

**OBTENCIÓN DE CARBÓN TIPO GRAFENO A PARTIR DE PIRÓLISIS DE
BIOMASA Y SU CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.**



ANDRES FELIPE PACHECO PACHECO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2022**

**OBTENCIÓN DE CARBÓN TIPO GRAFENO A PARTIR DE PIRÓLISIS DE
BIOMASA Y SU CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Físico

ANDRES FELIPE PACHECO PACHECO

Director

Ph.D Cristian David Miranda Muñoz

Coodirector

Ph.D Alfonso Enrique Ramírez Sanabria

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2022**

Nota de Aceptación

Director-----

Ph.D Cristian David Miranda Muñoz

Co-Director-----

Ph.D Alfonso Enrique Ramírez Sanabria

Jurado-----

Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado-----

Ph.D Diego Fernando Coral Coral

Fecha de Sustentación: Popayán 22 / Diciembre/2022

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a mis padres José Enio Pacheco y Libia María Pacheco Arroyo, a mis tíos Dolores Pacheco Arroyo y Ever Alonso Pacheco Arroyo, por el apoyo que me brindaron para culminar esta etapa tan bonita e importante en mi vida, sé que no fue fácil, pero con gran esfuerzo todo fue posible. También a mi hijo Nahitan David Pacheco que llegó a mostrarme una perspectiva distinta de la vida y ha sido una motivación extra en este logro. A los que fueron mis profesores, Cristian David Miranda Muñoz y Alfonso Enrique Sanabria por sus valiosos aportes que fueron de gran ayuda para la culminación de este trabajo, también por abrirme las puertas del grupo de investigación CaTaLiSiS en donde hay un gran ambiente personal e investigativo y en donde hice grandes amistades que me apoyaron en diversas situaciones, Luisa Damaris Ramos, Jean Pierre Calvache, Carolina Imbachi, David Alejandro Montilla y Fabian Ramírez Chavarro. Muchas gracias por su ayuda y su amistad. A mis compañeros no solo de la carrera y la universidad sino en general, porque con sus consejos y aportes influyeron de una manera positiva. A la Universidad del Cauca por brindarme la oportunidad de realizar un pregrado de alto nivel, del cual me siento muy orgulloso.

RESUMEN

El desarrollo tecnológico en las últimas décadas ha sido impactante por el descubrimiento de propiedades en distintos materiales favorables para la evolución tecnológica, aun así, este tipo de materiales está llegando a un determinado límite de implementación, porque no cumplen con características y propiedades físicas indispensables para el desarrollo tecnológico. Es por esto que el estudio de otros tipos de materiales que puedan suplir estas necesidades está generando un gran impacto y una gran demanda para la producción de dispositivos que sean modernos y eficientes a la hora de cumplir una determinada tarea. El grafeno es un material muy versátil a la hora de ser implementado en el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento, es por esto que el estudio de métodos de obtención con materia prima de fácil adquisición está obteniendo gran demanda a nivel investigativo.

La producción mundial de café genera toneladas (cerca de 10 millones de toneladas) de residuos sólidos y líquidos[1]. Actualmente Colombia se posiciona en uno de los primeros lugares en la producción mundial de café, por lo que existen gran parte de residuos en nuestro territorio, residuos de los cuales, no se tiene un adecuado manejo y generan problemas medioambientales. Es por esto que se ha estudiado e implementado un método en el cual se dé un uso apropiado de los residuos de la industria del café, como la cascarilla del café, con el fin de obtener un material similar al grafeno (carbón tipo grafeno CTG). Inicialmente se implementó un proceso de pirólisis de biomasa. Posteriormente, la separación de las láminas de grafeno, fue posible debido a la interacción π - π entre las láminas de grafeno y la D-tirosina que facilitó su exfoliación; también se implementó el proceso de obtención del óxido de grafeno, con el fin de comparar estructural y morfológicamente ambos materiales. Para la caracterización eléctrica se analizaron cualitativa y cuantitativamente tres tipos de materiales, entre ellos el CTG, el pirolizado (que es obtenido en el proceso de pirólisis de la cascarilla de café sin tratamiento con tirosina) y grafito, con el fin de calcular su resistencia eléctrica y verificar el comportamiento de cada uno al estar sometidos a una diferencia de potencial y a una presión determinada.

ABSTRACT

The technological development in the last decades has been impressive due to the discovery of properties in different materials favorable for technological evolution, even so, this type of materials is reaching a certain limit of implementation, because they do not meet the characteristics and physical properties essential for technological development. This is why the study of other types of materials that can meet these needs is generating a great impact and a great demand for the production of devices that are modern and efficient in fulfilling a certain task. Graphene is a very versatile material when it comes to be implemented in the development of high-performance devices, which is why the study of methods of obtaining raw materials that are easy to acquire is in great demand at the research level.

World coffee production generates tons (close to 10 million tons) of solid and liquid waste [1]. Colombia is currently positioned in one of the first places in the world production of coffee, for which reason there is a large part of waste in our territory, waste that is not adequately managed and generates environmental problems. It is for this reason that a method has been studied and implemented in which an appropriate use is made of coffee industry residues, such as coffee husks, in order to obtain a material similar to graphene (graphene-like carbon CTG). Initially, a biomass pyrolysis process was implemented. Subsequently, the separation of the graphene sheets, was possible due to the π - π interaction between the graphene sheets and D-tyrosine that facilitated their exfoliation; the process of obtaining graphene oxide was also implemented, in order to compare structurally and morphologically both materials. For the electrical characterization, three types of materials were qualitatively and quantitatively analyzed, among them CTG, pyrolyzed (obtained in the coffee husk pyrolysis process without tyrosine treatment) and graphite, in order to calculate their electrical resistance and verify the behavior of each one when subjected to a potential difference and to a determined pressure.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	1
RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	3
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABLAS	9
<i>Introducción</i>	10
CAPITULO I: ASPECTOS EXPERIMENTALES	13
➤ El Café	14
➤ Proceso de Obtención de la cascarilla de café	15
➤ Biomasa	17
➤ Materiales a base de carbono	18
➤ Grafeno	18
➤ Óxido de grafeno (OG).....	21
➤ Métodos de Obtención del Grafeno	22
➤ Síntesis de grafeno mediante deposición química en fase de vapor (CVD)	23
➤ Síntesis mediante exfoliación de grafito.....	24
➤ Pirolisis de biomasa	24
➤ Caracterización eléctrica: Método de las cuatro puntas.....	25
✓ Obtención de la biomasa (cascarilla de café).....	27
✓ Almacenamiento y tratamiento de la biomasa (que implica un proceso de homogenización de tamaño de material)	27
✓ Obtención de carbón a partir del proceso de pirólisis (que se hace en una atmosfera no oxidante y conlleva el respectivo tratamiento térmico).....	27
✓ Separación del carbón tipo grafeno (aprovechando la interacción tipo π - π entre las capas de grafeno y la D-tirosina).....	27
✓ Obtención de óxido de grafeno, OG (implementando el método de Hummers modificado).	27

CAPÍTULO II: ASPECTOS EXPERIMENTALES	27
➤ Obtención de la biomasa.....	28
➤ Almacenamiento y tratamiento a la biomasa.....	30
➤ Obtención de carbón a partir del proceso de pirólisis	30
➤ Separación del carbón tipo grafeno	31
➤ Obtención de óxido de grafeno (OG)	32
Técnicas de caracterización.....	33
➤ Análisis Termogravimétrico (TGA)	33
➤ Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	34
➤ Difracción del Rayos X.....	34
➤ Espectroscopía Raman.....	35
➤ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	36
➤ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
➤ Caracterización eléctrica.....	37
CAPITULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS	42
➤ Análisis termogravimétrico (TGA)	43
➤ Espectroscopía de infrarrojo IR.....	44
➤ Difracción de Rayos X (DRX).....	46
➤ Espectroscopía Raman.....	48
➤ Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	51
1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	52
➤ CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	53
CONCLUSIONES	60
Consideraciones	62
Anexos.....	63
BIBLIOGRAFÍA.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. (a) Cafeto. (b) Granos de café maduro o café cereza.....	14
Figura 1.2. Anatomía del café cereza.	15
Figura 1.3. Pergamino o Cascarilla de café.	16
Figura 1.4. Modos de obtención y tipos de biomasa.....	17
Figura 1.5. Modelos moleculares de diferentes tipos de nanoestructuras de carbono hibridadas similares a sp^2 que exhiben diferentes dimensionalidades. 0D, 1D, 2D y 3D: (a) C60: Buckminsterfullereno; (b) fullerenos gigantes anidados o cebollas grafitadas; (c) nanotubo de carbono; (d) nanoconos o nanocuernos; (e) nanotoroides; (f) superficie de grafeno; (g) cristal de grafito 3D; (h) Superficie de haeckelita; (i) nanocintas de grafeno; (j) grupos de grafeno; (k) nanotubo de carbono helicoidal; (l) cadenas cortas de carbono; (m) cristales de Schwarzita 3D; (n) nanoespumas de carbono(superficies de grafeno interconectadas con canales); (o) redes de nanotubos 3D, y (p) redes de nanocintas 2D.[2].....	19
Figura 1.6. (a) esquema del solapamiento de orbitales en un hexágono de grafeno. En el se pueden evidenciar los enlaces tipo σ formando la red hexagonal y el orbital π formado por el solapamiento lateral de los orbitales p. (b) estructura atómica del grafeno, donde se encuentran indicados los parámetros de red a_1 y a_2 [17].....	20
Figura 1.7. Estructura del grafeno en la cual se puede evidenciar su forma o similitud a la de un panal de abeja en la cual cada átomo de carbono esta enlazado formando un hexágono [1].	21
Figura 1.8. Obtención y estructura del oxido de grafeno [23].	22
Figura 1.9. Esquema de procedimientos alternativos para obtener grafeno [19]...	22
Figura 1.10. Mecanismo de formación de grafeno mediante CVD [19].....	23
Figura 1.11. Representación esquemática de la materia prima, productos y variables involucradas en el proceso de pirólisis [26].	25
Figura 1.12. Esquema del método de las cuatro puntas.....	26
Figura 2.1. Maquina despulpadora de café. Ubicada en la finca la Sultana de la Universidad del Cauca.	28
Figura 2.2. Zona de secado de café. Finca La Sultana.....	29

Figura 2.3. Trilladora encargada de quitar la cascarilla del grano café. Finca la Sultana.....	29
Figura 2.4. Montaje empleado para realizar el proceso de pirólisis. (a) Reactor sellado para purgar el sistema con N ₂ , (b) mufla a 900°C con el flujo constante de N ₂	30
Figura 2.5. Carbón obtenido del proceso de pirolisis.	31
Figura 2.6. Separación por decantación entre CTG y carbón.....	32
Figura 2.7. Montaje para emplear del método Hummers modificado para la obtención del OG.....	33
Figura 2.8. Troquel y pistón 1 y 2 implementados para las mediciones eléctricas.....	37
Figura 2.9. Montaje experimental del método de las cuatro puntas modificado. (a) Montaje completo. (b) troque y pistones polarizados eléctricamente.....	38
Figura 2.10. Transductor implementado para la lectura de bajas presiones bajas respecto a las proporcionadas por la prensa. (a) Fotografía de la Celda de carga de 50 kg (sen-10245). (b) Pin out de la celda de carga.	39
Figura 2.11. Pines HX711.....	39
Figura 2.12. Modulo HX711.....	40
Figura 2.13. Esquema del circuito implementado para las mediciones de presión.	41
Figura 2.14. Montaje del módulo HX711 y conectores para la celda y el Arduino.	41
Figura 3.1. TGA de la cascarilla de café. Se observan tres regiones en las cuales se dan las descomposiciones de la celulosa, hemicelulosa y la lignina, entre otros componentes que posee la cascarilla de café.	43
Figura 3.2. comparativa de espectros de infrarrojos entre (a) pirolizado, (b) óxido de grafeno OG, (c) carbón tipo grafeno CTG, (d) grafito, (e) cascarilla de café.	46
Figura 3.3. Comparativa de espectros de DRX entre (a) patrón de difracción de OG, (b) patrón de difracción del carbón tipo grafeno CTG, (c) patrón de difracción del grafito.....	47
Figura 3.4. Espectro Raman con indicación de la asignación de las bandas. (a) Espectro Raman del óxido de grafeno OG, (b) Espectro Raman del carbón tipo grafeno CTG.	49
Figura 3.5. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopia Electrónica de Barrido de las muestras de CTG. (a) 20 μm y mag= 2.01	

KX, (b) 20 μm y mag= 4 KX, (c) 20 μm y mag=2.01 K X, (d) 100 μm y mag=500 X	51
Figura 3.6. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopia Electrónica de Barrido de las muestras del pirolizado. 30 μm	52
Figura 3.7. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopia Electrónica de Transmisión TEM. (a) 1 μm (b) 500 nm.....	53
Figura 3.8. Curvas de corriente vs presión con distintos materiales. a) Curva de corriente vs presión con 100 mg de cada muestra. b) Curva de corriente vs presión con 200 mg de cada muestra.....	55
Figura 3.9. Diagrama de un conductor cilíndrico.....	55
Figura 3.10. Curva de Corriente vs Presión con distintas cantidades de CTG.	56
Figura 3.11. Corriente vs Presión con distintas cantidades de CTG, medidas en un rango de 0 a 0,04 TON gracias a la implementación de la celda de carga.....	57
Figura 3.12. Voltaje vs corriente con 100mg de CTG a diferentes presiones y datos obtenidos de la linealización, que proporcionan los valores de resistencia eléctrica.	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Composición de la cascarilla del café [12].....	16
Tabla 2. Conexiones del módulo HX711 [35].	40
Tabla 3: Características de los materiales obtenidas a partir de los difractogramas de rayos X.....	48
Tabla 4: Valores de intensidades de las bandas D, G y 2D para el OG y CTG. ...	50
Tabla 5: Valores de resistencia eléctrica a presiones constantes, proporcionados por V vs I.....	58
Tabla 6: Densidad de corriente eléctrica.	58

Introducción

El carbono es capaz de formar diferentes estructuras, denominadas alótropos de carbono. En un principio se tenía que las únicas formas alotrópicas del carbono eran el grafito y el diamante, pero a medida que han avanzado las investigaciones respecto a este elemento, se han encontrado diversos materiales, entre ellos los que han causado gran interés son los materiales bidimensionales (2D) que han surgido con características y capacidades prometedoras y novedosas para diversas aplicaciones [2].

Tanto el progreso de la ciencia como de la tecnología depende del desarrollo e implementación de materiales con propiedades y características que puedan suplir los limitantes que presentan los materiales implementados en los dispositivos de uso convencional, como la miniaturización, la flexibilidad, la resistencia mecánica, entre otras.

El grafeno es un material bidimensional atractivo con características de gran impacto para el avance científico y tecnológico. Su producción a gran escala y de alta calidad, está atrayendo la atención de los investigadores en los últimos años, buscando que los procesos de obtención sean económicos y con un impacto ambiental menos nocivo que los convencionales.

Actualmente los materiales similares al grafeno están siendo implementados en aplicaciones muy prometedoras en componentes nanoelectrónicos y nanocompuestos, incluidos los de alta potencia, supercondensadores, transistores, células solares, sensores moleculares, baterías de iones de Litio y materiales altamente conductores y resistentes [3].

Hasta ahora se han empleado varios enfoques y métodos de obtención para la fabricación y síntesis del grafeno, como la exfoliación micromecánica de grafito, deposición química de vapor, crecimiento epixial, entre otros, de los cuales se tienen diversos grados de éxito en el logro de calidad y escalabilidad¹. Entre estos métodos, la reducción de óxido de grafeno es una de las formas más prometedoras y probablemente el método más aceptado en la preparación a gran escala,

¹ Se conoce como “escalabilidad” a la mejora en el rendimiento en la cantidad y calidad del grafeno obtenido.

considerando tanto la escalabilidad de este método como la pureza del producto final [4].

Por otro lado, la pirólisis ha sido una técnica común para sintetizar grafeno, puesto que da lugar a materiales con cierta estructura de grafito, es decir, con pocas láminas de grafeno[5].

El grupo de investigación CaTaLiSiS de la Universidad del Cauca tiene como uno de sus objetivos de investigación la obtención de carbón tipo grafeno (CTG) con propiedades estructurales y eléctricas, que lo hagan viable para aplicaciones a nivel científico y tecnológico. En particular, se busca obtener información acerca de los materiales con estructuras similares al grafeno, como el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, obtenidos mediante métodos no convencionales. Sumado a lo anterior, en diversas literaturas se encuentran estudios de la implementación de biomasa para la obtención de materiales similares al grafeno, pero hasta la fecha, no hay reportes de la implementación de la cascarilla de café como materia prima. Por lo tanto, esta investigación se abordó el reto de obtener carbón tipo grafeno a partir de cascarilla de café, usando el método pirólisis de biomasa; además las muestras obtenidas se caracterizaron eléctricamente con el fin de evaluar su respuesta como material conductor.

Para la obtención del material, se partió de residuos de la industria del café como materia prima, con el fin de hacer uso de recursos naturales renovables y de bajo costo. La cascarilla de café se eligió como material de partida debido a la enorme producción de café, no solo en la región del Cauca (área de productividad 77.235 hectáreas) [6] sino también en el país (área de productividad 688.961 hectáreas) [6]. Con este trabajo se brinda la posibilidad de generar un valor agregado a un residuo agroindustrial que en muchos de los casos puede convertirse con éxito en un material con características y propiedades prometedoras para avances científicos y tecnológicos. La preparación a gran escala de grafeno a través de pirólisis se convierte en un gran avance, además se incorpora un paso adicional pero simple en la purificación del grafeno mediante el uso de interacción de enlaces π - π con tirosina [4].

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo general de la investigación fue obtener carbón tipo grafeno a partir de pirólisis de residuos de la industria del café y caracterizarlo eléctricamente. En este documento se detalla el proceso seguido para la consecución de tal objetivo. Para ello, el primer capítulo se precisan los aspectos teóricos sobre la materia prima (cascarilla de café), la biomasa, las estructuras de

carbono, el grafeno, el óxido de grafeno, los métodos de obtención y caracterización eléctrica. El segundo capítulo detalla el proceso experimental donde se detallan los procesos de síntesis y los métodos de caracterización utilizados y el tercer capítulo contiene los resultados obtenidos y su respectivo análisis. Finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegó durante la ejecución de la propuesta de investigación.



En este capítulo se detallan aspectos relevantes que contribuyeron para la elaboración de este trabajo de grado. en el capítulo I encontraremos referencias respecto al café, su estructura, el modo de obtención de la cascarilla del café y su composición molecular, una breve definición de biomasa, la clasificación de esta y sus posibles implementaciones, posteriormente se describirán algunos materiales a base de carbono, entre ellos el grafeno y el óxido de grafeno, también sus posibles métodos de obtención convencionales y no convencionales, por último se mostrara una técnica de caracterización eléctrica que servirá como base para evidenciar el comportamiento eléctrico del material obtenido.

CAPITULO I: ASPECTOS EXPERIMENTALES

➤ El Café

El café, como producto comercial, es a nivel mundial una de las mercancías más fuertes, siendo que a 2012 se ubicaba en segundo lugar, superado sólo por el petróleo [7]. En particular, Colombia se posiciona como el tercer país con mayor producción de café en el mundo, solo detrás de Brasil y Vietnam, con una producción de 13,6 millones de sacos de café de 60 kg en el año 2018 [7].

El café es el fruto obtenido del cafeto (Figura 1.1), un arbusto de las regiones tropicales que puede alcanzar una altura de entre 3 a 10 metros. Es un importante cultivo de plantación perteneciente a la familia *Rubiaceae* y tribu *Coffeae*. Los miembros de esta familia son en gran parte de regiones tropicales o subtropicales que comprenden 400 géneros y 4800-500 especies[8]. Posee una hoja perenne, un tallo vertical prominente con un sistema de raíces poco profundas, las raíces de café arábica penetran relativamente más profundamente en el suelo mientras que las robustas tienen raíces alimentadoras concentradas muy cerca de la superficie del suelo.



(a)



(b)

Figura 1.1. (a) Cafeto. (b) Granos de café maduro o café cereza.

La anatomía del café cereza o del café (Figura 1.2) como es llamado comúnmente, se divide en dos partes fundamentales denominadas pericarpio y semilla. El pericarpio consta de tres capas externas del fruto, denominadas exocarpio (piel), mesocarpio (comúnmente llamado mucílago) y por último el endocarpio (pergamino o cascarilla de café), mientras que la semilla tiene tres componentes: una película

plateada denominada perisperma (piel plateada), el endospermo (semilla) y por último el embrión, que se localiza en la cara convexa del endospermo.

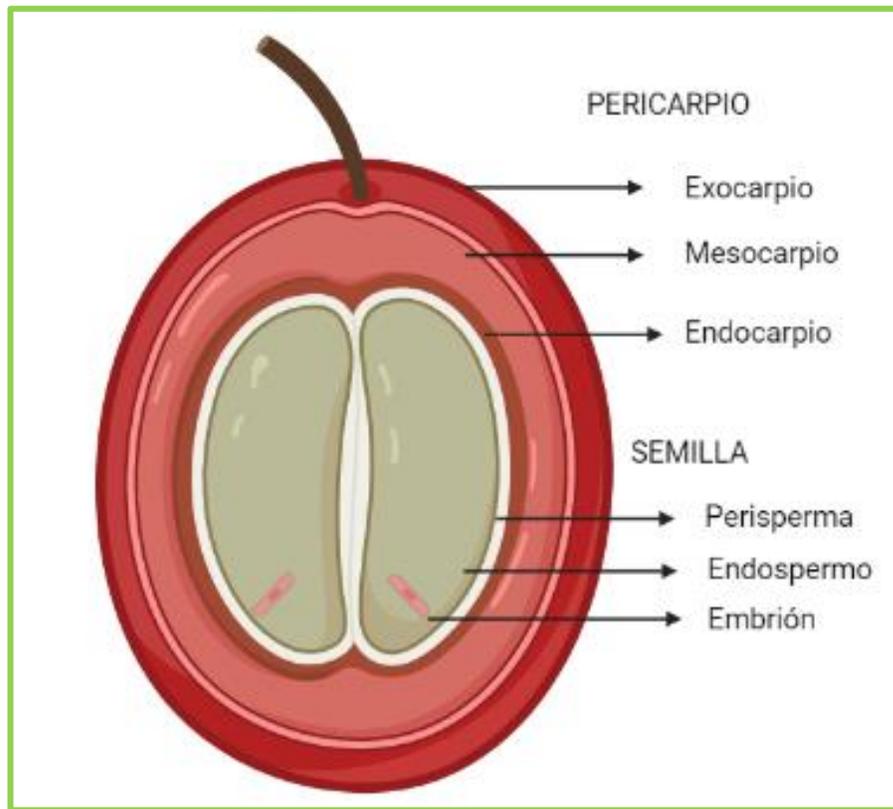


Figura 1.2. Anatomía del café cereza.

➤ **Proceso de Obtención de la cascarilla de café**

El café o el fruto del cafeto es una *drupa*² que se desarrolla en unas 15 semanas a partir de la floración; el endospermo se empieza a desarrollar a partir de la duodécima semana, y acumulará materia sólida en el curso de varios meses acumulando casi la totalidad de la energía producida por la fotosíntesis.[9]

Una vez maduro el café, se procede a su recolección, posteriormente se lleva a un proceso de despulpado, en el cual se les retira la cereza del grano, quedando el endocarpio en evidencia, pero recubierto de residuos de mucílago. El lavado del endocarpio es esencial ya que limpia los restos de mucílago que quedan en el grano

² Se conoce como “drupa” a un fruto de mesocarpio carnoso, fibroso que rodea un endocarpio leñoso.

y se eliminan azúcares. A continuación, se procede con el secado y trillado (artesanal o industrial) para retirar la cascarilla del grano de café.



Figura 1.2. Pergamino o Cascarilla de café.

Para obtener los granos que se utilizan para tostar, primero debe ser removido el pergamino mediante un descascarado o proceso de trillado artesanal, tal como ya fue mencionado. Este proceso produce un subproducto llamado pergamino (Figura 1.2), *cascarilla de café* o técnicamente endocarpio, que es muy rico en celulosa [10]. Dada su textura, este tipo de material extraído del café seco se implementa en muchos casos como material precursor para incinerar, o simplemente se toma como desecho. El pergamino o endocarpio cubre los dos hemisferios de la semilla de café y está compuesto en su mayoría por celulosa, hemicelulosa, lignina y ceniza, tal como se describe en la Tabla 1 [11].

Tabla 1: Composición de la cascarilla del café [12].

Componente	Cantidad (%)
(α)-Celulosa	40-49
Hemicelulosa	25-32
Lignina	33-35
Ceniza	0,5-1

➤ Biomasa

La definición de biomasa implementada en las directivas de la unión Europea es la siguiente: “Biomasa es la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de la agricultura (incluyendo sustancias vegetales y animales), silvicultura e industriales relacionadas, así como la fracción biodegradable de los residuos municipales e industriales”[13] (Figura 1.3).

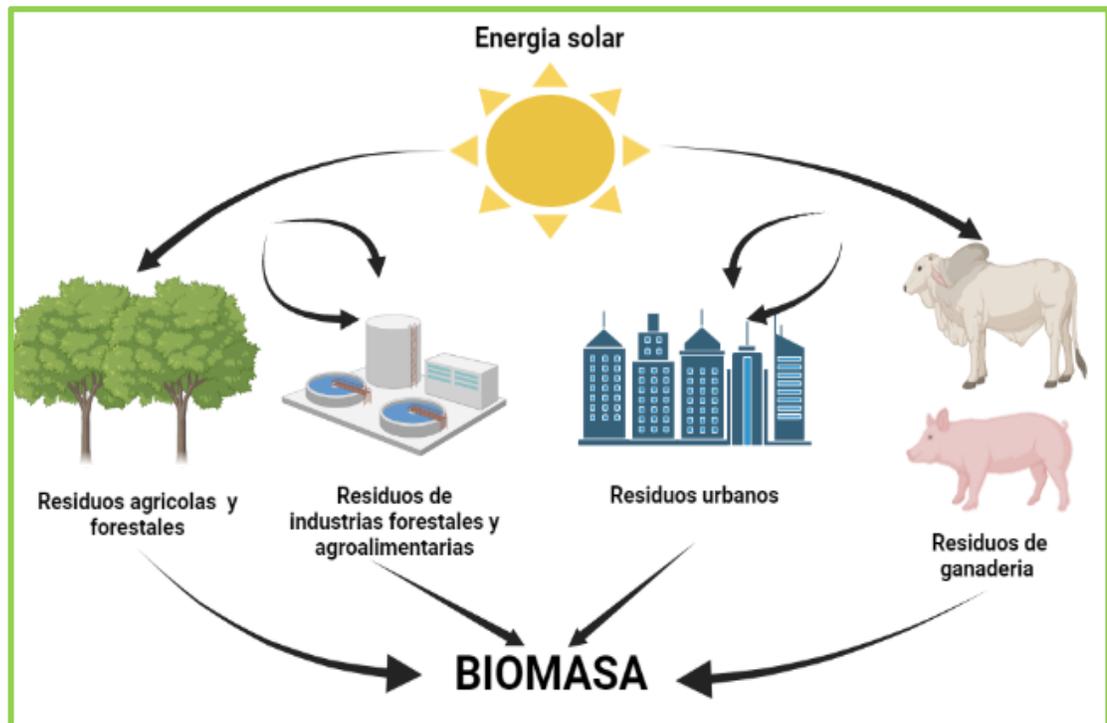


Figura 1.3. Modos de obtención y tipos de biomasa.

La biomasa, de eficiencia energética en su forma cruda, a menudo se quema de manera ineficiente, de modo que se desperdicia gran parte de energía. Los planificadores de energía deben considerar la aplicación de tecnologías avanzadas para convertir la biomasa cruda en portadores de energía modernos y eficientes, con el fin de aumentar la energía y productos que se puede extraer de la biomasa [14].

Existen distintos tipos de biomasa; la implementada en esta investigación se define como biomasa sólida, la cual tiene origen vegetal. Dependiendo del origen y composición de cada uno de los materiales y residuos utilizados, la biomasa sólida se divide en

- i) Primaria: formada por cultivos energéticos, o especies agrícolas para producción de biomasa lignocelulósica.
- ii) Secundaria: son los residuos forestales, residuos agrícolas leñosos o residuos agrícolas [13].

➤ **Materiales a base de carbono**

El carbono es un elemento muy versátil que es capaz de formar diversas estructuras a nanoescala, siendo que algunas de ellas se han descubierto durante los últimos 20 años[15]. De acuerdo a la configuración electrónica del carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$), tiene la capacidad de formar enlaces múltiples con otro átomo, dando como resultado una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades físicas y químicas muy diferentes (Figura 1.4). Los tipos de hibridación atómica que puede formar el carbono son [16]:

- **Hibridación sp :** este tipo de combinación se da cuando participa un electrón del orbital 2s y un electrón del orbital 2p, dando lugar a cadenas en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono formando un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo.
- **Hibridación sp^2 :** el orbital 2s se combina con dos orbitales 2p, generando tres orbitales moleculares. En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp^2 da origen a modelos moleculares de diferentes tipos de estructuras, tal y como se muestra en la figura 5.
- **Hibridación sp^3 :** el orbital 2s se combina con los tres orbitales 2p, generando cuatro orbitales en forma de tetraedro, que da lugar a sólidos con estructuras tridimensionales.

➤ **Grafeno**

El carbono posee cuatro electrones de valencia: tres de ellos tienen hibridación sp^2 y se encuentran formando enlaces covalentes tipo σ en el plano, con un ángulo de 120° , el restante se encuentra en el orbital tipo p. El solapamiento lateral de los orbitales tipo p da lugar a la formación de los enlaces π (Figura 1.5a), de lo que se obtiene un inmenso orbital molecular, deslocalizado entre todos los átomos de carbono que constituyen la capa de grafeno, denominado nube π . El gran orbital π no afecta de una manera relevante a la rigidez y dureza del grafeno, pero es el responsable de la gran movilidad electrónica que presenta [17]. Los átomos de

carbono en el grafeno se encuentran separados una distancia de 1.42 Å. El parámetro de red es de 2.46 Å y tiene dos átomos de carbono por celda unidad (Figura 1.5b).

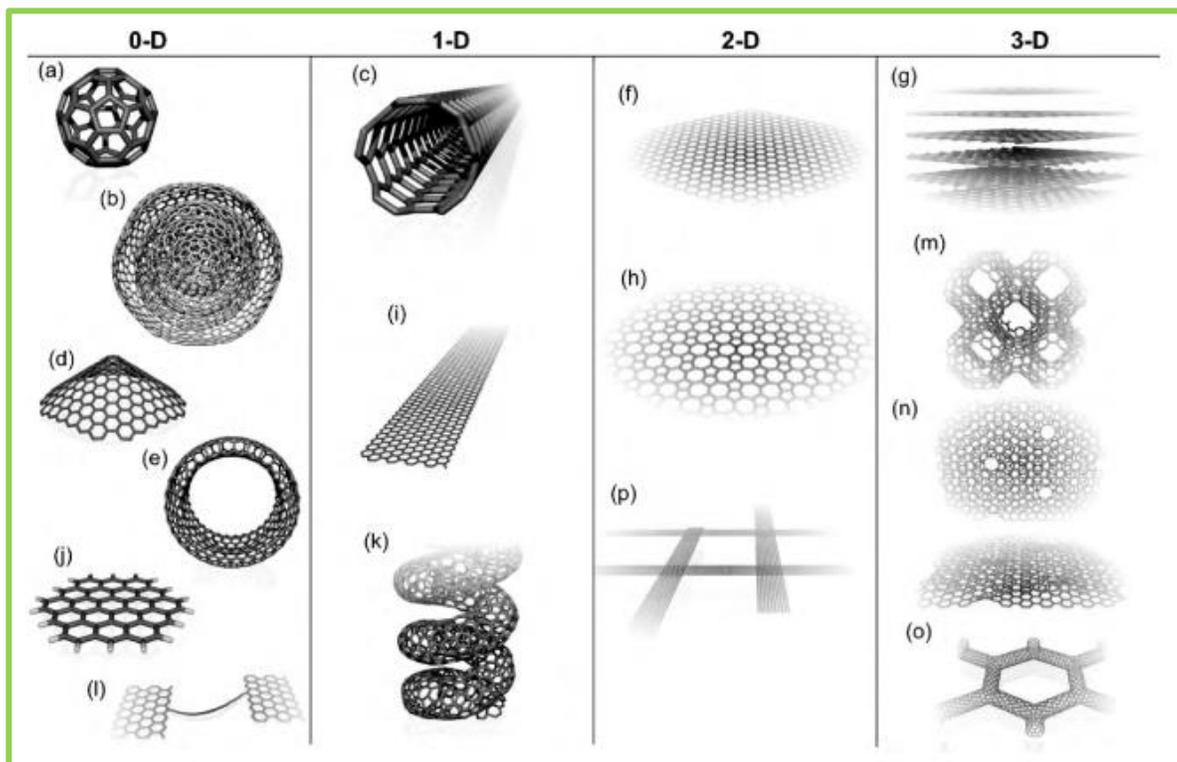


Figura 1.4. Modelos moleculares de diferentes tipos de nanoestructuras de carbono hibridadas similares a sp^2 que exhiben diferentes dimensionalidades. 0D, 1D, 2D y 3D: (a) C60: Buckminsterfullereno; (b) fullerenos gigantes anidados o cebollas grafitadas; (c) nanotubo de carbono; (d) nanoconos o nanocuernos; (e) nanotoroides; (f) superficie de grafeno; (g) cristal de grafito 3D; (h) Superficie de haeckelita; (i) nanocintas de grafeno; (j) grupos de grafeno; (k) nanotubo de carbono helicoidal; (l) cadenas cortas de carbono; (m) cristales de Schwarzita 3D; (n) nanoespumas de carbono (superficies de grafeno interconectadas con canales); (o) redes de nanotubos 3D, y (p) redes de nanocintas 2D.[2]

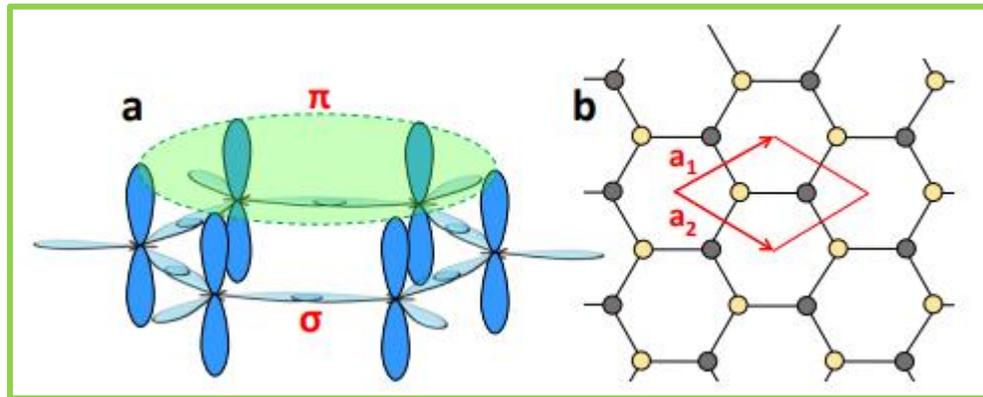


Figura 1.5. (a) esquema del solapamiento de orbitales en un hexágono de grafeno. En el se pueden evidenciar los enlaces tipo σ formando la red hexagonal y el orbital π formado por el solapamiento lateral de los orbitales p. (b) estructura atómica del grafeno, donde se encuentran indicados los parámetros de red a_1 y a_2 [17].

“Grafeno” es el nombre que se le da a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una red de panal bidimensional (2D), y es un componente básico para los materiales gráfiticos de todas las demás dimensionalidades[18]. Su estructura de panal de abeja perfecta (Figura 1.6) por átomos de carbono es la razón por la que el grafeno es un material ampliamente estudiado tanto por su potencial a nivel tecnológico como por interés científico [19].

La posibilidad de aislar monocapas atómicas de grafeno ha supuesto una revolución en la ciencia de materiales por sus prometedoras propiedades: es el material con mejor conductividad eléctrica que conocemos hasta la fecha [20], el que mejor conductor térmico [21], el material más rígido y resistente mecánicamente [50, 51], aparte de otras muchas propiedades extraordinarias.

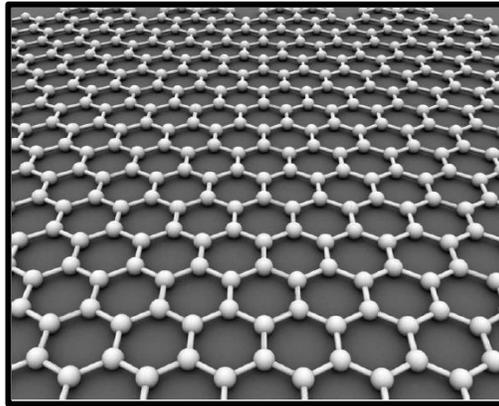


Figura 1.6. Estructura del grafeno en la cual se puede evidenciar su forma o similitud a la de un panal de abeja en la cual cada átomo de carbono está enlazado formando un hexágono [1].

➤ **Óxido de grafeno (OG)**

El óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados. Se puede emplear como material precursor para la síntesis del grafeno o como material grafénico en sí mismo. Por su naturaleza es eléctricamente aislante, higroscópico, con alto contenido de oxígeno y muy hidrofílico.[16]

Su obtención se suele llevar a cabo partiendo de grafito y sometiéndolo a una oxidación con agentes químicos en medio ácido, para obtener así el óxido de grafito, que posteriormente se exfolia (Figura 1.7).

En cuanto a su estructura, ha sido objeto de numerosos debates puesto que no existe un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo de distribución de los grupos oxigenados en el material, dado que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga, como de las condiciones del proceso de oxidación [22].



Figura 1.7. Obtención y estructura del oxido de grafeno [23].

➤ **Métodos de Obtención del Grafeno**

En la Figura 1.8 se puede observar los métodos comúnmente implementados en la síntesis de grafeno y también el implementado por el grupo de investigación en Catalisis.

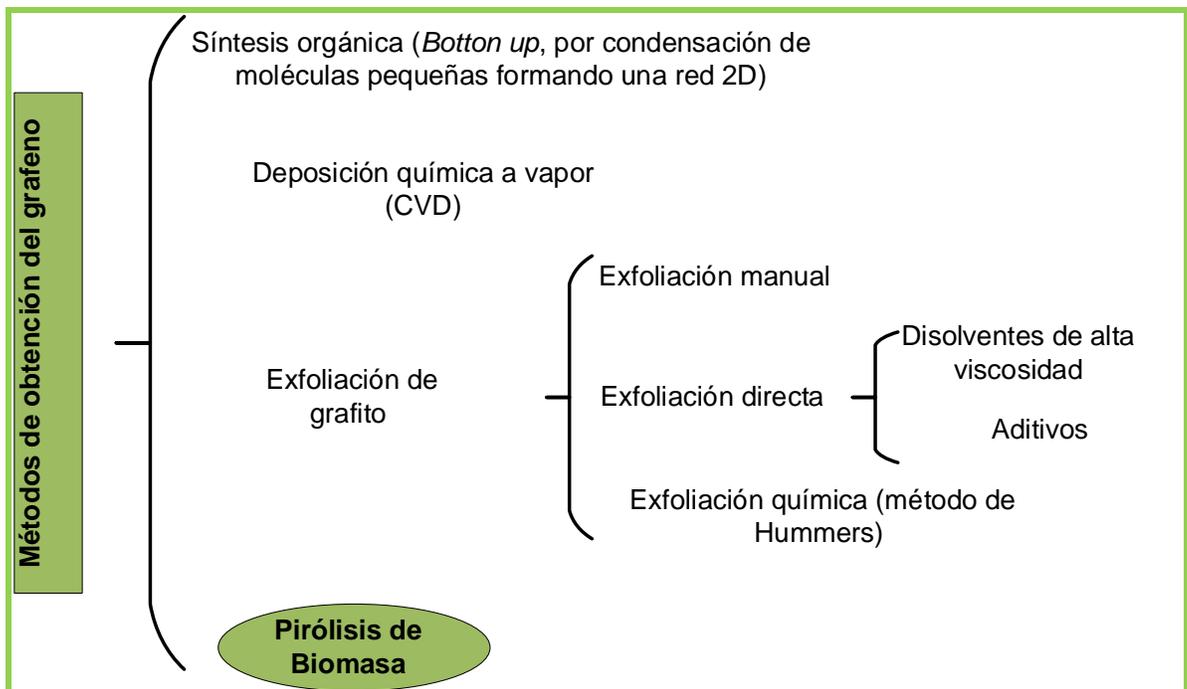


Figura 1.8. Esquema de procedimientos alternativos para obtener grafeno [19].

➤ **Síntesis de grafeno mediante deposición química en fase de vapor (CVD)**

Este es uno de los métodos que produce materiales tipo grafeno de mas alta calidad. La deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles) se hace sobre películas metálicas de Cu o Ni, los cuales deben estar libres de impurezas, particularmente de los correspondientes óxidos [53-54]. El proceso comienza generalmente cuando se llega a una temperatura de 1500°C; en este proceso juega un papel muy importante la actividad catalítica deshidrogenante de la superficie metálica, sumado al “efecto plantilla” que proporcionan los átomos metálicos durante la nucleación de los átomos de carbono. Una de las formas prometedoras de sintetizar grafeno, emplea una mezcla de metano e hidrógeno, que entra en contacto con la película metálica y, dada la alta temperatura, sufre una descomposición dando lugar a la deposición de los átomos de carbono alrededor de los átomos metálicos, que ejercen un efecto plantilla, tal y como se observa en la (Figura 1.9).

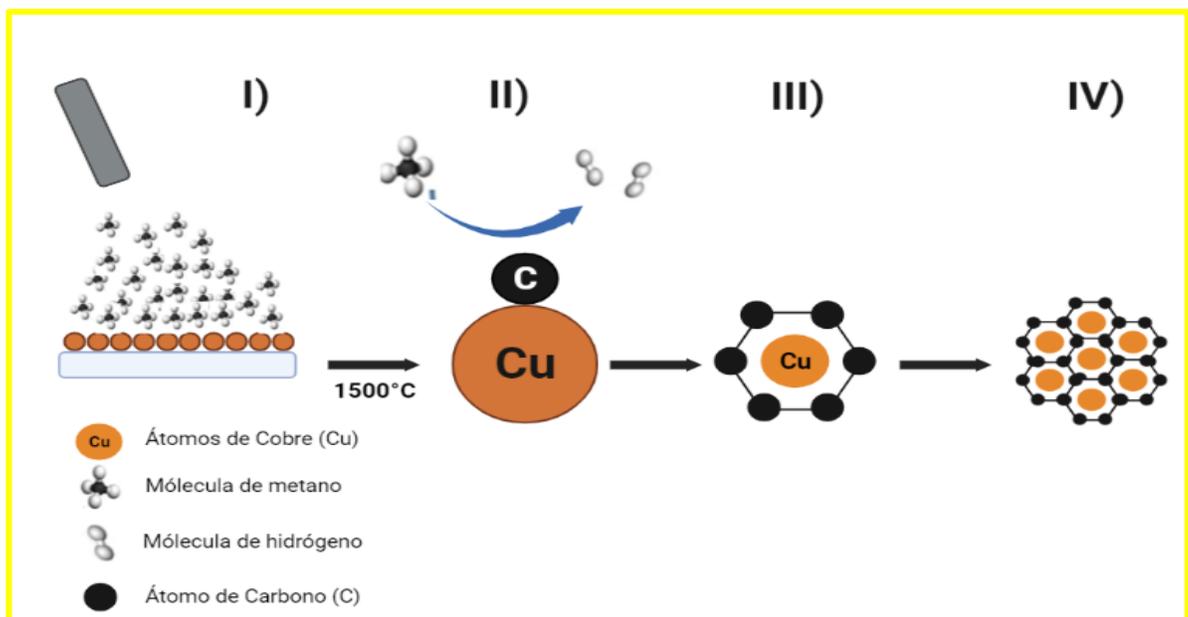


Figura 1.9. Mecanismo de formación de grafeno mediante CVD [19].

➤ Síntesis mediante exfoliación de grafito

El grafito es un material muy cristalino y su interacción entre láminas de grafeno se da mediante las interacciones π - π , que es la mayor interacción posible, por lo que una exfoliación directa del grafito para la obtención del grafeno es de gran dificultad y muy ineficiente, aunque el grafeno obtenido por exfoliación mecánica motivó el premio nobel de Física 2010 a Andre Geim y Konstantin Novoselov.[18]

Otro método implementado para la exfoliación del grafito se basa en tratamiento de ultrasonido en diferentes líquidos con una elevada viscosidad [24][55][56]. El problema radica en el rendimiento de la exfoliación, sumado a la separación del grafeno dispersado en el solvente, el cual es un proceso costoso y difícil. Los disolventes típicos empleados en este proceso son N-metil pirrolidina, DMSO³, líquidos iónicos y otros líquidos de elevado punto de ebullición.

Otro de los métodos implementados es la oxidación del grafito mediante un tratamiento químico, con el fin de obtener óxido de grafito para su posterior exfoliación, produciendo así óxido de grafeno, como se observó en la Figura 1.7.

➤ Pirolisis de biomasa

La pirolisis de biomasa (Figura 1.10) es la degradación de biomasa por calor en ausencia de oxígeno. Es un proceso complejo determinado por la composición de la materia prima de biomasa, los parámetros de reacción, las vías de reacción de los componentes principales, etc.[25] Existen tres productos principales de la pirolisis de biomasa: bioaceite, carbón vegetal y gas pirolítico.[26] Para la obtención de estos productos, la materia prima se deposita dentro de un reactor, que se lleva a una temperatura determinada.

La hemicelulosa se descompone primero a una temperatura entre 197 y 257 °C, le sigue la celulosa en el rango de temperatura de 236 a 347 °C; la lignina es el último componente en pirolizar a una temperatura de 497 °C [27]. El proceso de obtención de carbón por conversión térmica de biomasa es el más antiguo y aún tiene numerosas aplicaciones [28]. De acuerdo con las propiedades intrínsecas del precursor (materia prima) se determinan las propiedades físicas y químicas del carbón resultante.[29]

³ El dimetilsulfóxido es un líquido orgánico incoloro de fórmula química CH_3SOCH_3 que contiene sulfóxido.

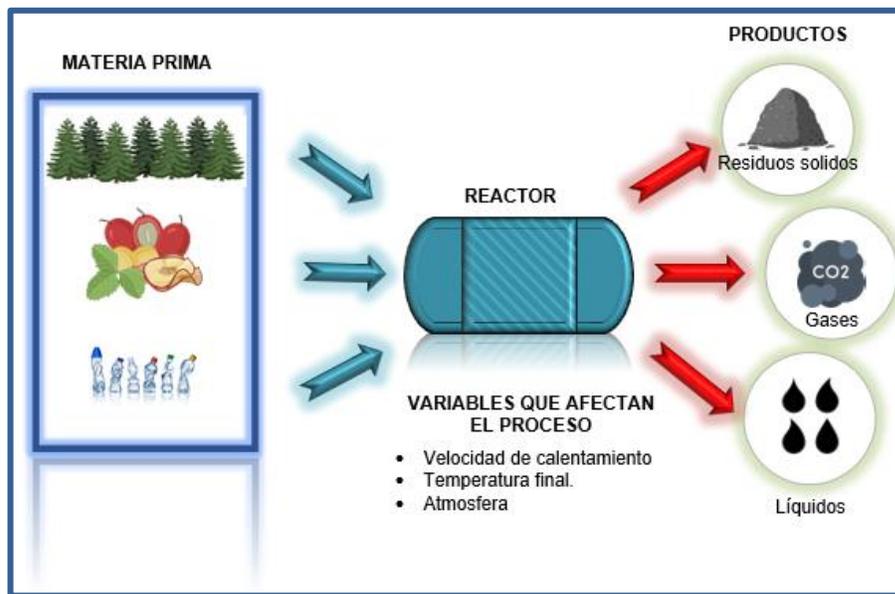


Figura 1.10. Representación esquemática de la materia prima, productos y variables involucradas en el proceso de pirólisis [26].

➤ **Caracterización eléctrica: Método de las cuatro puntas**

Este método fue el primero que se propuso (L. Valdes[30] en el año 1951) con el fin de medir la resistividad de los materiales semiconductores; como era el caso del germanio que era usado en la fabricación de transistores.

Esta técnica de cuatro puntas es una extensión de un método muy usado que es plenamente identificable, y es el método de las dos puntas que cumple plenamente la ley de ohm dada por la ecuación:

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde I es la corriente eléctrica, A (amperes), V es el diferencial de potencial, V (voltios) y R la resistencia eléctrica (ohmios).

Se debe tener en cuenta es que V/I (resistencia eléctrica) incluye, la resistencia del material la cual es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional al área transversal del material. La gran ventaja de la técnica de las cuatro puntas es que elimina la contribución de la resistencia del cableado y los potenciales de contacto siendo este método para medir resistencias de bajo valor. Este método posee muchas aplicaciones en laboratorios de medición y

caracterización de los materiales con respecto a sus propiedades eléctricas, puesto que es adecuada para medir la resistividad de diferentes muestras con diferentes formas geométricas [31].

En la Figura 1.11 se observa el esquema utilizado para la implementación del método de las cuatro puntas, en donde las puntas 1 y 4 se encargan de hacer fluir una corriente determinada sobre el material, mientras que en las puntas 2 y 3 se mide la caída de potencial en la muestra.

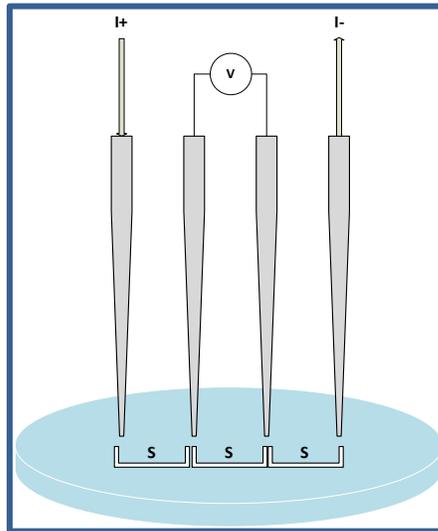
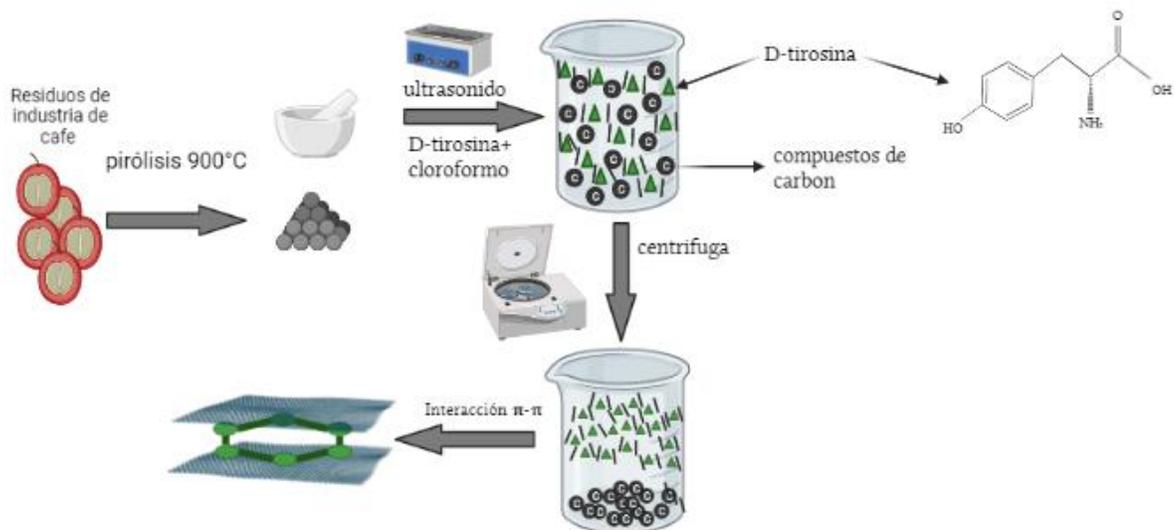


Figura 1.11. Esquema del método de las cuatro puntas.



El grupo de investigación Catálisis ha desarrollado una forma innovadora para la obtención de carbón tipo grafeno (CTG), usando cascarilla de café como material precursor e implementando la técnica de pirólisis de biomasa. El proceso consta de las siguientes etapas:

- ✓ Obtención de la biomasa (cascarilla de café)
- ✓ Almacenamiento y tratamiento de la biomasa (que implica un proceso de homogenización de tamaño de material)
- ✓ Obtención de carbón a partir del proceso de pirólisis (que se hace en una atmósfera no oxidante y conlleva el respectivo tratamiento térmico).
- ✓ Separación del carbón tipo grafeno (aprovechando la interacción tipo π - π entre las capas de grafeno y la D-tirosina)
- ✓ Obtención de óxido de grafeno, OG (implementando el método de Hummers modificado).

CAPÍTULO II: ASPECTOS EXPERIMENTALES

➤ **Obtención de la biomasa**

La biomasa se obtuvo en la finca La Sultana de la Universidad del Cauca, que tiene cultivos de café.

La obtención de la cascarilla de café parte de la cosecha del café cereza o café maduro, que es llevado a una “despulpadora” (Figura 2.12) que tiene como función pelar el grano. Para ello, lo que presiona contra una “camisa de cobre” y una “pechera de hule” que permite que el grano pelado continúe el proceso.

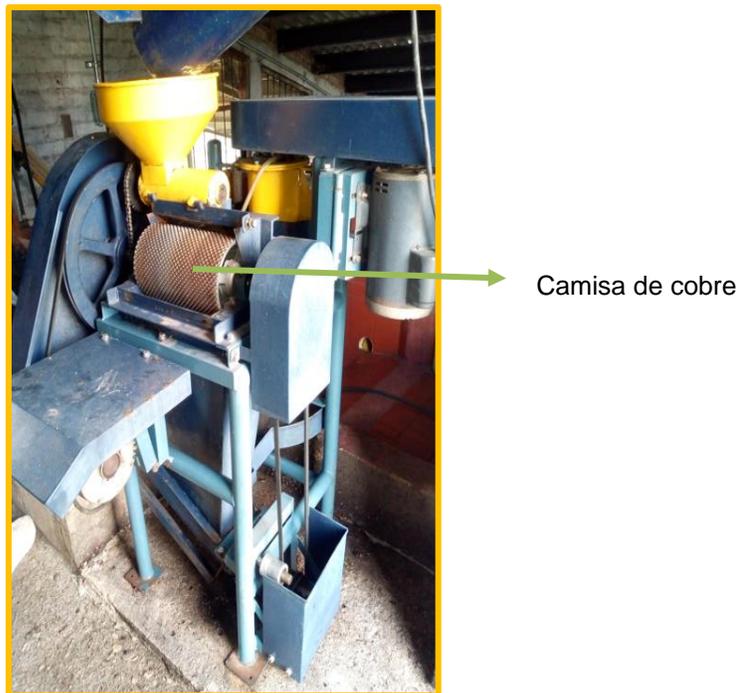


Figura 2.12. Máquina despulpadora de café. Ubicada en la finca la Sultana de la Universidad del Cauca.

Los granos pasan a un tanque con agua entre 18 y 24 horas con el fin de remover el mucílago (proceso denominado fermentación). Posteriormente los granos se lavan con agua limpia y se ponen a secar en espacios denominados “beneficiaderos” (Figura 2.2); este proceso puede durar días.



Figura 2.2. Zona de secado de café. Finca La Sultana.

El siguiente paso es retirar la *cascarilla de café* al grano seco, lo que se hace en una “trilladora” (Figura 2.3). Comúnmente, esta cascarilla es utilizada en la finca como material de combustión para el secado de café. Con esta investigación se le dio un valor agregado.



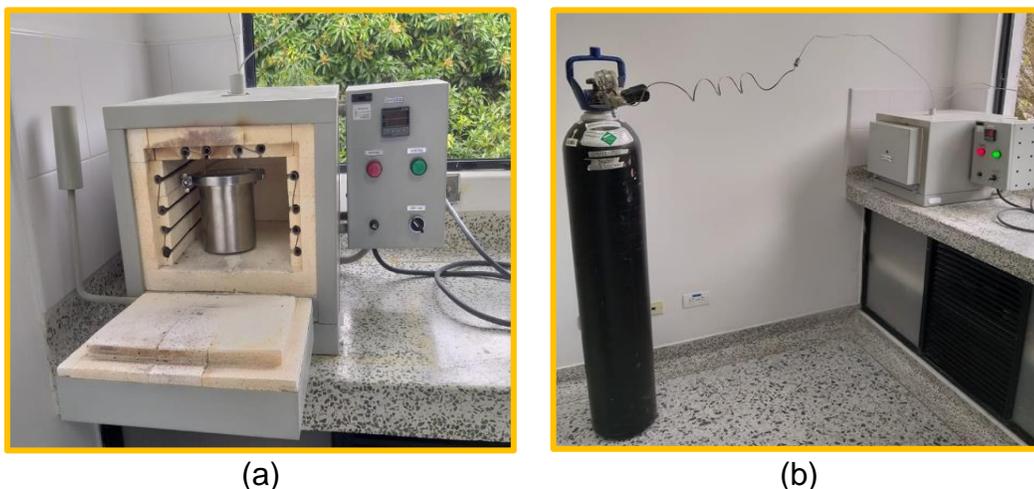
Figura 2.3. Trilladora encargada de quitar la cascarilla del grano café. Finca la Sultana.

➤ Almacenamiento y tratamiento a la biomasa

Una vez obtenida la cascarilla de café se acumuló en costales de rafia⁴, que se transportaron al laboratorio de Catálisis donde se almacenaron en un lugar ventilado y sin humedad, con el fin de no generar ningún tipo de degradación o contaminación. Del material almacenado, se pesaron aproximadamente 150g de cascarilla, que se sometieron a un proceso de homogenización de tamaño, mediante maceración en un crisol.

➤ Obtención de carbón a partir del proceso de pirólisis

El material macerado se depositó en un recipiente de acero inoxidable (reactor), diseñado para permitir un flujo constante de N₂, con lo que se brinda la posibilidad de tener una atmósfera no oxidante, sin necesidad de hacer vacío, solo purgando el sistema con un flujo constante de 20 ml/min. El reactor se sella y se introduce en una mufla (terrígeno MM10 – Figura 2.4 (a)) y se lleva a una temperatura de 900 °C por una hora; finalmente se deja en reposo por 24 horas. Usar atmósfera no oxidante garantiza que el proceso de pirólisis dé como resultado la obtención de carbono y no de productos de carbón.



(a) (b)
Figura 2.4. Montaje empleado para realizar el proceso de pirólisis. (a) Reactor sellado para purgar el sistema con N₂, (b) mufla a 900°C con el flujo constante de N₂.

⁴ La rafia es un hilo o cordel de fibra natural, proveniente de una especie de palma de África y América del género *Raphia*. Se trata de una fibra muy resistente y flexible, se usa en la industria del cordado y en la textil como materia prima para sacos y costales, principalmente.

➤ Separación del carbón tipo grafeno

En el proceso anterior se obtuvo 32,85 g de pirolizado (Figura 2.5), que fue macerado y almacenado.



Figura 2.5. Carbón obtenido del proceso de pirolisis.

Para el proceso de separación de las láminas de carbón tipo grafeno, se hizo uso de la proteína D-tirosina, basados en la interacción tipo π - π entre las capas de grafeno y la D-tirosina.

Se mezclaron 0,5 g de pirolizado con 0,1 g de D-tirosina y se suspendieron en 250 ml de cloroformo. Se sónico la mezcla en un equipo de ultrasonido (BRANSON 2510) durante 30 minutos en baño de hielo, generando así el proceso de exfoliación.

Después se llevó la muestra a una centrifuga HERMLE Z205 A a 5000 rpm durante 30 minutos, al finalizar se dejó decantar la muestra, notándose dos fases, una de ellos en suspensión CTG (carbón tipo grafeno) y otro como sedimento (Figura 2.6), ambos solidos se separaron, se lavaron con una solución de KOH 0,1 M, con el fin de eliminar residuos de D-tirosina, se suspendieron nuevamente en etanol al 96% y se secaron a 60°C durante 24 horas, para posteriormente ser almacenados. El cloroformo usado es recuperado mediante rotoevaporación implementando un rotoevaporador BUCHI R-114 Rotovapor con B-480 heating Bath.



Figura 2.6. Separación por decantación entre CTG y carbón.

➤ **Obtención de óxido de grafeno (OG)**

Para la obtención de OG se implementó el método de Hummers modificado[32][33]. Con el fin de crear grupos funcionales hidroxilo y epóxidos distribuidos al azar alrededor de los átomos de carbono y, adicionalmente, por grupos carboxilo situados en los bordes de las hojas dentro de la estructura del grafito (Figura 1.7) [34]. Ampliando así, su distancia interlaminar, facilitando la exfoliación de las láminas de grafeno. Se utilizó 2,02 g de grafito, 55 mL de ácido sulfúrico concentrado al 98 % y 7,05 g de permanganato de potasio. La mezcla se llevó a una temperatura de 35 °C y se mantuvo en agitación durante 2 h (Figura 2.7), posteriormente se agregó una mezcla de 6 mL de peróxido de hidrogeno disueltos en 80 mL de agua. Se agregaron 150 mL de agua desionizada y se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. Finalmente se decantó, se tomó el sólido y se secó a 60 °C por 24 horas.



Figura 2.7. Montaje para emplear del método Hummers modificado para la obtención del OG.

Técnicas de caracterización

Los materiales obtenidos fueron sometidos a diferentes tipos de caracterización que permiten analizar parámetros de síntesis como reactivos, temperatura y tiempo de calcinación, entre otros, que son de suma importancia a la hora de evaluar la calidad de un material, dependiendo de su implementación.

➤ Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica cuantitativa basada en la medición de masa de una muestra en función de la temperatura controlada bajo una atmosfera controlada. Dependiendo de cómo se lleva a cabo la prueba, existen dos tipos principales de análisis: dinámico, en el que los datos masivos se registran a medida que se modifica la temperatura, o isotérmico, en el que la temperatura se mantiene constante durante un periodo de tiempo determinado. [48]

Los datos se representan mediante una curva de descomposición térmica o termograma que es característica de cada compuesto [49]. Este tipo de representaciones permiten tener más conocimiento sobre la estabilidad térmica de la muestra y su composición a través del estudio de las diferentes fases de descomposición que puedan ocurrir. También es posible determinar la cinética de estas fases para predecir los comportamientos de los materiales.[50]

El análisis efectuado se realizó sobre la cascarilla de café, para establecer las características adquiridas durante la pirolisis. En la medición se utilizó un analizador termogravimétrico TGA de TA instruments, modelo Q50, y se usaron 14,1980 mg de muestra, sobre un porta muestras de platino. El barrido fue de 25 °C a 900 °C, con velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en atmósfera de nitrógeno, y una velocidad de flujo de 60 mL/min.

➤ **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopia de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) se basa en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica cuando este haz se pasa de un medio de mayor densidad a otro de menor. Esto produce dos fenómenos conocidos como la refracción y la reflexión, siendo este último mayor en cuanto al ángulo de incidencia, al superar el valor crítico de dicho ángulo, se produce la reflexión total de la radiación [5].

Para llevar a cabo esta técnica, la muestra se coloca en contacto con un cristal de un alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. De acuerdo a lo anterior, cuando el haz de radiación pasa del cristal a la muestra con un ángulo crítico, se produce la reflexión total.

Cuando la radiación incide sobre la muestra se da una interacción con los niveles vibracionales en los enlaces entre los átomos, por tanto, la intensidad de la absorción depende de las variaciones que se puedan producir en la oscilación dipolar entre los enlaces que estén vibrando.

El método se implementó en un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS10, utilizando la técnica en modo ATR (Reflectancia totalmente Atenuada), en una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Los datos se procesaron mediante el software OMNIC y OriginPro 9. Se analizaron los materiales carbonosos como el OG, el grafito, el CTG y el carbón obtenido del proceso de pirolisis que es el material precursor para la obtención del CTG. Con el fin de encontrar diferencias que caracterizan cada material y la transformación del CTG en el proceso de síntesis.

➤ **Difracción del Rayos X**

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización fundamental aplicada mayormente a los materiales con una estructura cristalina. Es una técnica no destructiva que permite establecer la cristalinidad de los materiales, dado que en

ellos existe una agrupación periódica y ordenada de los átomos que interaccionan con un haz de radiación que posee una longitud de onda similar a la distancia interatómica debido a la ordenación cristalina. El haz de rayos X penetra en el material, produciendo distintos tipos de interferencia las cuales son constructivas en algunas direcciones y destructivas en otras. La intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos u de la naturaleza de estos. Debido a ello cada sustancia cristalina presenta su propio patrón de difracción, haciendo posible su identificación.

Esta técnica fue empleada para analizar los dos materiales obtenidos en el laboratorio (el CTG y el OG) y el grafito comercial. El objetivo central de la caracterización fue analizar factores que los diferencian, tales como el número de capas y la distancia interlaminar. Para ello, a los patrones de difracción obtenidos se les realizó un tratamiento de datos implementando el software OriginPro 9.0, también se trabajó con Match! 3 con el fin de obtener mejores ajustes. Se usaron la ecuación de Scherrer (Ecuación 2) y la ley de Bragg (Ecuación 3) con el fin de encontrar el tamaño de cristal y la distancia interlaminar.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 2.})$$

Donde **D** el tamaño del cristal, **K** constante de Scherrer, **λ** longitud de onda, **β** ancho medio de pico y **θ** posición del pico de difracción

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecuación 3.})$$

Con **λ** longitud de onda, **d** la distancia interlaminar y **θ** posición del pico de difracción.

➤ Espectroscopía Raman

Esta es una técnica óptica de alta resolución que proporciona información química y estructural, permitiendo la identificación de aquellos materiales que presentan espectros intensos característicos. Esta técnica se basa en hacer incidir sobre un material un haz de luz monocromático, con el fin de analizar la luz dispersada por el material. Una parte del haz monocromático es dispersado de forma inelástica,

experimentando ligeros cambios en la frecuencia que son característicos de cada material analizado e independiente de la frecuencia de luz con que se irradie.

La espectroscopía Raman es la técnica apropiada y directa de medir distintas características que poseen los materiales tipo grafeno, por lo que se tienen relaciones entre los picos D, G, D' y 2D. Por este tipo de técnica se caracterizó el material CTG obtenido de la cascarilla de café mediante el proceso de pirólisis y OG derivado del grafito. Los espectros se registraron con un espectrómetro Raman, implementando una longitud de onda para la espectroscopía Raman de 532 nm, todos los espectros se tomaron a una temperatura de -50°C, con una resolución de 1.9285 cm⁻¹ desde 63.5089 hasta 3426.7554.

➤ **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una técnica que genera imágenes de muestras a escala atómica, esto mediante un haz de electrones de alta energía que interactúan con la muestra. Por su alta resolución es posible realizar estudios característicos del material en cuestión a una escala nanométrica o sea el caso menor a esta, permitiendo así observar defectos estructurales. Su implementación se basa en la información estructural de la muestra según la pérdida de los diferentes electrones del haz mientras que los que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible.[5]

Los resultados de esta técnica permiten observar el alineamiento estructural del CTG, así como la distribución hexagonal de los átomos en las láminas y los cambios estructurales que se puedan tener en la síntesis. La preparación de la muestra empleó rejillas de 2 mm de diámetro de cobre, las cuales se recubrieron con una gota de la suspensión de la muestra preparada en cloroformo. Para la medición se usó un microscopio electrónico de transmisión de 120kV, Jeol 1200EX.

➤ **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El Microscopio Electrónico de Barrido es una técnica capaz de generar imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras utilizando las interacciones electrón-materia, se pueden observar imágenes en tridimensionales, junto con una alta resolución. Con la resolución nanométrica es posible verificar características superficiales de la muestra analizada que es barrida por el haz de electrones que es acelerado por el cañón. La tarea del detector es medir la intensidad y cantidad

de los electrones que retornan de la superficie de la muestra y, a partir de estos valores se genera una imagen digital de la superficie de la muestra.

La muestra debe cumplir un requisito importante el cual es que debe ser conductora, de lo contrario, esta será recubierta con un metal que en muchos de los casos es oro.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron en un microscopio Zeiss EVO HD15. El recubrimiento de las muestras se realizó con un Mini Sputter Coater/Glow Discharge System Quorum SC7620 por pulverización de oro/paladio.

➤ Caracterización eléctrica

El protocolo que se ha implementado para medir las propiedades eléctricas del material CTG ha sido una modificación del método de las cuatro puntas o método de Van der Pauw. Para ello se tomaron cantidades de 100, 200, y 300 mg del material en polvo y se depositaron en un cilindro de teflón en contacto con dos pistones metálicos que presionan directamente las muestras (Figura 2.8) y están conectados en serie con un amperímetro.

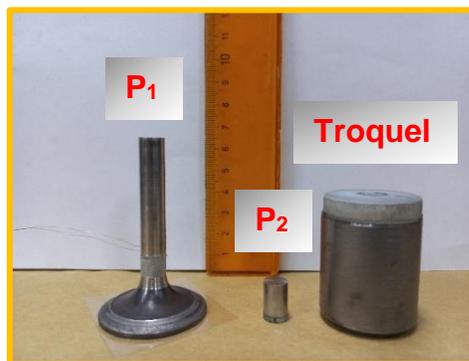


Figura 2.8. Troquel y pistón 1 y 2 implementados para las mediciones eléctricas.

Mediante una fuente externa se estableció un voltaje de 0,5 voltios y se aplicaron presiones sobre el sistema, empleando una prensa hidráulica (Figura 13). Simultáneamente se registraron datos de la presión aplicada, de la corriente eléctrica y de la caída de potencial entre los dos puntos de la muestra. Este mismo procedimiento se trabajó para el grafito y para el pirolizado.

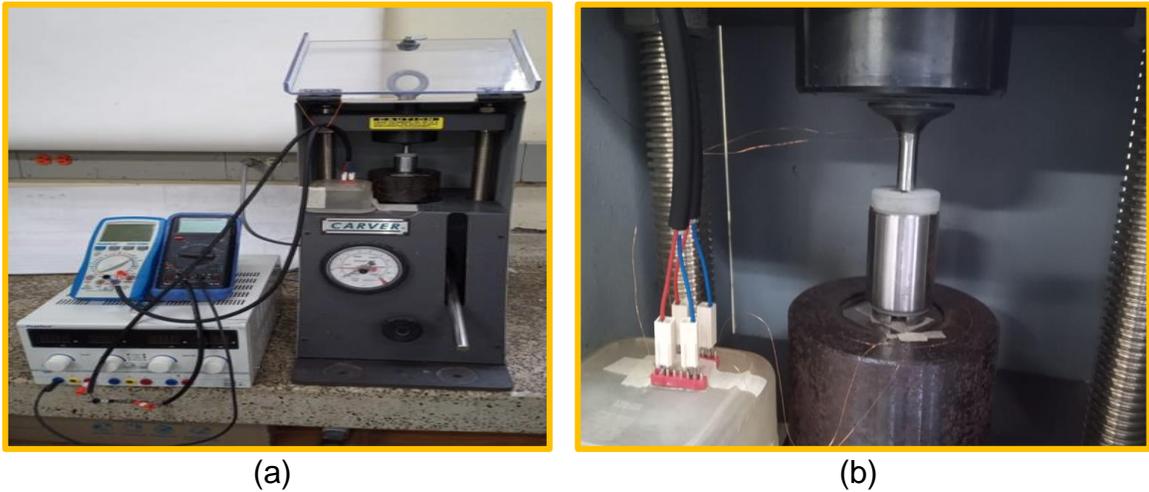


Figura 13. Montaje experimental del método de las cuatro puntas modificado.
(a) Montaje completo. (b) troque y pistones polarizados eléctricamente.

También se realizó un montaje implementando el ID de Arduino en el cual se toman lecturas de presiones bajas a las proporcionadas por la prensa, ya que, la resolución en la escala de esta, no pueden obtener. Con el fin de obtener estos datos, se utilizó un módulo HX711 que tiene como función amplificar señales de salida de una galga extensiométrica⁵ de 50 kgf que se situó entre la prensa y uno de los pistones que comprime el material de estudio. Las celdas de carga son transductores que soportan cargas de compresión, tensión y flexión, dando como resultado señales eléctricas proporcionales a la carga aplicada sobre ellas.

Existen diferentes tipos de celdas, como las de tipo hidráulico, neumático y las galgas extensiométricas, siendo estas últimas las más utilizadas por su precisión, durabilidad y fácil adquisición. La celda de carga 50 kg sen-10245 (Figura 14) es una galga extensiométrica que tiene la capacidad de medir peso o fuerza y la convierte en una señal eléctrica.

⁵ Una galga extensiométrica o extensiómetro es un sensor que mide la deformación, presión, carga, par y posición de determinado material.

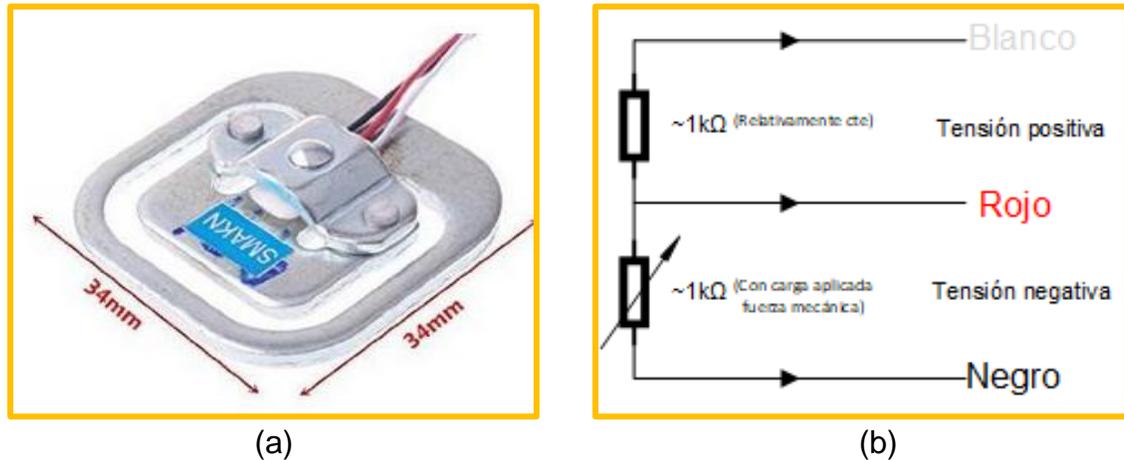


Figura 14. Transductor implementado para la lectura de bajas presiones bajas respecto a las proporcionadas por la prensa. (a) Fotografía de la Celda de carga de 50 kg (sen-10245). (b) Pin out de la celda de carga.

Especificaciones y características de la celda de carga:

- Voltaje de entrada: $\leq 10\text{ V}$
- Peso: soporta 50 kg (110 libras) máximo.
- Material: aluminio.
- Temperatura de operación: 0 a 50 °C.

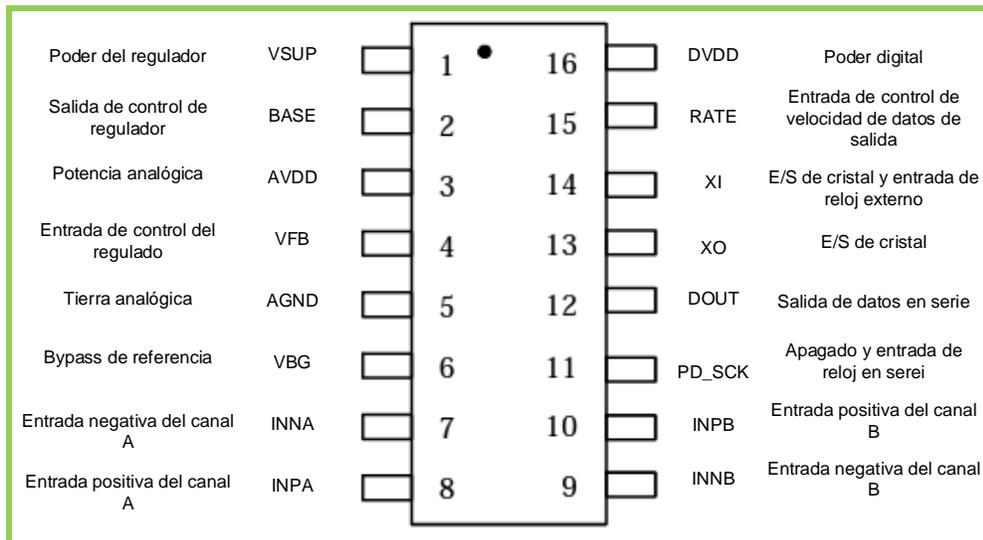


Figura 15. Pines HX711.

El chip HX711 posee internamente la electrónica para la lectura del puente Wheaststone formado en las celdas de carga extensiométricas y también un convertidor A/D de precisión de 24 bits que ha sido diseñado para basculas de pesaje y aplicaciones de control industrial para interactuar directamente con un sensor de puente [35].

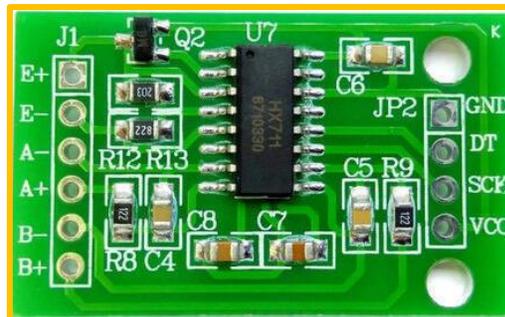


Figura 16. Modulo HX711.

Tabla 2. Conexiones del módulo HX711 [35].

Pin	Descripción	Se conecta a	Pin	Color de cable
E+	Voltaje de excitación	Celda de carga	N/A	Blanco
E-	Voltaje de excitación	Celda de carga	N/A	Negro
A+	Amplificador +	Celda de carga	N/A	Rojo
A-	Amplificador -	Celda de carga	N/A	Amarillo
DT	Datos	Arduino	A1 o D5	Rojo
SCK	Serial Clock	Arduino	A0 o D6	Naranja
Vcc	2.7 a 5.5 V	Vcc	5V	Amarillo
GND	Tierra del circuito	GND	GND	Azul

De acuerdo a la Tabla 2 se realiza la conexión que se puede evidenciar en la Figura 17. Se trabajo con un *Arduino uno*, con el fin de calibrar la celda de carga, para ello se implementó un código ID de Arduino el cual proporciona esta opción y con ello encontrar el factor de calibración, para luego medir las presiones de manera correcta.

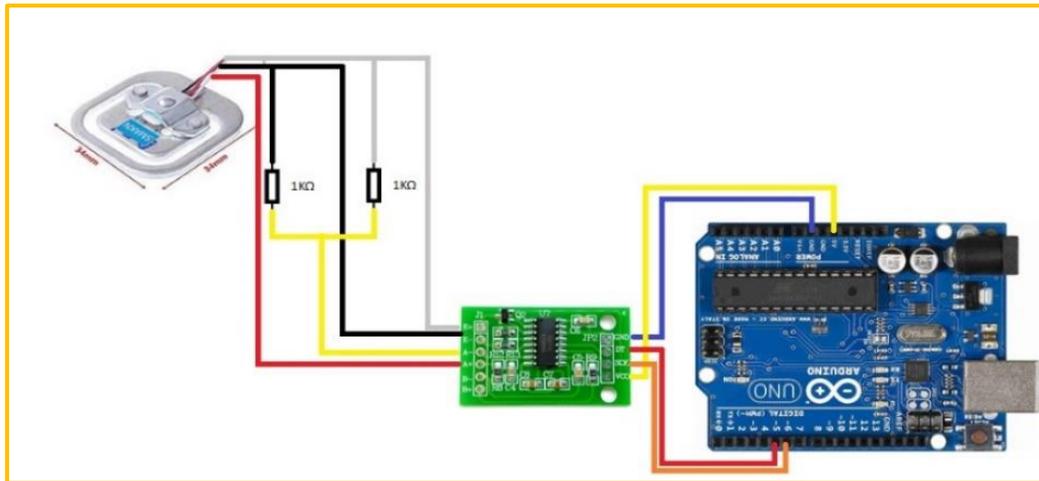


Figura 17. Esquema del circuito implementado para las mediciones de presión.

Para la obtención del factor de calibración, se trabajó con pesas de tarar o de calibración de balanzas de laboratorio, con el fin de obtener una mayor precisión en la obtención del factor de calibración. Se usaron pesas desde 1 g hasta 1 kg; se tomó la de 1 kg, se calibró el sistema y posteriormente se fue corroborando la precisión del sistema con cada una de las pesas. Una vez realizado la calibración de la celda, se procedió a configurar una baqueta que facilitó las conexiones entre los tres componentes que hacen parte del circuito.

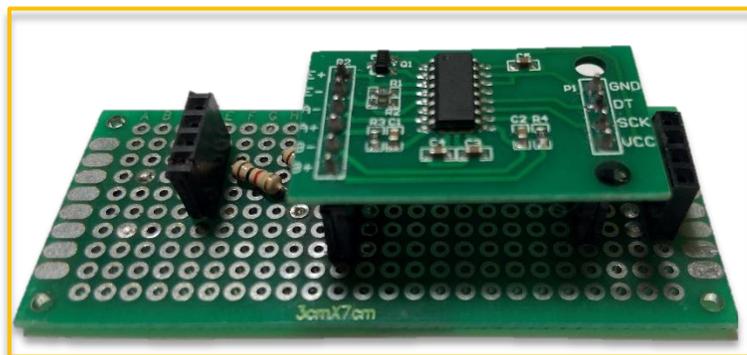
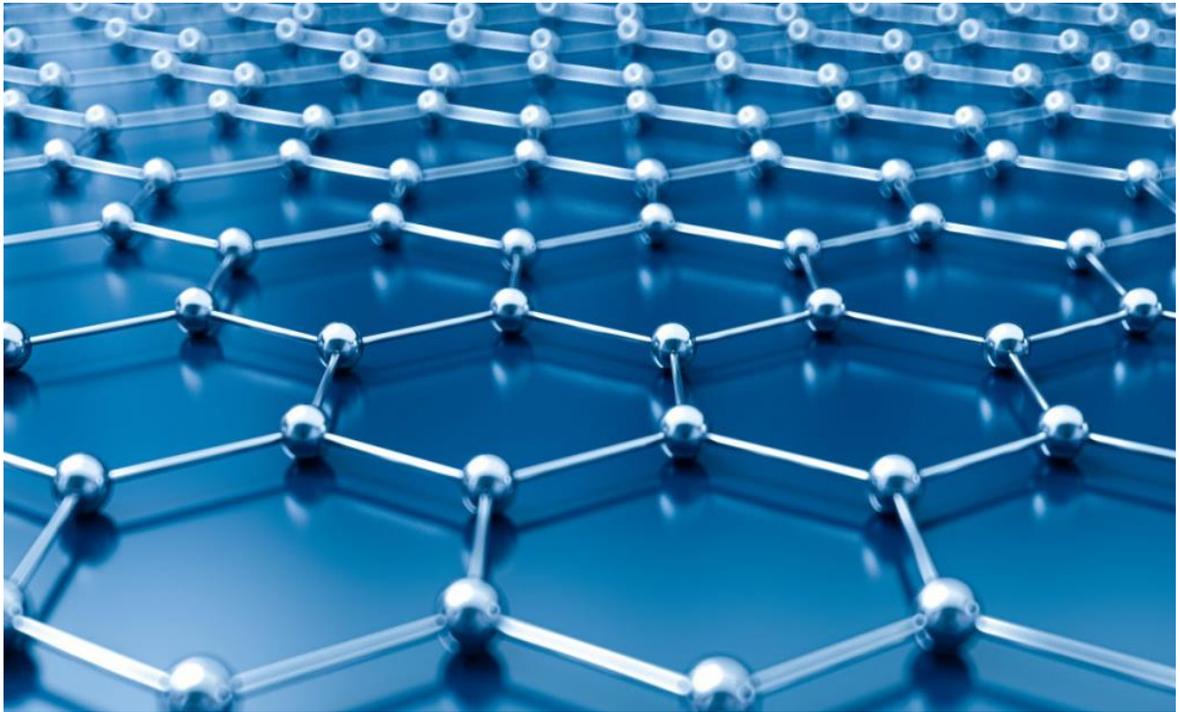


Figura 18. Montaje del módulo HX711 y conectores para la celda y el Arduino.

Finalmente se tomaron datos cubriendo una parte del rango de medida que la prensa por su resolución de trabajo no puede proporcionar, de una manera automática en cuanto a la toma de datos de presión.



A continuación, se reportan los diferentes resultados obtenidos a partir tanto de las caracterizaciones estructurales, como de las morfológicas. Con lo anterior se determinó la calidad de material, respecto a otro tipo de técnicas de síntesis. Además, como ya fue mencionado, se efectuó un estudio de la respuesta eléctrica del carbón tipo grafeno (CTG), el pirolizado y el grafito.

CAPITULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS

➤ **Análisis termogravimétrico (TGA)**

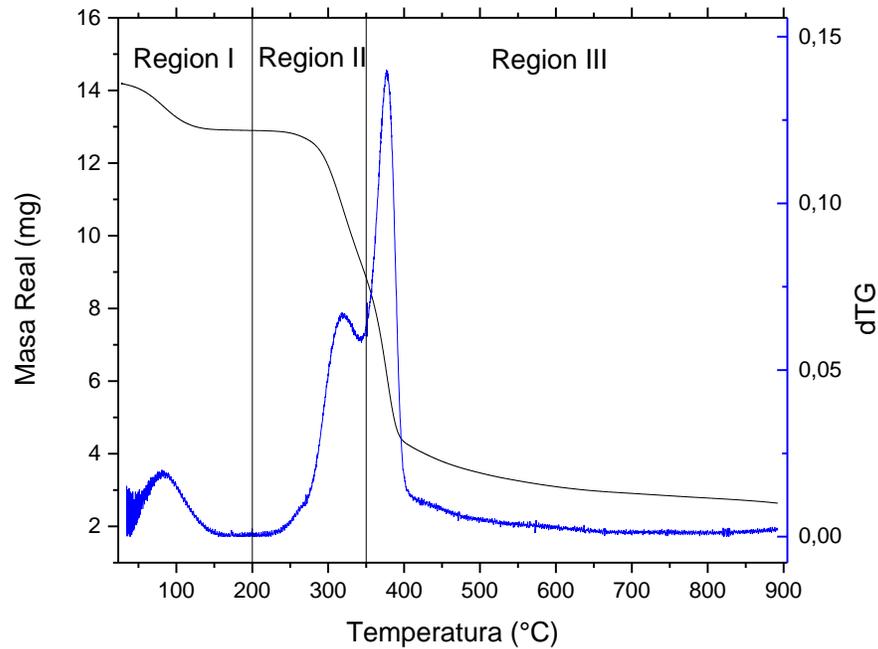


Figura 19. TGA de la cascarilla de café. Se observan tres regiones en las cuales se dan las descomposiciones de la celulosa, hemicelulosa y la lignina, entre otros componentes que posee la cascarilla de café.

Este método de análisis se implementó con el fin de conocer el contenido de carbono no volátil en la cascarilla de café, y principalmente encontrar la temperatura adecuada en la que se puede efectuar el proceso de pirólisis. El potencial de generación de carbón vegetal o biocarbón obtenido a partir de la biomasa es de gran interés partiendo de la cantidad de carbono que contenga.

En el gráfico (Figura 19) se observa la descomposición de la muestra, en las cuales se revelaron tres regiones con pérdidas de masa acorde con la temperatura suministrada. La región I se relaciona con la pérdida de agua, CO₂, CO y otros compuestos que poseen un bajo peso molecular; esta región se encuentra delimitada entre la temperatura ambiente y temperaturas aproximadas a 200°C. En la región II la cual está delimitada entre las temperaturas 200°C a 350°C, se da la mayor pérdida de masa y esto se debe a la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y una porción de la lignina [36]. Por último, está la región III que comprende temperaturas entre 435°C y 900°C exhibiendo menor pérdida de masa

que en las demás regiones y se relaciona con la carbonización de los compuestos orgánicos, así como la degradación de la lignina presente. [36]

Estas etapas son comunes en procesos de degradación de biomasa clasificándose como: deshidratación, desvolatilización y carbonización [37]. A altas temperaturas, el proceso de descomposición de los grupos oxigenados restantes se vuelve lento formando redes de carbono más estables [38]. Esta es una de las razones por la cual se escogió una temperatura de 900° C con el fin de disociar la hemicelulosa la cual se organiza molecularmente bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta temperatura es suficientemente alta para que ocurra este fenómeno en donde el contenido mayoritario es carbono. El análisis termogravimétrico indicó una composición de 18,58% de carbono fijo en la muestra llevada hasta 900 °C y permitió identificar que a temperaturas superiores a los 700 °C la variación en la pérdida de masa del material era casi nula.

➤ **Espectroscopía de infrarrojo IR**

Con el análisis de los espectros infrarrojos se puede reconocer la presencia del tipo de grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados y de su alteración estructural provocada por la síntesis implementada. En la Figura 3.2 se muestran los espectros de FT-IR del carbón pirolizado, del OG, CTG, grafito y de la cascarilla de café que es el material precursor para el CTG.

En cuanto a la cascarilla de café es posible observar una banda alrededor de 3288,51 cm^{-1} , con una absorción demasiado ancha debido a las múltiples frecuencias de absorción de los enlaces O-H los cuales se solapan produciendo este tipo de banda, alrededor de 1636,66 cm^{-1} se asocia una banda al grupo carbonilo (C=O) y en 1540,77 cm^{-1} con una baja absorbancia debido a que no existe un alto momento dipolar esta la banda de C=C. En 1236 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} para la vibración C-O-C y la vibración C-O-H. Ya en la región de la huella dactilar comprendida desde 600 a 1400 cm^{-1} aproximadamente, las bandas que aparecen en esta región son el producto de varios tipos de vibraciones de enlace, por lo cual a menudo es difícil de asignar su origen a una banda en particular. Además, estas vibraciones en muchos de los casos originan una fuerte interacción entre enlaces vecinos, pero gracias a esta complejidad, cada muestra o material tendrá un muy particular espectro [39].

Los espectros del pirolizado y el CTG se puede evidenciar la eliminación de la banda ancha, observada alrededor de 3288,51 cm^{-1} y otros grupos funcionales que

presentaba la cascarilla de café antes del tratamiento térmico realizado en el proceso de pirólisis, esto se puede atribuir al proceso de deshidratación de la biomasa y la eliminación de grupos hidroxilo, carboxilo entre otros, sin embargo, permanece la banda de vibración C=C entre 1500 y 1600 cm^{-1} con una absorción muy débil. En cuanto al CTG se observó que en su síntesis no quedaron residuos de D-tirosina

El espectro FT-IR reportado de OG es consistente con otros espectros reportados en otras investigaciones [40], [41]. La banda en 3129,92 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión y estiramiento de los enlaces O-H hidroxilo distribuidos sobre los planos basales de las hojas. Una banda en 1694,18 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos C=O de los carbonilos y carboxilos ubicados principalmente en los extremos de las hojas, las bandas comprendidas entre 850,13 y 999,43 cm^{-1} se le atribuyen a la vibración de tensión del grupo C-O-C epoxi, los cuales suelen estar ubicados sobre la superficie de las hojas. A diferencia del pirolizado y el CTG la banda de aromáticos C=C no se estable debido a la presencia de grupos oxigenados adheridos durante el proceso de oxidación.

En todos los espectros es posible evidenciar una pequeña banda ente 2000 y 2500 cm^{-1} denominada señal residual del *background*. Desde hace tiempo y en función de algunos equipos de cómputo modernos y acoplados con los espectrómetros, el *background* se resta automáticamente del espectro de la muestra eliminando así la interferencia natural o del medio ambiente que interactúa con haz de infrarrojo en la obtención de un espectro FT-IR de una muestra. Dada la técnica implementada (ATR) a menudo permanecen señales del *background*, alrededor de 2300 cm^{-1} (CO_2) sobre todo en las muestras en polvo debido principalmente a que parte del CO_2 queda atrapado en algunas partículas de la muestra [39].

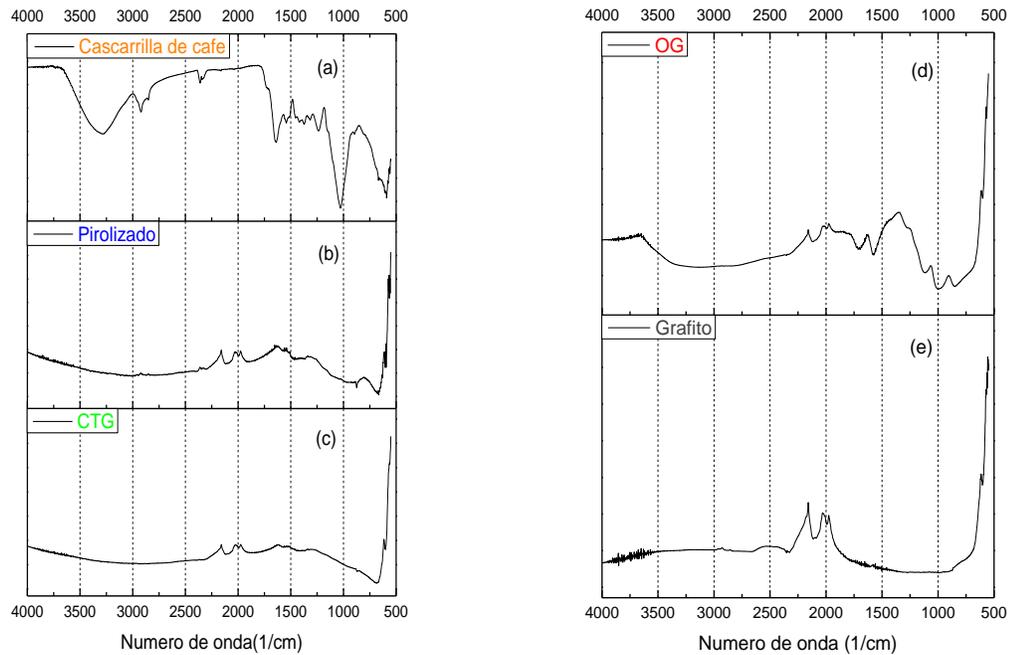


Figura 3.2. comparativa de espectros de infrarrojos entre (a) Cascarrilla de Café, (b) Pirolizado, (c) carbón tipo grafeno CTG, (d) Óxido de grafeno OG, (e) Grafito.

➤ Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 1Figura 20 se muestran los patrones de difracción en polvo de los materiales carbonosos. El difractograma del grafito (Figura 20c) presenta un único pico muy estrecho alrededor de $2\theta \approx 26,5^\circ$ que corresponde al plano C (0 0 2). Esta señal indica la presencia de una estructura hexagonal típica de los materiales carbonoso [42].

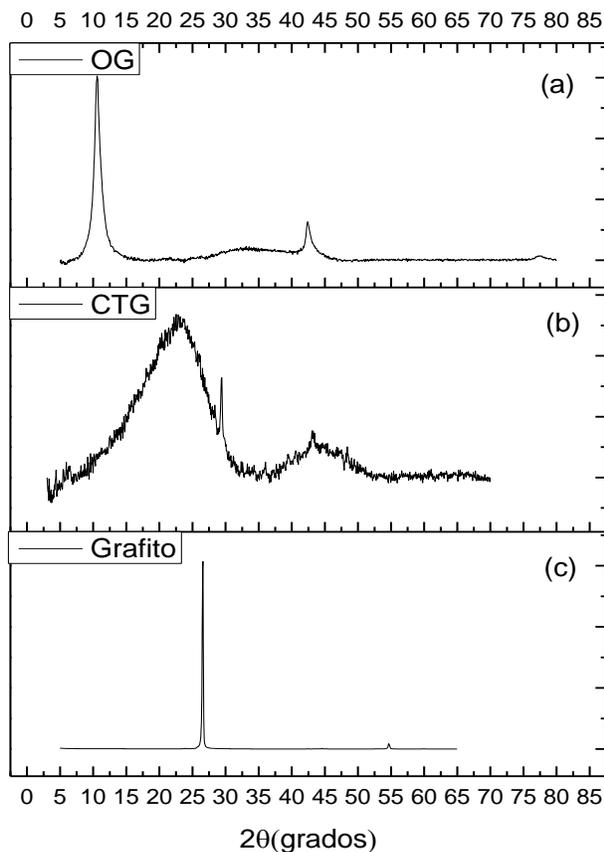


Figura 20. Comparativa de espectros de DRX entre (a) patrón de difracción de OG, (b) patrón de difracción del carbono tipo grafeno CTG, (c) patrón de difracción del grafito.

El difractograma del óxido de grafeno (Figura 20a) registra un pico aproximado a $2\theta \approx 11^\circ$ lo que indica un aumento en la distancia interlaminar que es el doble del CTG y del grafito (Tabla 3). Este aumento en la distancia interlaminar del OG es atribuido a la inserción de los grupos funcionales en su estructura durante el proceso de síntesis. Por último, en el difractograma del CTG (Figura 20b) se observan picos de difracción similares a los que se encuentran en el grafito, pero con una anchura considerablemente mayor y desplazadas hacia valores de 2θ menores ($2\theta \approx 22,30^\circ$), lo que indica que se trata de un material poco cristalino y donde las láminas se encuentran significativamente más separadas, contemplando una distancia interlaminar mayor a la del grafito.

Usando la ley de Bragg (Ecuación 3.), se obtuvo la distancia interlaminar y a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.), se calculó el tamaño del cristal (D),

teniendo en cuenta la forma y posición del pico principal denotados anteriormente. También se obtuvo un aproximado de número de capas presentes en los materiales tratados mediante una relación del cristal y la distancia interlaminaar (D/d).

En la Tabla 3 se puede evidenciar las características estructurales del carbón tipo grafeno en contraste con otros materiales alótopos de carbono, como el grafito.

Tabla 3: Características de los materiales obtenidas a partir de los difractogramas de rayos X.

material	Distancia interlaminaar (nm)	Tamaño de cristal (nm)	Numero de capas
OG	0,8	2,89	4
CTG	0,4	0,88	~2
Grafito	0,34	38,67	115

Durante el procesos térmicos, la biomasa sufre procesos de grafitización [43], se espera que en el patrón de difracción del CTG se observe una alta cristalinidad (al igual que en el patrón DRX del grafito), sin embargo, como se observa en Figura 20c, el material tiene un bajo grado de cristalinidad, lo que conlleva a pensar que el grado de grafitización no es muy alto. De acuerdo a la Tabla 3, el número de láminas obtenidas del CTG es menor respecto al OG y al grafito, y esto debido a la interacción π - π con la tirosina en el proceso de síntesis, ya que esta permite un aumento en la distancia interlaminaar dentro de la estructura del pirolizado facilitando la exfoliación de cada una de las láminas del CTG mediante el proceso de ultrasonido.

➤ **Espectroscopía Raman**

La espectroscopia Raman se empleó como técnica complementaria a los resultados arrojados por el FTIR y el DRX. Es una prueba directa y no destructiva que sirve para describir la estructura y la calidad de los materiales de carbono [44], con esta técnica es posible verificar los defectos en un material determinado y el número de estos.

En la Figura 21.4 se observa el espectro Raman de las muestras obtenidas, como se observa, se detectan tres bandas características de los materiales carbonosos,

las bandas G, D y 2D, que varían la forma, posición e intensidad, según la estructura correspondiente al material [45].

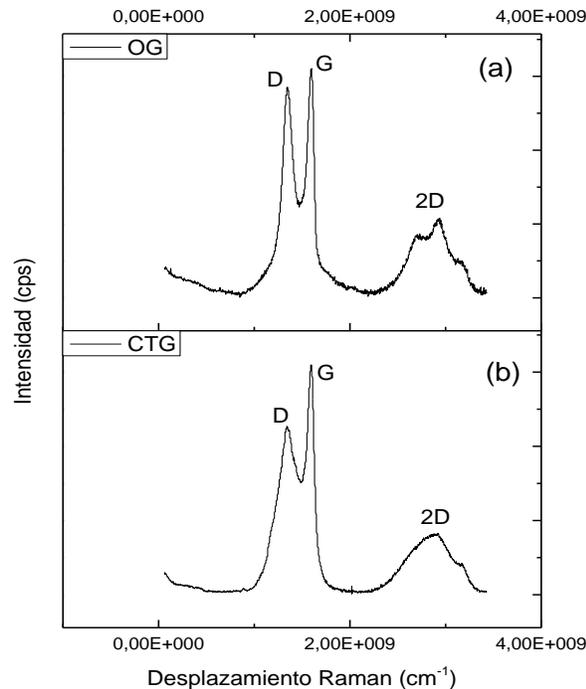


Figura 21.4. Espectro Raman con indicación de la asignación de las bandas. (a) Espectro Raman del óxido de grafeno OG, (b) Espectro Raman del carbón tipo grafeno CTG.

En materiales con estructura similar al grafito y el grafeno, las bandas G, D y 2D suelen estar aproximadamente ubicadas a 1580 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , respectivamente[46]. Es conocido que la anchura y simetría de la banda 2D está relacionada con el número de capas apiladas que posee la muestra. Por otro lado, la banda G se puede asociar a la tensión vibracional o con los modos de vibración longitudinales presentes en la red bidimensional del carbón tipo grafeno. Por último la banda D es una transición prohibida en Raman y se encuentra relacionada a los carbonos con hibridación sp^3 que forman parte de los defectos o algún tipo de simetría en la red[5][17].

Para el espectro del CTG (Figura 21.4b), la intensidad del pico G respecto al pico D da una indicación cuantitativa de la proporción de defectos en el material y de su grado de cristalinidad[47].

Tabla 4: Valores de intensidades de las bandas D, G y 2D para el OG y CTG.

Muestra	Desplazamiento Raman		I_D/I_G	I_{2D}/I_G
	Banda D	Banda G		
OG	1346,56	1596,91	0,88	0,33
CTG	1343,70	1595,37	0,70	0,26

En cuanto al orden y calidad de las estructuras gráficas, se ha demostrado que hay una relación entre la intensidad de la banda D (I_D) y de la banda (I_G), I_D/I_G , ya que la aparición e intensidad de la banda D es inducida por el nivel de desorden en la estructura o los defectos en el material [48][49]. Cuando se encuentra la presencia del pico D se tienen en la estructura enlaces químicos que pueden ser residuos de los métodos de síntesis, pero la ausencia de la banda D habla de una alta pureza, calidad y cristalinidad del grafeno, por lo anterior se tendría que la relación entre I_D/I_G , tendría una tendencia a un valor aproximado a cero. En cuanto a nuestros resultados Tabla 4, se tiene que hay cierto orden en la estructura del material y características similares al grafeno puro, pero la presencia del pico D, demuestra y corrobora lo dicho en el análisis de Difracción de Rayos X y es que no es totalmente puro y cristalino, con un porcentaje bajo de grafitización y posee defectos en su estructura, tal fenómeno se puede adjudicar a al método de síntesis implementado. Pero en comparación con el espectro Raman del OG (Figura 21.4a) hay mayor orden en la estructura, dado que no hay grupos funcionales que la modifiquen y creen defectos en ella, puesto que el OG se describe como una forma oxidada del grafeno que está decorada en su mayoría por grupos funcionales hidroxilo y epoxi distribuidos al azar en la red hexagonal de los átomos de carbono y adicionalmente por grupos carboxilo situados en los bordes de las hojas [34].

Los cambios en la banda 2D se presentan por interacción de los electrones en el apilamiento de los carbonos sp^2 [50]. Es decir, la relación existente entre la intensidad relativa de 2D a G se puede utilizar para caracterizar el apilamiento y numero de capas de grafeno, por lo que un mayor apilamiento de capas aumentaría la intensidad de la banda 2D. De este modo existen estudios los cuales aseguran que una relación entre I_{2D}/I_G menor a 1, da indicios que existen de 2 a 10 capas atómicas[51][52]. Los resultados de I_{2D}/I_G obtenidos del material CTG tiene un valor de 0,26, valor que de acuerdo con el número de capas se puede relacionar con el tratamiento de datos obtenidos mediante la caracterización DRX y da indicios que

se trata de CTG de pocas capas. Los resultados de DRX y Espectroscopía Raman proporcionaron una evidencia concluyente del tipo de estructura y calidad que tienen las hojas de CTG derivadas de la cascarilla de café, se deben tener ciertas consideraciones en su síntesis, pero se obtuvo un material con características muy favorables y escalables respecto a su calidad.

➤ Microscopía Electrónica de Barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido se empleó como técnica para conocer la morfología del CTG sintetizado a partir de procedimiento de pirólisis de la cascarilla del café.

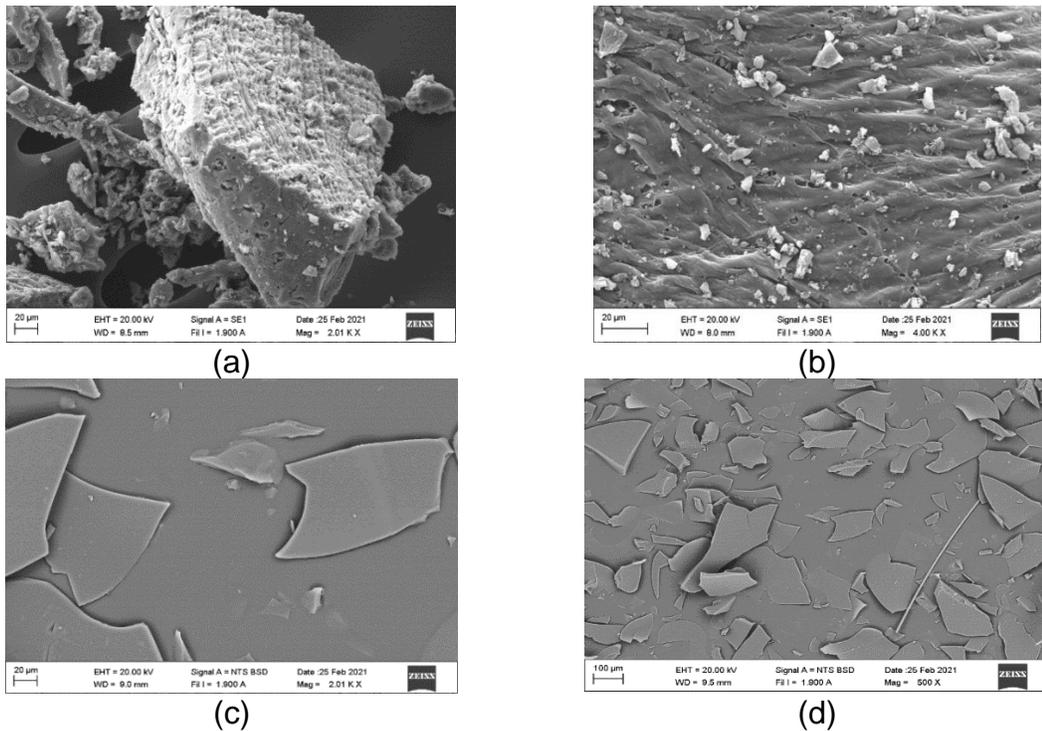


Figura 22. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de CTG. (a) 20 μm y mag= 2.01 KX, (b) 20 μm y mag= 4 KX, (c) 20 μm y mag=2.01 K X, (d) 100 μm y mag=500 X

En las Figura 22a y Figura 22b se observa cada una de las capas de CTG que posee el material y su distribución como tal, también es posible observar algunos defectos los cuales aseguran la rápida transferencia de calor durante la pirólisis y la capa delgada se considera probablemente como la superficie creciente del grafeno

[3]. Las ondulaciones y arrugas en el borde de cada una de las láminas son características de las hojas de grafeno. En las Figura 22c y Figura 22d es posible verificar la formación de láminas de diferentes tamaños grosores, que contienen en su estructura las láminas CTG.

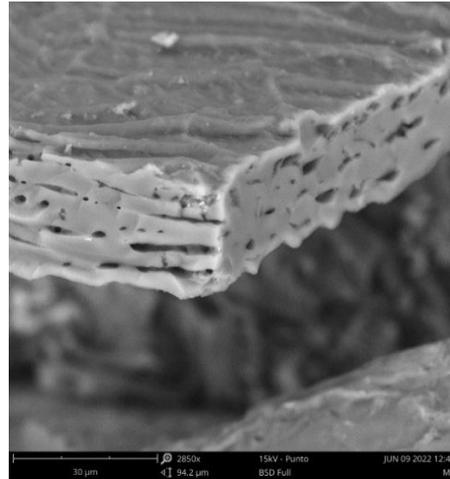


Figura 23.6. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras del pirolizado. 30 µm

En la Figura 23.6 se observan las láminas de grafeno de la muestra del pirolizado. También es posible observar que el pirolizado posee “arrugas” y ondulaciones que son características del grafeno.

1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta fue una de las técnicas que se implementó para realizar el estudio morfológico del material sintetizado. ya que se obtuvieron resultados interesantes en cuanto al número de láminas y la formación de estas por parte de las técnicas de DRX y Espectroscopía Raman, es por esto que el material denominado CTG es el material principal a analizar con esta técnica.

Las imágenes TEM en la Figura 24a y Figura 24b de CTG derivado de la cascarilla de café confirma la estructura de las láminas de grafeno, en ellas se puede observar la formación de algunas de ellas, cabe resaltar que no se puede determinar a simple vista el número de láminas, pero si de la formación de estas.

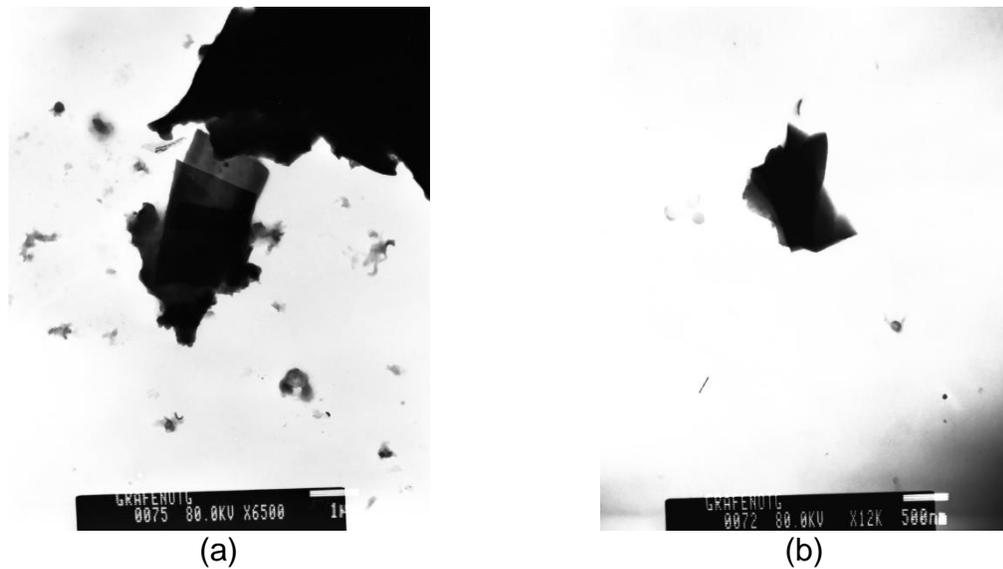


Figura 24. Imágenes obtenidas de la caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM. (a) 1 μm — (b) 500 nm —

Una vez fueron estudiadas las propiedades fisicoquímicas del material, donde se resalta que efectivamente se obtuvo un material tipo grafeno a partir de la pirólisis de la cascarilla de café, se procede a realizar la caracterización eléctrica del material.

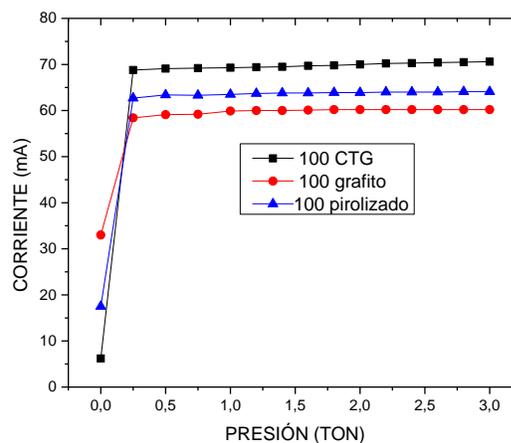
➤ **CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

El grafeno es un material que pertenece a un extenso grupo de materiales bidimensionales, también es el más estudiado de manera teórica y práctica, por las propiedades inusuales que presenta. Particularmente se posiciona en los primeros lugares en el estudio y búsqueda de materiales con nuevas propiedades y aplicaciones, unas de las propiedades que más atracción tiene es la eléctrica y electrónica las cuales cual puede variar dependiendo de su dimensionalidad o partiendo del número de capas con las que se esté trabajando. De acuerdo con lo reportado en la literatura [53], la conductividad eléctrica del grafeno monocapa es excelente, sin embargo la mayoría de los métodos implementados para su síntesis sólo puede producir grafeno de pocas capas con un gran espacio interlaminar y una baja grafitización, disminuyendo así su capacidad de conductividad; sin embargo, existen factores que pueden favorecer la conductividad del material, tales como su organización estructural y su calidad. (DRX).

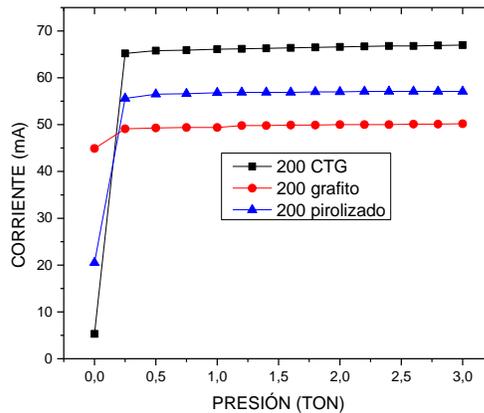
Dos de las propiedades más atractivas del grafeno son la eléctrica y la electrónica, ya que pueden variar tanto por el tipo de dimensionalidad del material como por el número de capas con las que se esté trabajando.

De acuerdo con las diferencias fisicoquímicas encontradas en los materiales estudiados, es de esperar que sus características eléctricas sean significativamente distintas; para corroborar esta afirmación, se hizo caracterización eléctrica a los tres materiales en estudio: grafito, pirolizado y CTG. Para ello, cantidades de 100, 200 y 300 mg fueron sometidas a presiones entre 0 y 3 TON con el fin de observar cambios en su conducción eléctrica.

La Figura 25 muestra los cambios de corriente eléctrica respecto a la presión aplicada, de acuerdo a lo descrito en el apartado experimental. En la Figura 25a se trabajó con 100mg y en la Figura 25b, con 200 mg. Como se observa, el comportamiento de I vs P es similar, disminuyendo la corriente máxima cuando se aumenta la cantidad del material (Figura 25b).



(a)



(b)

Figura 25. Curvas de corriente vs presión con distintos materiales. a) Curva de corriente vs presión con 100 mg de cada muestra. b) Curva de corriente vs presión con 200 mg de cada muestra.

Los tres materiales tuvieron un comportamiento similar: presentan una fuerte variación eléctrica cuando se presiona de 0 a 0,25 toneladas, siendo que la corriente aumenta hasta un máximo, a partir del cual se mantiene constante a pesar del aumento de presión. Lo anterior se explica con la Figura 26 y la (Ecuación 4).

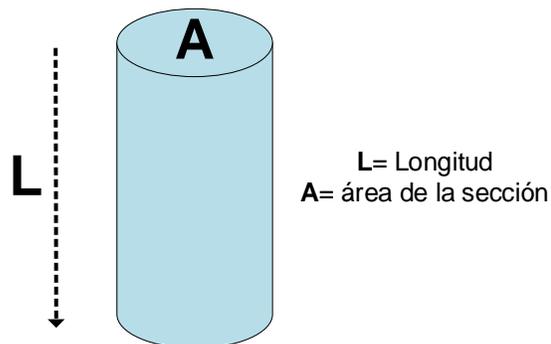


Figura 26. Diagrama de un conductor cilíndrico.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Esta ecuación relaciona la resistencia eléctrica de un material con su resistividad y sus características geométrica, siendo ρ la resistividad del material, L la longitud que en este caso es el material que varía al ser presionado o al utilizar diferentes

cantidades de material (Figura 26) y es proporcional al cambio de la resistencia eléctrica y **A** el área de la sección que se mantiene fija debido a la estructura del troquel ($2,01 \text{ cm}^2$).

Respecto a la corriente máxima obtenida, se observa que existe una mayor conducción en los materiales obtenidos a partir de la cascarilla de café (para 100 mg, CTG: 70 mA y pirolizado: 65 mA), que la presentada por el grafito comercial (para 100 mg se obtuvieron 60 mA). Lo anterior puede ser soportado a partir del número de capas (láminas) apiladas en cada material: en el CTG se tiene aproximadamente 2 capas (Tabla 3), en el pirolizado se observan la formación de pocas capas (Figura 23.6), mientras que para el grafito se calcularon 115 capas (Tabla 3). Teniendo en cuenta que una de las características del grafeno es que es muy buen conductor dependiendo del número de capas y del tipo de apilamiento de estas, se refuerza la anterior hipótesis.

No obstante, lo anterior, el vínculo “numero de capas – grado de conducción” no es determinante, ya que el OG también posee pocas capas (en comparación con el grafito), pero es de naturaleza eléctricamente aislante, lo que se le adjudica a la cantidad de grupos funcionales presentes en su estructura [34]. También el grado de calidad y orden en la estructura, juega un papel importante en cuanto a la conducción eléctrica de los materiales; El CTG posee un grado de desorden o defectos en la estructura, pero no han presentado gran relevancia respecto a su conducción eléctrica.

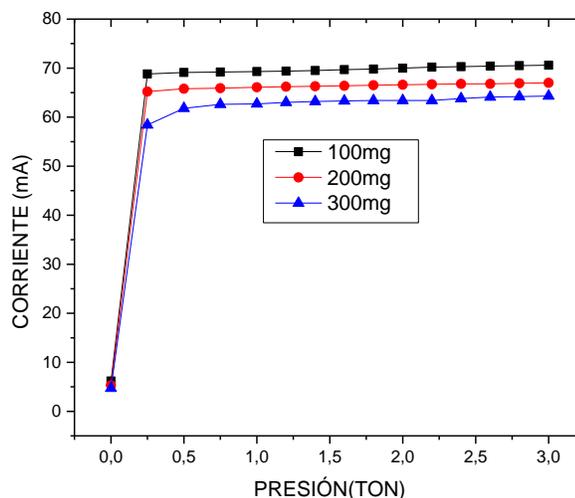


Figura 3.10. Curva de Corriente vs Presión con distintas cantidades de CTG.

En la Figura 3.10 se observan los cambios de resistencia eléctrica del CTG partiendo de la cantidad de material utilizada para cada y de la presión aplicada. Con 100 mg se obtuvieron cerca de 70 mA, con 200 mg se obtuvieron 65 mA y por último, con 300 mg se obtuvieron ~62 mA. Estos resultados afirman lo dicho respecto a la Figura 26 y la (Ecuación 4).

Con el fin de tener una lectura más fina de la presión ejercida sobre las muestras, y poder tomar datos en el rango del cambio abrupto de corriente, se implementó al sistema de medición la celda de carga descrita en el capítulo II. Esta celda tal como se explicó, tiene un rango de medida que proporciona una resolución de 0 a 0,005 toneladas. Con esta nueva escala de medidas, se obtuvieron los resultados reportados en la Figura 27 y Figura 28

En la Figura 27 se observan implícitamente los cambios de resistencia eléctrica del CTG partiendo de la cantidad de material al igual que en la Figura 3.10 pero en el rango detallado anteriormente. Esto con el fin de verificar las variaciones eléctricas que posee el material a presiones bajas relativamente respecto a las proporcionadas por el rango que posee la prensa.

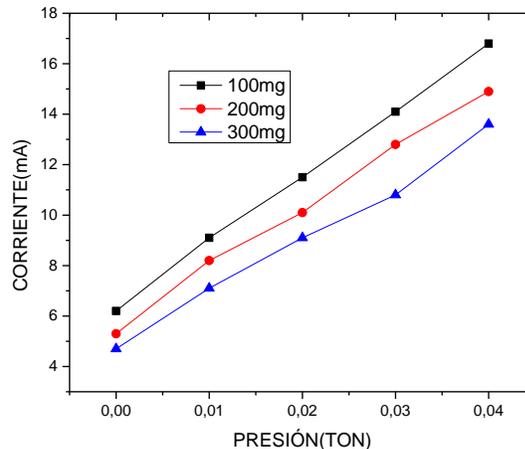
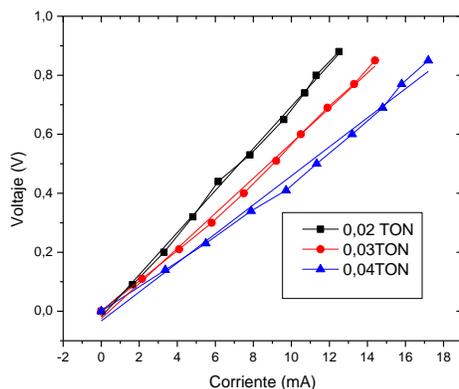


Figura 27. Corriente vs Presión con distintas cantidades de CTG, medidas en un rango de 0 a 0,04 TON gracias a la implementación de la celda de carga.

En la Figura 28 se observa que el material posee una tendencia lineal al variar el voltaje, es decir, tiene un comportamiento como material óhmico (se establece el voltaje en el eje Y con el fin de obtener el valor de la pendiente directamente relacionada con la resistencia eléctrica); el valor de la resistencia para cada una de las pruebas se puede observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, respectivamente estos valores pueden disminuir hasta un determinado

limite que se ha descrito en las Figura 25 en donde el material alcanza un valor de corriente fijo, lo que indica que no hay variaciones físicas, como las descritas por la (Ecuación 4, por tanto este será el límite al cual podrá disminuir la resistencia eléctrica del CTG.



Equation	y = a + b*x		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	0,00171	0,00218	0,00556
Pearson's r	0,99899	0,99854	0,99605
Adj. R-Square	0,99773	0,99671	0,99114
		Value	Standard Error
Voltaje	Intercept	-0,0189	0,00897
	Slope	0,07133	0,00113
	Intercept	-0,02514	0,01039
	Slope	0,05949	0,00114
	Intercept	-0,03313	0,01744
	Slope	0,0492	0,00155

Figura 28. Voltaje vs corriente con 100mg de CTG a diferentes presiones y datos obtenidos de la linealización, que proporcionan los valores de resistencia eléctrica.

Tabla 5: Valores de resistencia eléctrica a presiones constantes, proporcionados por V vs I.

Presión (TON)	Resistencia eléctrica (Ω) \pm 2.00
0,02	71,03
0,03	59,49
0,04	49,2

También es pertinente calcular la densidad de corriente admitida en el límite máximo. La densidad de corriente se define como la relación que hay entre la intensidad de corriente que atraviesa una determinada superficie y el área de dicha superficie. Es decir:

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Tabla 6: Densidad de corriente eléctrica.

Cantidad de material (mg)	Densidad de corriente (A/m ²)		
	CTG	Pirolizado	Grafito
100	3,51	3,18	2,99

200	3,33	2,84	2,49
------------	------	------	------

La densidad de corriente mide la cantidad de movimiento de cargas, es decir, cuantas más cargas, mayor será la densidad de corriente y cuanto más rápido se muevan, mayor será la densidad. En cuanto al CTG es posible observar (**Tabla 6**) que hay una mayor cantidad de cargas en movimiento y con una velocidad mayor que en los demás materiales estudiados. La estructura del grafeno bicapa y monocapa permite el transporte de electrones a altas velocidades o transporte balístico de electrones, los cuales son dispersados sin ninguna colisión entre ellos, significando mayor velocidad de transporte de cargas con una menor energía requerida [54].

De acuerdo con los resultados, se espera que los materiales derivados de la cascarilla de café puedan ser adaptados a diferentes requerimientos. De la comparación de su respuesta eléctrica con la del grafito (material conocido por tener excelentes propiedades conductoras) se puede afirmar que los resultados son satisfactorios. Con base en lo anterior se pueden realizar estudios en posibles aplicaciones como la mezcla del polvo del CTG con plásticos produciendo materiales conductores de electricidad a bajos costos con gran variedad de implementaciones, también está el uso en baterías eléctricas, dada su alta conducción eléctrica y una relación superficie y volumen que puede conducir a una mejora en la eficacia de las baterías.

CONCLUSIONES

El grafeno presenta un gran potencial en diversas aplicaciones, no obstante ha sido necesario establecer procedimientos que permitan su síntesis a nivel industrial con un número de defectos muchos menores a lo que tienen lugar en la actualidad, así como un mayor control de sus modificaciones, sobre todo la que se usa para oxidar el grafeno, ya que el grado de oxidación, los defectos y los grupos funcionales generados se pueden considerar como variables, lo cual puede jugar un papel muy importante en la reproducibilidad de sus distintas aplicaciones. Sin importar en qué tipo de aplicación se desee implementar el grafeno, éste sigue presentando problemas de reproducibilidad, dicha problemática es uno de los temas de gran interés a nivel industrial e investigativo, a pesar de que actualmente se estén invirtiendo grandes cantidades de dinero en la producción de grafeno mediante el proceso de CVD. De acuerdo a lo anterior, hemos demostrado un método sencillo, novedoso y amigable con el medio ambiente para sintetizar hojas de grafeno de buena calidad y a un bajo costo de producción respecto a otro tipo de técnicas. Partiendo de la cascarilla de café mediante un proceso combinado entre pirólisis y un tratamiento químico con un agente dispersante de base biológica como la D-tirosina a través de la interacción π - π en cloroformo, es posible preparar un buen porcentaje de grafeno de pocas capas. Los resultados de TGA demuestran la descomposición de grupos funcionales que componen la cascarilla de café, dando lugar a la formación de redes de carbono, esto se comprobó mediante la Espectroscopia Infrarrojo en donde se observa que en el CTG y el pirolizado no poseen grupos funcionales como hidroxilo o carboxilo, lo cual, hace referencia a que la modificación atmosférica durante el proceso de pirólisis fue eficiente.

La caracterización estructural y morfológica del CTG demuestran que se obtuvo un material con características similares a las del grafeno, los resultados mostrados (Figura 24) confirman la formación de pocas capas de grafeno con una estimación aproximada de 2 capas (Tabla 3). Pese a que existen ciertos defectos en la estructura del CTG indicando que se debe mejorar ciertos aspectos en su síntesis los resultados demostraron la posibilidad de obtener grafeno directamente de residuos de la industria del café y su preparación a gran escala puede ser posible.

Respecto a la caracterización eléctrica, se ha demostrado que es un material con buenas capacidades conductoras, debido a su similitud al grafeno puro y a las pocas

capas que posee el material, lo cual facilita el transporte de cargas al estar sometido a un determinado potencial eléctrico. También es notorio que es un material que es muy sensible a cualquier cambio que ocurra, en este caso se ha demostrado que al mínimo cambio de presión que se tenga, varía sus propiedades conductoras, dando lugar a posibles aplicaciones que lo requieran esta cualidad.

Consideraciones

- Generalmente los métodos ascendentes como el CVD son de mayor control sobre el producto a obtener, pero el método implementado en este trabajo ha dado resultados que requieren total atención y la evaluación de diferentes estudios que dan una mayor perspectiva del tipo de material obtenido.
- Existen diferentes tipos de parámetros a la hora de realizar el proceso de pirolisis y el manejo de la biomasa, por tanto, es de gran importancia investigar mas sobre estos dos temas con el fin de generar un conocimiento general a cerca del producto obtenido.
- En cuanto al uso de la celda de carga, se debe tener en cuenta todos los parámetros de acción que esta tiene, así como su calibración con el fin de obtener datos con mayor precisión. El Arduino es una herramienta que es muy versátil y ayuda a realizar montajes los cuales requieren algo de automatización, lo que se debe tener en cuenta es que tipos de dispositivos queremos trabajar y como los queremos implementar.

Anexos

1.2. Divulgación científica

Este trabajo ha sido presentado en el XV encuentro de semilleros de investigación.



1.3. Código de calibración de celda de carga de 50 kg (sen-10245).

```
Arduino pin 6 -> HX711 CLK
Arduino pin 5 -> HX711 DOUT
Arduino pin 5V -> HX711 VCC
Arduino pin GND -> HX711 GND
*/
```

```
#include "HX711.h"
```

```
HX711 scale(5, 6);
```

```
float calibration_factor = 48100; // this calibration factor is adjusted according
to my load cell
```

```

float units;
float ounces;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  // Serial.println("HX711 calibration sketch");
  // Serial.println("Remove all weight from scale");
  //Serial.println("After readings begin, place known weight on scale");
  //Serial.println("Press + or a to increase calibration factor");
  // Serial.println("Press - or z to decrease calibration factor");

  scale.set_scale();
  scale.tare(); //Reset the scale to 0

  long zero_factor = scale.read_average(); //Get a baseline reading
  // Serial.print("Zero factor: "); //This can be used to remove the need to tare
  the scale. Useful in permanent scale projects.
  // Serial.println(zero_factor);
}

void loop() {

  scale.set_scale(calibration_factor); //Adjust to this calibration factor

  // Serial.print("Reading: ");
  units = scale.get_units(), 10;
  if (units < 0)
  {
    units = 0.00;
  }
  ounces = units * 0.035274;
  Serial.print(units);
  // Serial.print(" kg");
  // Serial.print(" calibration_factor: ");
  // Serial.print(calibration_factor);
  Serial.println();
  delay(100);

  if(Serial.available())

```

```
{
  char temp = Serial.read();
  if(temp == '+' || temp == 'a')
    calibration_factor += 1;
  else if(temp == '-' || temp == 'z')
    calibration_factor -= 1;
}
```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. L. Mendoza Martinez *et al.*, “Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 120, no. October 2018, pp. 68–76, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.11.003.
- [2] “grafeno_info_importante.pdf.”
- [3] F. Chen, J. Yang, T. Bai, B. Long, and X. Zhou, “Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 768, pp. 18–26, 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.02.035.
- [4] S. S. Shams, L. S. Zhang, R. Hu, R. Zhang, and J. Zhu, “Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach,” *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 476–479, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.022.
- [5] J. Blandez, “Grafeno Y Materiales Derivados Como Catalizadores Pseudohomogéneos En Reacciones Orgánicas.,” p. 282, 2017, [Online]. Available: [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/82695/Blandez - Grafeno y materiales derivados como catalizadores seudohomogéneos en reacciones orgánic....pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/82695/Blandez_Grafeno_y_materiales_derivados_como_catalizadores_seudohomogéneos_en_reacciones_organic....pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- [6] MinAgricultura, “Cadena Café: Dirección de cadenas Agrícolas y forestales- 1° trimestre 2020,” pp. 1–18, 2020, [Online]. Available: [https://sioc.minagricultura.gov.co/Cafe/Documentos/2020-03-31 Cifras Sectoriales.pdf](https://sioc.minagricultura.gov.co/Cafe/Documentos/2020-03-31_Cifras_Sectoriales.pdf).
- [7] C. Campa *et al.*, “A survey of mangiferin and hydroxycinnamic acid ester accumulation in coffee (*Coffea*) leaves: biological implications and uses.,” *Ann. Bot.*, vol. 110, no. 3, pp. 595–613, 2012, doi: 10.1093/aob/mcs119.
- [8] P. S. Murthy and M. Madhava Naidu, “Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 66, pp. 45–58, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005.
- [9] J. A. Coral Patiño, “Comportamiento del concreto con cascarilla de café y posibilidades ante textura y color,” 2019, [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77004#.YQIPOIXTv7c.mendeley>.
- [10] A. Domínguez *et al.*, “Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 128–135, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.08.003.
- [11] P. Esquivel and V. M. Jiménez, “Functional properties of coffee and coffee by-products,” *Food Res. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 488–495, 2012, doi: 10.1016/j.foodres.2011.05.028.
- [12] S. A. Bekalo and H. W. Reinhardt, “Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 43, no. 8, pp. 1049–1060, 2010, doi: 10.1617/s11527-009-9565-0.

- [13] E. Cerdá, "Energía obtenida a partir de biomasa," *Cuad. Económicos ICE*, no. 83, 2012, doi: 10.32796/cice.2012.83.6036.
- [14] F. Rosillo-Calle and J. Woods, *The Biomass Assessment Handbook*. 2012.
- [15] M. Terrones *et al.*, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 351–372, 2010, doi: 10.1016/j.nantod.2010.06.010.
- [16] V. García, "Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo," *Inst. Nac. del Carbón*, p. 61, 2013, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10651/19083>.
- [17] G. López-Polín, "Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la inducción controlada de defectos," p. 170, 2016, [Online]. Available: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/674900#.Xb3-uKy7Awk.mendeley>.
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals*, pp. 11–19, 2009, doi: 10.1142/9789814287005_0002.
- [19] K. Novoselov and A. Geim, "La révolution du graphène , pour aujourd ' hui ou pour demain ?," pp. 2–5, 2021.
- [20] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005, doi: 10.1038/nature04233.
- [21] A. A. Balandin *et al.*, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [22] I. Fotovoltaico, O. Magdalena, R. Hernández, and E. S. Galaviz, "Centro de Investigación en Materiales Avanzados Maestría en Nanotecnología," 2016.
- [23] J. M. Osorio, "Preparación de materiales grafénicos para su uso como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía," p. 53, 2016.
- [24] J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, 2013, doi: 10.1021/ar300009f.
- [25] F. X. Collard and J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [26] X. Hu and M. Gholizadeh, *Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage*, vol. 39. Elsevier B.V. and Science Press, 2019.
- [27] A. Demirbaş and G. Arin, "An overview of biomass pyrolysis," *Energy Sources*, vol. 24, no. 5, pp. 471–482, 2002, doi: 10.1080/00908310252889979.
- [28] K. Elyounssi, J. Blin, and M. Halim, "High-yield charcoal production by two-step pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, no. 1, pp. 138–143, 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2009.11.002.
- [29] J. J. Prías-Barragán, N. A. Echeverry-Montoya, and H. Ariza-Calderón, "Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en

- electrónica,” *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, vol. 39, no. 153, p. 444, 2015, doi: 10.18257/raccefyn.139.
- [30] P. O. F. T. H. E. I-r-e, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*,” *Proc. IRE*, vol. 29, pp. 1429–1434, 1952.
- [31] A. Tejada *et al.*, “Efecto Del Porcentaje De Cobalto Y Temperatura De Recocido En Peliculas Delgadas Semiconductoras De Oxido De Niquel Sobre El Tamaño De Los Cristales Y La Conductividad Electrica Utilizando La Tecnica Drx Y El Metodo De Cuatro Puntas,” *Lexus*, vol. 4, no. None, p. 37, 2007.
- [32] C. Miranda, A. Ramírez, A. Sachse, Y. Pouilloux, J. Urresta, and L. Pinard, “Sulfonated graphenes: Efficient solid acid catalyst for the glycerol valorization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 580, no. March, pp. 167–177, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.010.
- [33] G. C. Dias, T. S.P. Cellet, M. C. Santos, C. L. Carvalho, and L. F. Malmonge, “a Caracterização Morfológica De Óxido De Grafeno Preparados Pelo Método De Hummers Modificado,” *Rev. Tecnológica*, vol. 29, no. 1, pp. 199–216, 2020, doi: 10.4025/revtecnol.v29i1.51286.
- [34] K. Gross *et al.*, “Electrical conductivity of oxidized-graphenic nanoplatelets obtained from bamboo: Effect of the oxygen content,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 36, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/36/365708.
- [35] Avia, “Data Sheet - HX-711,” *Avia Semicond.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2017, [Online]. Available: https://cdn.sparkfun.com/datasheets/Sensors/ForceFlex/hx711_english.pdf.
- [36] C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, “Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions,” *Fuel*, vol. 261, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420.
- [37] P. A. S. Araújo *et al.*, “Cordierite-based ceramics with coffee husk ash addition: I–microstructure and physical properties,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 2471–2483, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.09.032.
- [38] H. Zhang, X. Meng, C. Liu, Y. Wang, and R. Xiao, “Selective low-temperature pyrolysis of microcrystalline cellulose to produce levoglucosan and levoglucosenone in a fixed bed reactor,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 167, no. August, pp. 484–490, 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.007.
- [39] A. Guzmán, “Análisis de los espectros de infrarrojo,” *Man. Lab. análisis instrumental*, pp. 54–56, 2009.
- [40] E. Fuente, J. A. Menéndez, M. A. Díez, D. Suárez, and M. A. Montes-Morán, “Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 26, pp. 6350–6359, 2003, doi: 10.1021/jp027482g.
- [41] J. Gaidukevic *et al.*, “Modified graphene-based materials as effective catalysts for transesterification of rapeseed oil to biodiesel fuel,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 10, pp. 1633–1645, 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63087-6.
- [42] T. D. F. De Grado, “Comparación con otros materiales carbonosos,” 2017.

- [43] X. Kong *et al.*, "Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. May, p. 125808, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125808.
- [44] A. Das *et al.*, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [45] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [46] Y. Hao *et al.*, "Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman Spectroscopy," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 195–200, 2010, doi: 10.1002/smll.200901173.
- [47] D. H. Seo, A. E. Rider, Z. J. Han, S. Kumar, and K. Ostrikov, "Plasma breakdown and re-build: Same functional vertical graphenes from diverse natural precursors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 39, pp. 5638–5642, 2013, doi: 10.1002/adma.201301510.
- [48] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, and C. Casiraghi, "A multi-wavelength Raman study on the nature of defects in graphene," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3925–3930, 2012.
- [49] V. Datsyuk *et al.*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [50] S. S. Nanda, M. J. Kim, K. S. Yeom, S. S. A. An, H. Ju, and D. K. Yi, "Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 80, pp. 125–131, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2016.02.024.
- [51] J. L. Qi, X. Wang, J. H. Lin, F. Zhang, J. C. Feng, and W. D. Fei, "Vertically oriented few-layer graphene-nanocup hybrid structured electrodes for high-performance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 23, pp. 12396–12403, 2015, doi: 10.1039/c5ta01330e.
- [52] A. Reina *et al.*, "[Reina, A., Jia, X.T., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Mildred Dresselhaus, S., Kong, J.: Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 9(1), 30–35 (2009). doi:10.1021/nl801827v].," pp. 1–6, 2008.
- [53] Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell, and J. M. Tour, "Large-scale growth and characterizations of nitrogen-doped monolayer graphene sheets," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4112–4117, 2011, doi: 10.1021/nn200766e.
- [54] C. González and V. Oxana, "Propiedades y aplicaciones del grafeno," *Ingeniería*, vol. 11, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [55] Prime, R.B.; Bair, H.E.; Vyazovkin, S.; Gallagher, P.K.; Riga, A. Chapter 3. Thermogravimetric Analysis (TGA). In *Thermal Analysis of Polymers*; Prime, R.B.; Bair, H.E., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2009; pp. 241-317. ISBN 978-0-471- 76917-0.
- [56] Dehghanzad, B.; Razavi Aghjeh, M.K.; Rafeie, O.; Tavakoli, A.; Jameie Oskooie,

A. Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. *RSC Adv.* 2016, 6, 3578-3585. DOI 10.1039/C5RA19954A.

[57] Waldbillig, D.; Wood, A.; Ivey, D.G. Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes. *Solid State Ion* 2005, 176, 847-859. DOI 10.1016/j.ssi.2004.12.002

[58] Lee, C., et al., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008. 321(5887): p. 385- 388.

[59]oot, M. and H.S.J. van der Zant, Nanomechanical properties of fewlayer graphene membranes. *Applied Physics Letters*, 2008. 92(6).

[60] K. S. Kim; Y. Zhao; H. Jang; S. Y. Lee; J. M. Kim; K. S. Kim; J. H. Ahn; P. Kim; J. Y. Choi; B. H. Hong, *Nature*, 2009, 457, 706-710.

[61] Q. Yu; L. A. Jauregui; W. Wu; R. Colby; J. Tian; Z. Su; H. Cao; Z. Liu; D. Pandey; D. Wei, *Nat. Mater.*, 2011, 10, 443-449.

[62] Y. Hernandez; V. Nicolosi; M. Lotya; F. M. Blighe; Z. Y. Sun; S. De; I. T. McGovern; B. Holland; M. Byrne; Y. K. Gun'ko; J. J. Boland; P. Niraj; G. Duesberg; S. Krishnamurthy; R. Goodhue; J. Hutchison; V. Scardaci; A. C. Ferrari; J. N. Coleman, *Nanotechnol.*, 2008, 3, 563– 568

[63]X. Wang; P. F. Fulvio; G. A. Baker; G. M. Veith; R. R. Unocic; S. M. Mahurin; M. Chi; S. Dai, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4487-4489.