



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estudio teórico experimental de compósitos de
 Y_2O_3 -GO**

Tesis que presenta

Facundo Montiel González

Para obtener el grado de

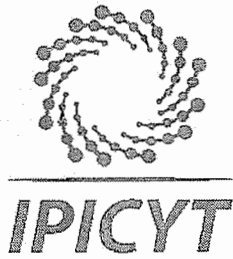
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director (Codirectores) de la Tesis:

Dr. Vicente Rodríguez González

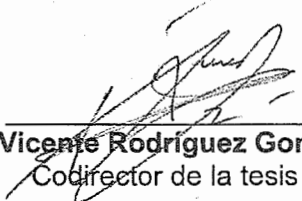
Dr. Erik Díaz Cervantes

San Luis Potosí, S.L.P., agosto del 2018




Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Estudio teórico experimental de compósitos Y_2O_3 -GO*" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Facundo Montiel González** y aprobada el **veinticuatro de agosto de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



Dr. Vicente Rodríguez González
Codirector de la tesis



Dr. Erik Díaz Cervantes
Codirector de la tesis



Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

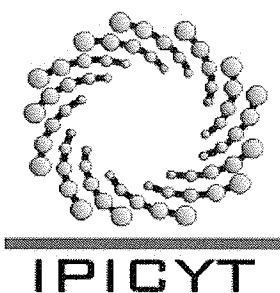


Dr. Haret-Codratan Rosu Barbus
Miembro del Comité Tutorial

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental (LANOCAT) de la División de Materiales Avanzados y en el Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González y la codirección del Dr. Erik Díaz Cervantes. y bajo el apoyo del proyecto infraestructura 2014 S-3959 Adquisición de Equipo para el estudio de las interacciones superficiales in-situ en materiales nanoestructurados en la producción catalítica de hidrógeno en fase gas y acuosa.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (613353) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 042 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 24 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Presidente	IPICYT
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Secretario	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Facundo Montiel González

sobre la Tesis intitulada:

Estudio teórico experimental de compósitos Y_2O_3-GO

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vicente Rodríguez González
Dr. Erik Díaz Cervantes (UGto)

El Jurado, después de deliberar, determinó

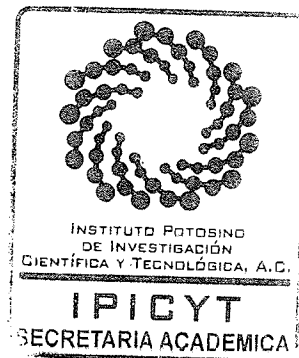
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 19:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 24 días del mes de agosto de 2018.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



A mi abuelo, por creer en nosotros.

Agradecimientos

Inicialmente quiero dar las gracias a mis padres, por su apoyo, comprensión y orientación durante estos años fuera de casa. A mis hermanos por enseñarme un montón de cosas pero sobre todo a vivir la vida. A sus familias por ser una motivación continua para mi desarrollo.

Quiero reconocer a los técnicos del LINAN por su profesionalismo, en especial a la M.en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto por su valiosa asistencia en las caracterizaciones por espectroscopía Raman y DRX y a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por su apoyo en las sesiones de microscopía electrónica de barrido y al Dr. Héctor Silva, además de al LINAN mismo como proveedor de los equipos de caracterización. A los técnicos de la división de Ciencias Ambientales: la M. en C. Dulce Partida y a Mario Delgado Cardozo por facilitarme algunas herramientas de trabajo. Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular de la Universidad de Guanajuato. Al CONACYT por la beca otorgada.

Al Laboratorio de Nuevos Materiales Catálisis (LANOCAT) a cargo del Dr. Vicente Rodríguez, el cual ha hecho un gran esfuerzo en sacarlo adelante, todo esto con la ayuda de mis compañeros con los cuales formé equipo y a los cuales también quiero agradecer por su continua ayuda, consejo y crítica: Roberto, Blanca, Carolina, Silvia, Marisa, Misael, Claudia, Mariana, etc. A mis compañeros de división: Caro, Tony, Kevin, Mau entre otros que me han brindado su amistad y apoyo y con los cuales conviví un poco mas allá de lo académico. A mi coasesor el Dr. Erik Díaz Cervantes por su dedicación, las horas extra de trabajo, pero sobre todo por saber brindar una buena guía a la par de una gran amistad. Finalmente a todos mis amigos con los que este tiempo conviví, que si bien no tuve de ellos una ayuda directa en este trabajo de tesis,

me hicieron sobrellevar de una manera muy grata estos dos años de maestría e incluso mi etapa previa al posgrado, incluso, gracias a algunos de ellos pude conocer a las personas correctas a las cuales pedir ayuda, opinión o consejo que enriquecieron mi estancia académica. Álvaro y Alejandra, grandes y jóvenes académicos del Hábitat en la UASLP, al club de la guayabita por tantos viajes, tardes y noches amenas. Alex, Takeshi, Fany, Karen con quienes me empecé a colar a biología molecular y donde se comenzó a extender mi grupo de amistades: Nikté, Karina, Eva, Sher, Pepe, Ada, Héctor, Ana, etc.

A Leo, Rodo, Marco, Angie, Dany, y a todo el grupo Prismatic, ha sido una agradable experiencia estar colaborando y estar comunicando la ciencia a la sociedad, y la cual considero una parte importante de mi formación.

Sé que no le hago justicia a algunos amigos al omitir sus nombres, les ruego que me disculpen, saben que pueden contar conmigo como yo con ustedes.

Gracias a todos ustedes por estar presentes en mi vida.

Índice general

1. Justificación y objetivos	1
1.1. Objetivos	2
2. Antecedentes	4
2.1. Del grafito al grafeno	4
2.1.1. Introducción	4
2.2. Métodos de síntesis de estructuras laminares de carbono	6
2.2.1. Métodos físicos	6
2.2.2. Métodos químicos	9
2.3. Breve panorama de las tierras raras y generalidades del óxido de ytrio .	10
2.4. Modelado de materiales	13
3. Síntesis de materiales y modelado de GO-Y₂O₃	15
3.1. Síntesis de Óxido de grafeno	15
3.2. Síntesis de Y ₂ O ₃	18
3.3. Síntesis Compósitos grafeno-Y ₂ O ₃	20
3.4. Modelado del sistema grafeno-Y ₂ O ₃	22
4. Caracterización de materiales	26
4.1. Microscopía Electrónica de Barrido	26
4.2. Espectroscopía óptica	29

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XI
4.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	29
4.2.2. Espectroscopía Raman	32
4.2.3. Espectroscopía UV-Vis	35
4.3. Difracción de Rayos X (DRX)	36
4.4. Resultados cálculos DFT compuesto Grafeno-Óxido de Ytrio	37
4.4.1. Mapas de Potencial Electrostático	39
5. Electrodo modificado para el sensor electroquímico	41
5.1. Electrodo modificado para sensor	42
5.2. Ibuprofeno: generalidades	43
5.3. Materiales y fabricación de electrodo modificado	45
5.3.1. Fabricación de electrodo	46
5.4. Pruebas de detección de IBP con electrodo de pasta de carbono modificado	47
6. Conclusiones	52

Índice de figuras

2.1. (a) Hojuelas de grafito y sus principales estructuras cristalinas. (b) Hexagonal y (c) romboedra.	7
2.2. Diagrama de la abundancia de algunos elementos de la Tierra. La abundancia de las tierras raras es mayor que algunos metales comunmente usados como Ag y Au. Figura tomada de [9].	11
3.1. Esquema de los principales pasos de la síntesis de GO por el método de Hummers mejorado.	18
3.2. (a)Celda unitaria teórica. (b) Celda unitaria optimizada. Los octaedros etiquetados como Y_1 , el grupo puntual S_6 , mientras que los Y_2 al grupo puntual C_2	23
3.3. (a)Porción de la celda unitaria elegida. (b) Porción de celda optimizada	24
3.4. (a)Lámina de grafeno curvada. (b) Vista superior de la lámina optimizada.	24
3.5. (a) grafeno con ácido carboxílico, (b) con defecto en la red, (c) con un grupo epoxy, (d) laterales con H y grupo COOH, (e) laterales con H y grupo OH.	25
4.1. Imágenes de GO sintetizado por método de Hummers mejorado	27
4.2. Micrográficas del Y_2O_3 obtenido por síntesis Sol-gel, la muestra está compuesta de fragmentos micrométricos que están compuestos de partículas nanométricas	28

4.3. En la parte superior al centro (parte coloreada), se distingue una oblea de Y_2O_3 parcialmente envuelta en GO.	29
4.4. Espectroscopías FTIR. Observamos los principales grupos funcionales del GO y la bandas asociadas al Y_2O_3	30
4.5. (a) Espectro obtenido a partir del modelado de la porción de Y_2O_3 . (b) Espectro obtenido a partir de la estructura del diagrama. En ambos se utilizó un nivel de teoría PBE/LANL2DZ no optimizada	31
4.6. Espectroscopías Raman de compósitos y materiales precursores de carbono. Se etiquetan los principales picos que caracterizan cada tipo de material.	33
4.7. Espectros Raman de materiales con contenido de carbono.	33
4.8. Espectroscopías Raman de materiales con contenido de Y_2O_3 . Es posible identificar la mayoría de los modos vibracionales reportados.	35
4.9. Energía de banda prohibida para los materiales de Y_2O_3	36
4.10. Difractogramas de los materiales a base de Y_2O_3 . Se observan mínimas variaciones cristalográficas.	37
4.11. Difractogramas del Y_2O_3 y GO precursores.	38
4.12. Mapas de potencial electrostático de (a) superficie con grupo COOH, (b) Superficie con defecto. (c) Superficie con impureza de oxígeno. (d) Borde con grupo COOH, (e) Borde con grupo OH.	40
5.1. Estructura química del IBP	44
5.2. Estructura química del ibap, principal subproducto del IBP	44
5.3. Respuesta voltamperométrica del IBP. (a) electrodo de pasta de carbón sin modificar. (b) Respuesta de los electrodos modificados. El experimento se realizó en una solución de PBS 0.1 M, con una concentración de IBP de 1×10^{-3} M.	48
5.4. Respuesta electroquímica al IBP del electrodo modificado con Y_2O_3	49

5.5. Respuesta electroquímica al IBP del electrodo modificado con 5% GO- Y ₂ O ₃	51
---	----

Índice de cuadros

4.1. Intensidades de las bandas D y G, así como su proporción I_D/I_G . . .	34
4.2. Lista de los modos vibracionales reportados para el Y_2O_3	34
4.3. Energías de adsorción de óxido de ytrio con los principales casos que se pueden presentar en la superficie de grafeno.	38
5.1. Etiquetas y proporciones utilizadas para la fabricación de los PCE . . .	46

Lista de abreviaturas

- **AFM:** Atomic Force Microscope
- **CNT:** Carbon Nanotubes
- **CVD:** Chemical Vapour Deposition
- **DFT:** Density Functional Theory
- **DRX:** Difracción de Rayos X
- **DZP:** Double Zeta Potential
- **EELS:** Energy Electron Loss Spectroscopy
- **FTIR:** Fourier Transformed InfraRed
- **GGA:** Gradient Generalized Approximation

- **GO:** Graphene Oxide
- **HOPG:** Highly Ordered Pyrolytic Graphite
- **IBP:** Ibuprofeno
- **LANL2DZ:** Los Alamos National Laboratory 2 Double Z
- **PBE:** Funcional Perdew-Burke-Erzhendorf
- **RGO:** Reduce Graphene Oxide
- **SIESTA:** Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms
- **SEM:** Scanning Electronic Microscopy
- **TRs:** Tierras Raras

Resumen

Estudio teórico experimental de compósitos de Y_2O_3 -GO

El Y_2O_3 es el compuesto más abundante de este elemento, el cual ha sido estudiado por sus propiedades cerámicas y electro-ópticas, sin embargo, recientemente se ha comenzado a reportar el uso de este óxido metálico en conjunto con materiales a base de carbono como el óxido de grafeno para la modificación de electrodos, esto con el fin de evaluar la respuesta en el sensado electroquímico de fármacos. En este trabajo se aborda el estudio del material desde dos perspectivas. La primera para obtener y caracterizar un compósito óxido de grafeno- Y_2O_3 que tenga buena estabilidad y características experimentales para su aplicación y la segunda desde un punto de vista teórico-computacional con el fin de elucidar algunas propiedades fisicoquímicas que ayuden a develar la simbiosis de estos materiales. Entre los resultados obtenidos fue posible caracterizar un material con una fase estable que tiene una respuesta electroquímica dentro del rango de los valores hasta ahora reportados en la literatura, además de confirmar algunas propiedades relacionadas con su excitación, interacción electrónica y energías de adsorción mediante la teoría de funcionales de densidad.

Palabras clave: Síntesis solvotermal, compósitos grafeno, DFT, modelado, electroquímica, electrodos de pasta de carbón.

Abstract

Theoretical-experimental Study of Y_2O_3 -GO composites Y_2O_3 is the most abundant chemical component of this rare earth, it has been studied for its ceramic properties, electro-optics mainly. Nevertheless, recently this metallic oxide have many reports about the use with carbon materials like graphene oxide for implementation on paste carbon electrodes in order to evaluate the response in the electrochemical sensing of drugs. In this work the study of the material from two perspectives is approached. The first to obtain and characterize a graphene oxide- Y_2O_3 composite that has good stability and experimental characteristics for its application and the second from a theoretical-computational point of view in order to elucidate some physicochemical properties that help unveil the symbiosis of these materials. Among the results obtained, it was possible to characterize a material with a stable phase that has an electrochemical response within the range of values reported in literature, in addition to confirming some properties related to its excitation, electronic interaction and adsorption energies through the theory of functional density.

Key words: Solvothermal synthesis, graphene composites, DFT, paste carbon electrodes, electrochemistry.

Capítulo 1

Justificación y objetivos

En el Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis (LANOCAT) en la división de Materiales Avanzados de IPICYT, nos dedicamos, como su nombre lo indica, al estudio de novedosos materiales nanoestructurados cuyo principal ramo de aplicación es en Catálisis aunque, como veremos en este trabajo, las aplicaciones de estos materiales no se limitan a este rubro.

Este trabajo surge de antecedentes en el grupo acerca del estudio de compósitos de óxido de grafeno con óxidos metálicos que tienen actividad catalítica. Se han realizado distintos reportes acerca de metodologías de síntesis y sobre propiedades estructurales y electrónicas que son los puntos en los cuales se centra esta tesis.

El GO es un notable material cuyos reportes en la literatura han aumentado exponencialmente desde hace más de una década, esto debido a sus interesantes propiedades de transporte electrónico y químicas en el sentido de la funcionalización de este material. Por otro lado, el Y_2O_3 es un material poco estudiado, a pesar de que actualmente el estudio de tierras raras (TRs) y sus compuestos es una prioridad mundial. En México, el Programa de Desarrollo Minero 2013-2018, el gobierno federal se fijó como objetivo desarrollar actividades de exploración para la identificación de TRs. Justificó que estos metales son productos estratégicos para el mercado mundial y el desarrollo industrial del presente. Su producción, comercio y consumo tienen incluso implicacio-

nes geopolíticas en la dinámica global actual; su importancia tenderá a incrementarse en los años por venir para sostener el desarrollo tecnológico que está en marcha.

Dejando de lado el panorama económico global y geopolítico, el estudio de óxido metálicos con grafeno nos plantea diversos panoramas de estudio. Entre los cuales nos interesa indagar sobre la naturaleza de enlace entre este tipo de materiales, su estabilidad química, la modificación de estas propiedades mediante el método de síntesis y por consecuencia, la modificación de sus propiedades electrónicas, para ello es necesario el uso de herramientas tanto experimentales como teóricas-computacionales. Con este estudio pretendemos aportar en la diversificación del uso de las TRs, en este caso en específico, el Y_2O_3 como un material con gran potencial de implementación en otros ramos tecnológicos. En nuestro caso, se evaluará brevemente sus características reportadas como material para el sensado electroquímico de fármacos y se probará con uno de los fármacos de mayor uso a nivel mundial: el Ibuprofeno.

A continuación se enlistan los objetivos planteados y se continúa con una breve exposición de los antecedentes para dar paso a la sección experimental, donde se expondrá la metodología tanto teórica como experimental implementada y seguir con el reporte de los resultados y su discusión.

1.1. Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar mediante herramientas teóricas- computacionales y experimentales un material compuesto de GO y Y_2O_3 para elucidar las propiedades del material ante la respuesta electroquímica ante el fármaco Ibuprofeno.

Objetivos específicos

- Sintetizar los materiales precursores de dichos compósitos.
- Sintetizar mediante el método hidrotermal compósitos grafeno-óxido de ytrio que tengan una fase estable.
- Evaluar el efecto de la concentración del GO en el sensado electroquímico de IBP.
- Estudiar la naturaleza electrónica del material para explicar su comportamiento en el sensado de fármacos.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Del grafito al grafeno

2.1.1. Introducción

Antes de que el carbono fuera identificado como elemento químico, los materiales a base de este elemento ya tenían un importante papel en la historia de la humanidad. Los primeros vestigios del uso premeditado de estos materiales se remontan hasta hace más de 4000 años con la civilización egipcia, la cual lo comenzó a utilizar el carbón mineral como combustible, pigmento, en usos ceremoniales, a manera de filtro, entre otros. Con el paso de los años y el desarrollo técnico, distintas civilizaciones lo exploraron para su uso en otras aplicaciones, pero su protagonismo como combustible siguió prevaleciendo. Después de la I Revolución Industrial, su uso se masificó y no sólo resultó fundamental en la industria energética, sino que también comenzó a ser protagónico en la industria metalúrgica debido a su implementación en la fabricación de acero, material que fue prácticamente utilizado en la mayoría de los avances tecnológicos de la época, tanto en el transporte, la construcción, la industria mecánica entre otros ramos.

En la actualidad, aunque el comercio de materiales a base de carbono sigue siendo

principalmente para la construcción y la industria mecánica, los usos de los minerales de este elemento han tenido una diversificación importante. Estos nuevos usos se centran sobre todo en la síntesis de compuestos nanoestructurados que poseen propiedades físicas y químicas poco estudiadas, relacionadas intrínsecamente a la dimensión del material y por lo que en los últimos años los compuestos nanoestructurados han motivado investigaciones científicas con el fin de innovar y resolver múltiples problemas en la industria y/o en el ramo electrónico, químico, ambiental, biomédico, etc. Entre los principales ejemplos de este tipo de materiales nanoestructurados a base de carbono, se encuentran los Nanotubos de Carbono (CNT por sus siglas en inglés), los compuestos intercalados de grafito, el grafeno prístino, el óxido de grafeno y sus distintas variedades funcionalizadas o en su forma reducida.

Uno de los pilares de este trabajo, es la obtención, el estudio de propiedades y la aplicación de nanoestructuras laminares de carbono, como es el óxido de grafeno. La materia prima para la fabricación de este, es el grafito, por lo que se comenzará con una breve descripción de las propiedades del grafito y se continuará con una comparativa de los compuestos nanoestructurados a base de carbono, sus materias primas y métodos de síntesis.

El grafito es uno de los minerales más abundantes en la Tierra y uno de los alotrópos del carbono, el cual, dependiendo del origen del mineral, puede contener alguna de sus 3 principales variedades: cristalino, amorfo y en bulto; siendo el cristalino en forma de hojuela el más utilizado para este tipo de aplicaciones. El grafito es predominantemente grisáceo con un brillo metálico que puede ser más o menos intenso dependiendo de su procesamiento, tiene una densidad de entre 2.09 y 2.23 g/cm^3 . Cada átomo de este material está enlazado a otros 3 átomos de carbono, formando múltiples láminas con apilamiento regular que presentan predominantemente hibridaciones sp^3 . El grafito puede presentar dos fases, la alfa, con una celda unitaria

hexagonal y la beta con una celda romboedral (figura 2.1). Entre sus principales propiedades físicas, se destaca que, al ser un semimetal, el grafito es un material con un pequeño traslape entre la parte más baja de la banda de conducción y la parte más alta de la banda de valencia. Este material además es un buen conductor, con la propiedad de que, al ser un semimetal, tanto los electrones como los huecos contribuyen a la conducción eléctrica [1-2]. Las propiedades térmicas y mecánicas del grafito son altamente anisotrópicas, es decir, dependen de la dirección en que se les analice, por ejemplo, se presenta el caso de la propagación de fonones, la cual es rápida a lo largo de los planos grafiticos, pero viajan lentamente entre un plano y otro.

Entre los materiales precursores de otros compuestos nanoestructurados de carbono, se encuentran el ferroceno y el tolueno, para el caso de morfologías nanométricas de carbono como son esponjas, lazos, tubos, etc.; el CO_2 o el metano CH_4 para la obtención de grafeno de pocas capas o grafeno prístino, cuyos métodos de síntesis son basados en procesos físicos como la deposición química de vapor (o CVD por sus siglas en inglés), sublimación o también podemos encontrar el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés) para el método de escisión mecánica. Cada uno presenta ventajas o desventajas con respecto a la aplicación que se desee implementar, por lo que a continuación, se presentará brevemente cada método.

2.2. Métodos de síntesis de estructuras laminares de carbono

2.2.1. Métodos físicos

Exfoliación mecánica

En 1999, por vez primera, el grupo de R.S. Ruoff del *Center for Multidimensional Carbon Materials* en Reino Unido presentó una ruta de exfoliación mecánica para separar

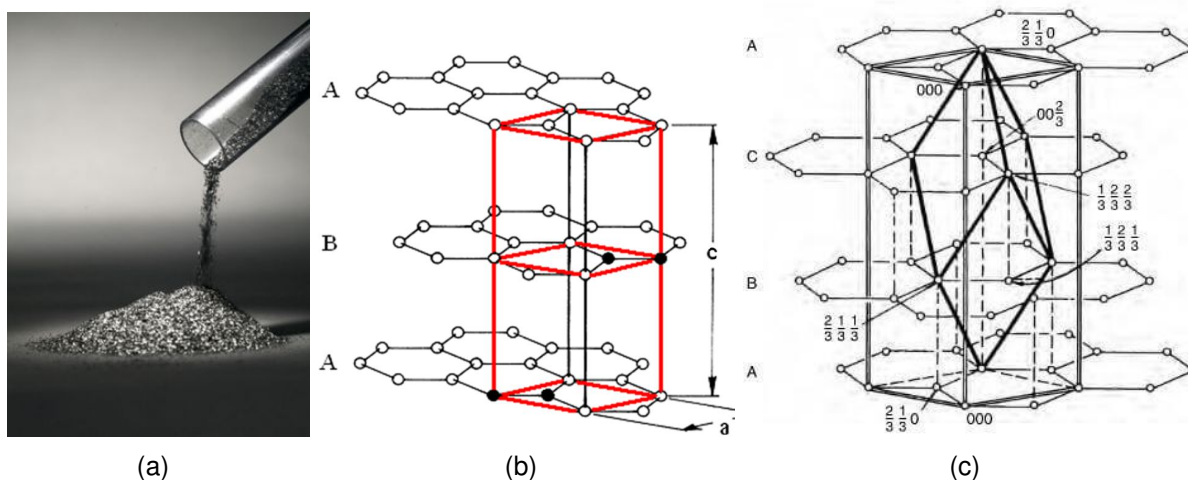


Figura 2.1: (a) Hojuelas de grafito y sus principales estructuras cristalinas. (b) Hexagonal y (c) romboedra.

planos de grafito utilizando HOPG y una punta de Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), llegando a obtener bloques de 200 nm de espesor, equivalentes a 600 capas. Este método se continuó modificando hasta que Geim y Novoselov, en 2004, introdujeron una metodología más simple que consiste en separar bloques de grafito utilizando cinta celofán. Aunque los bloques sobre la cinta son tan gruesos que se pueden distinguir a simple vista, las atracciones de Van der Waals del sustrato pueden delaminar una simple hoja cuando los bloques son levantados [3]. Esto requiere gran cantidad de trabajo manual y las láminas son muy difíciles de encontrar. Además, para su análisis se coloca la muestra en un sustrato de Si de alrededor de 300 nm. Sin embargo, su caracterización por métodos como espectroscopía Raman, EELS, etc. muestran características peculiares como su comportamiento como fermion de Dirac, una alta movilidad electrónica a temperatura ambiente, la presencia de efecto Hall cuántico anómalo, una absorción óptica relacionada a la constante de estructura fina, etc. [4-5]. Los siguientes métodos se clasifican también como métodos de deposición; por lo general para su desarrollo, son necesarias ciertas condiciones o requerimientos químicos pero aún son clasificados como métodos físicos debido a que el mecanismo principal de crecimiento o síntesis es debido a fenómenos como la sublimación y la condensación.

ción.

Crecimiento epitaxial

También conocida como descomposición termal, es una técnica de síntesis de grafeno prístino que se considera muy prometedora debido a su posible capacidad de escalamiento y a la calidad de producto obtenido (de 1-3 capas de material). La técnica consiste en la sublimación de Si del plano (0001) de un monocristal de 6H-SiC al llevarlo a una temperatura aproximada de 1450 °C. Sigue siendo una técnica muy investigada debido a su potencial industrial, pero entre sus principales desventajas se encuentra la calidad de vacío requerido y la pureza del sustrato sobre el cual se adhieren las capas de carbono, lo que genera un alto costo de obtención del material; por lo general los elementos que se usan como sustrato son el Ni o el Cu, aunque se mantiene la búsqueda por sustituir estos sustratos por materiales de menor costo.

Deposición química de vapor (CVD)

Esta técnica consiste en la saturación de carbono sobre la superficie de un metal de transición expuesto a un flujo de gas hidrocarburo a temperaturas de alrededor de los 1000°C. El sustrato tiene que ser enfriado durante el proceso para que la solubilidad del metal de transición disminuya y una película delgada de carbono precipite sobre este. Los precursores más utilizados son el níquel y el metano, aunque existen diversas variantes de materiales y condiciones (presión, temperatura, uso de radiación microondas, plasma, etc.) uno de los principales retos es evitar la formación de cristales secundarios [6] aunque continua siendo un método un tanto inaccesible debido a la infraestructura necesaria.

2.2.2. Métodos químicos

Método de Hummers

La síntesis de materiales oxidados de carbono data de hace algunos siglos, siendo Benjamin Brodie, en el siglo XIX, el primer científico al que se le atribuye un método de oxidación del grafito. El método de síntesis que utilizó Brodie consta de añadir KClO_3 a una suspensión de grafito tratada con vapores de HNO_3 . Este método continuó evolucionando, unos años después con Standeumaier y a finales del siglo pasado e inicios de este con un vertiginoso ritmo, provocado por el descubrimiento experimental del grafeno con el método de exfoliación mecánica. Poco tiempo después, Hummers desarrolló un método de oxidación del grafito utilizando un método de preexpandido con H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y P_2O_3 para continuar con una oxidación con NaNO_3 y KMnO_4 . Debido a que grupos funcionales se anclan entre la separación interlaminar del material, éstas aumentan su distancia y por lo tanto disminuye la fuerza de atracción entre capas de carbono; por lo cual, mediante un método físico, como es el ultrasonicado, el material en bulto disminuye su distribución de tamaño considerablemente. A este material se le llamó óxido de grafeno (GO), el cual, debido a las fuertes interacciones químicas con los compuestos ácidos y oxidantes, este tipo de grafeno presenta una morfología irregular, de tipo corrugada, por lo que su implementación en la industria electrónica es más complicada [7]. Sin embargo, este método de síntesis presenta múltiples ventajas, tales como escalabilidad en su manufactura, un material con grupos funcionales que lo hacen biocompatible, presenta buenas propiedades de adsorción, mantiene en cierta proporción sus propiedades electrónicas.

El GO se puede reducir por distintos métodos y como producto obtener un óxido de grafeno reducido (RGO) que se tiene propiedades más cercanas al grafeno prístino o sintetizado mediante métodos físicos. Muchos de estos métodos de reducción son alternativas verdes, rápidas y para algunas de ellas no es necesario el uso de solventes, tal es el caso de la reducción electroquímica.

Síntesis orgánica total

Desde hace varias décadas, se conocen técnicas de síntesis de macromoléculas similares al benceno, las cuales no habían sido exploradas en el sentido de la síntesis de materiales laminares de carbono, hasta nuestros días. La modificación y manejo de hidrocarburos aromáticos policíclicos resultan atractivos en este rubro, debido a su versatilidad. Sin embargo, una de las mayores desventajas es la dificultad de realizar un proceso escalable, debido a que generalmente estos compuestos pierden solubilidad al aumentar su peso molecular y aumenta la probabilidad de tener reacciones secundarias.

Por otro lado, la modificación de las superficies laminares de carbono mediante síntesis orgánica ofrece interesantes y efectivas posibilidades para dopar estas estructuras y crear materiales avanzados con un mayor control [8].

2.3. Breve panorama de las tierras raras y generalidades del óxido de ytrio

Los metales de tierras raras (TRs), así como los óxidos de estos elementos han ganado un interés considerable desde que los métodos de extracción de las menas minerales y los procesos de obtención química de los compuestos precursores de óxidos de tierras raras (OTRs) han sido mejorados durante las últimas décadas. Sus singulares propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y termodinámicas principalmente, han motivado una exhaustiva búsqueda de yacimientos y acrecentado el interés científico por ellos, convirtiéndolos en la actualidad en elementos estratégicos en el contexto global, debido al potencial económico que guardan [9].

El Ce, Y y Nd son las TRs más abundantes, con un valor entre 1-10 átomos por elemento por cada 1×10^6 átomos de Si, pero aún así, los elementos como el Tm y el

Lu (los menos abundantes) tiene una mayor abundancia en la Tierra que el Au y el Pt (figura 2.2)[10].

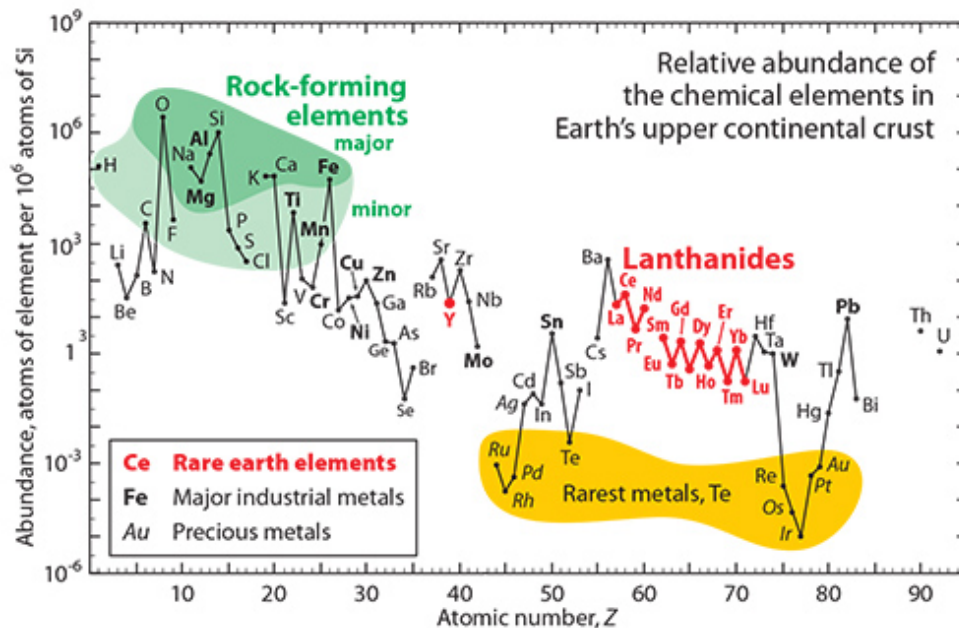


Figura 2.2: Diagrama de la abundancia de algunos elementos de la Tierra. La abundancia de las tierras raras es mayor que algunos metales comúnmente usados como Ag y Au. Figura tomada de [9].

En la actualidad, China posee un cuasi monopolio de TRs, lo cual es alarmante para los países occidentales ya que se considera riesgoso que el gobierno chino en algún momento detenga las exportaciones de estos materiales ya que representa el 97% de la producción mundial y posee el 37% de las reservas mundiales de TRs; siendo los países que le siguen en reservas USA (15%) y Australia (5%). Países como Estados Unidos, Dinamarca, Reino Unido, Corea del Sur, Afganistán, Nueva Zelanda y algunos del continente africano se han sumado a la empresa de explorar territorios en búsqueda de TRs.

En México, en el año 2013 se inició un proyecto energético en torno a las TRs que es financiado por el *Fondo CONACYT-SENER de Sustentabilidad Energética* en el cual participan algunas otras instituciones como es el IPICT. En este proyecto se tiene

contemplado continuar con la investigación y exploración de yacimientos de TRs, los cuales se encuentran en los estados de Oaxaca, Hidalgo, Coahuila, Sonora, Sinaloa, Zacatecas y Durango, siendo los estados de Oaxaca e Hidalgo los que poseen yacimientos con porcentajes de concentración de entre 10-15 % wt [11].

En el caso del Y, es un mineral utilizado principalmente en sectores tecnológicos como las comunicaciones, electrónica y cerámica. Específicamente es utilizado para fabricar filtros de señales radar, para fabricar notables superconductores como el YBCO u otras aleaciones o compuestos como el Nd:YAG, el cual es utilizado como medio de excitación en láseres de alta potencia; para incrementar la dureza en las aleaciones Al-Mg, etc. Tanto el Y como su óxido, son utilizados en la tecnología LED y en pantallas de cristal líquido para obtener luz roja. En el caso de los cerámicos, se añade a lentes de cámaras profesionales para hacerlos más resistentes a choques térmicos y en la medicina, el isótopo Y-90 es empleado para tratar ciertos tipos de cáncer como el de hígado; mientras que por el lado de la tecnología química, es conocido por sus propiedades catalíticas, uno de sus notables usos se encuentra en la polimerización del eteno.

Como podemos ver, las TRs están tomando un protagonismo muy especial en el área de ciencia de materiales, su exploración se está convirtiendo en uno de los principales ejes de desarrollo de algunos países y de ciertos ramos en la industria, sin embargo, su uso aún sigue siendo muy reservado y aunque su investigación es menos limitada que hace algunas décadas, aún falta investigar muchas de sus propiedades y usos.

Por su parte, el Y_2O_3 , a pesar de que tiene muy notables propiedades para su uso como cerámico como por ejemplo: posee un punto de fusión de 2410 °C, una fase termodinámica muy estable, un alto índice de refracción ($n \approx 1.9$) y propiedades ópticas que permiten una fácil generación de fotones en el rango del infrarrojo cercano-visible,

también presenta ciertas desventajas para aplicaciones en otras áreas de materiales tales como una energía de banda prohibida cercana a los 6.0 eV (son necesarias longitudes de onda muy pequeñas y altamente energéticas para excitarlo), insolubilidad en agua y a que sigue siendo un material relativamente caro de obtener, lo que hace que este compuesto sea uno de los menos protagónicos de las tierras raras para su uso a escala industrial. Una de las estrategias de síntesis de materiales avanzados, es realizar materiales compuestos o compósitos para modificar u obtener propiedades fisicoquímicas no observadas en el material. Uno de los materiales que en los últimos años ha sido estudiado como un buen candidato para modificar su comportamiento electrónico es precisamente el grafeno. En el caso de compósitos grafeno- Y_2O_3 existen reportes que lo colocan como un buen candidato en aplicaciones no exploradas como son fotocátalisis y sensado electroquímico de fármacos y ADN [12], además de que está siendo sometido a diversos estudios computacionales para elucidar con mayor claridad su interacción electrónica [13-14].

2.4. Modelado de materiales

El modelado de materiales es el desarrollo y uso de modelos matemáticos para describir y predecir ciertas propiedades fisicoquímicas a un nivel cuantitativo. Cuando especificamos que el modelo es *de primeros principios* (ab initio), se refiere a que la estrategia seguida para predecir las propiedades se basa en inferencias inductivas o como también se le conoce, modelado *bottom-up*.

El modelado computacional moderno de primeros principios descansa sobre una variedad de técnicas teóricas y computacionales. El común denominador o las técnicas comunmente utilizadas están relacionadas a la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), cuyo fundamento es poner en términos de la densidad electrónica las propiedades electrónicas de los átomos y moléculas, siendo una

técnica muy efectiva para estudiar moléculas, nanoestructuras, sólidos, superficies e interfaces aproximando una solución de la ecuación de Schrödinger del sistema planteado.

La teoría de funcionales fue introducida en 1964 por Kohn y Sham, quienes utilizaron el término para describir las ecuaciones de llevan su nombre y que son el esqueleto del método. Poco a poco el modelado de primeros principios comenzó a incorporar herramientas y fundamentos como son las aproximaciones relativistas, las aproximaciones de densidad local para el cálculo de energías de intercambio y correlación, la teoría dependiente del tiempo, la incorporación de técnicas de simulación de mecánica molecular, etc. Para nuestro caso, la formulación de la aproximación del gradiente generalizado realizada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) mejora el planteamiento del funcional debido a que no solo toma densidades, sino también gradientes, es decir, la velocidad de cambio de la solución en cada una de sus dimensiones, lo que mejora la precisión del cálculo.

Por otro lado, estas técnicas se basaron también en las suposiciones planteadas años antes (1959) por Philips y Kleinman para considerar que las principales aportaciones de fuerzas electrónicas en sólidos (sistemas de cientos de miles de átomos), están restringidas para los electrones de valencia, reemplazando los potenciales nucleares por potenciales iónicos.

Aunque existen diferentes métodos de modelado o aproximaciones cuantitativas de propiedades físicas, la popularidad y el éxito de la técnica DFT se debe a su reproducibilidad, la simplicidad de las ecuaciones de Kohn y Sham, la flexibilidad para tomar atajos y obtener alguna u otra propiedad del sistema, la universalidad de la metodología, etc. [15].

Capítulo 3

Síntesis de materiales y modelado de GO-Y₂O₃

3.1. Síntesis de Óxido de grafeno

Como se mencionó en la sección anterior, el grafeno y el óxido de grafeno son materiales recientemente estudiados, a pesar de eso, el óxido de grafeno (GO) tiene un antecedente más largo, pues los métodos de oxidación de carbono han sido desarrollados desde el siglo XIX. El método utilizado en este trabajo para obtener el GO es el método de Hummers mejorado, el cual fue desarrollado por el grupo de James M. Tour en la Universidad de Rice. Las principales ventajas de este método es la ausencia del uso de NaNO₃ y menores tiempos de oxidación, los cuales son variables dependiendo también de la fuente de carbono que se utilice [16].

La metodología utilizada se puede encontrar en diversas publicaciones descrita en 3 principales pasos: (i) Pre-expandido del grafito; (ii) Oxidación y dispersión del grafito y (iii) purificación [17-19], los cuales se explican con detalle a continuación:

i) Pre-expandido del grafito

- A 3 g de grafito en hojuelas (Sigma Aldrich +100 mesh) se les adiciona 400 mL de una solución compuesta de ácido sulfúrico y ácido fosfórico en una proporción 9:1 (H₂SO₄, 96 %, Fermont y H₃PO₄ 85 %, J.T. Baker respectivamente). Como estrategia adicional de pre-expandido y para tener una mejor dispersión del material, la mezcla ácido-grafito se ultrasonicó durante 10 min y se mantuvo en agitación constante sobre un parrilla magnética durante el mismo tiempo [20]. En este paso es importante destacar el papel de la mezcla de ácidos; el H₂SO₄ es el encargado de comenzar a exponer las hojuelas de grafito a un medio oxidante, mientras que el H₃PO₄ separa los planos grafíticos de manera mas eficiente, dejándolos más intactos y permitiendo una mejor oxidación [17].

ii) Oxidación del grafito y dispersión del óxido de grafeno

- Para este paso es muy importante tener un buen control de temperatura, para lo cual, con un soporte universal se adecúa un termómetro en contacto con nuestra solución, de tal forma que podamos maniobrar libremente cerca del arreglo. Una vez listo, manteniendo la agitación, se adicionaron 18 g de KMnO₄ (≥ 99 %, Sigma-Aldrich, 7722-64-7) de manera gradual y cuidadosa, esto con el fin de evitar cambios bruscos de temperatura y una disolución adecuada del KMnO₄.
- Cuando se termina de dosificar el KMnO₄ se eleva la temperatura hasta que el termómetro marque 45 °C y se deja continuar la reacción durante 12 h.
- Después del tiempo determinado, la mezcla adquiere un tono grisáceo-morado y su viscosidad aumenta, por lo que con ayuda de una espátula se agrega la mezcla del grafito oxidado a un sólido de agua desionizada- peróxido de hidrógeno (DI H₂O–H₂O₂) en las cantidades: 600 mL de DI H₂O y 5mL de H₂O₂ (Sigma-Aldrich, 50 % wt), esta mezcla se utiliza congelada con el fin de controlar la temperatura de la reacción exotérmica provocada. La adición de éstas dos mezclas se hace lentamente, cuidando que la temperatura de la solución no sobrepase

los 60 °C. Una vez completada la adición, se deja mezclando durante 10 min. El color de la solución tiene que tornarse entre un color arena y dorado sin llegar a tener una tonalidad amarilla demasiado clara, en caso de que la solución continúe grisácea, se debe de gotear H₂O₂ hasta que alcance la tonalidad deseada; la cantidad de H₂O₂ dependerá del cuidado con la que se realizaron los pasos anteriores, es decir, de la eficiencia de oxidación alcanzada pues el objetivo de este reactivo es detener el proceso de oxidación.

ii) Purificación

- La mezcla se centrifuga a 4000 rpm durante 5 min. El sobrenadante se recolecta en un recipiente de residuos ácidos y el sólido se recolecta en un vaso de precipitados.
- El sólido se tamiza en malla de 150 μm mediante lavado a presión con una piseta con agua desionizada. El material que se queda en el tamiz se cataloga como basura (grafito oxidado que formó grandes cúmulos).
- Inmediatamente después se realizaron lavados adicionando al sólido recolectado una solución 0.1 M de HCl (J.T. Baker 36.5-38.0 %) y centrifugando a 4000 rpm., proceso con el cual se remueven los iones potasio, fósforo y de manganeso.
- Una vez que la solución es homogénea y difícil de separar mediante centrifugación, se repite el proceso anterior utilizando agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a 7. Las velocidades de centrifugación para este paso llegan a alcanzar las 14 000 rpm.
- La pasta resultante se recupera en un sistema de filtrado a vacío con una membrana de polipropileno hidrofílico, 0.20 μm de poro, radio= 47 mm. Adicionalmente se seca a una temperatura de 70 °C, revisándose periódicamente para reducir el tamaño del agregado con una espátula.

- Por último se pulveriza en mortero de ágata y se tamiza en malla de 150 μm para tener un tamaño de partícula uniforme (3.1).

La cantidad final de material obtenido fue de ≈ 4.2 g.

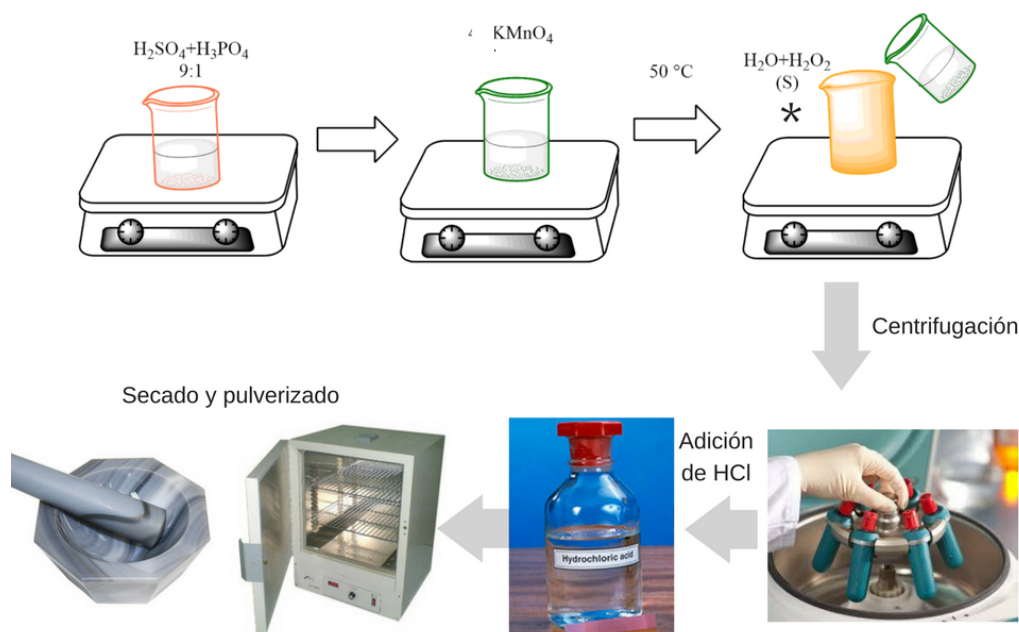


Figura 3.1: Esquema de los principales pasos de la síntesis de GO por el método de Hummers mejorado.

3.2. Síntesis de Y₂O₃

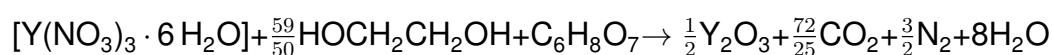
Existe una buena cantidad de artículos que hablan de síntesis de compuestos a base de Ytrio con distintas morfologías, encontrándose en la literatura estructuras laminares, nanoalambres, nanoagujas, nanopartículas, etc. [21-23]. Siendo los métodos más usuales los hidrotermales, solvotermales y la síntesis Sol-Gel. Los primeros debido a su capacidad para controlar el tamaño de partícula y las variedades de morfologías obtenidas haciendo ligeras variaciones a los parámetros del experimento [21,24], y los segundos por ser una opción energéticamente barata, con un rendimiento cercano al

100 % y ser un proceso relativamente rápido. En este trabajo se utilizó un método de síntesis clasificado como Sol-Gel pero que debido a la naturaleza de los precursores, es presentado también como síntesis a partir de combustión [25-27]. El método y materiales se describen a continuación.

- Para obtener una cantidad teórica de 4.75 g de Y₂O₃ es necesario preparar una solución con 16.2 g de nitrato de ytrio hexahidratado (Y(NO₃)₃ · 6 H₂O Sigma-Aldrich ≥ 99.8 %) en 48 mL de agua desionizada (DI), además de una solución de ácido cítrico anhídrido (C₆H₈O₇ Sigma-Aldrich, ACS ≥ 99.5 %) de 8.1 g en 20 mL DI H₂O. Los moles utilizados del Y(NO₃)₃ · 6 H₂O y el ácido cítrico son aproximadamente 0.042 de cada uno.
- En una parrilla magnética se mantiene bajo agitación constante la solución de la sal de ytrio, a esta se le añade la solución de ácido cítrico y 2.8 mL de etilen glicol (HOCH₂CH₂OH Sigma-Aldrich anhídrida 99.8 %) cuya cantidad en moles es ≈0.05 m por lo que las relaciones molares de los precursores son aproximadamente 1:1:1.18.
- Esta solución final se mantiene en agitación constante con condiciones de enfriamiento sobre la parte superior del vaso de precipitados con un sistema semiabierto. Se eleva la temperatura a 100 °C durante 2 h. El enfriamiento en la parte superior permitirá condensar el vapor emanado de la solución en calentamiento.
- Después de las 2 h, se eleva la temperatura a 200 °C y una vez transcurrido este tiempo se eleva a una temperatura final de 300 °C. El sistema comenzará a emanar vapores naranja y comenzará a gelar la solución, pasando por un período de aumento de volumen. En esta parte será necesario quitar el agitador magnético y continuar calentando el vaso a 300 °C. Una vez que el gel se convirtió en una espuma blanca y alcanzó su volumen máximo, este comenzará a disminuir y a

tomar un color marrón.

- Bajo ninguna circunstancia se retira el vaso de precipitados de la campana de extracción hasta que se tenga completamente un polvo marrón, ya que durante este proceso la espuma comienza a hacer combustión [26] y por lo que la estequiometría de la reacción de combustión puede ser descrita de la siguiente manera [28]:



- Una vez obtenido el polvo marrón, se transfiere a un crisol y se coloca a en una mufla durante 3 h a una temperatura de 950 °C y con una rampa de calentamiento de 2 °/min.
- Después del tratamiento térmico se debe de obtener un polvo completamente blanco y poco denso, el cual se pulveriza en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.

La cantidad final obtenida de Y₂O₃ fue de 4.66 g, logrando una eficiencia cercana al 98 %.

3.3. Síntesis Compósitos grafeno-Y₂O₃

Para formar enlaces químicos entre dos o más materiales, si bien es necesario aplicar la energía suficiente al sistema para romper los grupos funcionales de la superficie de alguno de los precursores, también es importante hacerlo en un ambiente químico que permita la afinidad para disolverlos y unirlos, por lo que los métodos hidrotérmal y solvotérmal, al proporcionar altas presiones y temperaturas que por lo general no sobrepasan los 200 °C durante varias horas, son posiblemente los más utilizados para

el crecimiento de cristales y la síntesis de compósitos de óxidos metálicos con materiales a base de carbono .

Existen algunos reportes de síntesis de compósitos grafeno-Y₂O₃ para aplicaciones como fotocatalisis, sin embargo, las caracterizaciones reportadas incluyen más de un compuesto de Y o presentan resultados no concluyentes acerca de su unión química [29-30].

Para nuestro caso, ya que se quieren comparar resultados tanto teóricos como experimentales resulta conveniente sintetizar una estructura cristalina bien definida tanto en la síntesis como en el modelado, por lo que una vez obtenidos e identificados nuestros dos materiales precursores, se procedió a utilizar el método solvotermal, el cual se describe a continuación.

- Para la síntesis de 0.5 g de material, primeramente se pesó en proporciones de 1, 5, 10 y 20 % wt de óxido de grafeno y el porcentaje restante de Y₂O₃, es decir 0.05 g de GO y 0.45 g de Y₂O₃ para el primer caso y así sucesivamente.
- La porción de óxido de grafeno fue disuelta en 30 mL de agua desionizada y sonicada durante 1 h. Esto con el fin de realizar una exfoliación mecánica del material y obtener láminas gráficas con mayor separación.
- Ya que el Y₂O₃ no es soluble en agua, en 10 mL de etanol se agregó la cantidad correspondiente del óxido metálico y posteriormente se mezcló con la solución de GO.
- Se agregaron 20 mL de 1-butanol (Sigma-Aldrich 99.8 %) a la solución GO-Y₂O₃ con el fin de controlar el parámetro de presión en el método solvotermal.
- La solución final se colocó en un vaso de teflón de 100 mL para reactor microondas Eyela MWO 1000 WaveMagic. Las condiciones de operación se ajustaron

a una temperatura de 180 °C durante 5 h y con una agitación constante de 600 rpm.

- una vez finalizada la reacción, se recupera el material y se realizaron lavados con agua desionizada y centrifugación a 4000 rpm hasta que el sólido se precipitó sin necesidad de centrifugado.
- El material se colocó a 70 °C en una estufa de secado durante 12 h y posteriormente se calcinó en una mufla Terlab a una temperatura de 250 °C.

3.4. Modelado del sistema grafeno-Y₂O₃

Es conocido que el ytrio, por su electronegatividad y su radio iónico es muy similar a otras tierras raras, especialmente guarda similitud con el disprosio y el holmio, estas tierras raras a presión y temperatura ambiente se presentan en fase cúbica. Por lo que el Y₂O₃ se identificó como cúbico, tipo bixbyite, la cual tiene grupos puntuales C_2 y S_6 , ambas tienen 2 vacancias de oxígeno, en los vértices de la diagonal y en los vértices de una cara respectivamente [31]. Por lo que se identifica al compuesto con el grupo espacial número 206 identificándose también como $Ia\bar{3}$, perteneciendo al grupo puntual $2/m\bar{3}$ y como se corroborará en la siguiente sección de caracterización. Por lo que una vez identificado se pudieron obtener las posiciones atómicas, con las cuales se puede reproducir la celda unitaria (figura 3.2).

Las figuras 3.2 y 3.3 fueron obtenidas en el software *Visualization for Electronic and EStructural Analysis* o *VESTA* por su acrónimo en inglés. En la figura 3.2 (a) se observa que a la estructura cristalina la conforman octaedros regulares, los octaedros etiquetados como Y_1 , los cationes de Y se relacionan con la simetría S_6 y los cuales suman 36, mientras que los Y_2 al grupo puntual C_2 suman 27. A continuación se optimizó mediante la teoría de funcionales de densidad o DFT la celda obtenida. Se empleó el paquete computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thou-

sands of Atoms), de distribución libre, empleando el método PBE/DZP, lo cual indica que se utilizó el funcional de intercambio-correlación GGA planteado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) con una base doble Zeta polarizada (DZP). Para simplificar y sobre todo reducir el costo computacional, eliminamos los átomos de oxígeno de la parte exterior. En la figura 3.2(b) se muestra la celda unitaria optimizada. Se distingue una deformación en la simetría de los octaedros.

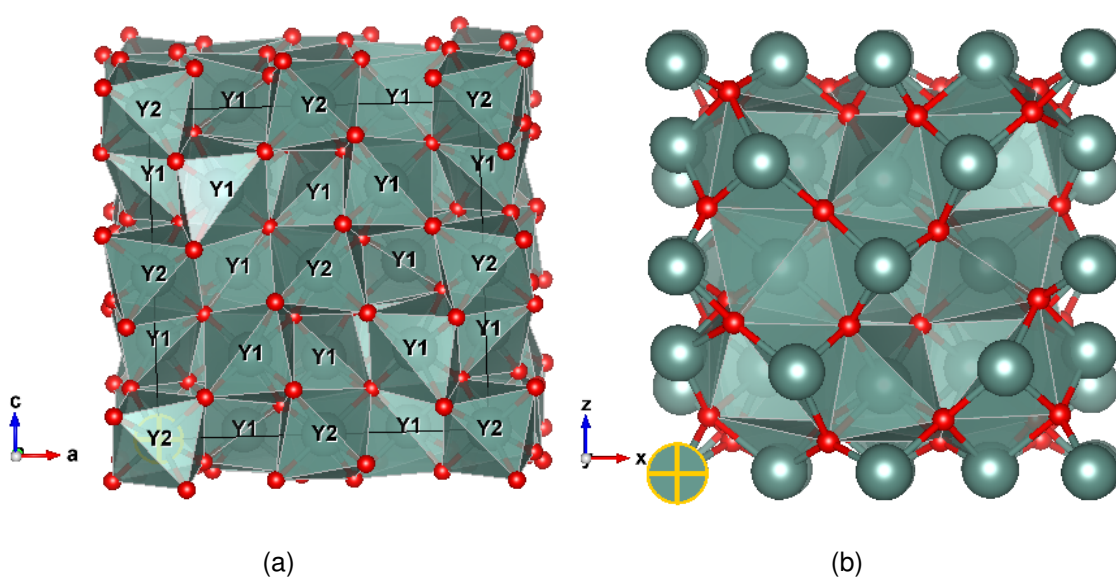


Figura 3.2: (a) Celda unitaria teórica. (b) Celda unitaria optimizada. Los octaedros etiquetados como Y_1 , el grupo puntual S_6 , mientras que los Y_2 al grupo puntual C_2

Posteriormente se tomó una porción de la celda unitaria de Y_2O_3 que contuviera los dos grupos puntuales y se aplicó el mismo método que para la celda unitaria completa (figura 3.3).

La quiralidad del modelo de grafeno se puede considerar armchair, visto desde el eje y , así como zig-zag, visto desde el eje x . El método de optimización consistió en cálculos periódicos, considerando $2 \times 2 \times 1$ puntos k en el espacio recíproco. La lámina una vez optimizada, se torna ligeramente ondulada (figura 3.4), lo cual coincide con la literatura, pues se reporta que solo las láminas infinitas y prístinas de grafeno son lo más cercanas a una hoja totalmente plana [32-33].

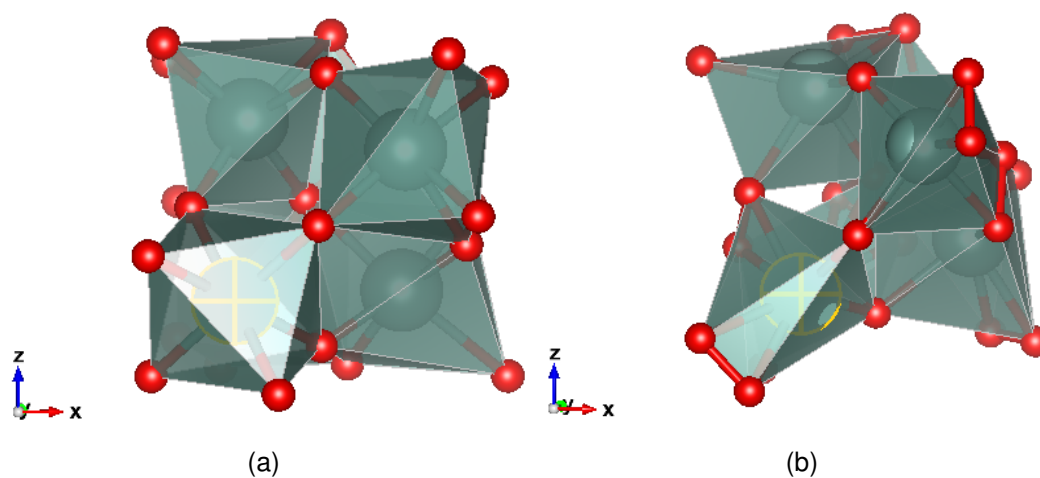


Figura 3.3: (a) Porción de la celda unitaria elegida. (b) Porción de celda optimizada

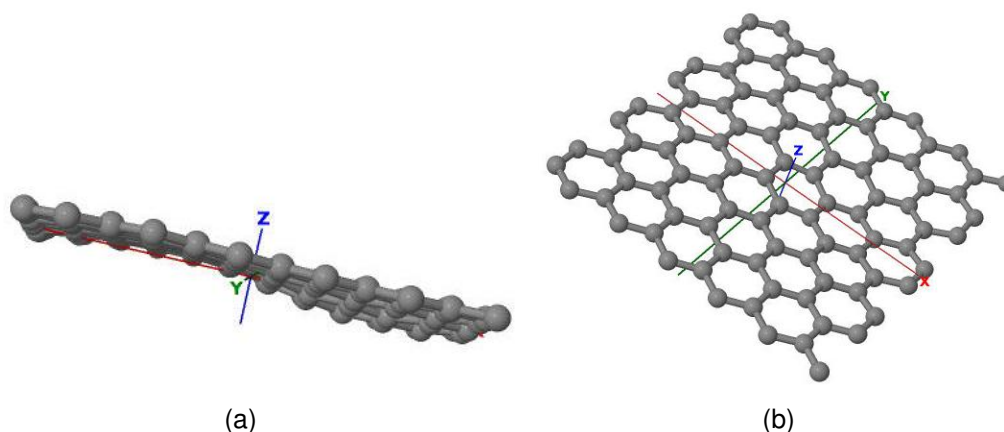


Figura 3.4: (a) Lámina de grafeno curvada. (b) Vista superior de la lámina optimizada.

Como paso siguiente y para continuar a la sección de resultados se insertó la sección de la celda de Y₂O₃ en láminas de grafeno con distintas características para analizar su comportamiento fisicoquímico en los distintos casos que se presentan experimentalmente y como se verá en la caracterización por FTIR. Los casos fueron los siguientes (figura 3.5): grafeno con (a) ácido carboxílico (COOH), (b) con defecto en la red, (c) Con un grupo epoxy (impureza de oxígeno) (d) laterales con H y grupo COOH, (e) laterales con H y grupo OH.

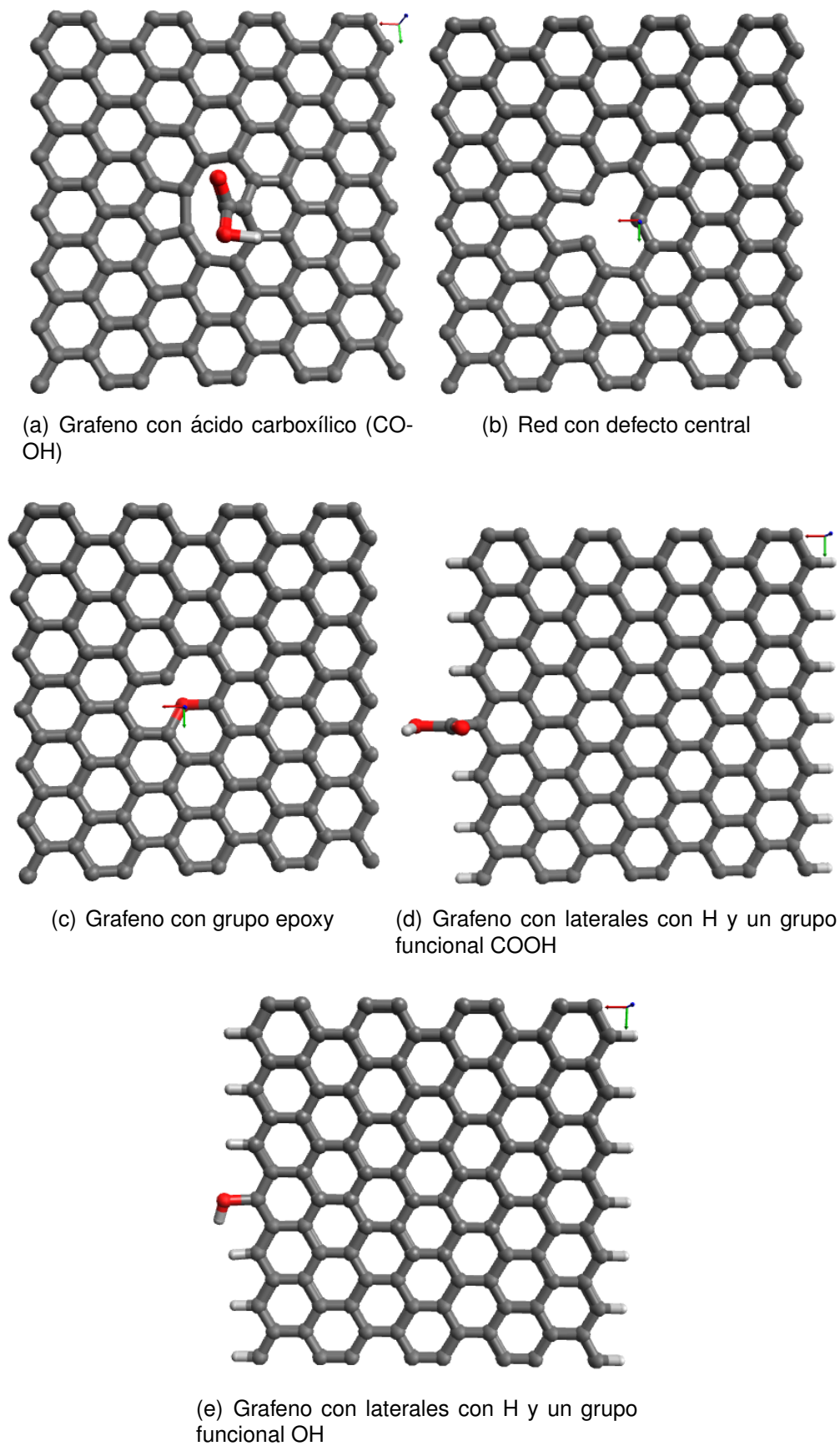


Figura 3.5: (a) grafeno con ácido carboxílico, (b) con defecto en la red, (c) con un grupo epoxy, (d) laterales con H y grupo COOH, (e) laterales con H y grupo OH.

Capítulo 4

Caracterización de materiales

Una vez expuestos nuestros métodos experimentales, en esta sección se procede a hacer el análisis de las distintas técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los materiales sintetizados y proceder a correlacionar sus propiedades para su interpretación.

4.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Se obtuvieron también micrografías electrónicas de barrido en un equipo Dual Beam FEI Helios Nanolab 600 con un potencial de 5 kV y una corriente de 86 pA.

- **Óxido de Grafeno**

En las figuras 4.1 (a) y (b) se muestran micrografías de la superficie del GO obtenido mediante el método de Hummers mejorado. Tienen una superficie característica de los materiales de carbono que se obtienen por oxidación química, la cual es corrugada debido a que el exfoliado con H_2SO_4 no permite una separación regular de los planos gráfiticos. En la figura (a) podemos observar que las hojuelas son menores a 10 micrometros pero el grosor es de unas pocas decenas de nanómetros; se puede observar mejor esto en la figura (b). Este material es muy lejano en dimensiones al

grafeno prístino o de pocas capas, sin embargo, el método de síntesis es mucho más barato y es costeable por las propiedades de conducción que mantiene y sobre todo, como se mostró en las gráficas de FTIR y como se verá en los resultados por DFT que contienen grupos funcionales cuyas energías de adsorción coadyuvan a que el material se pueda funcionalizar.

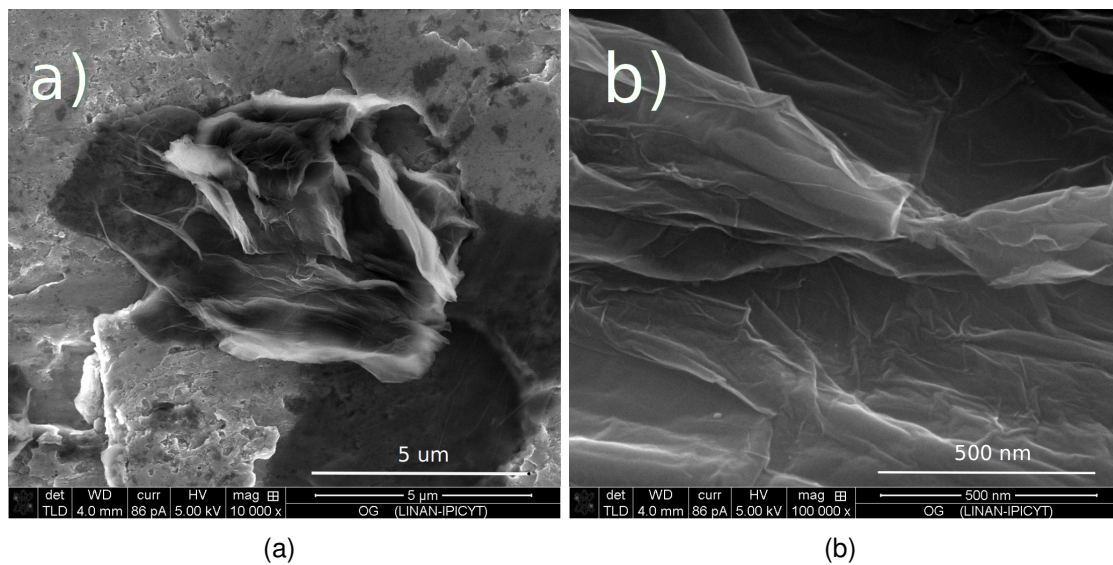


Figura 4.1: Imágenes de GO sintetizado por método de Hummers mejorado

• Y_2O_3

En las figuras 4.2 (a), (b) y (c) se aprecian las imágenes obtenidas para el Y_2O_3 . Podemos observar que el material se compone por fragmentos que pueden sobrepasar los $10 \mu m$ pero que están compuestos de partículas de entre 20 y 30 nm (figuras (b) y (c)) que pueden ser separadas mediante interacciones químicas en el proceso de síntesis o mediante exfoliación mecánica en el baño ultrasónico. Para la preparación de estas muestras de microscopía electrónica, se añade una pizca de material a un tubo de ensayo al que se le agrega isopropanol y se mantiene en ultrasonificación durante 20 min aprox. Por lo general, este tipo de materiales pueden entrar en la categoría de cerámicos ya que se someten a altas temperaturas, primero con el fin de obtener la fase deseada y llega a tener un grado de sinterizado por lo que se las partículas se

aglomeran como se muestra en la figura 4.2(b).

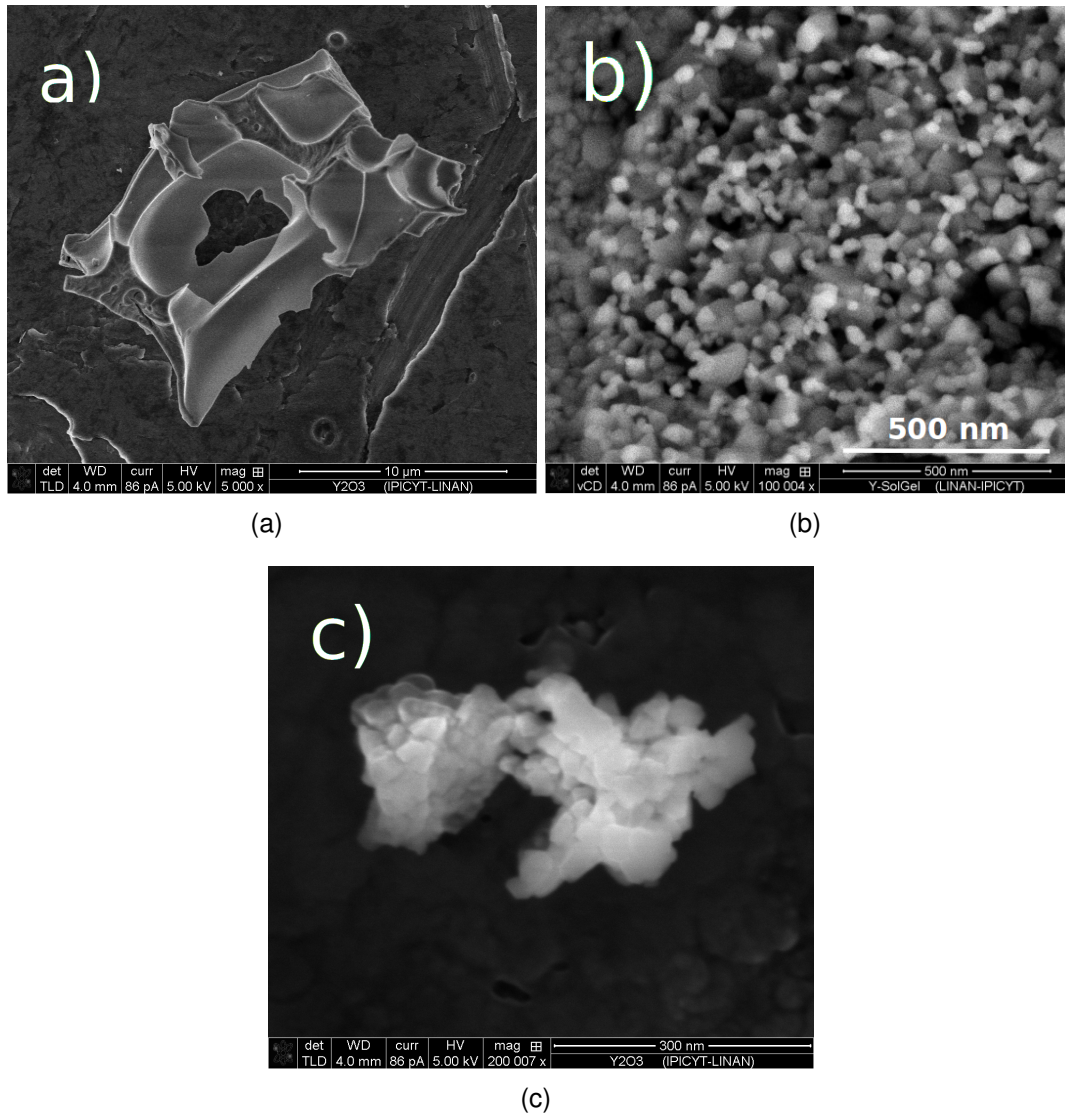


Figura 4.2: Micrografías del Y_2O_3 obtenido por síntesis Sol-gel, la muestra está compuesta de fragmentos micrométricos que están compuestos de partículas nanométricas

•Compositos GO- Y_2O_3

Para los compósitos GO- Y_2O_3 se analizó solo la muestra que nos daba indicio de enlace en la espectrofotometría infrarroja. En esta figura (4.3) se pueden observar al centro dos hojuelas de óxido de grafeno, siendo la de la parte superior en la que se observa un cúmulo de Y_2O_3 unido con esta. En la hojuela inferior se encuentran otros cúmulo-

los pequeños que debido a que la imagen fue tomada con electrones secundarios, el contraste que otorga no es muy favorable para distinguirlos claramente.

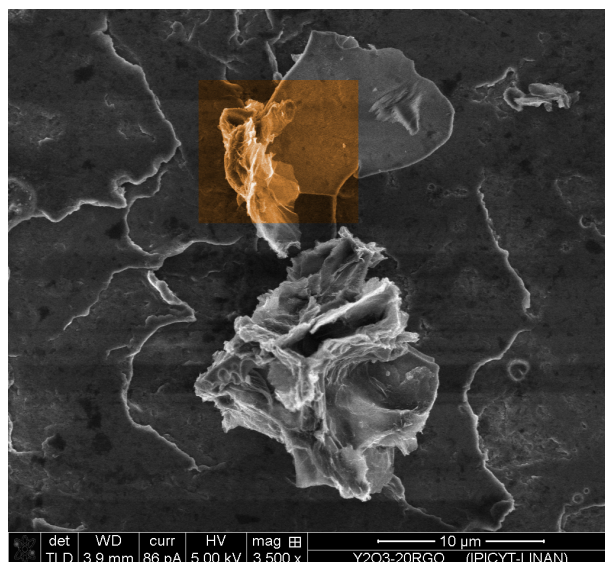


Figura 4.3: En la parte superior al centro (parte coloreada), se distingue una oblea de Y_2O_3 parcialmente envuelta en GO.

4.2. Espectroscopía óptica

4.2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las espectroscopías infrarrojas por transformada de Fourier fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100 utilizando el accesorio de ATR o Reflectancia Total Atenuada. En orden descendente de la figura 4.4 serán descritos los materiales, donde la parte superior corresponde a los materiales con mayor contenido de GO y en la inferior con mayor contenido de Y_2O_3 . Para el GO podemos identificar las principales bandas reportadas para este material correspondientes a grupos funcionales de carbono. Alrededor de 1730 cm^{-1} podemos observar la banda de estiramiento asociada al grupo carbonil C=O, en 1630 cm^{-1} el grupo funcional C=C de estiramiento, esta banda es la mas intensa de la muestra, la cual puede indicar esta-

bilidad de la estructura de grafeno [34] y también puede atribuirse al doblamiento de los enlaces O-H [35]. En aproximadamente 1230 cm^{-1} se identifica la banda del grupo epoxy C-O-C de estiramiento y el grupo alkoxy -C-O en 1050 cm^{-1} . En los compósitos

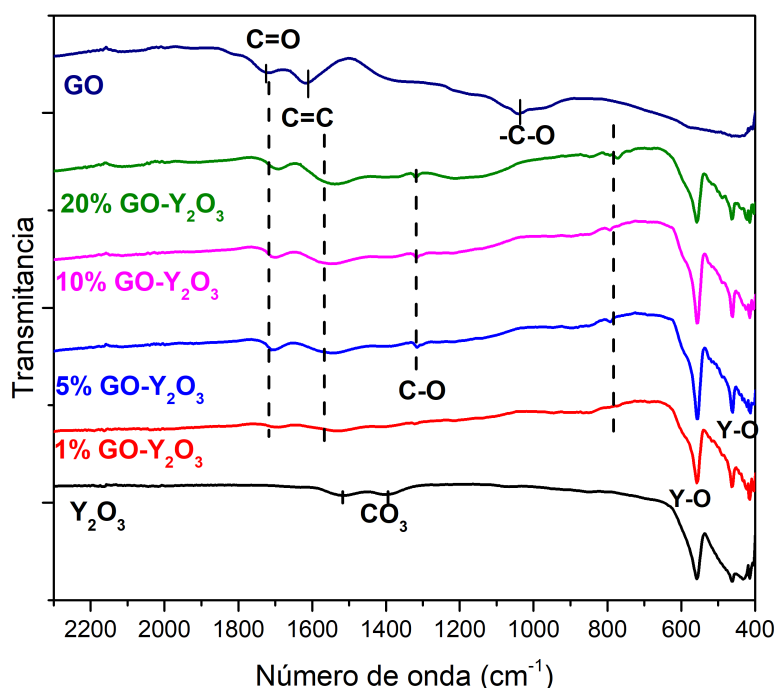
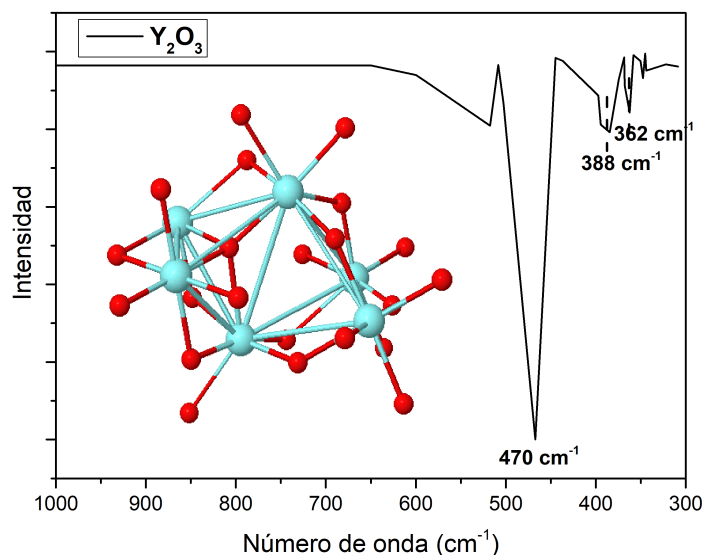


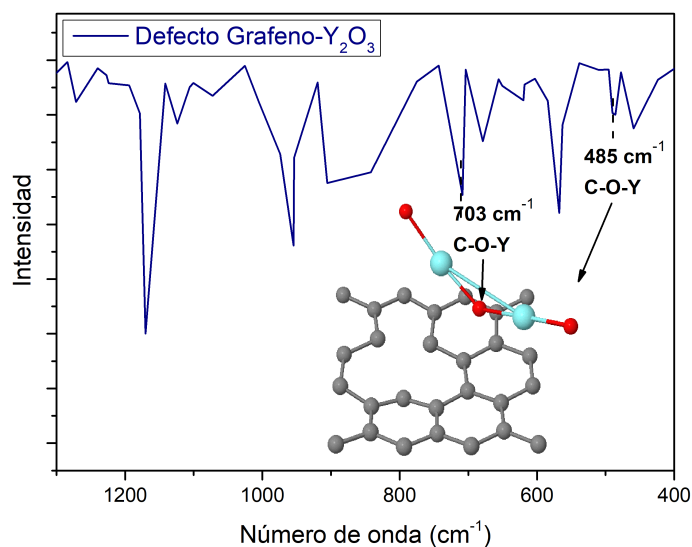
Figura 4.4: Espectroscopías FTIR. Observamos los principales grupos funcionales del GO y la bandas asociadas al Y_2O_3

GO-Y₂O₃, se observa una banda en alrededor de 1580 cm^{-1} , la cual se atribuye también a enlaces C=C pero en este caso del tipo aromáticos o de carbono hibridados sp^2 . Para los porcentajes de 5, 10 y 20% de GO se distingue una pequeña banda alrededor de 1280 cm^{-1} , la cual se atribuye a un estiramiento del grupo C-O [36,37]. Específicamente para los casos con 10 y 20% de contenido de GO, en $\approx 770\text{ cm}^{-1}$ se alcanza a apreciar una señal que se puede deber al enlace Y-O-C, este resultado se infiere de algunos reportes de compósitos o dopado de grafeno con metales de transición, estos enlaces por lo general aparecen en un intervalo de $650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dependiendo del número atómico del metal pero bien pueden ser solo M-O [38-41], sin embargo para el Y_2O_3 no se reportan vibraciones en el infrarrojo para intervalos mayores a 600 cm^{-1} . Los enlaces Y-O se identifican en las bandas aproximadamente

en 560, 470 y 410 cm^{-1} , todas ellas como bandas de estiramiento [26,42]. Estas ban-



(a) Bandas Y-O obtenidas por cálculos DFT.



(b) Bandas de un compuesto grafeno-Ytrio

Figura 4.5: (a) Espectro obtenido a partir del modelado de la porción de Y_2O_3 . (b) Espectro obtenido a partir de la estructura del diagrama. En ambos se utilizó un nivel de teoría PBE/LANL2DZ no optimizada

das de estiramiento se correlacionan con las bandas obtenidas a partir del espectro FTIR obtenido mediante el cómputo de la porción de celda de Y_2O_3 4.5(a) mediante DFT utilizando los funcionales PBE/LANL2DZ. Se observan 3 vibraciones principales en el intervalo de 380 y 550 cm^{-1} . Mientras que para el caso de las vibraciones en los

compósitos, se obtuvo de la misma manera un espectro IR, en el cual aparecen en su mayoría múltiples vibraciones de estiramiento que se relacionan con los enlaces C-C y los C-O de la molécula de Y_2O_3 . Descartando por este medio que las vibraciones Y-O-C sean significativas, debido principalmente a la diferencia de peso atómico del Y y el C.

4.2.2. Espectroscopía Raman

Como técnica de espectroscopía complementaria a la espectroscopía FTIR se obtuvieron también los espectros Raman. Para ello se utilizó un espectrometro InVia micro-Raman Renishaw, con un láser de 532 nm. En la figura 4.6, se muestran todos los materiales que contienen carbono. Se visualizan de manera general las bandas características de los materiales de carbono, en este caso grafito, GO y los compósitos con GO. Como era de esperarse, la banda G (1359 cm^{-1}) del grafito se ensanchó y la banda D (1590 cm^{-1}) aumentó de intensidad, a su vez, la banda 2D ($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$) se desvaneció. En los compósitos de grafeno-ytria, aparece un pico de aproximadamente en $\approx 2450\text{ cm}^{-1}$ de casi la misma intensidad en todos estos casos.

En [43] se reporta una señal de características similares para materiales de carbono como el HOPG y nanotubos de carbono de monocapa y multicapa que se debe a un efecto de dispersión de doble resonancia, mas no se encontraron más reportes acerca de una señal similar con Y_2O_3 u otros óxidos metálicos. Así mismo, podemos diferenciar el principal pico en los materiales a partir de Y_2O_3 en aproximadamente 380 cm^{-1} identificada como un modo vibracional $F_g + A_g$.

En la figura 4.7, se detallan las bandas de los materiales de carbono. Se diferencia un corrimiento de la banda G en las muestras de 10 y 20% GO- Y_2O_3 con centro en 1555 cm^{-1} con respecto al centro de la banda de GO que se ubica en $\approx 1615\text{ cm}^{-1}$. Estos corrimientos pueden indicar una interacción entre el catión metálico y la red de carbono [44]. Por otro lado, se observa una disminución en la intensidad de la banda

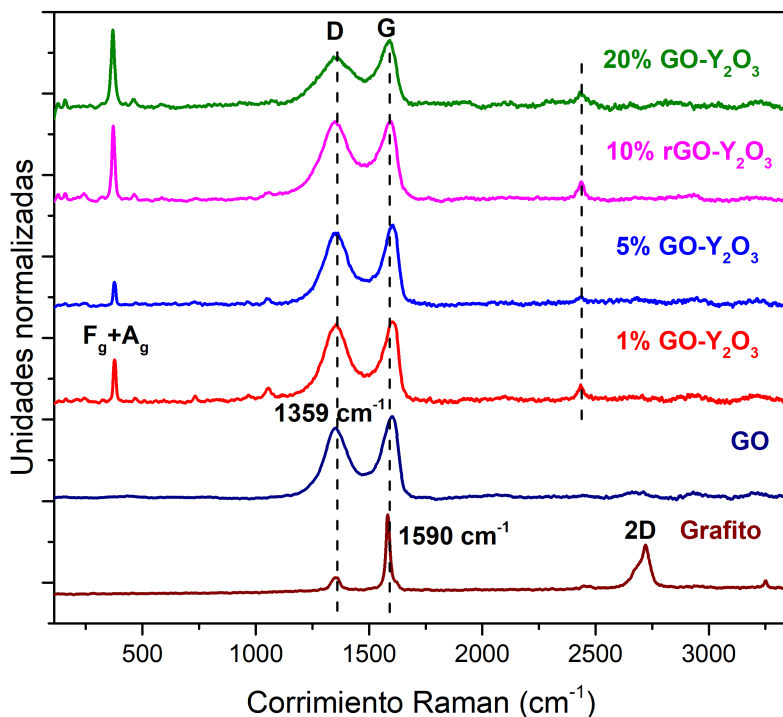


Figura 4.6: Espectroscopías Raman de compósitos y materiales precursores de carbono. Se etiquetan los principales picos que caracterizan cada tipo de material.

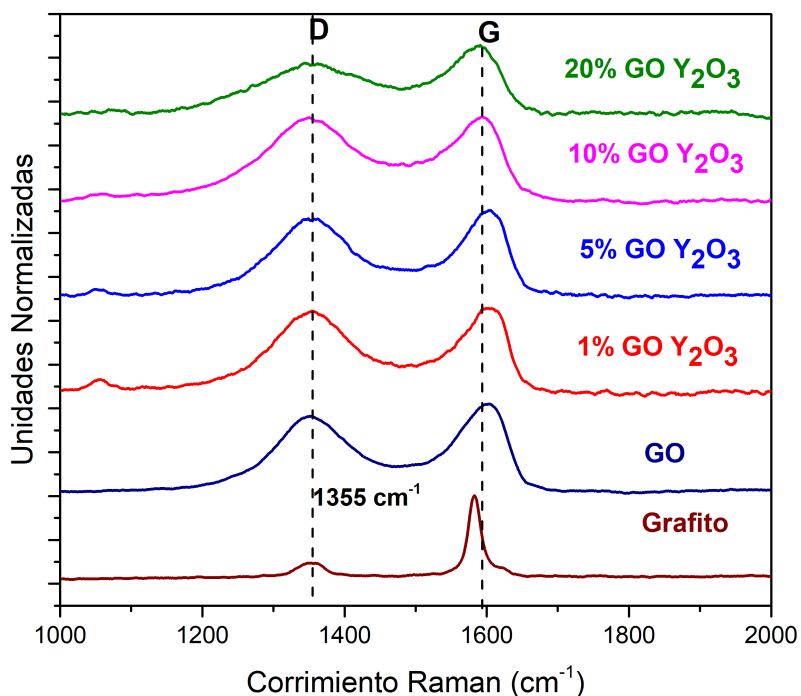


Figura 4.7: Espectros Raman de materiales con contenido de carbono.

Material	I_D	I_G	I_D/I_G
GO	0.861	1.01	0.851
1 % GO-Y ₂ O ₃	0.899	0.976	0.922
5 % GO-Y ₂ O ₃	0.877	0.993	0.884
10 % GO-Y ₂ O ₃	0.961	0.983	0.977
20 % GO-Y ₂ O ₃	0.595	0.811	0.734

Cuadro 4.1: Intensidades de las bandas D y G, así como su proporción I_D/I_G

Posición (cm^{-1})	Modo
130	F_g
170	$F_g + A_g$
190	$F_g + E_g$
325	$F_g + E_g$
380	$F_g + A_g$
430	$F_g + E_g$
470	$F_g + A_g$
565	$F_g + E_g$
590	$F_g + A_g$

Cuadro 4.2: Lista de los modos vibracionales reportados para el Y₂O₃

D. La relación de la proporción de intensidad de las bandas G y D se relaciona con la proporción de enlaces sp^2 y sp^3 . En el cuadro 3.1 se muestra la relación de intensidad I_D/I_G .

En la figura 4.8 se etiquetan los modos vibracionales reportados en [44-46] y los cuales se enlistan en el cuadro 4.2. De la misma manera que con la banda G en la figura 4.7, existe un corrimiento del modo vibracional $F_g + A_g$ en 378 cm^{-1} para el Y₂O₃ aproximadamente 15 cm^{-1} hacia la izquierda para los casos 10 y 20 % GO-Y₂O₃ y de aprox 5 y 8 cm^{-1} para los otros dos compósitos restantes lo cual se puede relacionar de la misma manera como una interacción directa entre los materiales precursores que afecten la energía de las vibraciones. A su vez podemos observar también que la banda en $\approx 730\text{ cm}^{-1}$ del Y₂O₃ se desvanece conforme aumenta la concentración de grafeno.

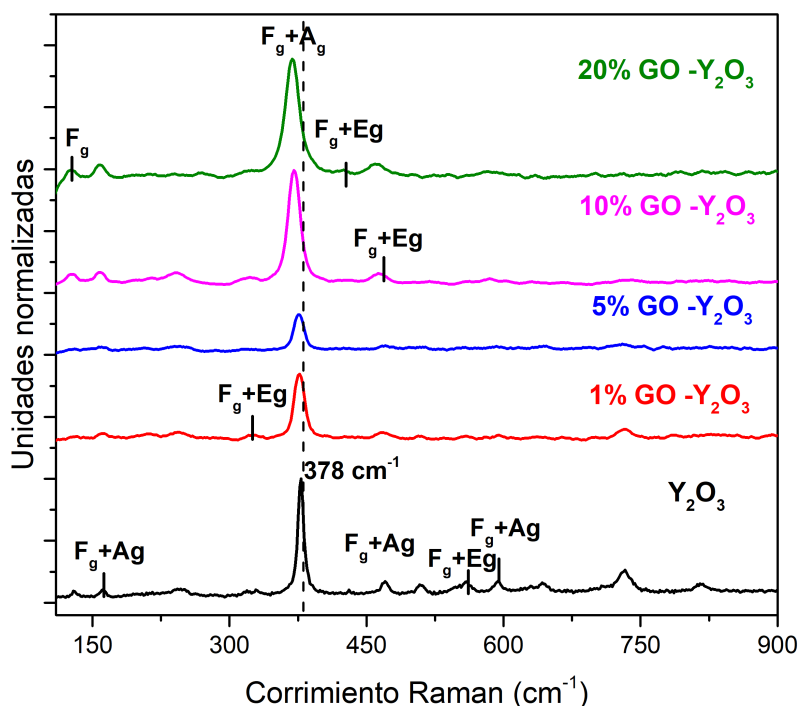


Figura 4.8: Espectroscopías Raman de materiales con contenido de Y_2O_3 . Es posible identificar la mayoría de los modos vibracionales reportados.

4.2.3. Espectroscopía UV-Vis

Energía de banda prohibida

El Y_2O_3 al ser un óxido metálico y al tener una estructura de bandas, se considera como un semiconductor. Su energía de banda prohibida se reporta en valores de entre 5.5 y 5.6 eV [47]. Se midió esta propiedad a los materiales a base de Ytrio utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 5000 con el accesorio *Praying Mantis* y tomando como muestra de blanco o línea base una pastilla del polímero *Spectralon*, además se utilizó una aproximación por una aproximación lineal. Los resultados se muestran en la gráfica 4.9.

Debido a que la calidad de los espectros es muy baja, no se realizó ningún cálculo o consideración adicional para obtener el valor la banda prohibida, sin embargo, los valores obtenidos son muy cercanos a lo reportado, de aproximadamente 5.3 eV para los compósitos de 1, 10 y 20% de GO, mientras que fue de 5.5 eV para el caso

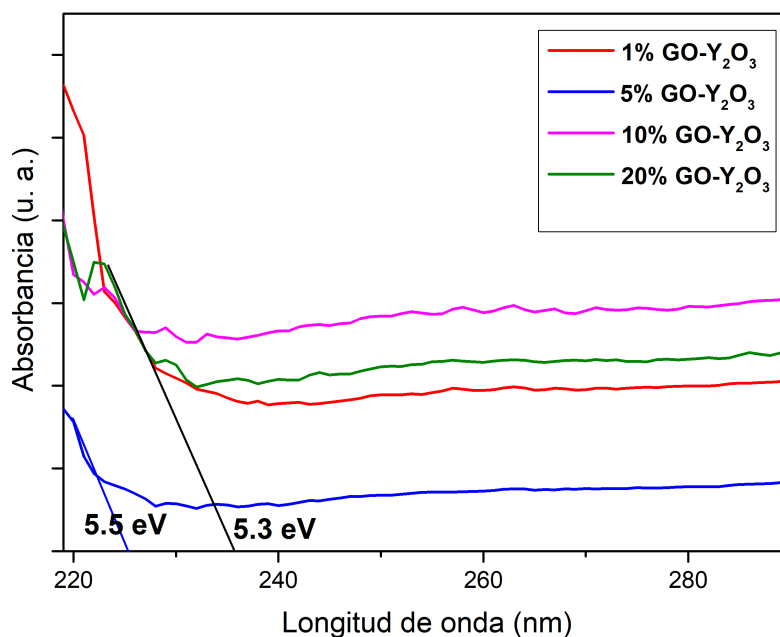


Figura 4.9: Energía de banda prohibida para los materiales de Y₂O₃

del compuesto de 5% de GO. De igual manera, no se considera como una prueba determinante que al añadir la proporción de grafeno al compuesto, el valor de la banda prohibida disminuya.

4.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Como se presentó en el capítulo anterior, existen múltiples reportes de morfologías a partir de precursores de ytrio, sin embargo estas morfologías contienen múltiples compuestos que fácilmente pueden evolucionar o que es difícilmente se puede cuantificar la proporción de estos compuestos, por lo que se optó seguir la metodología descrita y trabajar con el Y₂O₃ que hemos tratado de describir hasta ahora en esta sección. En la figura 4.10 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales con Y₂O₃. Los materiales coinciden con la carta cristalográfica PDF 43-1036 del Y₂O₃ en fase cúbica, tipo bixbyite, tal como se planteó en el modelado del material, con una media de tamaño de cristalito de aprox. 19 nm y cuyos planos se indexan en la gráfica de palos. En la muestra de 20% GO-Y₂O₃ de la figura 4.11 se observa un

pequeño pico alrededor de $2\theta = 13$, el cual se debe a GO que no fue reducido y/o enlazado y cuyo difractograma se muestra en la parte superior con el pico característico atribuido al plano (001) que se debe a la separación de los planos grafiticos debido al anclaje de grupos funcionales entre las láminas. Todos los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de Rayos X Smarlab Rigaku a un tiempo de 15 min con un intervalo de $5 \geq 2\theta \geq 75$

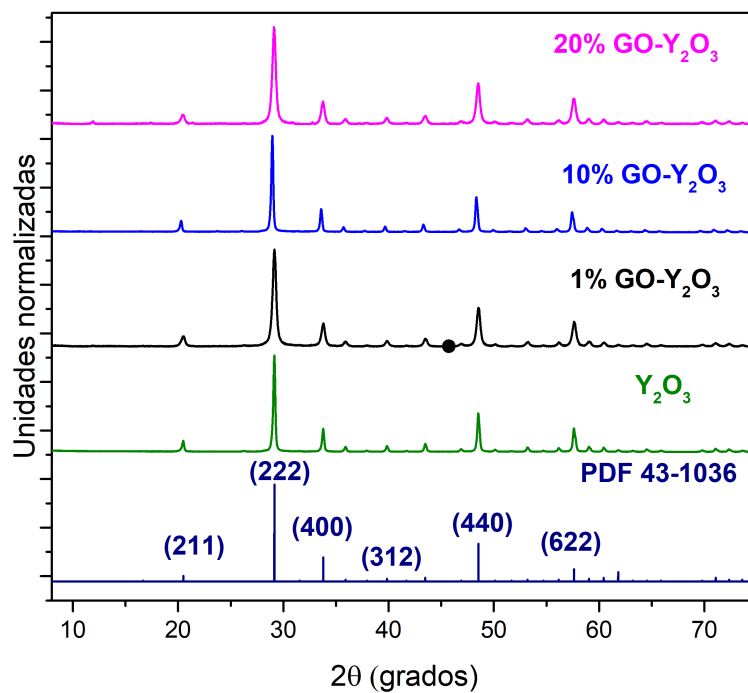


Figura 4.10: Difractogramas de los materiales a base de Y_2O_3 . Se observan mínimas variaciones cristalográficas.

4.4. Resultados cálculos DFT compuesto Grafeno-Óxido de Ytrio

Finalmente en el siguiente cuadro se enlistan las energía de adsorción para los distintos casos estudiados.

Del cuadro 4.3 se puede observar que dos de las energías de adsorción son ne-

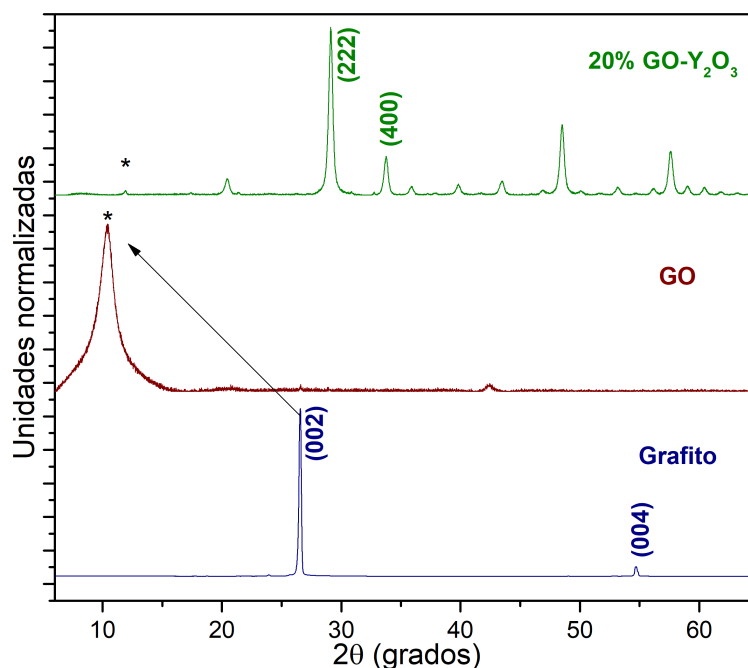


Figura 4.11: Difractogramas del Y_2O_3 y GO precursores.

Modelo	Energía adsorción (eV/átomo)
Grafeno-COOH-Y	-0.36
Grafeno-O-Y	0.12
Grafeno-defecto-Y	0.46
Grafeno-lat-OH	0.08
Grafeno-lat-COOH	-2.74

Cuadro 4.3: Energías de adsorción de óxido de ytrio con los principales casos que se pueden presentar en la superficie de grafeno.

gativas, lo que permitiría que se llevara un proceso espontaneo de adsorción en la superficie con un defecto presente y en las orillas o zonas laterales del GO con un grupo ácido carboxílico presente (COOH). Mediante el método solvotermal se provee una cantidad de energía extra al sistema, que permitiría que el modelo de óxido de grafeno se adsorbiera en las demás regiones planteadas, propiciando enlaces químicos o lo que es lo mismo que su entropía disminuya y se libere energía al tiempo de la adsorción, formándose así la unión entre los materiales compuestos o compósitos de estudio, siendo el enlace Graf-COOH-Y en el borde y el Graf-def-Y en la superficie, los enlaces que menor energía de necesitan para formarse.

4.4.1. Mapas de Potencial Electrostático

En las figuras 4.12 y 4.13 se observan los mapas de potencial electrostático de los 5 casos planteados una vez que fueron optimizados en la paquetería SIESTA. En estas imágenes, las regiones coloreadas en rojo, son las partes más electronegativas del modelo o las que tienen mayor densidad de electrones, mientras que las azules, las menos electronegativas o bien las que tienen menor densidad de electrones. Se puede notar que la electronegatividad disminuye en la región cerca de la zona de interacción y su nivel más bajo o su deficiencia de electrones son cercanas a los enlaces propuestos C-COOH-Y, cercano al defecto lateral C-COOH-Y y lateral C-OH-Y, y en las regiones cercanas a los átomos de Y. Estos diagramas nos indican por tanto las zonas de mayor o menor reactividad de los materiales propuestos, con lo cual sería interesante observar su interacción con moléculas y analizar las propiedades que nos permitan proponer alguna aplicación. En nuestro caso, se enfocará al sensado de fármacos, este tópico se expondrá en la siguiente sección.

Finalmente, la energía de Fermi o la energía de banda prohibida para la celda unitaria de Y_2O_3 es de 5.54 eV, energía que se aproxima al valor de 5.6 eV reportado y obtenido experimentalmente.

A partir de los resultados anteriores podemos entonces corroborar que, las interacciones GO-Y₂O₃ generadas a través del método solvotermal, pueden ser modeladas y caracterizadas cuantitativamente, a través de los cinco diferentes sistemas planteados en el presente trabajo.

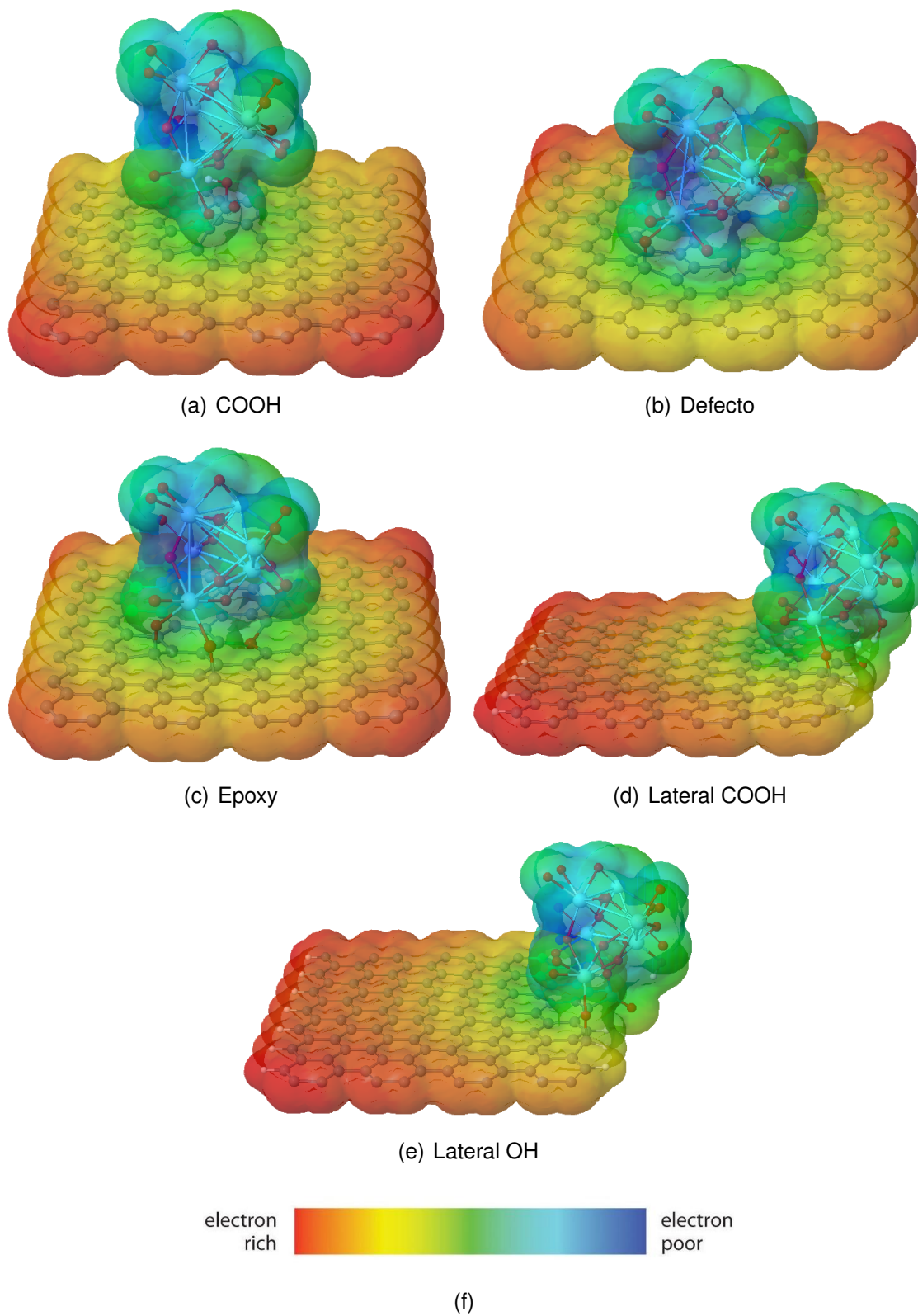


Figura 4.12: Mapas de potencial electrostático de (a) superficie con grupo COOH, (b) Superficie con defecto. (c) Superficie con impureza de oxígeno. (d) Borde con grupo COOH, (e) Borde con grupo OH.

Capítulo 5

Electrodos modificados para el sensado electroquímico

La aplicación que se tratará de desarrollar en este trabajo va encaminada a la detección de drogas o fármacos, el cual puede desarrollarse en distintos contextos como puede ser en la regulación del uso de tales sustancias, en el monitoreo y evaluación de las concentraciones de dichos compuestos en el ambiente, sobre todo en cuerpos de agua, provocando diversos problemas de contaminación. En cualquiera de estos casos, el uso de nuevos materiales y/o materiales nanoestructurados se ha tornado como una alternativa muy popular para su aplicación en sensores electroquímicos con los cuales se pueden emplear una serie de técnicas electroquímicas para implementar métodos amperométricos, potenciométricos o voltamperométricos. Algunos ejemplos de los materiales que se han utilizado para optimizar los parámetros experimentales de las técnicas electroquímicas ya mencionadas se encuentra el uso de nanotubos de carbono, nanopartículas de Au, Pt, TiO₂, Fe₃O₄, etc. [48,49], por lo que se decidió hacer estudios en esta dirección pero utilizando otro tipo de materiales.

5.1. Electrodos modificados para sensado

El electromagnetismo y la electroquímica son áreas de conocimiento que prácticamente se desarrollaron a la par. Una vez sentadas las principales bases del electromagnetismo y las reacciones químicas que se podían llevar a cabo debido al transporte de electrones, se prestó mucha mayor atención al desarrollo y/o modificación de materiales que se utilizan en los sistemas electroquímicos.

Un descubrimiento notable en la tecnología de fabricación de electrodos fue el aumento de la sensibilidad de corriente a partir de la modificación de la superficie del electrodo, esta por primera vez reportada con una pasta hecha a partir de tetracloruro de carbono, una solución polarográfica y un electrodo de calomel saturado, obteniéndose incluso valores con menor desviación entre ellos después de un par de experimentos [50]. La fabricación de electrodos de pasta de carbón (PCE) ofrece distintas ventajas sobre los electrodos de metales nobles, que por mucho tiempo fueron los únicos materiales utilizados para la fabricación de estos. Las principales ventajas se encuentran sobre todo en su versatilidad, rapidez de fabricación y en su precio. Además de los sólidos empleados para la fabricación de electrodos modificados de pasta de carbón, se usa también un líquido aglomerante. Entre los principales líquidos de uso para la fabricación de PCE eran el tetracloruro de carbono, bromoformo, benceno, bromonaftaleno, nujol, entre algunos otros; debido a que las principales características que deben cumplir estos líquidos son: no presentar electroactividad, ser inmiscible en agua y tener baja volatilidad, pues estos líquidos solo deben cumplir con la función de dar una consistencia de pasta cuando se mezcla con el sólido. Sin embargo, la estabilidad del electrodo fue un factor que tardó en ser evaluado. En los primeros reportes sobre su estabilidad, los PCE presentaban una estabilidad de poco más de una semana, logrando extender la vida del electrodo con un cuidadoso almacenamiento [51,53]. Hoy en día, los PCE son muy baratos de fabricar (incluso menor a \$1 USD) y se han ingeniado existen diversos métodos de fabricación que les han conferido mayor estabi-

lidad, además de que se ha extendido el uso de aceites minerales para su fabricación, tales como el nujol u otros aceites de parafina o hidrocarburos con muy bajo contenido de impurezas y con muy baja volatibilidad.

El desarrollo de materiales nanoestructurados y sobre todo el desarrollo de estructuras de carbono, han revolucionado la ciencia de materiales, en específico han abierto nuevas puertas en la investigación del desarrollo de electrodos modificados. En términos de respuesta electroquímica, se busca y en algunos caso se han logrado buenos avances en la amplificación de la respuesta, la disminución a la resistencia de transferencia de cargas, aumentar la sensibilidad de detección y tener selectividad o poder discriminar la respuesta de 2 compuestos similares, lo cual se aplica en la totalidad de casos reales.

5.2. Ibuprofeno: generalidades

En su etapa inicial, en el año de 1956, el ibuprofeno fue un proyecto a cargo del Dr. Stewart Adams, el cual estaba dedicado a encontrar un fármaco sin compuestos hormonales y con efectos antireumáticos. Junto con el D. John Nicholson, en 1961, lograron patentar una serie de compuestos a base de ácidos propiónicos, entre los cuales a uno de ellos le llamaron ibuprofeno, el cual efectivamente se evaluó para tratar enfermedades artríticas y sustituir a la cortisona y a la aspirina. Adams, buscando el efecto de sustituir a la aspirina, fue el primero en consumirlo, incluso antes de hacer los ensayos clínicos necesarios, pues estaba a punto de dar un importante discurso al cual asistía con resaca; dichos ensayos clínicos terminaron hasta 1966. Después de años de investigación, el ibuprofeno se ha convertido en uno de los fármacos más utilizados alrededor del mundo, siendo su producción mundial superior a las 20 000 ton./año.

CAPÍTULO 5. ELECTRODOS MODIFICADOS PARA EL SENSADO ELECTROQUÍMICO 44

El ibuprofeno (IBP) o 2-(4-Isobutilfenil)ácido propanoico, es un sólido ligeramente ceroso, de color blanco, con un ligero olor y un fuerte sabor característico. Su fórmula molecular es $C_{13}H_{18}O_2$ y su estructura química se muestra a continuación:

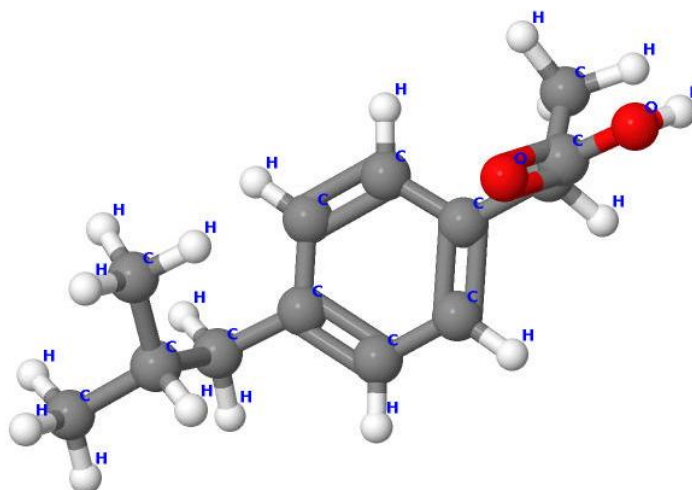


Figura 5.1: Estructura química del IBP

Las formas en que se degrada el fármaco pueden ser diversas, siendo el principal producto el 4-isobutylacetofenona (ibap) cuya estructura se muestra en la figura (5.2):

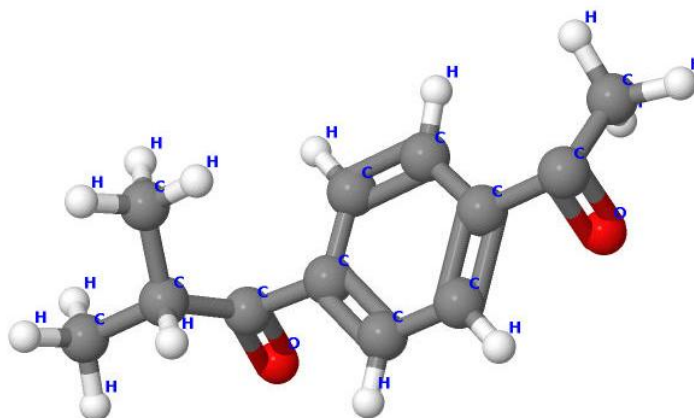


Figura 5.2: Estructura química del ibap, principal subproducto del IBP

Por otra parte, su farmacocinética en humanos se caracteriza por ser rápida. La absorción y eliminación del IBP muestra picos en los niveles de suero sanguíneo entre

1 y 2 h, además exhibe una vida media aproximada a 2 h. Estos parámetros pueden ser modificados por la formulación.

Uno de los principales factores a considerar en los experimentos es la solubilidad, siendo poco soluble en agua (21 mg/L) aumentando en otro tipo de solventes orgánicos como el DMSO y etanol (≈ 41 mg/mL y (25 mg/mL respectivamente) a temperatura ambiente. Además alcanza su mayor solubilidad a pH neutros ($\text{pH} \approx 7$) y su valores más ínfimos en $\text{pH} \leq 3$ [52].

5.3. Materiales y fabricación de electrodos modificados

Los experimentos electroquímicos fueron desarrollados en un potenciostato-galvanostato Biologic VSP-300 controlado mediante el software EC-lab y usando una celda con arreglo de 3 electrodos, la cual consta de un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) como referencia, un alambre de Pt utilizado como electrodo auxiliar y un electrodo modificado (figura 4.3) cuya fabricación se describirá mas adelante y cuyos materiales de modificación están basados en compósitos Y_2O_3 los cuales han sido descritos en la sección de síntesis del capítulo anterior.

Para la fabricación de electrodos fueron necesarios los siguientes materiales: aceite de parafina (petrolato líquido marca Hycel), jeringas para insulina U-100 13 mm (BD Ultra-Fine), grafito en polvo ($\leq 100 \mu\text{m}$). Mientras que para las pruebas electroquímicas se utilizó como medio un buffer de fosfatos (PBS) 0.1 M el cual se compone de cloruro de sodio (NaCl BioXtra $\geq 99.5\%$), cloruro de potasio (KCl $\geq 99\%$), fosfato disódico hidrogenado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \geq 99.0\%$) y fosfato de potasio dihidrogenado (KH_2PO_4 ACS $\geq 99\%$), todas los reactivos obtenidos del fabricante Sigma-Aldrich al igual que el fármaco Ibuprofeno ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ GC $\geq 98\%$).

Etiqueta	Material	Composición (g)		
		Grafito	Aceite	Material
Control	-	0.35	0.15	-
GO	GO	0.30	0.15	0.05
Y	Y ₂ O ₃	0.30	0.15	0.05
1Y	1 % GO-Y ₂ O ₃	0.30	0.15	0.05
5Y	5 % GO-Y ₂ O ₃	0.30	0.15	0.05
10Y	10 % GO-Y ₂ O ₃	0.30	0.15	0.05
20Y	20 % GO-Y ₂ O ₃	0.30	0.15	0.05

Cuadro 5.1: Etiquetas y proporciones utilizadas para la fabricación de los PCE

5.3.1. Fabricación de electrodos

La fabricación de electrodos de pasta de carbono se realiza en base a la metodología reportada en [54] para la cual se fabricaron 0.5 g de pastas de carbono con las cantidades enumeradas en el cuadro 4.1 y con la siguiente metodología:

- Se mezclan las cantidades correspondientes en el siguiente cuadro en un pequeño mortero de ágata y se pulveriza por aproximadamente 15 min hasta que la mezcla tenga una consistencia homogénea.
- Se corta un pequeño tramo inferior de la jeringa (incluida la totalidad de la aguja) y se lija hasta quedar plana.
- La pasta fabricada es introducida al interior de la jeringa, se comprime, se aplana la superficie del electrodo y se deja reposar por al menos 12 h.

El área superficial de trabajo en el electrodo es igual a 0.196 cm^2 .

5.4. Pruebas de detección de IBP con electrodos de pasta de carbono modificados

Para los experimentos electroquímicos el electrolito de soporte utilizado fue PBS a una concentración 0.1 M y con pH ≈ 7 . Como primer paso para comprobar la capacidad de respuesta de los electrodos de pasta de carbono se realizaron experimentos de voltametría cíclica, en la cual en la celda electroquímica se añadieron 10 mL de una solución de IBP 1×10^{-3} M en buffer PBS 0.1 M. El barrido de potencial se realizó en intervalos de 0.5 a 1.4 V, con una velocidad de barrido de 50.0 mV/s. Las respuestas voltamperométricas se muestran en la gráfica 5.3 (a) para la respuesta con el electrodo de pasta y en la 5.3 (b) para los electrodos restantes. Se puede distinguir un pico anódico ancho en aproximadamente 1.28 V que puede asociarse con la oxidación del IBP, la cual fue previamente consultada en [55-56]. La intensidad de la señal del pico anódico es variable dependiendo el electrodo, los electrodos que muestran un pico con mayor intensidad fueron los electrodos fabricados con Y_2O_3 y 5% GO- Y_2O_3 mientras que los electrodos modificados con GO y 10% GO- Y_2O_3 llegaron a tener intensidades más altas, con un ligero ensanchamiento en la región de oxidación del IBP, pero que no refleja una mejora en la respuesta electroquímica a este fármaco.

Para comprobar que el pico anódico corresponde a la oxidación del IBP, se realizaron adiciones para incrementar gradualmente la concentración del mismo en el medio electrolítico, y se obtuvo una respuesta mediante la técnica de Voltametría diferencial de barrido. La metodología para estos experimentos fue la siguiente: se preparó una solución de IBP 1×10^{-2} M de IBP en PBS 0.1 M. En la celda electroquímica se añadieron 15 mL de buffer a la misma molaridad y comenzando con el electrodo modificado con Y_2O_3 . Se utilizó el mismo rango de potencial y con una altura de pulso de 50.0 mV, un ancho de pulso de 10.0 ms, altura de paso= 5.0 mV y un tiempo de paso de 500.0

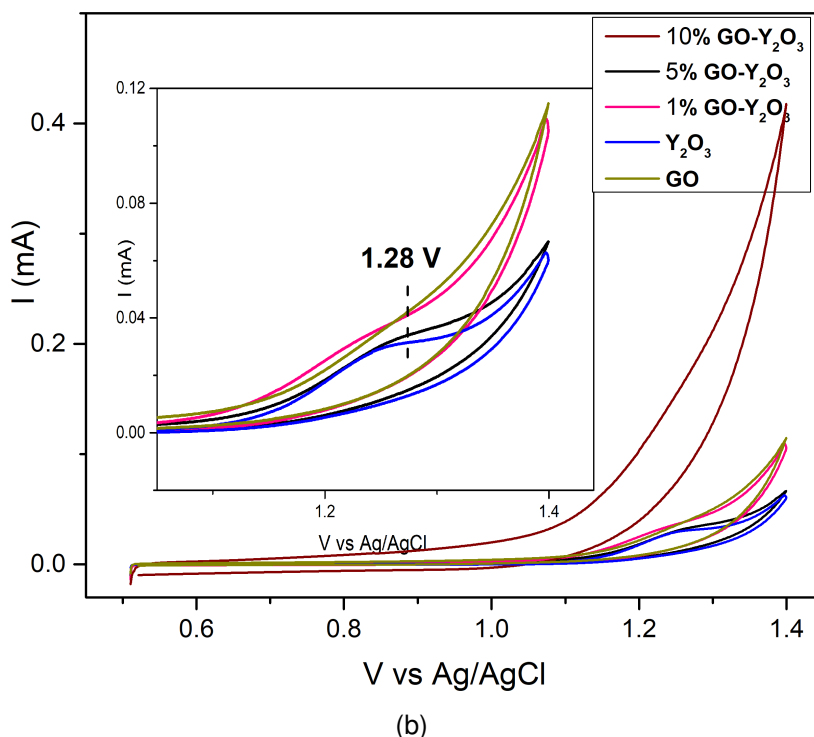
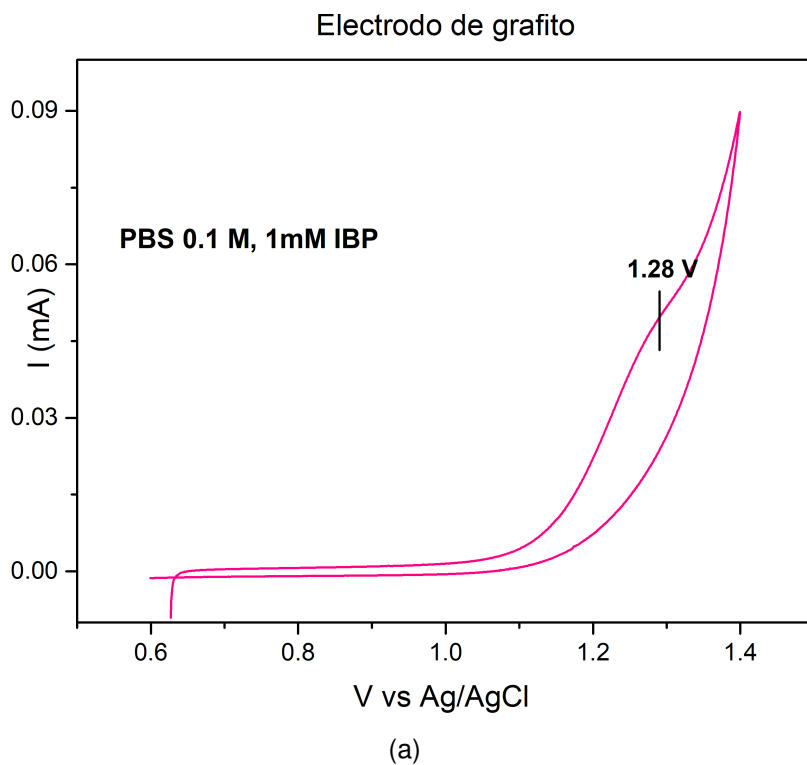
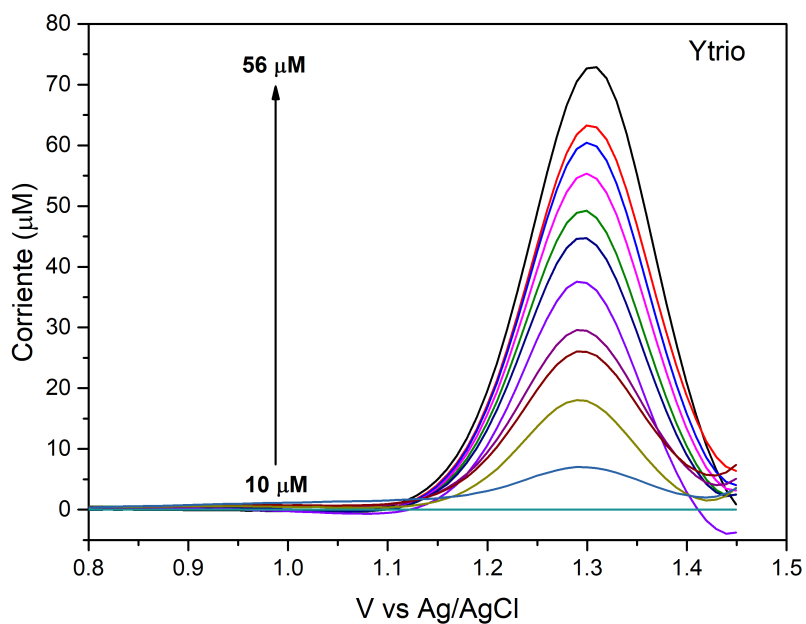
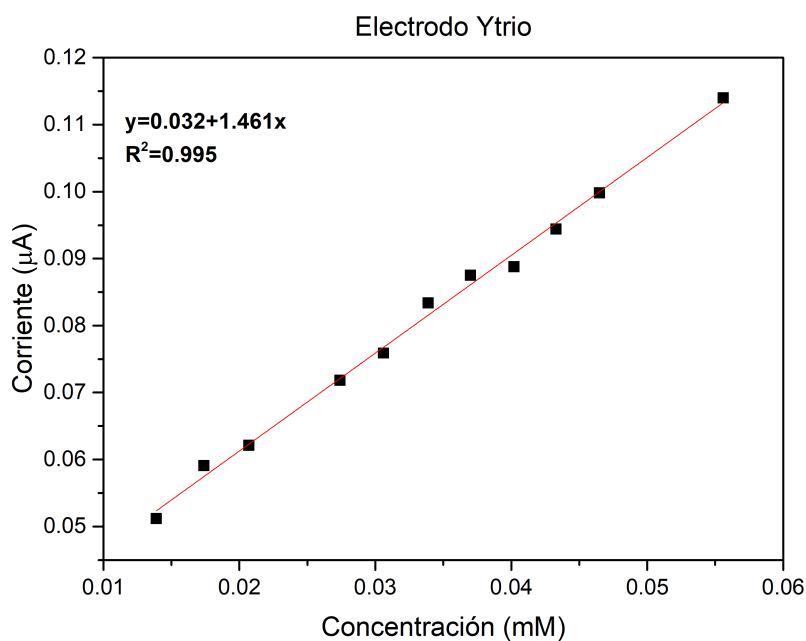


Figura 5.3: Respuesta voltamperométrica del IBP. (a) electrodo de pasta de carbón sin modificar. (b) Respuesta de los electrodos modificados. El experimento se realizó en una solución de PBS 0.1 M, con una concentración de IBP de 1×10^{-3} M.

ms. Se agregaron alíquotas de la solución de IBP de $80 \mu\text{L}$ y se mantuvo en agitación aproximadamente 10 s. A cada alíquota se tomó la voltametría de pulso diferencial hasta llegar a una concentración cercana a $60 \mu\text{M}$. Los resultados para este primer electrodo se observan en la figura 4.4 (a) y (b).



(a)



(b)

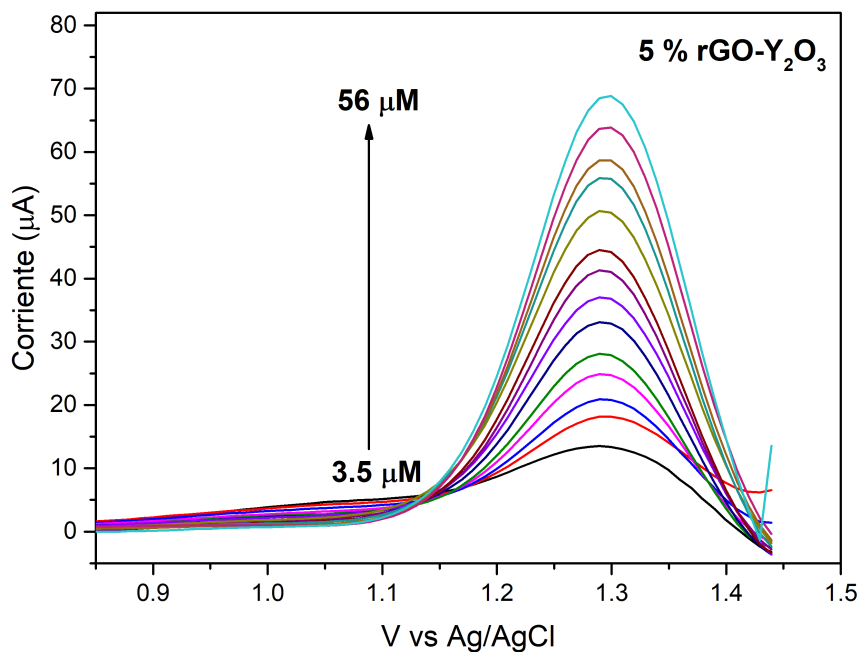
Figura 5.4: Respuesta electroquímica al IBP del electrodo modificado con Y_2O_3

CAPÍTULO 5. ELECTRODOS MODIFICADOS PARA EL SENSADO ELECTROQUÍMICO 50

Mientras que la respuesta para el electrodo modificado con 5 % GO-Y₂O₃ se muestra en la figura 4.6.

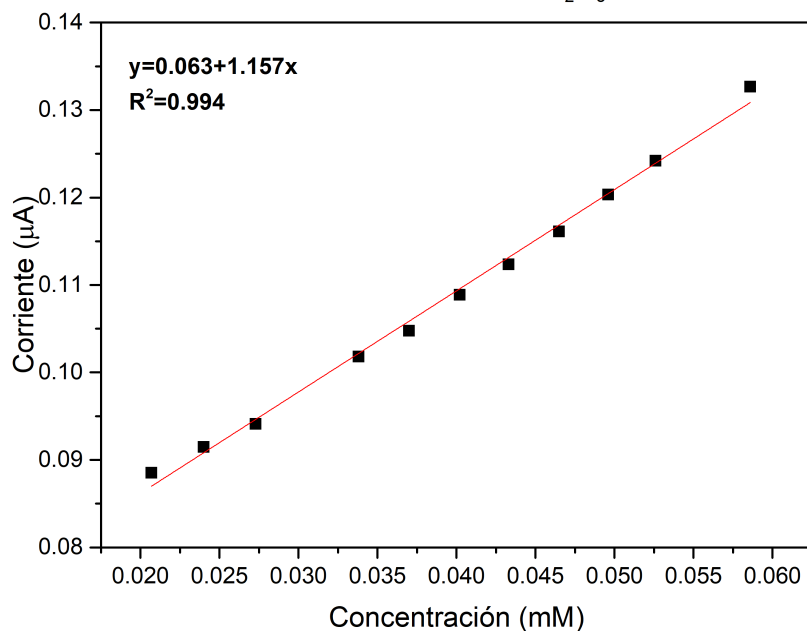
El valor de sensibilidad correspondiente a cada electrodo se obtiene al dividir el valor de la pendiente de la respuesta lineal de concentración sobre el área de trabajo del electrodo $Sensibilidad = \frac{b}{Area_{electrodo}}$. Los valores son para el electrodo de pasta de carbón con Y₂O₃ es 7.45 $\mu A/cm^2$ y para el 5.9 $\mu A/cm^2$ para el electrodo de 5 % rGO-Y₂O₃.

La respuesta entre ambos casos de estudio, no resulta tener una diferencia muy amplia, por lo que se atribuye que el material que provoca las reacciones de oxidación-reducción del IBP es el Y₂O₃. si embargo podemos decir también que el GO aumenta la intensidad en la voltametría cíclica pero sin beneficiar a la señal de IBP, por lo menos no con los materiales sintetizados.



(a)

Electrodo 5% rGO-Y₂O₃



(b)

Figura 5.5: Respuesta electroquímica al IBP del electrodo modificado con 5 % GO-Y₂O₃

Capítulo 6

Conclusiones

- Se obtuvieron con éxito los materiales precursores: Y_2O_3 de fase cúbica por método Sol-Gel y GO por el método de Hummers modificado. Ambos métodos se realizaron utilizando casi totalmente la infraestructura del laboratorio, realizando más de una síntesis que fueron coincidentes y/o reproducibles.
- Mediante microscopía electrónica de barrido, pudimos observar que los cúmulos de Y_2O_3 están compuestos de nanopartículas; de este hecho concluimos que es necesario modificar el método solvotermal para la síntesis de compósitos con el fin de separar dichos cúmulos de Y_2O_3 y así obtener un material compuesto más cercano al planteado (hojuela de grafeno recubierta de nanopartículas de ytria).
- Los espectros IR obtenidos de manera computacional del sistema grafeno- Y_2O_3 muestran que las vibraciones más fuertes son debido a estiramientos C-O pero también muestran que hay ligeras vibraciones O-Y (495 y 703 cm^{-1}) de estiramiento en conjunto con las vibraciones de los enlaces de carbono del grafeno que podemos correlacionar con las bandas de nuestros espectros FTIR experimentales en alrededor de 750 cm^{-1} y la modificación de la banda Y-O cercana al 500 cm^{-1} . Este hecho es una evidencia importante ya que existen pocos reportes de este tipo en la literatura y pudimos corroborar a partir de los modelos compu-

tacionales planteados, los principales tipos de enlaces que están presentes en los compósitos sintetizados, habiendo enlaces covalentes Y-O en los sistemas estudiados. Pp. 53. Cambia el segundo párrafo (el que comienza con.

- Mediante espectroscopía Raman se observaron corrimientos de las bandas características tanto del Y_2O_3 como del óxido de grafeno, las cuales nos dan un indicio más de la unión de los materiales precursores a pesar de que no se obtuvo la modificación deseada del material.
- Se llevó a cabo un estudio teórico-computacional, a través del formalismo de funcionales de la densidad, conociendo a detalle diversas propiedades electrónicas de los compósitos del tipo GO-Y₂O₃, destacando energías de adsorción, mapas de potencial electrostático y frecuencias vibracionales para calcular los espectros vibracionales descritos previamente.
- Las energías de adsorción obtenidas nos habla un poco con qué facilidad es posible anclar o crear enlaces en los diferentes grupos funcionales que contiene el óxido de grafeno, así como en sus bordes y defectos. En este caso, las energías de adsorción más espontaneas obtenidas son para los casos del Grafeno-COOH-Y en el borde y del Grafeno-defecto-Y, siendo -2.74 y -0.36 eV/atomo, respectivamente.
- Se obtuvieron mapas de potencial que nos ayudan a elucidar la reactividad del material, sin embargo, es necesario complementar el sistema con el analito de IBP y obtener los HOMO y LUMO para poder correlacionar estos datos con su comportamiento en los experimentos de electroquímica.
- Se fabricaron electrodos de pasta de carbono y se modificaron con los materiales sintetizados. Debido a la poca correlación en el comportamiento en las pruebas de voltametría y voltametría diferencial de barrido para la detección de IBP podemos inferir algunas cosas importantes:

- Confirmamos que los materiales sintetizados no tienen la suficiente interacción fisicoquímica como para alterar de manera significativa la señal de sensado del IBP sin embargo obtuvimos un intervalo lineal de respuesta electroquímica que es comparable con otros materiales reportados.
- El Y_2O_3 muestra por si solo una respuesta comparable con otros reportes de electrodos de pasta modificados, por lo que la estrategia de mejorar la interacción fisicoquímica de los compósitos de grafeno- Y_2O_3 continúa siendo una estrategia atractiva. Finalmente queda clara la importancia de los modelos computacionales planteados en el presente trabajo, debido a que coadyuvaron a la caracterización geométrica y electrónica de compositos del tipo GO- Y_2O_3 , corroborando como principal resultado, los tipos de modos vibracionales presentes en los sistemas estudiados, a través de los espectros FTIR y el cálculo de las frecuencias vibracionales teóricas.

Perspectivas

- a) Modificar la síntesis solvotermal: Como se expuso, la solubilidad del Y_2O_3 en 1-butanol-etanol se vió un tanto comprometida, lo que causó que obtuvieramos compósitos con cúmulos grandes de Y_2O_3 . Se tiene que buscar otro solvente con mejor desempeño que permita el uso de temperaturas mayores a $150\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener materiales con dispersiones de tamaño menores de los cuales se pueda obtener evidencia experimental más evidente de enlaces C-O-Y
- b) Hacer un análisis detallado de la estructura de bandas del material compuesto. Esto nos daría mayor información de su naturaleza electrónica tanto en transporte como en estructura.
- c) Obtener los mapas de potencial electrostático del IBP e insertar la molécula en nuestro modelo computacional para obtener igualmente datos de la interacción fisicoquímica e inferir con mayor detalle cuál es la interacción entre el compósito y el analito.

Bibliografía

1. L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, E.É. Belova, J. Brüning, A.S. Fedorov, Metal-semiconductor (semimetal) superlattices on a graphite sheet with vacancies, *JETP Lett.* 84 (2006) 115–118. doi:10.1134/S0021364006150033.
2. T. Gupta, *Carbon*, Springer-Verlag (2015). doi: 10.10072F978-3-319-66405-7.
3. R.S. Ruoff, S. Watcharotone, I. Jung, S. Stankovich, R. Piner, D. a Dikin, N. Son-Binh, *Graphene-based materials*, 2007.
4. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, K.S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action.* 306 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
6. W. de Heer, C. Berger, X. Wu. arXiv 0704.0285v1 [cond-mat.mes-hall]. April 2007
7. M. Aliofkhazraei, N. Ali, W.I. (William I.. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni, S. Properties, *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties*, 2016. doi:doi:10.1201/b19642-35.

8. F.M. Koehler, W.J. Stark, *Organic Synthesis on Graphene*, (2013) 2297–2306. doi:10.1021/ar300125w.
9. <http://www.gaceta.unam.mx/20170622/tierras-raras-base-de-la-sustentabilidad-energetica/>
Patricia López, 22 de junio de 2017 TIERRAS RARAS, BASE DE LA SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA Gaceta digital UNAM
10. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/rare-earth-crisis.html>
11. Tierras raras y metales estratégicos. Grijalva Rodríguez Tomás Israel *Geomimet* XLI Noviembre-diciembre 2014
12. P.A. Rasheed, T. Radhakrishnan, P.K. Shihabudeen, N. Sandhyarani, *Biosensors and Bioelectronics* Reduced graphene oxide-yttria nanocomposite modified electrode for enhancing the sensitivity of electrochemical genosensor, *Biosens. Bioelectron.* 83 (2016) 361–367. doi:10.1016/j.bios.2016.04.057.
13. T. Kaneko, T. Ohno, *First-principles study of electronic structures of graphene on Y₂O₃*, (2016) 0–4.
14. J.X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W.K. Chim, W.K. Choi, *Native point defects in yttria and relevance to its use as a high-dielectric-constant gate oxide material : First-principles study*, (2006) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.73.104101.
15. F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory properties and predictions*, Oxford University Press (2014).
16. T. Liang, Y. Kong, Ho. Chen, M. Xu. *From Solid Carbon Sources to Graphene*. *Chinese Journal of chemistry* 34,1 (2016) doi.org/10.1002/cjoc.201500429.
17. D. C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, *ACS Nano*.

- 4 (2010) 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.
18. H. Raghubanshi, S.M. Ngobeni, A.O. Osikoya, N.D. Shooto, C.W. Dikio, E.B. Naidoo, E.D. Dikio, R.K. Pandey, R. Prakash, Synthesis of graphene oxide and its application for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 169–178. doi:10.1016/j.jiec.2016.11.028.
 19. Wei Gao. R. Recipes, Graphene Oxide, Springer International Publishing. (2015) 1-28.
 20. R. Yuan, J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou, J. Chen, Applied Surface Science Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 868–877. doi:10.1016/j.apsusc.2017.04.181.
 21. N. Li, K. Yanagisawa, Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1738–1743. doi:10.1016/j.jssc.2008.03.031.
 22. R.O. Nanopolyhedra, Rare-Earth Oxide Nanopolyhedra, Nanoplates, and Nanodisks**, (2005) 3256–3260. doi:10.1002/anie.200462573.
 23. G. Huang, H. Zhanglian, Z. Shizhu, Z. Pengyue, F. Xianping, Synthesis of Yttrium Oxide Nanocrystal via Solvothermal Process, *J. Rare Earths.* 24 (2006) 47–50. doi:10.1016/S1002-0721(07)60319-6.
 24. X. He, Y. Zhou, H. Liang, Cun⁺-assisted synthesis of multi- and single-phase yttrium oxide nanosheets, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 6829. doi:10.1039/c3tc31321b
 25. R. Mellado-Vázquez, M. García-Hernández, A. López-Marure, P.Y. López-Camacho, Á. de J. Morales-Ramírez, H.I. Beltrán-Conde, Sol-gel synthesis and antioxidant properties of yttrium oxide nanocrystallites incorporating P-123, *Materials (Basel).* 6 (2014) 6768–6778. doi:10.3390/ma7096768.

26. M. Hajizadeh-Oghaz, R.S. Razavi, M. Barekat, M. Naderi, S. Malekzadeh, M. Rezazadeh, Synthesis and characterization of Y_2O_3 nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 682–691. doi:10.1007/s10971-016-3986-3.
27. R. V. Mangalaraja, J. Mouzon, P. Hedström, I. Kero, K.V.S. Ramam, C.P. Camurri, M. Odén, Combustion synthesis of Y_2O_3 and $Yb-Y_2O_3$. Part I. Nanopowders and their characterization, *J. Mater. Process. Technol.* 208 (2008) 415–422. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.01.023.
28. K. Jayasankar, A. Pandey, B.K. Mishra, S. Das, Evaluation of microstructural parameters of nanocrystalline Y_2O_3 by X-ray diffraction peak broadening analysis, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2015) 195–200. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.005.
29. Y. Zhang, S. Yuan, Y. Zhao, H. Wang, C. He, Synthesis of novel yttrium-doped graphene oxide nanocomposite for dye removal, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 7897–7903. doi:10.1039/C4TA01057D.
30. T. Saravanan, P. Anandan, M. Azhagurajan, M. Arivanandhan, K. Pazhanivel, Y. Hayakawa, R. Jayavel, Synthesis and characterization of Y_2O_3 -reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications, *Mater. Res. Express.* 3 (2016) 75502. doi:10.1088/2053-1591/3/7/075502.
31. H. Choi, S.H. Cho, S. Khan, K.-R. Lee, S. Kim, Roles of an oxygen Frenkel pair in the photoluminescence of Bi^{3+} -doped Y_2O_3 : computational predictions and experimental verifications, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 6017–6024. doi:10.1039/C4TC00438H.
32. M. Cariglia, Electronic Properties of Curved Few-Layers Graphene: A Geometrical Approach, (2018) 1–18. doi:10.3390/condmat3020011.

33. T. Ma, B. Li, T. Chang, Chirality- and curvature-dependent bending stiffness of single layer graphene, 201901 (2014) 2012–2015. doi:10.1063/1.3660739.
34. B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, V. Kanan, S. Joshi, Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication, *Nat. Publ. Gr.* (2017) 1–14. doi:10.1038/srep45030.
35. J. Chen, F. Chi, L. Huang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, C. Li, Synthesis of graphene oxide sheets with controlled sizes from sieved graphite flakes, *Carbon N. Y.* 110 (2016) 34–40. doi:10.1016/j.carbon.2016.08.096.
36. H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing, High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. doi:10.1038/srep36143.
37. L. Yuan, L. Kang, Y. Chen, D. Wang, J. Gong, C. Wang, M. Zhang, X. Wu, Hydrogen storage capacity on Ti-decorated porous graphene: First-principles investigation, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 843–849. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.231.
38. S.D. Perera, R.G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K.J. Balkus, Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity, (2012). doi:10.1021/cs200621c.
39. Y. Dong, X. Niu, W. Song, D. Wang, L. Chen, F. Yuan, Y. Zhu, Facile Synthesis of Vanadium Oxide / Reduced Graphene Oxide Composite Catalysts for Enhanced Hydroxylation of Benzene to Phenol, (2016).
40. C. Sarkar, S.K. Dolui, RSC Advances nanocomposite and its enhanced catalytic activity, (2015) 60763–60769. doi:10.1039/c5ra10551j.
41. B.R. Singh, M. Shoeb, W. Khan, A.H. Naqvi, Synthesis of graphene / zirconium oxide nanocomposite photocatalyst for the removal of rhodamineB dye from aqueous environment, *J. Alloys Compd.* 651 (2015) 598–607. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.231.

42. A. Abdulghani, W. Al-Ogedy. Preparation and characterization of yttrium oxide nanoparticles at different calcination temperatures. *Iraqi Journal of Science*, 2015, Vol 56, No.2C, pp: 1572-1587.
43. M.A. Pimenta, R. Saito, A. Gru, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Origin of the 2450 cm^{-1} Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes, *Carbon* 43 (2005) 1049–1054. doi:10.1016/j.carbon.2004.11.044.
44. A. Kruk, Optical and structural properties of arc melted Ce or Pr – doped Y_2O_3 transparent ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16909–16914. doi:10.1016/j.ceramint.2017.09.092.
45. G. Schaack, J. a. Koningstein, Phonon and Electronic Raman Spectra of Cubic Rare-Earth Oxides and Isomorphous Yttrium Oxide, *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1970) 1110. doi:10.1364/JOSA.60.001110.
46. W.C. Wang, M. Badylevich, V. V Afanas, A. Stesmans, C. Adelman, S. Van Elshocht, J.A. Kittl, C. Walczyk, C. Wenger, W.C. Wang, M. Badylevich, V. V Afanas, A. Stesmans, C. Adelman, Band alignment and electron traps in Y_2O_3 layers on (100) Si Band alignment and electron traps in Y_2O_3 layers on „100 . . . Si, *Appl. Phys. Lett.* 132903 (2011) 3–6. doi:10.1063/1.3236536.
47. Y. Nigara. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide. *Japanese Journal of Applied Physics* 7 (1968), 4.
electro
48. M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E. Lay, K. Chng, A. Ambrosi, A. Bonanni, Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 954–965. doi:10.1016/j.trac.2010.05.011.
49. M. Pumera, *Nanomaterials for Electrochemical Sensing and Biosensing*, PanStanford Publishing 2013 CRC Press

50. R. Adams. Carbon Paste Electrodes, *Analytical Chemistry* 30-9 (1958)
51. F. Highton. The pharmaceutics of ibuprofen. *ibuprofen: a critical review*. Taylor and Francis 2005.
52. D.R. Brocks, F. Jamali. The pharmacokinetics of ibuprofen in humans and animals. *Ibuprofen: a critical review*. Taylor and Francis 2005.
53. C. Olson, R. Adams, Carbon application, *Anal Chem. Acta*, 22 (1960) 582-589
54. C. Martínez-Sánchez, L.M. Torres-rodríguez, L.H. Velázquez-jimenez, J. Israel, Use of Carbon Paste Electrode Modified with Biomass for Studying the Equilibria , Kinetics , and Proton Exchange Processes Associated with Bioaccumulation, (2012) 1121–1128. doi:10.1002/elan.201200052.
55. B. Mekassa, M. Tessema, B.S. Chandravanshi, M. Tefera, Square wave voltammetric determination of ibuprofen at poly(L-aspartic acid) modified glassy carbon electrode, *IEEE Sens. J.* 18 (2017) 37–44. doi:10.1109/JSEN.2017.2769137.