados son consistentes y reproducibles.

Existieron variaciones en el rendimiento en cada una de las muestras de rGO debido a la modificación de los factores presentes en la diálisis. Las muestras que se sometieron a un menor tiempo de diálisis presentaron un aumento de rendimiento, lo que favorece la obtención de material. Sin embargo, esto puede significar en una menor pureza en el producto debido no se permite que la DA no reaccionada pueda difundir fuera de la membrana hacia el solvente y por lo tanto no se separe eficazmente del rGO. Por el contrario, a tiempos de diálisis prolongados se mejora la separación, pero disminuye el rendimiento de la reacción lo que puede significar que se continuó reduciendo el GO en el proceso de

diálisis considerando que se encontraba a temperatura ambiente la cual está dentro de las condiciones para que ocurra la reacción (liberando moléculas de agua que luego son eliminadas por filtración), reduciendo la concentración de reactivos. Pese a estas condiciones, hay un punto de equilibrio en el cual el tiempo adicional de diálisis no proporciona una mejora significativa en la purificación, y el aumento en el tiempo de diálisis puede resultar un costo en el procesamiento de la reacción.

En el caso de configuraciones con el mayor volumen de agua (solvente), no se necesitó aumentar cambio de solvente para alcanzar rendimientos altos, significando que la cantidad de agua es suficiente para alcanzar rendimientos altos. Sin embargo, no se asegura una purificación efectiva de las muestras.

Para asegurar una efectiva purificación del monómero es recomendable utilizar la técnica de caracterización espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), la cual podría determinar la estructura molecular de las muestras y la composición de monómeros de DA en ella. Como ejemplo, (Schuett et al., 2021) determinó con esta caracterización y basándose en la cinética de difusión, condiciones óptimas para lograr una purificación notablemente más rápida con un bajo uso de solvente.

8.2 Resultados espectros FT-IR para el proceso de diálisis

En la Figura 8.1 se muestran los espectros FT-IR de los materiales sintetizados con cambios en el proceso de diálisis, se tienen las 8 muestras de rGO que difieren significativamente de la muestra de GO.

Sin embargo, considerando que las condiciones de operación de mantuvieron constantes en la síntesis existen diferencias en entre los espectros de las muestras de rGO lo que podría indicar que, cambios en los factores del proceso de diálisis influye en el grado de reducción que se evidencia en composición química de una muestra disminuyendo la intensidad de los picos característicos de los grupos oxigenados (1712 , 1230 y 1045 cm^{-1}) y por lo tanto en la eficiencia de la reacción.

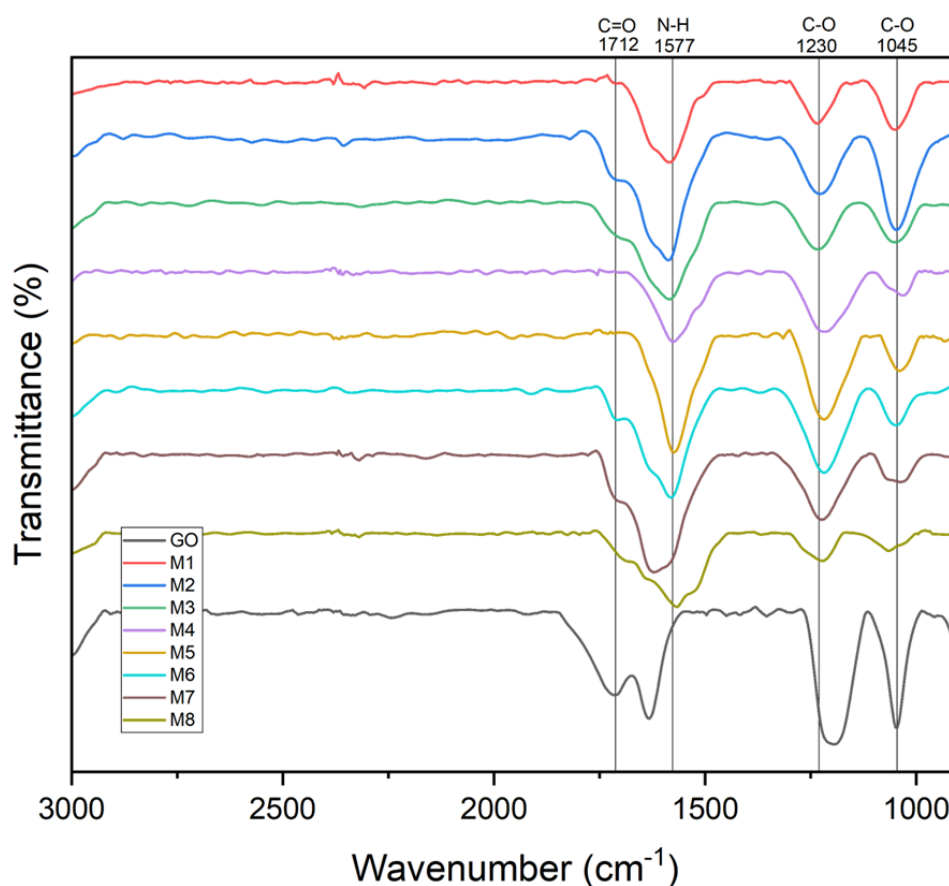


Figura 8.1: Espectro FT-IR de las muestras de rGO y GO para el proceso de diálisis.

En los espectros de todas las muestras se observó una banda ancha alrededor de la zona de los 3150 - 3400 cm^{-1} asignada para las distintas variantes del grupo ($-OH$) y (H_2O) que corresponde a las moléculas de agua dentro de la propia estructura del GO, por lo cual no se mostró en la Figura 8.1 y

no se considerará para los cálculos de las eficiencias. Analizando la zona entre los 1800-1500 cm^{-1} se observan las bandas de 1712 cm^{-1} asignada al grupo carbonilo del ácido carboxílico ($C=O$) (Colom et al., 2020), además picos 1045 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} asignados para los grupos alcoxi ($C-O$) (Trikkaliotis et al., 2021) los cuales muestran una disminución notoria luego de la reducción, lo que sugiere que el GO fue reducido de forma efectiva.

En los espectros de las muestras de rGO se muestra la aparición de la banda 1577 cm^{-1} correspondiente al grupo amida ($N-H$) (Liu et al., 2012), lo que verifica preliminarmente la presencia de la capa de PDA recubierta en el rGO debido al injerto de monómeros de DA en superficie mediante enlace amida. Sin embargo, es recomendable realizar caracterizaciones microscopio de fuerza atómica AFM, para determinar las dimensiones de la superficie de GO, en específico su aumento del grosor luego de su tratamiento con DA y su polimerización (Li et al., 2016).

Conforme a lo anterior, la variación en intensidad y anchura de los picos alrededor de la banda 1577 cm^{-1} del material rGO demuestran las diferencias entre el polímero (PDA) y el monómero de DA. La disminución del pico es debido a los modos de vibración de tijera NH_2 , lo que indica que el grupo NH_2 ha desaparecido (desprotonación del grupo amina) durante el proceso de reacción de la DA con los grupos oxigenados de la estructura del GO, Figura 8.2 a) y b), lo que verifica la ciclización intramolecular junto con la formación de derivados de indol (grupos amina y fenol) precursores importantes en la formación de la PDA (Liu et al., 2014).

Según el análisis del espectro FTIR las bandas más representativas se presentan en el pico 1045 cm^{-1} el cual corresponde a las vibraciones de estiramiento $C-O$ del enlace $C-O-C$ y 1230 cm^{-1} que se le atribuye la vibración de estiramiento $C-OH$ del grupo alcohol (Emiru & Ayele, 2019). La disminución de la intensidad en las bandas descritas anteriormente se asocia a la eliminación de los grupos oxigenados, donde el mecanismo del proceso de reducción del GO se presenta mediante una reacción nucleofílica de los grupos epoxi, en el cual los grupos amina atacan los anillos epóxido liberando moléculas de H_2O Figura 8.2 a) y donde los grupos amina atacan los grupos hidroxilo de los carboxilos Figura 8.2 b) manteniendo la presencia de los grupos carbonilo (representado en la aparición de la banda 1712 cm^{-1} en el espectro).

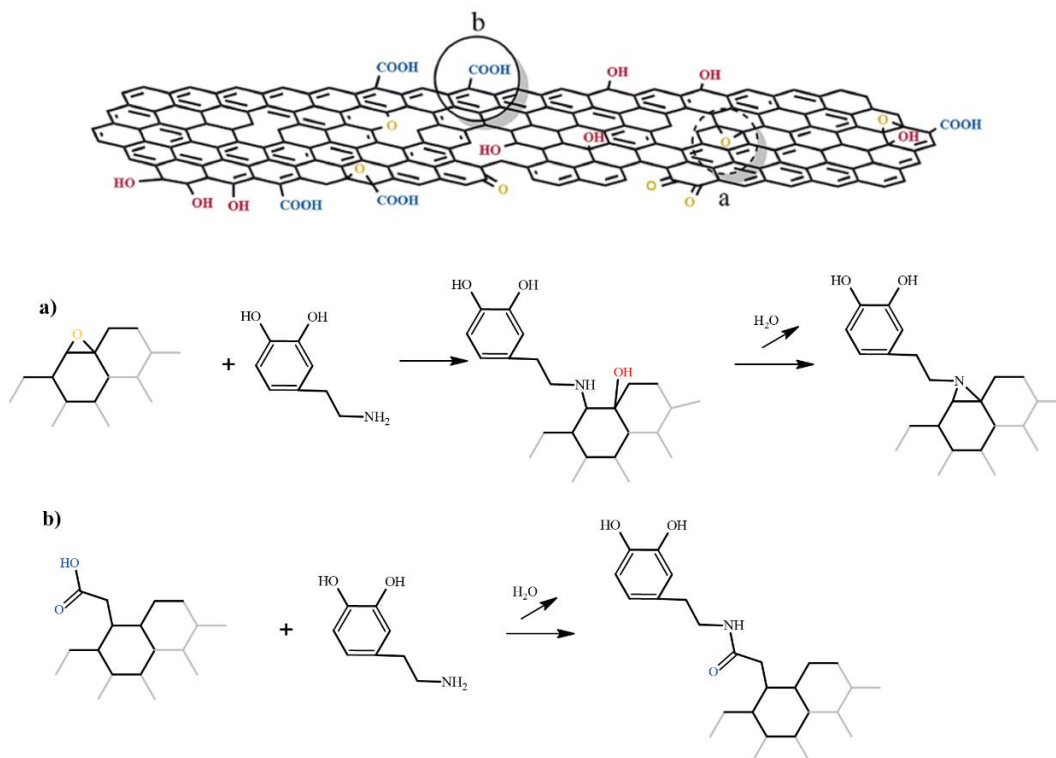


Figura 8.2: Mecanismo de reducción de GO propuesto para la eliminación de los grupos oxigenados.

Debido a la importancia de la presencia de los grupos oxigenados en los espectros, la eficiencia de la reacción fue calculada en base al área de los picos 1045 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} , tomando en cuenta dos picos que presentan mayor cambio luego de la reducción. Como se determinó en la metodología según la según la *Ec. 3*, a una menor área se considera menor presencia de grupos oxigenados y por consecuencia una mayor eficiencia de la reducción del GO.

Los valores de eficiencia promedio se obtuvieron de la eficiencia de cada replica Tabla A 122.2, y se calculó su promedio los picos seleccionados, resultados mostrados en la Tabla 8.2. con una baja variabilidad. Mismo comportamiento se presentó en las áreas de los picos Tabla A 122.1, con respecto a las réplicas realizadas en la experimentación lo que indica que los resultados son consistentes y reproducibles.

Tabla 8.2: Eficiencias promedio de la reacción para cambios en el proceso de diálisis.

Muestra	Eficiencia Promedio Pico 1045 cm ⁻¹ (%)			Eficiencia Promedio Pico 1230 cm ⁻¹ (%)			Eficiencia Promedio total (%)
M1	19.33	±	0.47	13.60	±	3.89	16.47
M2	9.77	±	2.72	5.11	±	2.93	7.44
M3	11.85	±	9.99	4.88	±	1.95	8.36
M4	22.69	±	2.32	5.44	±	2.63	14.07
M5	26.39	±	8.07	3.52	±	3.31	14.96
M6	24.81	±	3.36	0.69	±	0.26	12.75
M7	29.26	±	4.48	10.50	±	3.31	19.88
M8	26.38	±	7.03	15.36	±	7.99	20.87

Los resultados obtenidos para la variable respuesta de la eficiencia demuestran las diferencias en el grado de reducción de las muestras de rGO y por lo tanto la influencia de cambios en el proceso de diálisis. Las muestras M7 y M8 con sólo dos días de diálisis presentaron eficiencias altas en relación con la eliminación de los grupos alcoxi y además se presentó en el espectro un aumento en la intensidad del grupo amida, lo que indicaría la efectividad de la reducción de GO mediante DA reduciendo el tiempo de procesamiento en la diálisis.

8.3 Análisis estadístico proceso de diálisis

Los resultados del análisis estadístico mostrados en la Tabla A indican que tanto los efectos principales; tiempo de diálisis TD y el cambio de agua CA, como la interacción VA/CA tienen una influencia significativa sobre el rendimiento de la reacción dado que tienen un valor-p menor a 0.05, no así el volumen de agua utilizado para la diálisis. Este comportamiento se evidencia en el modelo de regresión descrito en la *Ec. 8*.

$$\text{Rendimiento} = 60.94 + 0.955 \cdot VA - 3.109 \cdot TD - 5.010 \cdot CA - 2.643 \cdot VA \cdot CA \quad \text{Ec. 8}$$

Una disminución en el tiempo de diálisis o en los cambios de agua puede mejorar el rendimiento de la reacción debido a se presentan mayores concentraciones DA lo que permite una mayor reducción de GO. Por otro lado, la interacción entre el volumen de agua y el cambio de agua indica que el cambio de agua es más efectivo cuando se utiliza un mayor volumen de agua.

Análisis similar se evidenció en la respuesta de eficiencia, Tabla A 12.3 , los efectos TD y CA presentaron influencia en los resultados incluso la interacción TD/CA se consideró significativa. La ecuación del modelo ajustado descrito por la *Ec. 9*.

$$\begin{aligned} \text{Eficiencia} = 14.35 + 0.567 \cdot VA - 1.445 \cdot TD - 2.765 \cdot CA \\ + 2.242 \cdot VA \cdot TD + 1.815 \cdot TD \cdot CA \end{aligned} \quad \text{Ec. 9}$$

Se mencionó anteriormente que las reacciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de pH 8.5, la utilización de MWCO, temperatura y concentración de GO y DA. Sin embargo, existe variabilidad en la respuesta de la eficiencia, puede que esto se deba a las variaciones en las condiciones de la diálisis ya que continua la reducción de GO en este proceso. La influencia de los efectos TD y CA en la eficiencia puede deberse a que estos factores afectan la cantidad de DA (si hay una mayor o menor pureza del monómero con respecto al polímero) presentes en el medio de reacción y por lo tanto el grado de reducción de GO.

Para asegurar que los modelos tienen ajustes satisfactorios los coeficientes de determinación presentaron valores mayores al 70% (Gutierrez H. , 2008).

Luego de obtenido los modelos de regresión y las condiciones óptimas para cada respuesta se tiene la optimización múltiple, según los criterios de calidad mostrados en la Tabla 7.3.

Tabla 8.3: Resultados condiciones óptimas según las respuestas R y EF para el proceso de diálisis.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Óptimo real
VA	-1	1	1	5 litros
TD	-1	1	-0.98	2 días
CA	-1	1	-1	2 cambios

La Tabla 8.3, muestra las condiciones de deseabilidad en el protocolo de diálisis de 5 litros de agua 2 días de diálisis y 2 cambios de agua. En teoría se esperaría que a mayores cambios y tiempo de diálisis se espera una extracción más rápida de las moléculas de monómeros del sistema y por lo tanto reducir significativamente las impurezas en el proceso (Schuett et al., 2021), sin embargo este no es beneficioso cuando se requiere la presencia del monómero de DA en la solución con GO para su efectividad en la reducción.

Por otro lado, los resultados de rendimiento superó el estudio original realizado anteriormente por (Gelabert, 2022), en el que se obtuvieron porcentajes de rendimiento inferiores a 57.96 %, utilizando un volumen de agua de 2 litros, 3 días de diálisis y 3 cambios de agua.

Así, las condiciones óptimas obtenidas en este estudio presentan disminución de días de diálisis y cambios de agua en comparación con el protocolo original, y a su vez mejoraría la eficiencia de la reducción de GO.

Tal como se mencionó anteriormente estas condiciones del proceso de diálisis se consideraron al realizar la experimentación para el proceso de reducción.

8.4 Resultados rendimiento proceso de reducción

En el proceso de reducción para la síntesis de rGO se obtuvieron como resultado los siguientes rendimientos, mostrados en la Tabla 8.4 continuación.

Tabla 8.4: Resultados de rendimientos proceso de reducción.

Experimento	Factores			Respuesta
	GD	T	TR	R
M1	+1	+1	+1	47.55
M2	-1	+1	+1	47.00
M3	+1	-1	+1	52.57
M4	-1	-1	+1	52.33
M5	+1	+1	-1	52.95
M6	-1	+1	-1	54.30
M7	+1	-1	-1	54.38
M8	-1	-1	-1	61.71
M9	0	0	0	51.57
M10	0	0	0	50.37
M11	0	0	0	51.26

Se presentaron variaciones en el rendimiento en cada una de las muestras de rGO debido a la modificación de los factores presentes en la síntesis del material. Las muestras que se sometieron a mayores temperaturas presentaron menor rendimiento esto debido a la eliminación térmica de los grupos catecol presentes en la estructura de GO los que son liberados en forma de agua debido a la oxidación de la DA. Esto reduce la concentración del producto luego de la reacción, ya que la solución es filtrada y con esto se eliminan en su mayoría las moléculas de agua y DA no reaccionada.

Al aumentar la concentración de DA en la solución se obtuvieron altos rendimiento, esto podría deberse a la autopoliomerización a PDA sin embargo no se asegura que esta se depositó en la superficie de GO permitiendo la reducción.

Por último, a tiempos de reacción menores fue necesario una mayor temperatura de reacción para valores de rendimientos alto.

8.5 Resultados espectros FT-IR para el proceso de reducción

Se obtuvieron los espectros FT-IR de los materiales sintetizados con cambios en el proceso de reducción, se tienen las 8 muestras de rGO además de la muestra de GO, Figura 8.3.

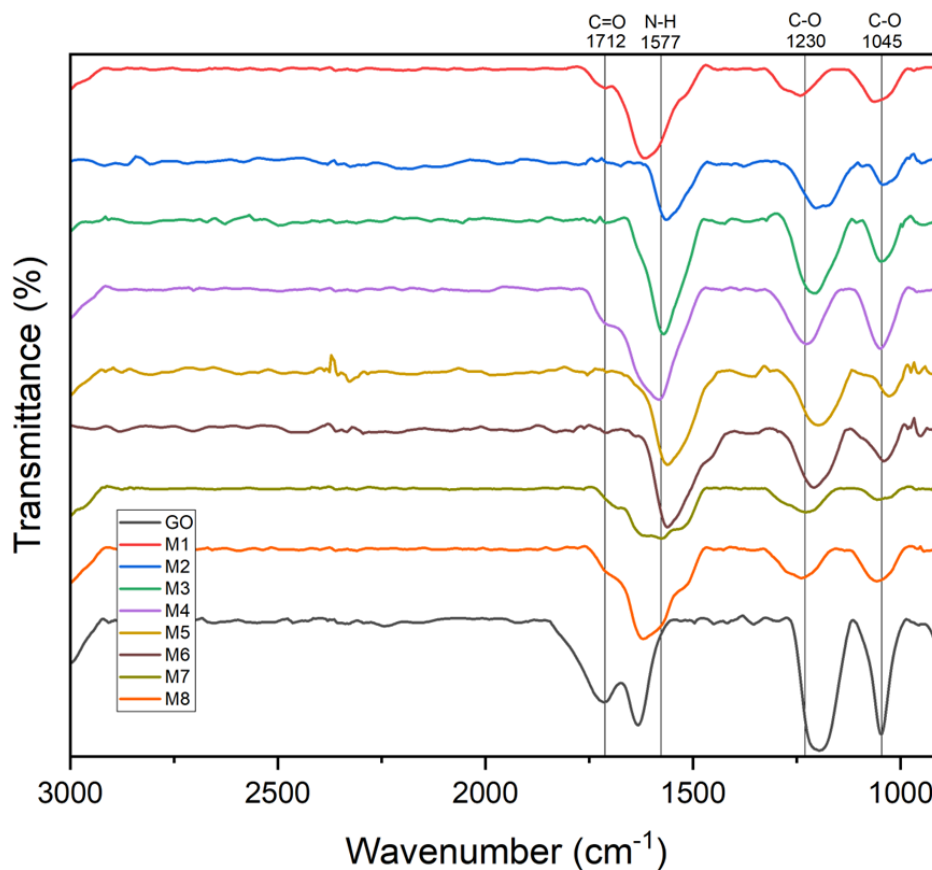


Figura 8.3: Espectro FT-IR de las muestras de rGO y GO para el proceso de reducción.

Al igual que la Figura 8.1, al comparar los espectros infrarrojos de GO y rGO se puede observar diferencias significativas en la intensidad de los picos 1712, 1230 y 1045 cm⁻¹. Después del proceso de reducción, la mayoría de los grupos funcionales disminuyen su intensidad lo que indicaría que fueron eliminados de forma parcial.

El análisis de los picos en los espectros mostrados en la Figura 8.3, es el mismo que se realizó anteriormente, el cual indica que las muestras de rGO presentan una disminución evidente en los picos 1230 cm⁻¹ y 1045 cm⁻¹ debido a la eliminación de los grupos epoxi de la estructura del rGO mediante una reacción nucleofílica de las aminas en la DA.

Se presenta una aparición mucho más evidente de la banda 1577 cm^{-1} correspondiente al grupo amida (*N-H*) en las muestras de rGO, específicamente en las muestras con alta concentración de DA (M1, M2, M3 y M5). Sin embargo, se presenta un ensanchamiento en las bandas en los protocolos donde se aumenta la temperatura esto puede deberse a la efectiva oxidación de la DA permitiendo la formación de *N-H* y su posterior polimerización.

La eficiencia de la reducción fue calculada en base a los picos 1230 cm^{-1} y 1045 cm^{-1} según la *Ec. 3*, donde se obtuvieron los siguientes resultados, Tabla 8.5.

Tabla 8.5: Eficiencia de la reacción para cambios en el proceso de reducción.

Muestra	Eficiencia Pico 1045 cm^{-1} (%)	Eficiencia Pico 1230 cm^{-1} (%)	Eficiencia Promedio (%)
M1	15.32	7.02	11.17
M2	26.14	4.35	15.25
M3	13.91	1.91	7.91
M4	8.91	6.24	7.57
M5	37.76	9.88	23.82
M6	20.23	11.60	15.92
M7	34.76	14.05	24.41
M8	27.51	13.72	20.61

Para calcular la eficiencia, se obtuvieron las áreas para cada pico presenten en la Tabla A . Los valores indican una diferencia significativa entre los distintos experimentos, la eficiencia es mucho mayor en el pico 1045 cm^{-1} relacionado a la eliminación del grupo epoxi de los enlaces *C-O-C* en comparación con los grupos epoxi de los enlaces *COOH* . Esto debido a que el grupo *C-O-C* se encuentra en éteres y es un enlace covalente polar, donde el oxígeno es más electronegativo que el carbono. Debido a esto, se forman dipolos moleculares permanentes y se establecen fuerzas de Van der Waals, que son relativamente débiles permitiendo que moléculas de éter puedan separarse con mayor facilidad y requerir menos energía para romper estas fuerzas, y en consecuencia eliminar los grupos *OH* de la estructura del GO.

En cambio, el grupo *COOH* se encuentra en ácidos carboxílicos y también es un enlace covalente polar pero el grupo funcional es altamente polar debido a la presencia del grupo ácido. Esta polaridad elevada, además del enlace de hidrógeno intermolecular permite que se formen fuertes fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno, que resulta en una mayor estabilidad molecular lo que hace al grupo requerir mucha más energía para separar los enlaces epoxi de la estructura del GO.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los enlaces *OH* se hacen mucho más inestables a altas temperaturas esto sumado a su baja fuerza intermolecular, permite la eliminación de la estructura de rGO en presencia de la DA.

8.6 Resultados espectros XRD para el proceso de reducción

La Figura 8.5 muestra el cambio estructural representado por los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras de GO y rGO. El pico de difracción de la muestra GO a 8.6° corresponde al plano [001] de la estructura cristalina hexagonal de la GO (Alkhouzaam et al., 2021), mientras que los picos en las muestras M1, M2, M3 M4, M5 Y M6 se presenta entre 23° - 26° corresponde al plano [002], Tabla 8.6, que es atribuible al pico de difracción característico del grafito, debido a la restauración parcial de la hibridación sp^2 en la estructura carbono-carbono, resultado de remover los grupos funcionales, lo que indicaría una reducción parcial de GO (Khosravi et al., 2023).

La completa desaparición de los picos en el plano [001] demuestra que el proceso elimina con éxito los grupos oxigenados ubicados entre las capas de grafeno, sin embargo, las muestras M7 y M8 no presenta tal caso, los picos de estas muestras se presentan a 12.89° y 12.75° respectivamente, lo que indica una reducción incompleta del GO lo que se refleja en la ausencia de alteraciones significativas en los picos de difracción. Según el protocolo éstas muestras a baja temperatura (60°C) y el tiempo mínimo de reducción (4 hrs) a altas concentraciones de DA, el exceso del agente reductor no permite que recubra el GO entre sus capas (Li et al., 2019) Figura 8.4., impidiendo su interacción con los grupos oxigenados eliminándolos, y en consecuencia que no se presenten mayores alteraciones en la estructura del rGO específicamente diferencias en el espaciado interlaminar de las capas.

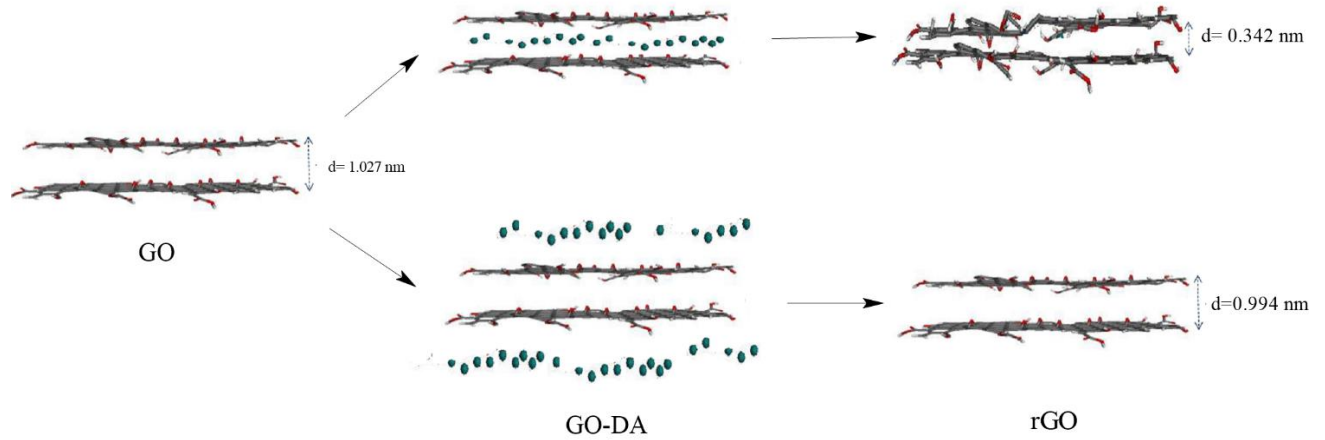


Figura 8.4: Diferencia estructural de las muestras de GO y rGO, a partir de los resultados XRD.

Por último, se presenta en las muestras de rGO un pico menos intenso cerca de 42° , el cual corresponde al plano [100] lo cual indica la banda turboestrática de materiales de carbono desordenados, también característico del grafito (Low et al., 2015).

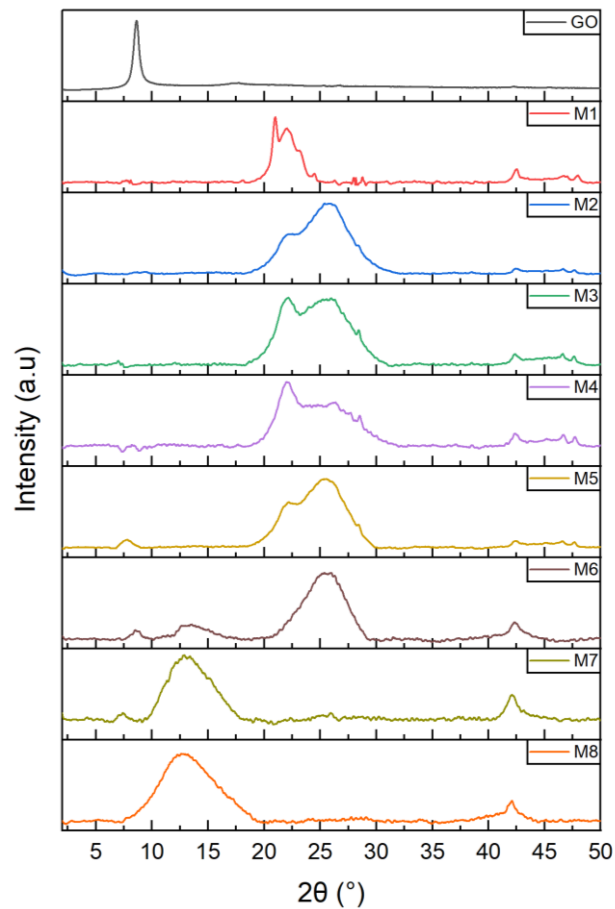


Figura 8.5: Espectroscopía XRD muestras de GO y rGO.

La Tabla 8.6, a continuación, muestra los datos generales obtenidos del análisis XRD, estos fueron calculado según la *Ec. 4* para *d*, *Ec. 5* para *Lc*, *Ec. 6* para *Nc* y *Ec. 7* para *Ic*.

Tabla 8.6: Parámetros característicos resultados XRD de las muestras de GO y rGO en el proceso de reducción.

Muestra	2θ (°) [001]		d (nm)	Lc (nm)	Nc	Ic (%)
GO	8.60		1.027	7.30	8	58
Muestra	2θ (°) [002]	2θ (°) [100]				
M1	23.11	42.52	0.385	2.00	6	31
M2	25.36	42.44	0.351	1.81	6	37
M3	22.15	42.36	0.401	2.57	7	37
M4	22.03	42.36	0.403	2.28	7	40
M5	25.52	42.38	0.349	1.75	6	36
M6	26.00	42.32	0.342	2.03	7	38
M7	12.89	42.06	0.686	2.79	5	30
M8	12.75	42.08	0.694	2.92	5	33

El espaciado interlamilar (*d*) puede correlacionarse con los grupos funcionales oxigenados de GO, debido a que el aumento en la distancia entre los planos basales de carbono consecutivos se atribuye a la intercalación de los grupos funcionales que contienen oxígeno y el agua en la estructura de la capa de carbono (Li et al., 2019). Como se muestra en la Tabla 8.6, el espaciado interplanar de GO es de 1.027 nm y luego de la reducción disminuye a valores entre los 0.35 nm - 0.69 nm, lo que indicaría la eliminación de los grupos oxigenados, dando como resultado apilamiento de láminas de rGO.

No obstante, debido al proceso de delaminación hay un gran aumento en la anchura a media altura (FWHM) a causa de la organización de las estructuras apiladas, con esto es posible identificar una disminución en el tamaño de los cristales (*Lc*) luego de la reducción, lo que en consecuencia redujo el número de capas de grafeno.

Se presenta además una disminución en el grado de cristalinidad (IC) en las muestras de rGO en comparación con el GO, esto demuestra que existe una aleatoriedad en la estructura de los materiales, que por tanto ensancha los peaks. A pesar de ello, las muestras M4 y M6 presentan valores mayores en comparación con los demás protocolos lo que tendería a aumentar de forma significativa el grado de cristalinidad en el material con el que se quiera combinar este compuesto.

8.7 Resultados SEM para el proceso de reducción

Las imágenes SEM a diferentes aumentos muestran claras diferencias en las características morfológicas resultantes de la reducción de GO. En la Figura 8.6, se observan láminas de GO afiladas y claras, la presencia de escamas implica que las capas de grafeno se oxidaron completamente (Hidayah et al., 2017). Las imágenes de GO muestra la presencia de pequeñas arrugas, especialmente en los bordes del material debido las tensiones angulares entre los enlaces de los átomos de carbono que ocurren durante el procesamiento del material. Como resultado, las arrugas se forman debido a la estabilización del arreglo atómico.

Por otro lado, las muestras de rGO en la Figura 8.7 presentan una apariencia similar al GO. Sin embargo, se evidencia una morfología rugosa y desintegrada, donde las nanoláminas de rGO se observan más finas, lo que sugiere que las moléculas oxigenadas se eliminaron del orbital de rGO (Low et al., 2015).

Las muestras M3, M4, M7 y M8 presentaron superficies mucho más rugosas debido a las partículas de PDA cubiertas en superficie de GO, ocasionando la expansión de las capas de grafeno y como consecuencia la reducción en el nivel de apilamiento de las capas de GO (Khosravi et al., 2023) (Alkhouzaam et al., 2021), como se demostró en el análisis XRD de la Tabla 8.6 relacionado al espaciado interlaminar.

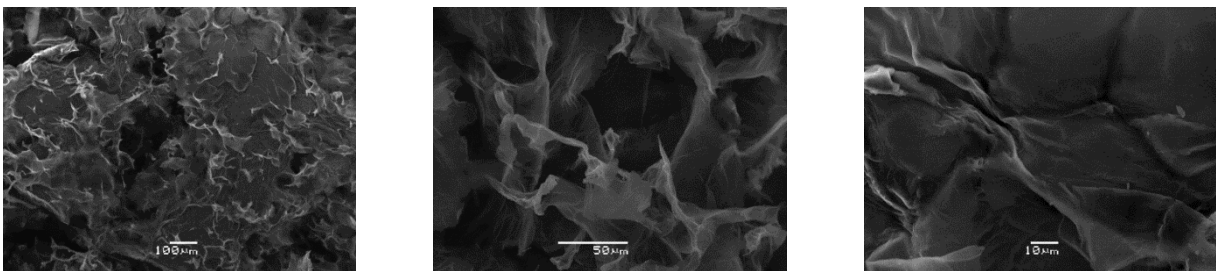


Figura 8.6: Imágenes SEM muestra de GO.

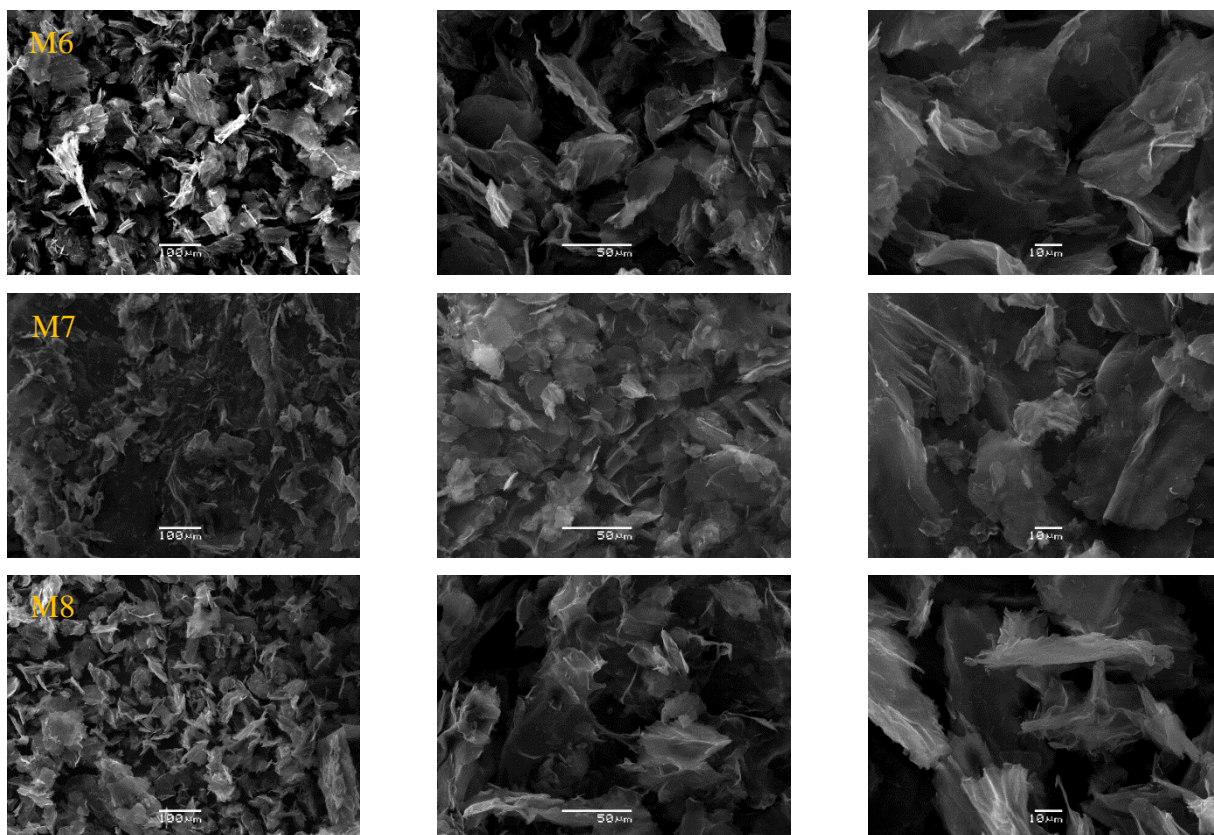


Figura 8.7: Imágenes SEM muestras de rGO.

En el análisis EDS realizado los espectros mostraron presencia de carbono, oxígeno, manganeso, azufre, calcio y silicio. Los últimos tres se presentan como impurezas en las muestras, en porcentajes menores al 1%. Sin embargo, no se presentaron átomos de nitrógeno en los espectros debido quizás a la presencia de otros elementos en la muestra que podrían haber interferido en la detección del N, tales como el C y el O, ya que todos estos elementos tienen números atómicos cercanos, y, por lo tanto, energías de rayos X similares las que podrían superponerse en las señales del espectro EDS. Los resultados de los espectros se detallan en la Tabla A.

En cuanto a las muestras de rGO, se observó un aumento en la intensidad del pico de C y la disminución del pico O en comparación con las muestras de GO. La calidad del rGO se evalúa según la relación atómica de carbono y oxígeno (C/O), la cual detalla en la Tabla 8.7. Los resultados indican un aumento de la relación C/O en las muestras de rGO debido a la eliminación de moléculas oxigenadas. Las muestras M2, M5 y M6 se consideran con resultados favorables debido a que presentan un aumento considerable de la C/O en comparación con las otras muestras de rGO.

Tabla 8.7: Relación C/O para las muestras de GO y rGO, obtenido del análisis EDS.

Muestra	Relación C/O			
	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Promedio
GO	1.71	1.68	1.74	1.71
M1	2.66	2.83	2.68	2.72
M2	3.84	3.74	3.82	3.84
M3	3.20	3.19	3.19	3.20
M4	2.97	2.90	2.89	2.92
M5	3.69	3.66	3.68	3.68
M6	3.68	3.69	3.57	3.65
M7	3.01	3.01	2.93	2.98
M8	2.86	2.82	2.94	2.88

8.8 Análisis estadístico proceso de reducción

Los resultados del análisis de varianza, expuestos en la Tabla A.12.6 permitieron definir solamente a los factores de temperatura T y tiempo de reacción TR como efectos significativos en la respuesta del rendimiento. Con base en los resultados, se ha ajustado un modelo de según la *Ec. 10*, que se muestra a continuación.

$$R = 52.84 - 2.398 \cdot T - 2.98625 \cdot TR \quad \text{Ec. 10}$$

Se espera que la relación de GO:DA también fuese un efecto significativo en el rendimiento, sin embargo, este efecto no pudo superar la temperatura y el tiempo de reacción, los cuales al aumentar disminuían el rendimiento debido a la eliminación de los grupos oxigenados GO reduciendo la concentración de la solución debido a la eliminación del agua durante la reducción del GO y el injerto de la DA en la estructura de éste.

Se puede considerar que el efecto de la relación de la GO:DA es demasiado pequeño en comparación con el de los factores de temperatura y tiempo de reacción, debido a que la dopamina en exceso impide su interacción efectiva con el GO, eliminándose luego en el proceso de purificación y en consecuencia disminuyendo la concentración del producto, rGO-PDA.

Por otro lado, la respuesta la eficiencia de la reacción según se muestra en la Tabla A 12.7, el único factor significativo es el tiempo de reacción TR . No obstante, los coeficientes de regresión presentan un valor considerable para la evaluación en la influencia de la T y GD de las condiciones de operación. Con base al modelo de regresión *Ec.11* .

$$EF = 15.83 + 0.995 \cdot GD + 0.707 \cdot T - 5.357 \cdot TR \quad Ec. 11$$

El análisis de varianza realizado para la respuesta inter-espaciado atómico, tal como se describe en la Tabla A 12.8, la cual indica que los factores de temperatura, tiempo de reacción y su interacción son efectos significativos para el proceso de reducción. Los resultados obtenidos del modelo de regresión verifican este análisis, *Ec 12*.

$$D = 0.451 - 0.094 \cdot T - 0.066 \cdot TR + 0.077 \cdot T \cdot TR \quad Ec. 12$$

Por último, en la que respuesta de la relación de C/O, se observa en la Tabla A 12.9 que ninguno de los efectos ni sus interacciones resultó significativo en la variable por lo tanto el modelo de regresión no se consideró para la optimización. Los resultados de C/O en las diferentes muestras no presentaron mayor variabilidad al cambiar los factores, este efecto puede explicarse con lo mencionado anteriormente ya que la presencia mayoritaria de los átomos de C y O podrían haberse superpuesto en las señales de N alterando los resultados de composición de las muestras de rGO. Por otro lado, el análisis EDS depende de la cantidad de emisión de rayos X del elemento, por lo que, si la cantidad de N presente en la muestra es muy baja, su señal podría no ser detectable.

Debido a esto se recomienda utilizar la técnica de caracterización por espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), para obtener información más detallada sobre la composición química superficial de la muestra, el estado de reducción y oxidación, además de la profundidad de penetración de los elementos químicos presentes en la muestra en la superficie del material.

En base a los análisis de varianza y los modelos de regresión de cada una de las respuestas, se obtuvo las condiciones óptimas de operación para el proceso de reducción. Los resultados de estos análisis permitieron identificar los factores claves que afectan el rendimiento, efectividad e inter-espaciado atómico, además de optimizar los niveles de estos factores para maximizar o minimizar estas variables, los cuales son en su mayoría la temperatura (T) y el tiempo de reacción (TR) La Tabla 8.8 presenta los valores óptimos de los factores.

Tabla 8.8: Resultados condiciones óptimas según las respuestas R, EF, D y para el proceso de reducción.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Óptimo real
GD	-1	1	0.997	100:75
T	-1	1	1	80°C
TR	-1	1	-0.937	6 h

Se encontró que reducir el tiempo de reacción y aumentar la temperatura son factores relevantes para mejorar la efectividad del proceso de reducción (protocolo muestra M5). Al aumentar la temperatura de la reacción puede acelerar la velocidad de la reacción, lo que significa que la reacción se completará más rápidamente a una temperatura más alta. Debido a que el aumento de la temperatura puede aumentar la energía cinética de las moléculas, lo que puede romper enlaces químicos menos estables de la estructura del GO y hacer que las moléculas de DA reaccionen más fácilmente.

Estas condiciones óptimas de operación modifican las condiciones originales del protocolo (Gelabert, 2022) reduciendo el tiempo de reacción de 24 a 6 h, aumentando la temperatura de 60 a 80°C y la relación de 100:50 a 100:75. Con estos resultados se espera que el proceso de reducción funcione de manera eficiente y efectiva.

9 Conclusión

A partir de las investigaciones previas y la experiencia adquirida con la realización en el laboratorio, se determinaron los factores y el modo que afecta en la síntesis de rGO por DA.

A partir de la espectroscopia FT-IR. se observó que todas las intensidades de los picos correspondientes a los grupos que contienen oxígeno en el rGO disminuyeron en comparación con el GO. El análisis de XRD mostró que los picos de difracción se desplazaron luego de la reducción debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados. Por otro lado, las imágenes SEM revelaron diferencias morfológicas entre las muestras de GO y rGO. Por último, el análisis elemental confirmó la reducción del GO y mostró un aumento en la relación C/O, sin embargo, estas características no presentaron efectos en el estudio de las condiciones de operación. Así la caracterización del material demostró la reducción exitosa del GO por DA.

A través de este trabajo se pudo observar que el proceso de diálisis influye en la síntesis de rGO, a pesar de mantener la temperatura, el tiempo de reacción y la proporción de GO:DA. Se presentaron variabilidades en la eficiencia de la reacción al cambiar las condiciones de diálisis, ya que en ésta puede existir una mayor o menor separación de la DA y por lo tanto cambia su concentración en la disolución con GO, y el grado de reducción. Similar situación ocurre al variar los tiempos de diálisis, debido a que en este proceso continúan reaccionando el GO y la DA a temperatura ambiente.

Se encontró que el volumen de agua utilizado en el proceso de diálisis, los días de diálisis y el cambio de agua son factores que afectan la eficiencia de la reducción. Se observó que a medida que se incrementa el volumen de agua, se reduce la concentración de PDA en el material. Además, se determinó que no existe la necesidad de un cambio frecuente de agua y ni un tiempo de diálisis prolongado, siendo estas condiciones reproducibles en el estudio del proceso de reducción.

Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y la proporción GO:DA son factores críticos que influyen en la síntesis de rGO. Se observó que un tiempo de reacción acotado y una temperatura de reacción alta mejoran la eficacia de la reducción, a una alta relación de GO:DA.

La optimización de los protocolos de diálisis y reducción mostró un acotamiento del tiempo total utilizado para la síntesis de rGO, en comparación con el protocolo realizado originalmente considerando también mejoras en el rendimiento lo que significa mayor cantidad de material rGO-

PDA, además de una efectiva reducción del GO. Lo que puede ser útil para futuras experimentaciones con materiales poliméricos, mejorando las propiedades mecánicas y conductivas del material final.

A partir del estudio es importante considerar algunos protocolos en cuanto a la experimentación, como los es controlar el pH de la solución para un correcto funcionamiento de la DA como agente reductor en el proceso de reducción y su polimerización, además de mantener constante en cada experimentación el volumen de la solución rGO-PDA a dializar y la velocidad de agitación para eliminar de manera eficaz DA sin reaccionar y mejorar la separación en el proceso de diálisis. Por último, mantener estable la temperatura tanto de la síntesis como de la diálisis. Con estas indicaciones es posible garantizar en su totalidad la reproducibilidad, uniformidad y la calidad del material.

10 Glosario

Sigla	Definición Español / inglés
1D	1-Dimensión / one-dimensional
2D	2-Dimensiones / two-dimensional
3D	3-Dimensiones / thre-dimensional
AFM	Microscopio de fuerza atómica / Atomic force microscope
ANOVA	Análisis de varianza / Analysis of variance
ATR	Reflexión total atenuada / Attenuated total reflection
DA	Dopamina / Dopamine
EDS	Espectroscopía de dispersión energía / Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FT-IR	Espectroscopía de transformado de Fourier / Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	Anchura a media altura / Full width at half maximum
GO	Óxido de grafeno / Graphene oxide
kDa	kiloDalton
LPE	Exfoliación en fase líquida / Liquid-phase exfoliation
MilliQ	Agua Milli Q
MWCO	Tamaños de corte molecular de la membrana / Molecular Weight Cut-Off
PBS	Solucion salina buffer de fosfato / Phosphate-buffered saline
PDA	Polidopamina / Polydopamine
PVA	Alcohol polivinílico / Polyvinyl alcohol
rGO	Óxido de grafeno reducido / Reduced graphene oxide
SEM	Microscopía electrónica de barrido / Scanning electron microscopy
Tris	Solucion buffer Tris(hidroximetil)aminometano / Tris(hydroxymethyl)aminomethane
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos X/ X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	Espectroscopía de difracción de rayos X / X-Ray diffraction

Sustancia química/Elemento	Definición
$(C-O-C)$	Grupo epóxido
$(C-O-C)$	Grupo epóxido
$(C=O)$	Grupo carbonilo
$(C-O)$	Grupo alcoxi
$(COOH)$	Grupo carboxílico
$(N-H)$	Grupo amida
(OH)	Hidroxilo fenólico
$AgNO_3$	nitrato de plata
Ar	Argón
C	Carbono
ClO_2	Dióxido de cloro
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de sodio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorhídrico
HNO_3	Ácido nítrico
$KClO_3$	Clorato de potasio
$KClO_4$	Perclorato de potasio
$KMnO_4$	Permanganato de potasio
$NaNO_3$	Nitrato de sodio
$NaOH$	Hidróxido de sodio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
N	Nitrógeno
O	Oxígeno
Si	Silicio
SiC	Carburo de silicio
SiO_2	Dióxido de silicio

11 Referencias

- Akhavan, O. (2015). Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon*, 81, 158-166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.044>
- Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials (Basel)*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/nano9081180>
- Alkhouzaam, A., Qiblawey, H., & Khraisheh, M. (2021). Polydopamine Functionalized Graphene Oxide as Membrane Nanofiller: Spectral and Structural Studies. *Membranes*, 11(2), 86. <https://doi.org/10.3390/membranes11020086>
- Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A., & Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 274-286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.006>
- Ball, V., Del Frari, D., Toniazzi, V., & Ruch, D. (2012). Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: insights in the polydopamine deposition mechanism. *J Colloid Interface Sci*, 386(1), 366-372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.030>
- Bernsmann, F., Ball, V., Addiego, F., Ponche, A., Michel, M., Gracio, J. J. d. A., Toniazzi, V., & Ruch, D. (2011). Dopamine–Melanin Film Deposition Depends on the Used Oxidant and Buffer Solution. *Langmuir*, 27(6), 2819-2825. <https://doi.org/10.1021/la104981s>
- Bhattacharya, G., Sas, S., Wadhwa, S., Mathur, A., McLaughlin, J., & Roy, S. S. (2017). Aloe vera assisted facile green synthesis of reduced graphene oxide for electrochemical and dye removal applications. *RSC Advances*, 7(43), 26680-26688. <https://doi.org/10.1039/c7ra02828h>
- Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0), 249-259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Chen, D., Li, L., & Guo, L. (2011). An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology*, 22(32), 325601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/32/325601>
- Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P., & Ma, Y. (2011). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573-580. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.060>
- Cheng, C., Li, S., Zhao, J., Li, X., Liu, Z., Ma, L., Zhang, X., Sun, S., & Zhao, C. (2013). Biomimetic assembly of polydopamine-layer on graphene: Mechanisms, versatile 2D and 3D architectures and pollutant disposal. *Chemical Engineering Journal*, 228, 468-481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.019>
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint [10.1039/C3CS60303B]. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>
- Chung, D. D. L. (2002). Review Graphite. *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475-1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- Colom, X., Cañavate, J., Lis, M., Sanjuan, G., & Gil, I. (2020). Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). *Afinidad*, 77(591).

- De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K., & Yoshimura, M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, *119*, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
- Dideikin, A. T., & Vul, A. Y. (2019). Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers in Physics*, *6*. <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00149>
- Dimiev, A. M. (2016). Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. In *Graphene Oxide* (pp. 36-84). <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch2>
- Dong, L., Yang, J., Chhowalla, M., & Loh, K. P. (2017). Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. *Chemical Society Reviews*, *46*(23), 7306-7316. <https://doi.org/10.1039/c7cs00485k>
- Emiru, T. F., & Ayele, D. W. (2019). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, *4*(1), 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>
- Esfandiar, A., Akhavan, O., & Irajizad, A. (2011). Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide [10.1039/C1JM10151J]. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(29), 10907-10914. <https://doi.org/10.1039/C1JM10151J>
- Famkar, E., Pircheraghi, G., & Nazockdast, H. (2022). Effectively exerting the reinforcement of polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogel via poly(dopamine) functionalized graphene oxide. *Composites Science and Technology*, *217*. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109119>
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(14), 6426-6432. <https://doi.org/10.1021/jp100603h>
- Gao, H., Sun, Y., Zhou, J., Xu, R., & Duan, H. (2013). Mussel-inspired synthesis of polydopamine-functionalized graphene hydrogel as reusable adsorbents for water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, *5*(2), 425-432. <https://doi.org/10.1021/am302500v>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, *6*(3), 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials* *6*, 183-191.
- Gelabert, D. (2022). *Estudio de Factibilidad Para Desarrollar Materiales Compuestos en Base a Óxido de Grafeno-Alginato* Universidad de Concepción]. Concepción, Chile.
- Ghulam, A. N., Dos Santos, O. A. L., Hazeem, L., Pizzorno Backx, B., Bououdina, M., & Bellucci, S. (2022). Graphene Oxide (GO) Materials—Applications and Toxicity on Living Organisms and Environment. *Journal of Functional Biomaterials*, *13*(2), 77. <https://doi.org/10.3390/jfb13020077>
- Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., Farris, S., & Olsson, R. T. (2017). Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry [10.1039/C7NR02943H]. *Nanoscale*, *9*(27), 9562-9571. <https://doi.org/10.1039/C7NR02943H>
- Guo, L., Liu, Q., Li, G., Shi, J., Liu, J., Wang, T., & Jiang, G. (2012). A mussel-inspired polydopamine coating as a versatile platform for the in situ synthesis of graphene-based nanocomposites [10.1039/C2NR31547E]. *Nanoscale*, *4*(19), 5864-5867. <https://doi.org/10.1039/C2NR31547E>
- Gutierrez H., d. I. V., R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Segunda ed.).
- Han, L., Lu, X., Wang, M., Gan, D., Deng, W., Wang, K., Fang, L., Liu, K., Chan, C. W., Tang, Y., Weng, L.-T., & Yuan, H. (2017). A Mussel-Inspired Conductive, Self-Adhesive, and Self-Healable Tough Hydrogel as Cell Stimulators and Implantable Bioelectronics

[<https://doi.org/10.1002/sml.201601916>]. *Small*, 13(2), 1601916.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201601916>

- Haney, P., Herting, K., & Smith, S. (2013). *Molecular weight cut-off (MWCO) specifications and rates of buffer exchange with Slide-A-Lyzer Dialysis Devices and Snakeskin Dialysis Tubing*. Separation Characteristics of Dialysis Membranes | Thermo Fisher Scientific - DE. (s.f.). Thermo Fisher Scientific - DE. [https://www.thermofisher.com/cl/es/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/protein-biology-application-notes/separation-characteristics-dialysis-membranes.html#:~:text=The%20separation%20characteristic%20determined%20by,\(MWC O\)%20of%20the%20membrane](https://www.thermofisher.com/cl/es/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/protein-biology-application-notes/separation-characteristics-dialysis-membranes.html#:~:text=The%20separation%20characteristic%20determined%20by,(MWC O)%20of%20the%20membrane).
- Hidayah, N. M. S., Liu, W.-W., Lai, C.-W., Noriman, N. Z., Khe, C.-S., Hashim, U., & Lee, H. C. (2017). *Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization*
- Hu, X., Qi, R., Zhu, J., Lu, J., Luo, Y., Jin, J., & Jiang, P. (2014). Preparation and properties of dopamine reduced graphene oxide and its composites of epoxy [<https://doi.org/10.1002/app.39754>]. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.39754>
- Huang, H., Huang, X., Xie, Y., Tian, Y., Jiang, X., & Zhang, X. (2019). Fabrication of h-BN-rGO@PDA nanohybrids for composite coatings with enhanced anticorrosion performance. *Progress in Organic Coatings*, 130, 124-131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.059>
- Hummers, W. S., Jr., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Ibrahim, A., Klopocinska, A., Horvat, K., & Abdel Hamid, Z. (2021). Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. *Polymers (Basel)*, 13(17). <https://doi.org/10.3390/polym13172869>
- Khanra, P., Kuila, T., Kim, N. H., Bae, S. H., Yu, D.-s., & Lee, J. H. (2012). Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. *Chemical Engineering Journal*, 183, 526-533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.075>
- Khosravi, H., Naderi, R., & Ramezanzadeh, B. (2023). Designing an epoxy composite coating having dual-barrier-active self-healing anti-corrosion functions using a multi-functional GO/PDA/MO nano-hybrid. *Materials Today Chemistry*, 27, 101282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101282>
- Kim, Y.-K., Kim, M.-H., & Min, D.-H. (2011). Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent [10.1039/C0CC05005A]. *Chemical Communications*, 47(11), 3195-3197. <https://doi.org/10.1039/C0CC05005A>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>
- Li, J., Xiao, G., Chen, C., Li, R., & Yan, D. (2013). Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer [10.1039/C2TA00638C]. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4), 1481-1487. <https://doi.org/10.1039/C2TA00638C>
- Li, M., Miao, Y., Zhai, X., Yin, Y., Zhang, Y., Jian, Z., Wang, X., Sun, L., & Liu, Z. (2019). Preparation of and research on bioinspired graphene oxide/nanocellulose/polydopamine ternary artificial nacre. *Materials & Design*, 181, 107961. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107961>
- Li, Q., Huang, Z., Lin, X., Zhu, Y., & Bai, X. (2022). A super-hydrophilic partially reduced graphene oxide membrane with improved stability and antibacterial properties. *Water Sci Technol*, 86(6), 1426-1443. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.273>

- Li, W., Shang, T., Yang, W., Yang, H., Lin, S., Jia, X., Cai, Q., & Yang, X. (2016). Effectively Exerting the Reinforcement of Dopamine Reduced Graphene Oxide on Epoxy-Based Composites via Strengthened Interfacial Bonding. *ACS Appl Mater Interfaces*, 8(20), 13037-13050. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02496>
- Lima-Sousa, R., Alves, C. G., Melo, B. L., Moreira, A. F., Mendonca, A. G., Correia, I. J., & de Melo-Diogo, D. (2021). Poly(2-ethyl-2-oxazoline) functionalized reduced graphene oxide: Optimization of the reduction process using dopamine and application in cancer photothermal therapy. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 130, 112468. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112468>
- Liu, H., Xi, P., Xie, G., Shi, Y., Hou, F., Huang, L., Chen, F., Zeng, Z., Shao, C., & Wang, J. (2012). Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide for Hydroxyapatite Mineralization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3334-3341. <https://doi.org/10.1021/jp2102226>
- Liu, Y., Ai, K., & Lu, L. (2014). Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chem Rev*, 114(9), 5057-5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>
- Liu, Y., Li, Y., Yang, Y., Wen, Y., & Wang, M. (2011). Reduction of graphene oxide by thiourea. *J Nanosci Nanotechnol*, 11(11), 10082-10086. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4985>
- Low, F. W., Lai, C. W., & Abd Hamid, S. B. (2015). Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed. *Ceramics International*, 41(4), 5798-5806. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.008>
- Luo, F., Wu, K., Shi, J., Du, X., Li, X., Yang, L., & Lu, M. (2017). Green reduction of graphene oxide by polydopamine to a construct flexible film: superior flame retardancy and high thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(35), 18542-18550. <https://doi.org/10.1039/c7ta04740a>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., & Alemany, L. B. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*(4(8)), 4806-4814.
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments*. Wilwy, Hoboken.
- Ning, N., Ma, Q., Liu, S., Tian, M., Zhang, L., & Nishi, T. (2015). Tailoring Dielectric and Actuated Properties of Elastomer Composites by Bioinspired Poly(dopamine) Encapsulated Graphene Oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(20), 10755-10762. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00808>
- Nuvoli, D., Valentini, L., Alzari, V., Scognamillo, S., Bittolo Bon, S., Piccinini, M., Illescas, J., & Mariani, A. (2011). High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *J. Mater. Chem.*(21), 3428-3431.
- Palanisamy, S., Thirumalraj, B., Chen, S. M., Wang, Y. T., Velusamy, V., & Ramaraj, S. K. (2016). A Facile Electrochemical Preparation of Reduced Graphene Oxide@Polydopamine Composite: A Novel Electrochemical Sensing Platform for Amperometric Detection of Chlorpromazine. *Sci Rep*, 6, 33599. <https://doi.org/10.1038/srep33599>
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., & Cheng, H.-M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15), 4466-4474. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006>
- Pham, V. H., Hur, S. H., Kim, E. J., Kim, B. S., & Chung, J. S. (2013). Highly efficient reduction of graphene oxide using ammonia borane [10.1039/C3CC43503B]. *Chemical Communications*, 49(59), 6665-6667. <https://doi.org/10.1039/C3CC43503B>

- Proner, M. C., Ramalho Marques, I., Ambrosi, A., Rezzadori, K., da Costa, C., Zin, G., Tres, M. V., & Luccio, M. D. (2020). Impact of MWCO and Dopamine/Polyethyleneimine Concentrations on Surface Properties and Filtration Performance of Modified Membranes. *Membranes (Basel)*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/membranes10090239>
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu, R., & Subrahmanyam, K. S. (2010). Some Novel Attributes of Graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(2), 572-580. <https://doi.org/10.1021/jz9004174>
- Schuett, T., Geitner, R., Zechel, S., & Schubert, U. S. (2021). Dialysis Diffusion Kinetics in Polymer Purification. *Macromolecules*, 54(20), 9410-9417. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01241>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Seltman, H. J. (2018). *Experimental Design and*. Carnegie Mellon University.
- Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679-1682. <https://doi.org/10.1021/nl080604h>
- Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31-47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- Sun, Z., Wang, L., Jiang, X., Bai, L., Wang, W., Chen, H., Yang, L., Yang, H., & Wei, D. (2020). Self-healing, sensitive and antifreezing biomass nanocomposite hydrogels based on hydroxypropyl guar gum and application in flexible sensors. *Int J Biol Macromol*, 155, 1569-1577. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.134>
- Tang, P., Han, L., Li, P., Jia, Z., Wang, K., Zhang, H., Tan, H., Guo, T., & Lu, X. (2019). Mussel-Inspired Electroactive and Antioxidative Scaffolds with Incorporation of Polydopamine-Reduced Graphene Oxide for Enhancing Skin Wound Healing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 11(8), 7703-7714. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18931>
- Thakur, S., & Karak, N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 5331-5339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.023>
- Thakur, S., & Karak, N. (2015). Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. *Carbon*, 94, 224-242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.030>
- Tienne, L. G. P., Candido, L. d. S., da Cruz, B. d. S. M., Gondim, F. F., Ribeiro, M. P., Simão, R. A., Marques, M. d. F. V., & Monteiro, S. N. (2022). Reduced graphene oxide synthesized by a new modified Hummer's method for enhancing thermal and crystallinity properties of Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4871-4893. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.092>
- Trikkaliotis, D. G., Christoforidis, A. K., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2021). Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review. *ChemEngineering*, 5(3), 64. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030064>
- Vallés-García, C., Montero-Lanzuela, E., Navalon, S., Álvaro, M., Dhakshinamoorthy, A., & Garcia, H. (2020). Tuning the active sites in reduced graphene oxide by hydroquinone

- functionalization for the aerobic oxidations of thiophenol and indane. *Molecular Catalysis*, 493, 111093. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111093>
- Xu, L. Q., Yang, W. J., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., & Fu, G. D. (2010a). Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets. *Macromolecules*, 43 (20), 8336-8339.
- Xu, L. Q., Yang, W. J., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., & Fu, G. D. (2010b). Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets. *Macromolecules*, 43(20), 8336-8339. <https://doi.org/10.1021/ma101526k>
- Yang, Y., Han, C., Jiang, B., Iocozzia, J., He, C., Shi, D., Jiang, T., & Lin, Z. (2016). Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 102, 1-72. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.003>

12 Anexos

12.1 Anexo I: Áreas obtenidas de los espectros FT-IR.

Tabla A 122.1: Áreas de los espectros FTIR, muestras con cambios en el proceso de diálisis.

Muestra	Área Pico 1045 cm ⁻¹		Área Promedio Pico 1045 cm ⁻¹			Área Pico 1250 cm ⁻¹		Área Promedio Pico 1230 cm ⁻¹		
	R1	R2				R1	R2			
GO			14856					17046		
M1	11935	12033	11984	±	69	15196	14258	14727	±	664
M2	13119	13689	13404	±	403	16529	15821	16175	±	500
M3	12045	14145	13095	±	1485	16450	15980	16215	±	332
M4	11241	11729	11485	±	345	16436	15800	16118	±	449
M5	10087	11783	10935	±	1199	16845	16047	16446	±	565
M6	10817	11523	11170	±	499	16961	16897	16929	±	45
M7	10038	10980	10509	±	666	15656	14858	15257	±	564
M8	10199	11676	10937	±	1044	15390	13464	14427	±	1362

Tabla A 122.2: Eficiencias obtenidas de los espectros FTIR, muestras con cambios en el proceso de diálisis.

Muestra	Eficiencia Pico 1045 cm ⁻¹		Eficiencia Pico 1250 cm ⁻¹	
	R1	R2	R1	R2
GO				
M1	19.66	19.00	10.85	16.36
M2	11.69	7.85	3.04	7.18
M3	18.92	4.79	3.50	6.25
M4	24.33	21.05	3.58	7.31
M5	32.10	20.69	1.18	5.86
M6	27.19	22.43	0.50	0.87
M7	32.43	26.09	8.16	12.83
M8	31.35	21.41	9.72	21.01

Tabla A 12.3: Áreas de los espectros FTIR, muestras con cambios en el proceso de reducción.

Muestra	Área Pico 1045 cm ⁻¹	Área Pico 1230 cm ⁻¹
GO	14856	17046
M1	12580	15849
M2	10972	16305
M3	12790	16721
M4	13533	15982
M5	9246	15362
M6	11851	15068
M7	9692	14651
M8	10769	14708

12.2 Anexo II: Resultados Análisis EDS.

Tabla A12.4: Resultados análisis EDS, promedio de % atómicos de las muestras de GO y rGO.

Muestra	% at. de C	% at. de O
GO	61.50	36.01
M1	72.81	26.75
M2	79.03	20.60
M3	76.01	23.79
M4	74.06	25.37
M5	78.53	21.37
M6	78.28	21.48
M7	74.66	25.02

12.3 Anexo III: Análisis de varianza resultados diseño experimental.

Tabla A 12.5: ANOVA para el rendimiento proceso de diálisis.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Factor VA	14.61	1	14.61	2.52	0.1433
B:Factor TD	154.69	1	154.69	26.71	0.0004
C:Factor CA	401.70	1	401.70	69.35	0.0000
AC	111.78	1	111.78	19.30	0.0013
Bloques	1.32	1	1.32	0.23	0.6438
Error total	57.92	10	5.79		
Total (corr.)	742.02	15			

$R^2=92.19\%$, $R^2_{aj}=88.29\%$

Tabla A 12.3: ANOVA para eficiencia proceso de diálisis.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Factor VA	5.15	1.00	5.15	1.35	0.2754
B:Factor TD	33.41	1.00	33.41	8.74	0.0160
C:Factor CA	122.32	1.00	122.32	32.01	0.0003
AB	80.46	1.00	80.46	21.05	0.0013
BC	52.71	1.00	52.71	13.79	0.0048
Bloques	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00
Error total	34.40	9.00	3.82		
Total (corr.)	328.45	15.00			

$R^2=89.52\%$, $R^2_{aj}=82.54\%$

Tabla A 12.7: ANOVA para rendimiento proceso de reducción.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
B:Factor T	46.03	1	46.03	10.22	0.0127
C:Factor TR	71.34	1	71.34	15.84	0.0041
Error total	36.02	8	4.50		
Total (corr.)	153.39	10			

$R^2 = 76.51 \%$, $R^2_{aj} = 70.64 \%$

Tabla A 12.8: ANOVA para eficiencia proceso de reducción.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Factor GD	7.92	1.00	7.92	0.44	0.5428
B:Factor T	4.00	1.00	4.00	0.22	0.6613
C:Factor TR	229.62	1.00	229.62	12.80	0.0232
Error total	71.77	4.00	17.94		
Total (corr.)	313.32	7.00			

$R^2 = 77.09 \%$, $R^2_{aj} = 59.91 \%$

Tabla A 12.9: ANOVA para inter-espaciado atómico proceso de reducción.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
B: Factor T	0.071	1	0.071	463.62	0.0000
C:Factor TR	0.035	1	0.035	228.12	0.0001
BC	0.048	1	0.048	310.79	0.0001
Error total	0.00061	4	0.000154		
Total (corr.)	0.155513	7			

$R^2 = 99.60 \%$, $R^2_{aj} = 99.30 \%$

Tabla A 12.10: ANOVA relación C/O para proceso de reducción.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Factor GD	0.056	1	0.056	0.27	0.695
B: Factor T	0.437	1	0.437	2.1	0.3844
C: Factor TR	0.038	1	0.038	0.18	0.7434
AB	0.256	1	0.256	1.23	0.4673
AC	0.108	1	0.108	0.52	0.6023
BC	0.143	1	0.143	0.69	0.5592
Error total	0.208	1	0.208		
Total (corr.)	1.246	7			

$R^2=83.30\%$, $R^2_{aj}=80.04\%$
