



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES DE ÓXIDO DE GRAFENO Y POLIMETILMETACRILATO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

Autor: Saeid Bagheri

Director: Francisco José Carrión Vilches

Codirector: Luis Francisco Mínguez Enkovaara



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, junio 2021

RESUMEN

La espectroscopía Raman es una técnica relativamente nueva que ofrece numerosas ventajas en el análisis químico y estructural de las redes moleculares de cualquier material. En este trabajo se presenta una descripción de esta técnica y se establece una metodología detallada, para poder caracterizar de forma reproducible, nanocomposites de polimetilmetacrilato (PMMA) con óxido de grafeno (GO). Esta metodología se aplica para conseguir unos resultados precisos, relacionando parámetros obtenidos de los espectros Raman con características estructurales del material, y realizando una comparación con referencias bibliográficas.

Palabras clave: PMMA, espectroscopía Raman, bandas Raman, GO, nanocomposites

ABSTRACT

During the last years, Raman technique as a vibrational molecular spectroscopy, has raised interest in several areas due to the possibility of evaluating the distribution of the chemical compounds and the determination of the molecular structure, based on their spectra. In this paper a brief description of the major Raman bands of Graphene and Graphene oxide (GO) is presented first, and then, the characteristic features, namely the intensity and position of the D, G and 2D bands, and the ratios between them are investigated and compared for the GO in different kind of nanocomposites based on PMMA polymer. The importance of the spectra acquisition parameters are also referred and an optimal working methodology has been settled.

Keywords: PMMA, Raman spectroscopy, Raman bands, GO, nanocomposites

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	LOS POLÍMEROS	1
1.1.1	FACTORES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.....	3
1.1.2	CLASIFICACIÓN DE LOS POLIMEROS.....	5
1.2	PMMA	6
1.2.1	PROCESO DE OBTENCIÓN.....	7
1.2.2	PROPIEDADES	7
1.2.3	APLICACIONES	8
1.3	ÓXIDO DE GRAFENO	9
1.3.1	LAS NANOESTRUCTURAS DEL CARBONO	9
1.3.2	EL ÓXIDO DE GRAFENO Y SU OBTENCIÓN.....	12
1.3.3	REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	14
1.4	LÍQUIDOS IÓNICOS.....	15
1.4.1	PROPIEDADES	16
1.4.2	APLICACIONES	17
1.4.3	MODIFICACIÓN DEL GO MEDIANTE LI.....	17
1.5	NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS	18
1.5.1	PROCESADO DE NANOCOMPOSITES	20
1.6	FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	23
1.6.1	APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN	30
1.7	RAMAN EN CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES.....	33
2	ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	37
2.1	ANTECEDENTES.....	37
2.2	OBJETIVOS.....	39

3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1	MATERIALES.....	40
3.1.1	PMMA PLEXIGLAS® 8N	40
3.1.2	ÓXIDO DE GRAFENO AVANZARE AV-GO _x -40	41
3.1.3	LÍQUIDO IÓNICO [OMIM]BF ₄	42
3.2	NOMENCLATURA Y DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS.....	43
3.3	EQUIPOS.....	44
3.3.1	EQUIPO RAMAN.....	44
3.3.2	MEDIDOR DE POTENCIA LUMÍNICA.....	48
3.4	METODOLOGÍA	50
3.4.1	PARÁMETROS PARA CONTROLAR EN RAMAN	50
3.4.2	CALIBRACIÓN DE LA SEÑAL PARA ESTUDIO DE MATERIALES.....	58
3.4.3	IMPORTANCIA DE LA POTENCIA DEL LÁSER EN ÓXIDO DE GRAFENO	58
3.4.4	METODOLOGÍA Y PARÁMETROS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS.....	67
4	RESULTADOS. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS	77
4.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA	77
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.....	81
4.2.1	NANOCOMPOSITES DE PMMA CON GO.....	82
4.2.2	NANOCOMPOSITES DE PMMA CON GO MODIFICADO CON LÍQUIDO IÓNICO	86
4.2.3	MATRIZ DE PMMA EN LOS NANOCOMPOSITES	88
5	CONCLUSIONES.....	90
6	Bibliografía.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de polímeros de uso común.	1
Figura 2. Estructura de un polímero semicristalino.	4
Figura 3. Diferentes disposiciones moleculares en polímeros.	4
Figura 4. Estructura química del monómero MMA.	6
Figura 5. Aplicaciones típicas del PMMA [7].	8
Figura 6. Aplicaciones del PMMA a nivel mundial [10].	9
Figura 7. Estructura de alótropos de carbono más representativos [7].	10
Figura 8. Estructuras gráficas, según la variedad dimensional [15].	11
Figura 9. Estructura química tridimensional del GO [17].	12
Figura 10. Fases de transformación del grafito [19].	13
Figura 11. Diferencias en la estructura química de: a) GO, b) GO reducido y c) grafeno [9].	14
Figura 12. Estructura química del Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108).	16
Figura 13. Estructura esquemática de composites de grafeno con base polimérica [7].	19
Figura 14. Esquema gráfica simplificada de la obtención del nanocomposite PMMA-GO [24].	19
Figura 15. Esquema de una máquina extrusora [26].	21
Figura 16. Esquema de una máquina de moldeo por inyección [26].	22
Figura 17. Principio básico de la dispersión Raman donde intervienen las vibraciones moleculares y la transferencia de energía [29].	24
Figura 18. Diagrama de niveles de energía de los estados en la dispersión Raman [31].	25
Figura 19. Energía dispersiva en Raman [31].	26

Figura 20. Espectro Raman. Dispersión Anti-Stokes, Rayleigh y Stokes [29]	26
Figura 21. Ecuaciones para obtener el Número de onda.....	27
Figura 22. Espectro Raman de una muestra de PMMA.	27
Figura 23. Parámetros que nos ofrece un espectro Raman [29].	28
Figura 24. Efecto de la fluorescencia sobre el espectro del PMMA.....	29
Figura 25. Ejemplo de rayo cósmico sobre el espectro de GO.....	30
Figura 26. Espectros Raman del grafito y grafeno obtenidos con un láser de 514 nm de longitud de onda [41].	34
Figura 27. Espectros Raman del grafito, GO y rGO [43].	35
Figura 28. Comparación de los espectros Raman de nanocapas de grafeno (GNS) y del nanocomposite formado por éste y Poliestireno (GNS-PS)	38
Figura 29. Imagen microscópica del óxido de grafeno AV-GOX-40 [44].	41
Figura 30. Esquema básico de los componentes en la espectroscopia Raman [45].	44
Figura 31. Microscopio Raman Alpha 300 Access de WITec [29].	45
Figura 32. Espectrómetro Raman UHTS 300 de WITec [29].	46
Figura 33. Esquema básico de los componentes del espectrómetro [33].	47
Figura 34. Software utilizado para el manejo de Raman.	48
Figura 35. Equipo medidor de potencia lumínica Thorlabs [47].	49
Figura 36. Longitudes de onda según el tipo de láser [27].	50
Figura 37. Espectro Raman de Nicotina tomado con un láser de longitud de onda de 532 nm (espectro verde) y con un láser de 785 nm (espectro rojo) [45].	51
Figura 38. Una fina capa de estructura metalorgánica, antes de la exposición (izquierda) y después de la exposición (derecha), con un láser de 785 nm de longitud de onda [45].	52
Figura 39. Espectros de PMMA obtenidos con: 0,15 mW, 0,5 mW, 1mW, 5 mW y 11 mW de potencia respectivamente desde arriba hacia abajo. (Tiempo de integracion = 5 s y Número de acumulaciones = 2).	53

Figura 40. Puntos de medida con la ruleta del equipo láser.....	54
Figura 41. Espectro del PMMA obtenido con: 1) 0.05 s, 2) 1 s y 3) 30 s de tiempo de integración.....	55
Figura 42. Espectro de GO obtenidos con: 1) 1 Acumulación, 2) 5 Acumulaciones y 3) 10 Acumulaciones. (Potencia del láser = 0,15 mW y Tiempo de integración = 4 s).	57
Figura 43. Espectro del Silicio para la calibración.	58
Figura 44. Zona quemada de GO, antes y después de la irradiación.	59
Figura 45. Variación del contenido en Oxígeno del GO con el aumento de intensidad del láser. [48]	59
Figura 46. Efecto de la exposición al láser del GO. [48]	60
Figura 47. Variación de los índices con el aumento de la intensidad. a) FWHM de la banda G, b) I_D/I_G , c) I_{2D}/I_G , d) S/N de la banda G [48]......	61
Figura 48. Espectros de GO puro obtenidos con 0,15 mW de potencia sobre un mismo punto. Tiempos de exposición: 1) 8 s, 2) 68 s, 3) 136 s y 4) 204 s	62
Figura 49. Modificación de los índices I_D/I_G e I_{2D}/I_G con el aumento del tiempo de exposición al láser. (Parte superior: La evolución de los puntos obtenidos por Jeremy S. Mehta et al.).	63
Figura 50. Fórmulas para calcular la potencia lumínica incidente sobre 1 punto	64
Figura 51. Espectros de GO obtenidos con los parámetros de la Tabla 7.....	65
Figura 52. Evolución de señal-ruido de las bandas características de GO, con el aumento de la intensidad del láser. La línea violeta (concentración de oxígeno), representa la disminución en el porcentaje de oxígeno. [48].....	66
Figura 53. Imagen microscópica (a 100X) de la muestra de PMMA puro.....	67
Figura 54. Imagen microscópica del punto de enfoque (a 100X) en la muestra del aditivo GO.....	67
Figura 55. Imagen microscópica (a 100X) de nanocomposite de PMMA + GO.	68

Figura 56. Espectros obtenidos según el punto de enfoque, a 100X, sobre el nanocomposite.....	69
Figura 57. Espectro obtenido de un punto de GO, con influencia del espectro de PMMA de la matriz.....	70
Figura 58. Pantalla principal del programa.	71
Figura 59. Opciones de control de los parámetros de medida.	72
Figura 60. Comandos del software para el tratamiento de los datos.....	73
Figura 61. Herramienta de corrección de la línea base de los espectros.	74
Figura 62. Parámetros para el "suavizado" del espectro.	74
Figura 63. 1) Espectro sin tratar, 2) Corrección de la línea base y 3) Eliminación de ruido.....	75
Figura 64. Espectro del PMMA con el valor de los picos marcados.....	75
Figura 65. Espectro Raman obtenido de PMMA.....	77
Figura 66. Espectros obtenidos de los aditivos [OMIM]BF ₄ (rojo), GO (verde) y GOM (azul).	78
Figura 67. Superposición de los espectros obtenidos de GO y GOM.....	79
Figura 68. Ecuación para el cálculo del tamaño medio del cristalito en nm.....	79
Figura 69. Variabilidad en la medida de la intensidad del pico 2D de GO, reflejado en el índice I _{2D} /I _G	81
Figura 70. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites. A la izquierda: nanocomposites extruidos. En rojo: aditivo GO. A la derecha: nanocomposites inyectados. En rojo: aditivo GOM.....	82
Figura 71. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites PMMA + GO. A la izquierda: extruidos. A la derecha: inyectados.	83
Figura 72. Variación del índice I _D /I _G y de la posición del pico G, en los nanocomposites con GO.	84

Figura 73. Variación del tamaño del cristalito y de la posición del pico 2D en los nanocomposites con GO.	85
Figura 74. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites PMMA + GOM. A la izquierda: extruidos. A la derecha: inyectados.....	86
Figura 75. Variación del índice I_D/I_G y de la posición del pico G, en los nanocomposites con GOM.	87
Figura 76. Variación del tamaño del cristalito y de la posición del pico 2D en los nanocomposites con GOM.	88
Figura 77. Espectros obtenidos de la matriz de PMMA en los nanocomposites. Izquierda: nanocomposites extruidos. Derecha: nanocomposites inyectados.	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del PMMA [7].	7
Tabla 2. Propiedades de PMMA PLEXIGLAS 8N, según el fabricante EVONIK	40
Tabla 3. Características del óxido de grafeno AV-GOX-40.	42
Tabla 4. Propiedades del líquido iónico L108.	42
Tabla 5. características técnicas del equipo de medición de potencia lumínica [47]. ...	49
Tabla 6. Potencias medidas en mW para la calibración del medidor de potencia.	54
Tabla 7. Valores de intensidad obtenidas, según la potencia de láser y tiempo de integración utilizados.	65
Tabla 8. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de las nanofases GO y GOM.	80
Tabla 9. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de la nanofase GO y los nanocomposites.	83
Tabla 10. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de la nanofase GOM y los nanocomposites.	86

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AFM	Microscopio de fuerza atómica
CARS	Espectroscopía coherente Anti-Stokes Raman
CCD	Dispositivo de carga acoplada
DC	Corriente continua
E	Energía fotónica
FWHM	Full Width at Half Maximum
GNS	Nano capas de grafeno
GO	Óxido de grafeno
GOM	Óxido de grafeno modificado
GPa	Gigapascal
HCl	Ácido clorhídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IEC	Comisión Electrotécnica Internacional
IR	Infrarrojo
ISO	Organización de estandarización internacional
KClO ₃	Clorato de potasio

KMnO ₄	Permanganato de potasio
LD	Tamaño lateral medio
LI	Líquido iónico
L108	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio
MMA	Metilmetacrilato
MPa	Megapascal
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
NA	Apertura numérica
NH ₃	Amoníaco
N ₂ H ₄	Hidracina
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PC	Policarbonato
PET	Tereftalato de polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
rGO	Óxido de grafeno reducido
RRS	Espectroscopía Raman de resonancia
SERS	Espectroscopía Raman con superficie mejorada

SRS	Espectroscopía Raman estimulada
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple
S/N	Relación señal-ruido
TERS	Espectroscopía Raman con punta mejorada
UHTS	Espectrómetro de ultra alto rendimiento
UL 94	Estándar 94 de Underwriters Laboratories
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

1 INTRODUCCIÓN

1.1 LOS POLÍMEROS

Los polímeros son un tipo de material formado por macromoléculas, que se caracterizan por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Estas pequeñas moléculas llamadas monómeros se combinan entre si mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización. Los monómeros se unen formando largas cadenas, de un alto peso molecular, cuya longitud depende del grado de polimerización [1]. En algunos casos la repetición de estas moléculas es lineal, y en otros casos las cadenas son ramificadas, creciendo en las tres dimensiones.

En el mundo existen muchos tipos de polímeros. Estos pueden ser de origen natural, como el caucho, la lana, la celulosa, el algodón, etcétera, o sintéticos, como el nylon, el poliestireno, o el PVC, entre otros. También existen otros de tipo semisintético como la nitrocelulosa o el caucho vulcanizado, utilizado en neumáticos que se obtienen de la transformación de polímeros naturales.



Imágenes: Javier Valdés Gómez

Figura 1. Ejemplos de polímeros de uso común.

La gran mayoría de los polímeros utilizados en la ingeniería, son materiales orgánicos cuyas cadenas principales están formadas por enlaces carbono-carbono, o carbono con otros elementos químicos como el hidrógeno, oxígeno o nitrógeno.

La industria de los polímeros ha experimentado un gran auge desde la segunda mitad del siglo XX, debido a las ventajas respecto a otros materiales competidores como los metales o los cerámicos. Las principales ventajas son las siguientes [2]:

- Alta resistencia y rigidez relativa. Esta propiedad se tiene en cuenta en términos de ratios de resistencia/peso o resistencia/coste, haciendo del polímero un material interesante en muchas aplicaciones industriales.
- La capacidad de absorber energía relacionada con su alto modulo elástico, hacen que un polímero sea capaz de absorber mucha más energía que un acero medio.
- Bajo peso. Tienen una baja densidad, una resistencia mecánica razonablemente alta y la capacidad de ser moldeado o extruido en formas de paredes delgadas.
- La alta coloreabilidad que presentan los polímeros es debido a la facilidad de adición de pigmentos en las etapas de extrusión e inyección, consiguiendo un color uniforme en todo el material, y no solo en la superficie.
- Aislamiento eléctrico. Esta propiedad les convierte en ideales para recubrimiento de cables, enchufes y otros numerosos componentes eléctricos y electrónicos.
- Aislamiento térmico. Relacionado con el aislamiento eléctrico, se reduce considerablemente en plásticos sobre todo en forma de gomaespuma.
- Resistencia química. Debido a la naturaleza química de los polímeros, siendo formados por una gran variedad de monómeros, cada tipo de polímero resiste una cierta clase de químico, pudiendo elegir el más adecuado para una aplicación en concreto.
- Resistencia al agua elevada, en comparación con otros materiales como los metales, por ejemplo, que requieren un mantenimiento periódico.
- Bajo coste de producción debido a varios factores como la baja demanda de energía, fácil procesabilidad y

- accesibilidad a la materia prima.

No obstante, los polímeros, también presentan ciertas limitaciones para ser utilizados como materiales de ingeniería:

- La temperatura es una de sus principales limitaciones, siendo el rango de temperaturas máximas de uso entre 65 y 370°C. Aunque actualmente se están desarrollando polímeros que resistan altas temperaturas de servicio, estos resultan muy costosos.
- La alta inflamabilidad es otra de las limitaciones. Por ello, se añaden retardantes de llama para elevar la resistencia a la ignición del polímero.
- Baja resistencia a la radiación UV, que provoca la degradación con la exposición continuada a la luz solar.
- La baja resistencia a la fluencia es otra característica de los polímeros, debido a la naturaleza viscoelástica de estos
- La fragilidad a bajas temperaturas es otra limitación para tener en cuenta. A partir de ciertas temperaturas, la ductilidad en ciertos polímeros se reduce drásticamente.

1.1.1 FACTORES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros sintéticos y la mayoría de los polímeros naturales están formados por cadenas de moléculas, que han alcanzado diferente **grado de polimerización**, y, por tanto, diferente peso molecular. El grado de polimerización expresa la cantidad de monómeros que forman las macromoléculas del polímero, y el peso molecular representa la suma de los n pesos moleculares de los monómeros. Estos dos parámetros tienen una influencia directa sobre las propiedades finales de un polímero. Pero, además de estos, existen otros factores importantes que afectan a las propiedades del polímero, como el **grado de cristalinidad** y el **grado de ramificación** y la **estereoregularidad** [3]. El grado de cristalinidad se refiere al empaquetamiento de cadenas macromoleculares dispuestos con un ordenamiento periódico (Figura 2).

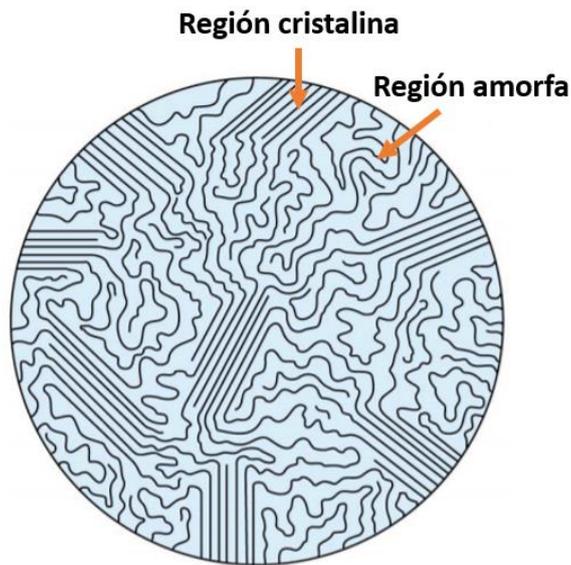


Figura 2. Estructura de un polímero semicristalino.

Los polímeros con mayor grado de cristalinidad tienen mayor densidad, resistencia mecánica y rigidez, resistencia a la deformación por calor y resistencia química, respecto a los polímeros amorfos [4].

Por su parte, los polímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados (Figura 3) [5]. En los polímeros lineales como el PMMA, los monómeros se unen entre sí para formar largas cadenas rectas.

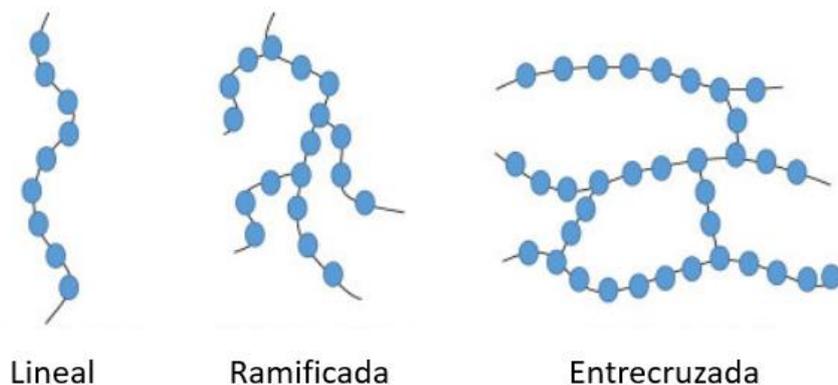


Figura 3. Diferentes disposiciones moleculares en polímeros.

Los polímeros ramificados surgen como consecuencia de reacciones laterales durante la polimerización. Tienen menor grado de cristalinidad, bajas densidades y bajos puntos de fusión. Los polímeros con estructura entrecruzada están formados por monómeros con más de dos grupos funcionales, estando las cadenas adyacentes unidas mediante enlaces covalentes.

Por su parte, la estereoregularidad, que es la disposición de los grupos constituyentes a lo largo de las cadenas principales del polímero, puede afectar en aspectos como la cristalinidad, solubilidad o la transición vítrea. Existen tres tipos: disposición isotáctica, donde todos los sustituyentes están en el mismo lado de la cadena. Disposición sindiotáctica, donde los grupos están alternadamente a un lado u otro de la cadena. Y disposición atáctica, donde los grupos están aleatoriamente a un lado u otro de la cadena [1].

1.1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLIMEROS

Los polímeros se pueden clasificar de distintas maneras. Una clasificación típica relacionada con la estructura molecular y el grado de entrecruzamiento es la que divide los polímeros en tres grandes grupos: **termoplásticos, termoestables y elastómeros** [2].

Los termoplásticos están formados por largas moléculas lineales no ramificadas, con una alta fluidez entre las cadenas que permite su moldeabilidad con la aplicación de calor y presión. Tienen un coste moderado y aceptables propiedades mecánicas y resistencia al calor. Como ejemplo tenemos el polietileno, utilizado en envases, bolsas y contenedores, el polipropileno, utilizado en tuberías, el poliestireno, usado en bandejas de alimentación, envases, embalajes, o el polimetilmetacrilato (PMMA) perteneciente a la familia de los acrílicos, destacado por su excelente transparencia lo que hace que sea un sustituto del vidrio. Otro polímero termoplástico muy común en la industria es el cloruro de polivinilo (PVC).

Los polímeros termoestables, son aquellos polímeros que han sufrido una reacción química, llamada curado. La estructura entrecruzada que se forma a partir de esta reacción es más estable al calor que otros polímeros. Los polímeros termoestables no funden y no pueden ser reprocesados, a diferencia de los termoplásticos. Como ejemplos de este tipo de polímeros son la baquelita y las resinas epoxy.

Por último, los elastómeros, que se caracterizan por tener la capacidad de resistir grandes esfuerzos y experimentar deformaciones importantes, y de recuperar su forma original una vez que cesa ese esfuerzo. Se consideran elastómeros los cauchos

sintéticos como el neopreno, gomas, mangueras o los neumáticos entre otros [5] [1] [3].

1.2 PMMA

El Polimetilmetacrilato (PMMA), es un polímero amorfo, lineal y sintético que es producido a partir de la polimerización del Metil-metacrilato. Siendo un plástico rígido y transparente, el PMMA es usado como sustituto del cristal en muchos productos como ventanas de seguridad, lucernarios, señales luminosas, paneles de instrumentación y marquesinas, etcétera. Comercialmente se conoce como Plexiglas, Lucite y Perspex. El PMMA pertenece y es el más importante de la familia de los polímeros acrílicos, derivados del ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]\text{CO}_2\text{H}$).

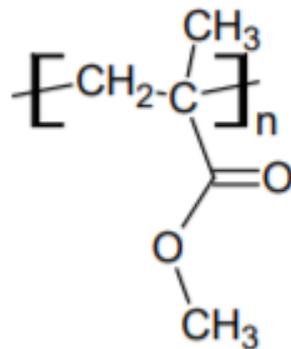


Figura 4. Estructura química del monómero MMA.

La presencia de grupos metilo (CH_3) en su estructura impide que las cadenas poliméricas se compacten de forma cristalina, y que roten libremente alrededor de los enlaces carbono-carbono. Esto hace que el PMMA sea un plástico amorfo, y por consiguiente tiene una transmisibilidad de la luz y unas propiedades ópticas muy altas. Es a la vez duro y rígido, y, además, no se ve afectado y degradado por la radiación ultravioleta, incluso durante años.

El PMMA fue descubierto a principios de la década de 1930, por el químico británico Rowland Hill and John Crawford en la Imperial Chemical Industries en Inglaterra, y lo registraron bajo la marca Perspex. No obstante, al mismo tiempo el químico alemán Otto Röhm, de la compañía Röhm and Haas se dispuso a fabricar cristales de seguridad mediante la polimerización del Metilmetacrilato (MMA) entre

dos capas de cristal. El polímero se separó del cristal como una capa limpia de plástico, al que Röhm dio el nombre comercial de Plexiglas [6] [7].

1.2.1 PROCESO DE OBTENCIÓN

En la industria, la mayor parte del PMMA se obtiene por un proceso de polimerización por radicales libres a partir del monómero metilmetacrilato (MMA), mediante el uso de peróxidos o azodiisobutironitrilo a temperaturas de hasta 100°C. El MMA se obtiene a partir de la acetona, haciéndola reaccionar con ácido cianhídrico, ácido sulfúrico, y metanol. Para evitar la rápida polimerización y poder almacenarlo, se utilizan inhibidores como hidroquinona a 0,01%. Debido a que la presencia de oxígeno afecta la velocidad de reacción y la naturaleza del producto obtenido por la formación de peróxidos de metacrilato en reacciones colaterales, se suele polimerizar en ausencia de oxígeno [8]. La forma de presentación más habitual es en forma de grana para procesos de inyección o extrusión posteriores, o en placas para termoformado o mecanizado.

1.2.2 PROPIEDADES

El PMMA tiene unas propiedades características, que lo hacen muy atractivo para la industria. Es un termoplástico duro, resistente, con excelentes propiedades ópticas como claridad, brillo y transparencia (su transparencia esta entre el 85 y el 92%), y con muy buena resistencia a la degradación y a la intemperie. Así mismo, tiene excelentes propiedades mecánicas, siendo su resistencia a la rotura siete veces superior al del cristal a igualdad de espesores. Siendo un material ligero con una densidad de 1.19 g/cm³, puede soportar sobrecargas de hasta 70 kg/cm². Además, presenta buena estabilidad térmica y soporta temperaturas de entre 100 y -70°C [7].

Tabla 1. Propiedades físicas del PMMA [7].

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	1,2
Resistencia a la Tracción (MPa)	72
Módulo de Young (GPa)	2,24 - 2,34

Límite Elástico (MPa)	53,8 - 72.4
Deformación a la rotura (%)	5
Conductividad térmica (W/mK)	0,12
Temperatura de transición vítrea (°C)	100 - 110
Máxima Temperatura de servicio (°C)	44 - 56
Punto de fusión (°C)	220 - 240

1.2.3 APLICACIONES

Debido a su gran abanico de propiedades, el PMMA es un material con numerosas aplicaciones en la industria actual. El primer uso más destacado de este plástico fue durante la Segunda Guerra Mundial, en las ventanillas y cúpulas protectoras de los aviones y pantallas de protección para las torretas. Posteriormente las aplicaciones se extendieron, también, al campo civil [6]. Tiene un uso generalizado en todo tipo de aplicaciones ópticas, debido a su alto índice refractivo, buena resistencia a la luz UV, durabilidad química y buenas propiedades mecánicas [9], por ejemplo, en señalización, cartelería, expositores, instrumentos musicales, mobiliario, automóviles, lentes ópticas o reproductores de audio.



Figura 5. Aplicaciones típicas del PMMA [7].

Así mismo, es utilizado en visores de cascos de motocicletas, pantallas de protección en pistas de hockey sobre hielo o paredes de los acuarios (Figura 5), debido

a su alta resistencia al impacto. También se utiliza en el campo de la medicina, en prótesis óseas y dentales, debido a su no toxicidad, fácil procesabilidad y resistencia a la fractura [7] [9]. Además, el PMMA, aunque como la mayoría de los polímeros es un aislante eléctrico, puede convertirse en un polímero conductor con la adición de aditivos como los nanotubos de carbono, grafito o mezclas metálicas [9].

De entre las aplicaciones antes descritas, se resumen sus principales usos en la industria en la Figura 6.

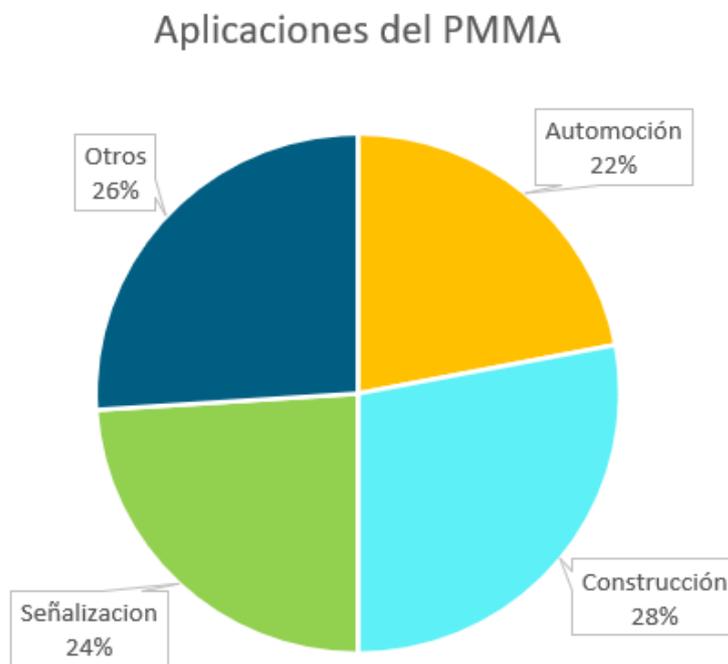


Figura 6. Aplicaciones del PMMA a nivel mundial [10].

1.3 ÓXIDO DE GRAFENO

1.3.1 LAS NANOESTRUCTURAS DEL CARBONO

La nanotecnología y la nanociencia estudian y desarrollan fenómenos y aplicaciones en la escala nanométrica. Estos campos exploran las propiedades únicas de los materiales que se observan en la nanoescala, experimentando un creciente interés a nivel global, convirtiéndose en prioritarios para la ciencia. Los nanomateriales

tienen un tamaño de 100 nm como máximo, aunque pueden formar aglomerados que dan lugar a distintas geometrías.

El carbono es uno de los materiales más abundantes en la Tierra y se encuentra en la naturaleza en tres formas elementales: carbón, diamante y grafito. La producción anual del carbono para aplicaciones tecnológicas se sitúa en alrededor de las 9 Gt, siendo una de las mayores producciones en comparación con la de otros elementos.

El carbono como elemento aislado no tiene una vida larga y tiende a unirse en estructuras multiatómicas denominadas formas alotrópicas, que pueden ser de dos formas, alótropos cristalinos, como el diamante, el grafito, el fullereno o los nanotubos de carbono, y alótropos amorfos como el carbono vegetal o el coke. Las distintas formas alotrópicas del carbono obedecen a las diferentes ordenaciones espaciales de sus orbitales en los distintos tipos de hibridación. Los alótropos más importantes del carbono son el diamante (hibridación sp^3), el grafito (hibridación sp^2).

Estas formas alotrópicas del carbono que dan lugar a distintas nanoestructuras han despertado el interés científico en los últimos años, debido a sus propiedades y a la sensibilidad a las perturbaciones que presentan estas nanoestructuras durante la síntesis [11] [12] [13].

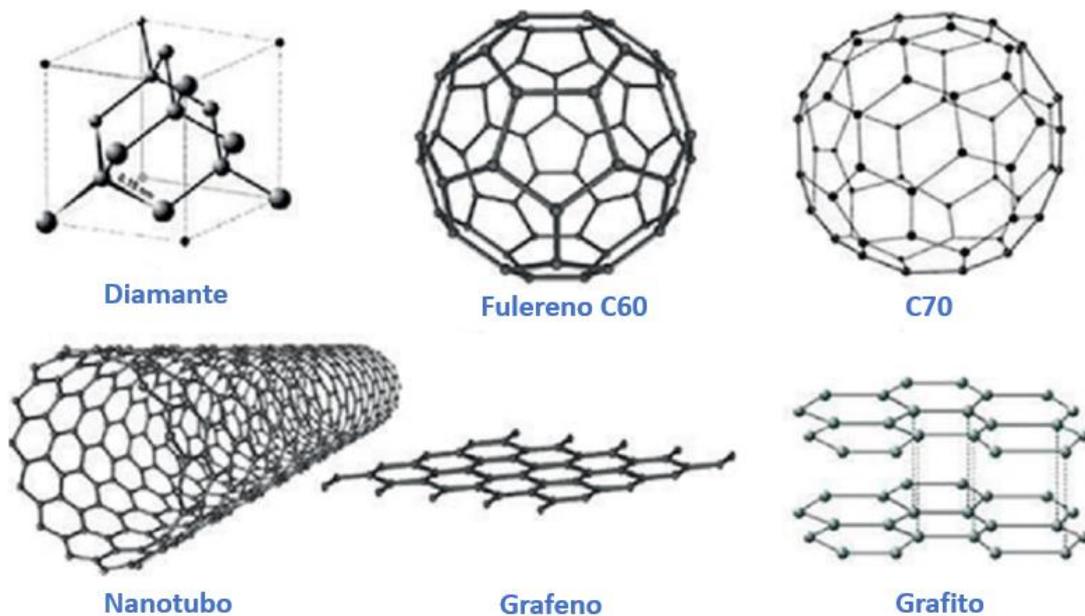


Figura 7. Estructura de alótropos de carbono más representativos [7].

En la Figura 7 se muestran las nanoestructuras de carbono más importantes. Además, las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas de cada una de las nanoestructuras de carbono, están relacionadas directamente con la estructura que presentan, así, partiendo de un mismo material, se pueden obtener nanomateriales óptimos para una aplicación en concreto [12] [13].

Con respecto al grafito, este tiene una estructura laminada de capas de grafeno, sujetas entre sí, mediante fuerzas de Van der Waals. En la estructura de grafito cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 , y cada capa se compone de anillos hexagonales de átomos de carbono.

Por su parte el grafeno, idealmente, consiste en una única capa de espesor atómico con carbonos unidos mediante enlaces covalentes con hibridación del tipo sp^2 , dispuestos en estructuras de anillos hexagonales. Esta estructura bidimensional de espesor monoatómico es la que le otorga una alta relación superficie/volumen, haciéndolo apto para su empleo como refuerzo de polímeros [9] [13]. El grafeno se puede considerar como la base de los materiales de carbono grafitico del que derivan una gran variedad dimensional desde los fullerenos 0D hasta el grafito 3D [14] (Figura 8).

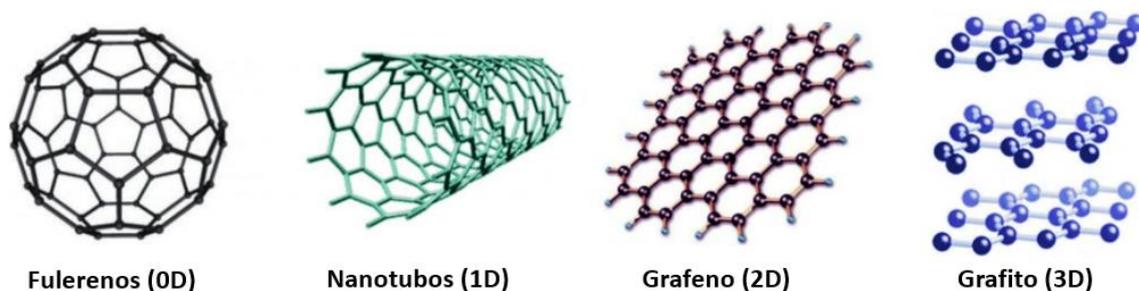


Figura 8. Estructuras gráficas, según la variedad dimensional [15].

Tras su descubrimiento en 2004 por Novoselov y Geim, el grafeno, ha despertado gran interés en investigaciones científicas, y en el desarrollo de futuros materiales. Hoy en día, es utilizado en numerosas aplicaciones como, electrónica, medicina, materiales de construcción o baterías, debido a sus buenas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas. Además, debido a su naturaleza bidimensional, el grafeno exhibe unas características únicas no existentes en otros alótropos de carbono, como su altísima dureza, haciéndolo ideal para ser incorporado como

monocapa o multicapa en gran variedad de materiales formando composites con propiedades mejoradas [13] [11].

1.3.2 EL ÓXIDO DE GRAFENO Y SU OBTENCIÓN

Una estructura derivada del grafeno, que puede ser utilizada como aditivo en nanocomposites es el óxido de grafeno. La estructura de una capa de óxido de grafeno es una lámina de grafeno, con varios grupos oxigenados funcionales C-O, C=O y -OH en su superficie y planos basales, mientras que en los bordes se encuentran grupos carboxilos y carbonilos, resultando una estructura que combina dominios con enlaces de hibridación sp^2 y sp^3 [13] [9]. La agregación de estos grupos funcionales le aporta al óxido de grafeno la capacidad de disolverse en agua y aceites, convirtiéndolo en un buen candidato para hacer dispersiones [16].

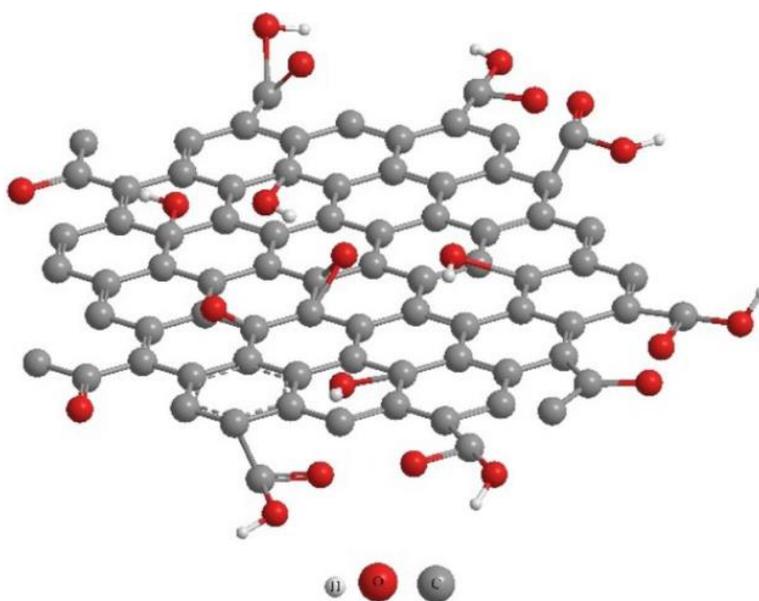


Figura 9. Estructura química tridimensional del GO [17].

El óxido de grafeno se puede obtener generalmente, mediante la oxidación del grafito, agregando grupos funcionales en la estructura del material, facilitando la separación o exfoliación, para obtener óxido de grafeno de una capa, o de unas pocas capas.

La exfoliación del óxido de grafito se puede realizar mediante varios métodos, siendo uno de los más habituales, la exfoliación en fase líquida, utilizando ultrasonidos, en un medio líquido, para obtener láminas óxido de grafeno individuales [12] [11]. De hecho, la principal diferencia entre el óxido de grafito y el óxido de grafeno es el número de capas apiladas. El óxido de grafeno posee una monocapa o solo unas pocas capas (entre 4 y 5), mientras que el óxido de grafito contiene un número mayor de capas apiladas [18].

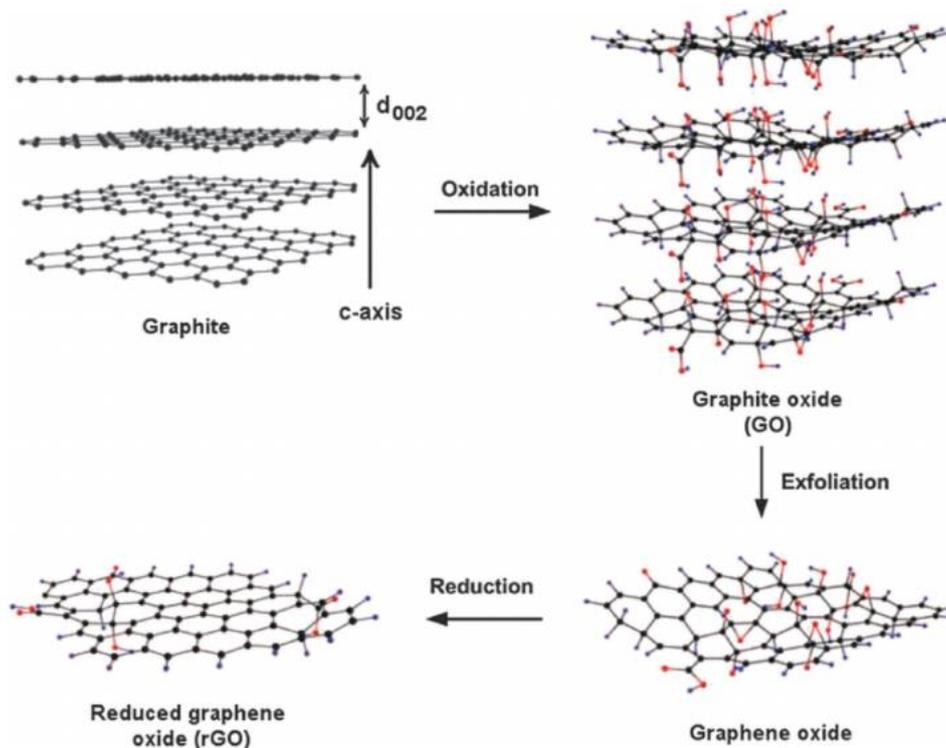


Figura 10. Fases de transformación del grafito [19].

Actualmente el método más común para la oxidación del grafito es el método Hummers, donde se suele utilizar una combinación de KMnO_4 y H_2SO_4 . Tiene la ventaja de ser un método rápido y no-tóxico comparado con otros, donde se utilizan especies muy reactivas liberándose gases tóxicos. Otras metodologías utilizadas, son las de Brodie y Staudenmaier, donde se utilizan agentes oxidantes como KClO_3 con HNO_3 . Las capas oxidadas del óxido de grafito obtenido tienen un carácter hidrófilo, lo que facilita su exfoliación en agua [20] [19].

Cabe destacar que se pueden dar diferentes grados de oxidación, consiguiendo diferentes ratios sp^2/sp^3 , lo que afecta considerablemente a las propiedades del óxido

de grafeno. El grado de oxidación influye notablemente en las propiedades electrónicas, ópticas o químicas, convirtiéndolo en un factor importante para tener en cuenta en su utilización en una determinada aplicación industrial.

1.3.3 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

En los últimos años, el óxido de grafeno reducido está captando la atención de la comunidad científica, al ofrecer la posibilidad de obtener grafeno de una forma más barata. Otro factor importante, es la conductividad eléctrica. Mientras que el grafeno, idealmente, compuesta por enlaces del tipo sp^2 , es considerado un superconductor, el óxido de grafeno actúa como aislante, debido a la ruptura en las redes de enlaces sp^2 . Para recuperar su conductividad eléctrica, se “reduce” el óxido de grafeno, restaurando la estructura cristalina del grafeno.

La reducción del óxido de grafeno puede ser efectuada mediante varios métodos, siendo los más habituales el de la reducción química o térmica. Como vemos en la Figura 11, la mayoría de las funciones oxigenadas desaparecen durante este proceso. Cabe señalar, que, aunque mediante este procedimiento, se mejoran ciertas propiedades del óxido de grafeno, también se presentan algunos inconvenientes, como el daño estructural del material, por el fuerte ataque químico o tratamiento térmico realizado, a pesar del aumento de dominios sp^2 , o la baja dispersabilidad del óxido de grafeno reducido en medios acuosos [21] [11].

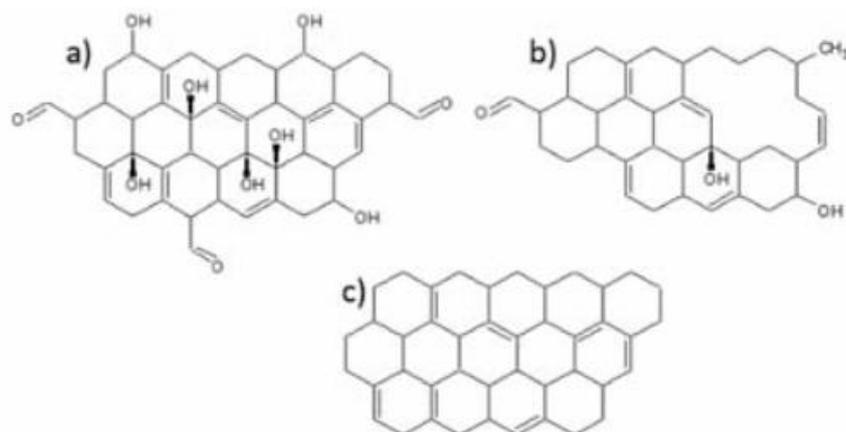


Figura 11. Diferencias en la estructura química de: a) GO, b) GO reducido y c) grafeno [9].

En la reducción química del óxido de grafeno, se emplea mayormente hidracina (N_2H_4) como agente reductor, con el que se reducen la mayoría de los grupos oxidados del óxido de grafeno. No obstante, su utilización requiere un entorno especialmente seco, lo que crea problemas para una producción a gran escala. También se utilizan otros métodos electroquímicos, para la reducción, siendo más seguros y respetuosos ambientalmente.

Además de los métodos químicos, se puede obtener el óxido de grafeno reducido mediante la expansión térmica del óxido de grafito, exfoliando las capas de grafito, logrando láminas de grafeno funcionalizadas.

La principal diferencia entre el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido es la disminución en la relación del número de átomos de oxígeno respecto al de átomos de carbono presentes en la estructura, siendo esta proporción, de 10:1, en el caso del óxido de grafeno reducido [13] [21].

1.4 LÍQUIDOS IÓNICOS

Un líquido iónico es una sal en estado líquido. En general se consideran líquidos iónicos a sales que tienen un punto de fusión por debajo de los $100^\circ C$. No obstante, los líquidos iónicos que tiene mayor interés son aquellos que se presentan en estado líquido a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos tienen excelentes propiedades debido a su alta conductividad eléctrica, térmica, su amplio rango de líquidos y una baja presión de vapor. Además, tienen gran versatilidad, por la posibilidad de diseñar sus propiedades en función de su estructura química, combinando los aniones y cationes en su estructura química de la manera más conveniente, sin olvidar la posibilidad de añadir grupos funcionales para mejorar sus propiedades [9] [12].

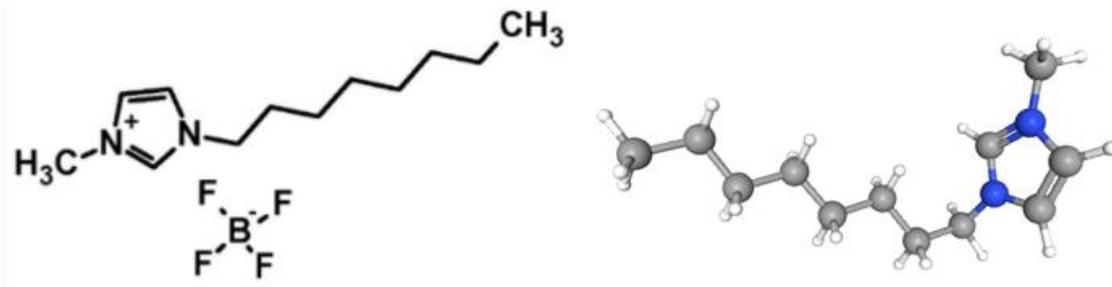


Figura 12. Estructura química del Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108).

Los líquidos iónicos tienen amplios usos en variedad de aplicaciones como lubricantes en aplicaciones aeroespaciales o como electrolitos en aplicaciones electroquímicas. Su baja volatilidad y muy baja inflamabilidad los hacen aptos para su uso como disolvente, proporcionando mayor seguridad y siendo más respetuoso con el medio ambiente.

1.4.1 PROPIEDADES

Una de las principales características de los líquidos iónicos es su bajo punto de fusión, permitiéndoles estar en estado líquido por debajo de 100°C, e incluso a temperatura ambiente, en algunos casos. Además, la capacidad de modificar las propiedades de los líquidos iónicos, seleccionando distintas combinaciones de catión y anión en su estructura y agregando determinados grupos funcionales en ella, los convierten en firmes candidatos para numerosas aplicaciones industriales.

Dentro de las muchas propiedades de los líquidos iónicos, podemos destacar las siguientes [8] [12] [11]:

- Muy baja volatilidad.
- Nula inflamabilidad
- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Elevada conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.
- Alto potencial electroquímico.

- Grandes disolventes de compuestos orgánicos e inorgánicos, además de compuestos organometálicos y algunos gases (H₂, O₂ o CO₂).
- Admiten aditivos.
- Posibilidad de diseñarlos a medida.

1.4.2 APLICACIONES

Además de su uso como disolventes y catalizadores en numerosos procesos químicos de interés industrial, los líquidos iónicos se están empleando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería. Algunas de las aplicaciones más importantes donde se están utilizando los líquidos iónicos son, como fluidos de transferencia de calor para almacenar energía solar, fluidos de separación de mezclas azeotrópicas, lubricantes de contacto metal-metal y metal-cerámico, y también en nuevos materiales como electrolitos para la industria electroquímica, cristales líquidos [8] y aditivos en nanocomposites de carbono, siendo uno de los materiales bajo estudio en este trabajo.

1.4.3 MODIFICACIÓN DEL GO MEDIANTE LI

Hoy en día, los nanomateriales son uno de los grupos de materiales que están siendo estudiados como aditivos en aceites lubricantes para mejorar su comportamiento tribológico, así como aditivos en nanocomposites poliméricos. El grafeno, y en concreto el óxido de grafeno (GO) es uno de los nanomateriales más interesantes para este propósito. Sin embargo, el GO tiende a aglomerarse, debido a la existencia de enlaces Van de Waals entre sus láminas. Por ello, es necesario modificarlo para conseguir dispersiones estables. Una de estas modificaciones se hace mediante líquidos iónicos. La modificación de GO mediante LI, mejora las propiedades fisicoquímicas del mismo, además de aumentar la estabilidad química y térmica. Así, desde hace años, se emplean los líquidos iónicos para la modificación y funcionalización de nanofases de carbono, con el fin de hacerlas más compatibles con las matrices poliméricas, mejorando su distribución y dispersión.

1.5 NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS

Los nanocomposites poliméricos son materiales multifásicos formados por una matriz polimérica con nanopartículas o nanorefuerzos de tamaño inferior a 100 nm, dispersos en ella. Con estos materiales, se consigue una considerable mejora en las características mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, generando un gran interés en el ámbito de la ciencia de materiales. La razón de las excepcionales cualidades de los nanocomposites, es la fuerte interacción polímero-nanopartícula, que limitan las conformaciones que pueden adoptar las cadenas poliméricas [8]. En estos nanocompsites, la interfase, región que rodea la nanopartícula, tiene un papel muy importante en las propiedades como conductividad térmica o eléctrica, debido a que el movimiento de las cadenas poliméricas en esta zona se ve dificultado o favorecido en función de las interacciones que se creen. Esto conlleva un impacto significativo en la respuesta de la matriz polimérica [11] [22].

Los nanocompuestos poliméricos han ido evolucionando desde que en 1909 Baekland desarrolló un compuesto formado por la bakelita reforzada con nanoarcilla. Posteriormente se han ido empleando nuevas nanofases para reforzar polímeros, como los nanocomposites basados en arcilla de silicatos estratificados a finales de los años 80, o los basados en nanoestructuras de carbono a finales de los 90, como los nanocomposites con nanotubos de carbono o los basados en grafeno [11] [8].

Los nanocomposites compuestos por una matriz polimérica y grafeno como aditivo, tienen gran importancia actualmente. Un aspecto fundamental en estos materiales compuestos es lograr la introducción del aditivo en la matriz polimérica en una cantidad adecuada y de una forma homogénea [23] [12]. Así, según la interacción polímero-aditivo, se pueden dar varios tipos de estructura (Figura 13).

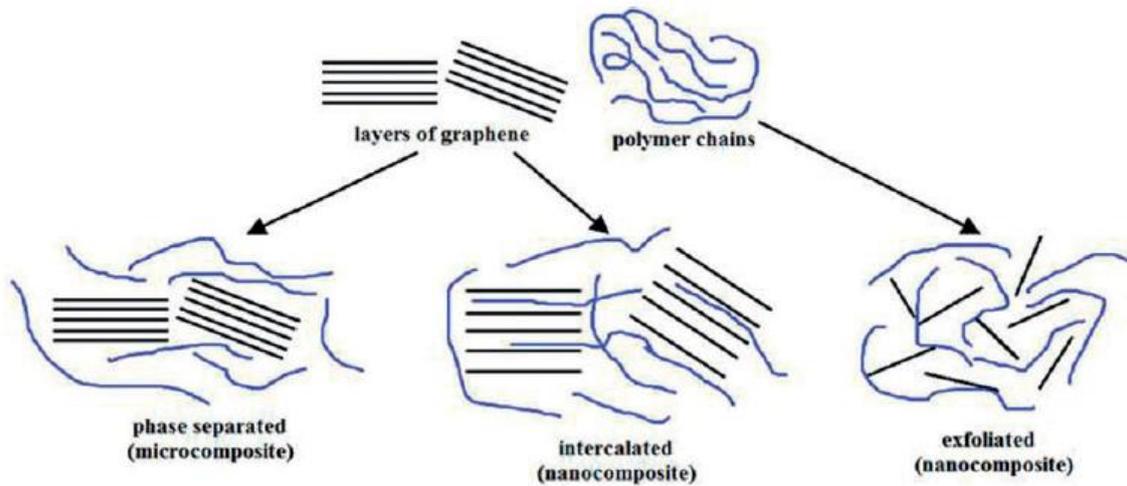


Figura 13. Estructura esquemática de composites de grafeno con base polimérica [7].

Cuando el polímero no es capaz de intercalarse entre las capas del grafeno (u óxido de grafeno), se tiene una estructura de dos fases separadas (microcomposite). Sin embargo, cuando se tiene una estructura intercalada, donde las cadenas poliméricas están interpuestas entre las capas del grafeno (u óxido de grafeno), resulta una estructura multicapa donde se alternan el polímero y las capas de grafeno, o, una estructura exfoliada donde las capas de grafeno están totalmente dispersadas en la matriz polimérica [13].

En este trabajo se estudian nanocomposites de matriz polimérica de PMMA con distintos aditivos de GO. En este caso, la forma de interacción entre el óxido de grafeno y la matriz polimérica influirá en el grado de mejoras en cuanto a sus propiedades. Un factor determinante en ello es el tipo de procesamiento del nanocomposite.

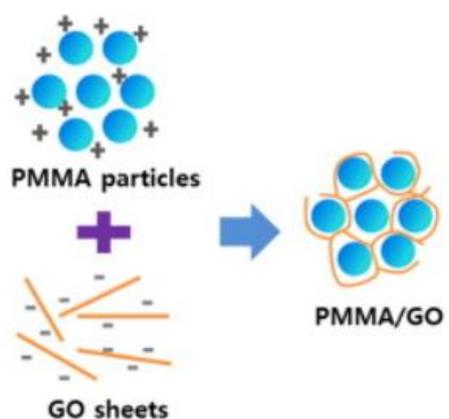


Figura 14. Esquema gráfica simplificada de la obtención del nanocomposite PMMA-GO [24].

1.5.1 PROCESADO DE NANOCOMPOSITES

El creciente aumento del uso de polímeros y nanocomposites de base polimérica, en los últimos 50 años, ha supuesto, que las técnicas de procesamiento de estos materiales tengan un gran protagonismo en la industria. Estos procesos, ofrecen la posibilidad de fabricar piezas a escala industrial, en una gran variedad de formas.

Entre los métodos más comunes de procesamiento de polímeros termoplásticos como el PMMA, podemos encontrar la extrusión y el moldeo por inyección, para obtener piezas en forma de disco o probeta.

Estos procesos de conformado adquieren especial importancia, ya que, influyen en las características y propiedades finales del material. Además, permiten obtener una dispersión homogénea del nanoaditivo en la matriz polimérica. Aunque, este aspecto se presenta como el principal desafío, debido a que se provoca una elevada viscosidad en el polímero fundido. Por ello, es necesaria la utilización de equipos de alta capacidad de mezcla, y la selección de un perfil de temperaturas adecuado, que le proporcione a la mezcla una buena viscosidad.

Otro aspecto para tener en cuenta es la humedad. Pues es muy importante, en unos polímeros más que en otros, un secado previo, ya que, al tener humedad el material, se puede degradar durante el procesamiento. Además, la humedad existente, al convertirse en vapor dentro de la extrusora, puede provocar imperfecciones superficiales como agujeros [8] [9].

- EXTRUSIÓN

La extrusión es el procedimiento habitual para la obtención de mezclas de polímeros termoplásticos como el PMMA y aditivos derivados del grafeno. En este proceso el material introducido por la tolva de alimentación (PMMA en forma de grana y el nanoaditivo) es reblandecido y obligado a pasar por un conducto que da forma al material extruido. El calor es aplicado mediante calentadores externos y por la fricción y esfuerzos de cizalla producidos por el tornillo de la extrusora que guía y presiona el flujo hacia la boquilla de salida.

Durante este proceso, donde se aplica calor mediante resistencias perimetrales, en el caso del PMMA a temperaturas de hasta 250°C, y se hace pasar por varias zonas, siendo comprimida, mezclada, homogeneizada y desgasificada, obteniendo un material de una mezcla homogénea y un buen grado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica [8] [25] [9].

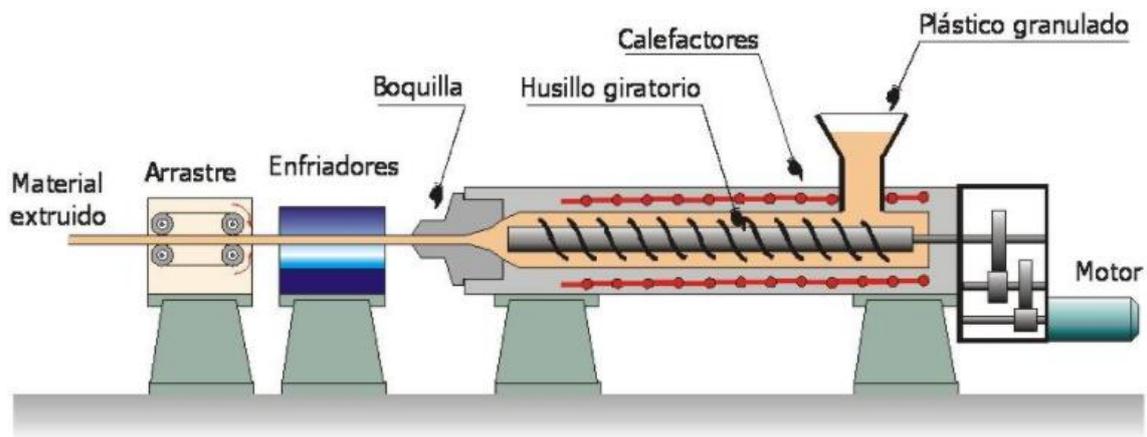


Figura 15. Esquema de una máquina extrusora [26].

El tornillo (o husillo) desempeña un papel muy importante en el proceso, realizando las funciones de cargar, transportar, fundir y homogeneizar la masa. Actualmente existen extrusoras de un solo tornillo, o de dos tornillos (doble husillo). Las extrusoras de doble husillo constan de dos tornillos sinfín que pueden girar en el mismo sentido (corrotantes) o distinto (contrarrotantes), siendo las corrotantes las más utilizadas. Por último, dependiendo del tipo de boquilla colocada a la salida de la extrusora, podemos obtener el material extruido en forma de cilindros o láminas. Las muestras de nanocomposites extruidas en nuestro caso, se obtienen en forma de granza, tras pasar por una maquina granceadora.

- INYECCIÓN

Otro método para obtener piezas poliméricas y mezclas de polímeros con aditivos es el moldeo por inyección. Esta es la técnica de procesamiento más utilizado en la obtención de piezas finales con termoplásticos, aunque actualmente también es utilizado en polímeros termoestables, composites y elastómeros.

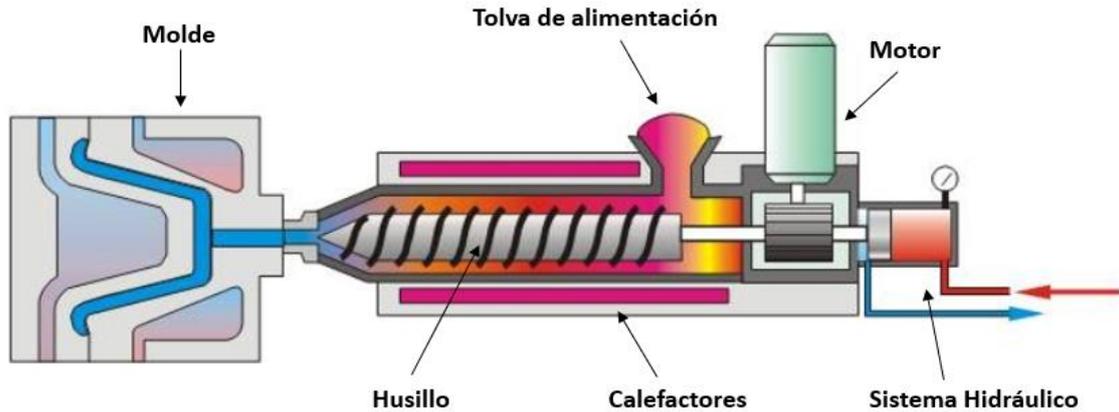


Figura 16. Esquema de una máquina de moldeo por inyección [26].

Una máquina de inyección se compone de dos partes, una parte extrusora y una prensa hidráulica donde se encuentra el molde. La parte extrusora (o de inyección) se compone básicamente de un cilindro rodeado por unos calefactores y en el interior un husillo que gira y se mueve horizontalmente hacia adelante y hacia atrás, al mismo tiempo. En un lado del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel de control, y en el otro extremo la boquilla de salida que conecta con la entrada del molde con la forma que se le quiere dar al material.

En este proceso, el material es reblandecido, homogeneizado y transportado e inyectado a gran velocidad y presión a través de las cavidades del molde donde solidifica y adopta la forma deseada. El rango de temperaturas a utilizar, durante el trasiego del material hasta el llenado del molde, depende del tipo de polímero, pues se trata de no degradar sus cadenas poliméricas. En el caso del PMMA, no se superarán los 260°C, y la temperatura del molde será de alrededor de 70°C. Finalmente, se deja enfriar y se eyecta la pieza. Los parámetros fundamentales para una correcta inyección son: la velocidad de giro del husillo, la temperatura y la contrapresión ejercida por la prensa hidráulica para la plastificación y dosificación. Estos parámetros influirán en aspectos como la orientación y estructuración interna del material o la dispersión de los aditivos añadidos, afectando las propiedades mecánicas de la pieza [8] [9] [11] [25].

1.6 FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis vibracional, utilizada para el estudio de la estructura molecular de cualquier material. Está basada en el efecto Raman descubierto por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928 [27]. Esta técnica, sensible a la estructura molecular de los materiales, permite identificar y determinar la “huella digital” de cualquier compuesto, y junto a la espectroscopia infrarroja (IR) constituyen los dos principales métodos empleados para detectar los modos de vibración moleculares. Entre las principales ventajas que aporta la espectroscopía Raman, se encuentran [28] [29]:

- La posibilidad de analizar cualquier tipo de material ya sea sólido, líquido o gaseoso.
- Permite un análisis no destructivo, y no requiere ninguna preparación especial de la muestra.
- Es un procedimiento relativamente rápido y no requiere largos tiempos de análisis.
- Nos ofrece una información sobre la estructura molecular muy completa, difícil de obtener con otras técnicas de espectroscopía.

La espectroscopia Raman es utilizada ampliamente en la química Orgánica, inorgánica, sistemas biológicos y ciencia de materiales [30]. Mediante la espectroscopia Raman se consigue determinar los modos de vibración de la red cristalina, y también los modos rotativos, los cuales nos ofrecen una información muy importante sobre la estructura del material [31].

A diferencia de la espectroscopia IR, donde se estudia la luz absorbida por el material, la espectroscopia Raman consiste en la detección y análisis de la porción de luz dispersada por él, al incidir sobre el mismo un haz de luz monocromático. Mediante la incidencia de esta fuente de luz, una pequeñísima porción de ella es dispersada inelásticamente, debido a la interacción e intercambio de energía de los fotones con las moléculas del material, las cuales experimentan cambios en los niveles de energía vibracional.

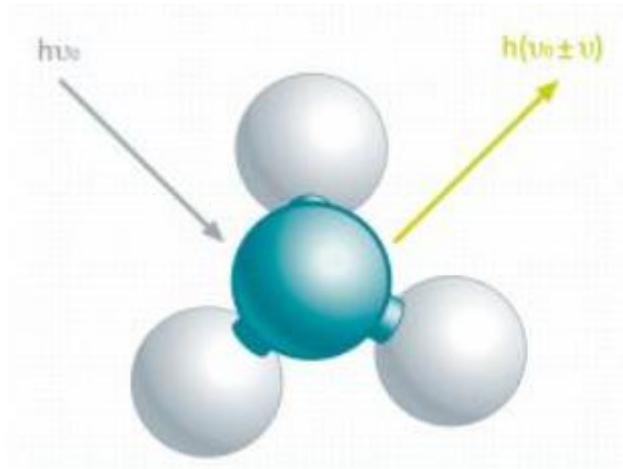


Figura 17. Principio básico de la dispersión Raman donde intervienen las vibraciones moleculares y la transferencia de energía [29].

Por lo tanto, se pueden dar varios casos:

- Dispersión elástica:

Cuando la luz dispersada después de interactuar con las moléculas tiene la misma frecuencia (igual longitud de onda) que la luz incidente, es decir, ni el fotón ni la molécula varían su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel energético que tenía antes del choque, y la luz dispersada tiene la misma longitud de onda (frecuencia). Se dice que el choque ha sido de tipo “elástico”, y se trata de una **dispersión Rayleigh**.

- Dispersión inelástica:

Cuando la luz dispersada después de la interacción con las moléculas está a diferente frecuencia que la incidente, se dice que el choque ha sido “inelástico” (Ha habido transferencia de energía entre el fotón y la molécula). En este caso, a su vez, pueden ocurrir dos fenómenos:

- La **dispersión Stokes**. Ocurre cuando el fotón dispersado queda a una frecuencia inferior respecto al incidente después de chocar con la molécula, y transferir energía a esta. En este caso la molécula vuelve, no a su estado inicial, si no a un nivel de excitación (de energía vibracional)

superior. Esta diferencia de energías (o frecuencias) será clave en la obtención del espectro Raman.

- La **dispersión Anti-Stokes**. Ocurre cuando en la interacción fotón-molécula, la molécula, que en este caso se encuentra inicialmente en un determinado nivel de energía vibracional (estado de excitación), mayor que su estado vibracional fundamental, cae a su estado fundamental, de menor energía que la que tenía inicialmente, después de dispersar al fotón. En este caso ha habido transferencia de energía desde la molécula al fotón. Por lo tanto, el fotón dispersado tendrá mayor frecuencia que la inicial.

En la Figura 18 se representan los tres tipos de dispersión en cuanto a los niveles de energía vibracional.

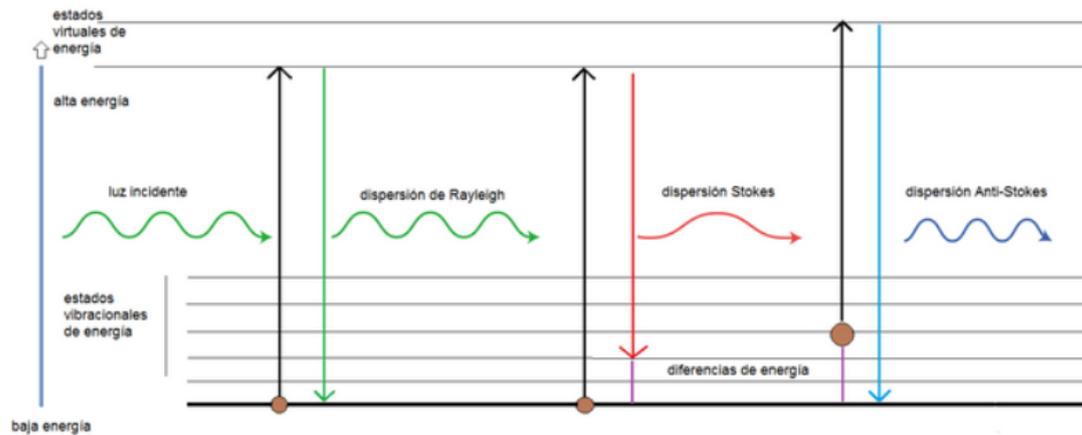


Figura 18. Diagrama de niveles de energía de los estados en la dispersión Raman [31].

Cabe destacar, que la gran mayoría de la luz dispersada es de tipo elástico (dispersión Rayleigh), y únicamente un porcentaje muy pequeño del orden de 10^{-7} % es dispersión inelástica [32]. El equipo Raman es capaz de filtrar esta componente, para obtener únicamente la porción de luz dispersada de tipo inelástico [28].

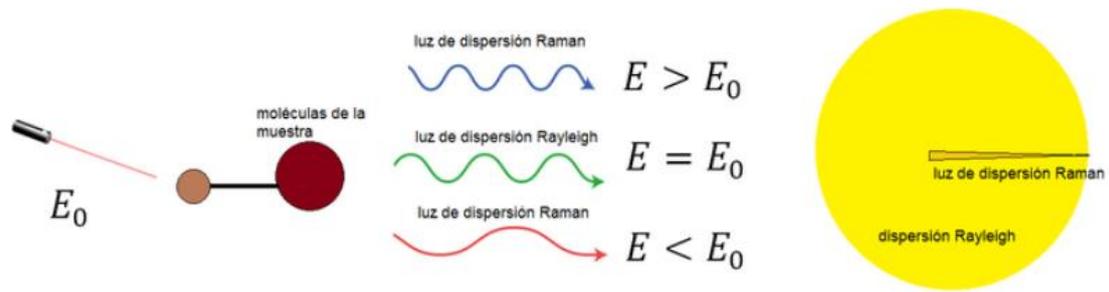


Figura 19. Energía dispersiva en Raman [31].

La dispersión tipo Stokes y Anti-Stokes son llamados dispersión Raman, y son los que nos ofrecen información sobre el tipo de material analizado. No obstante, de acuerdo con la distribución de Boltzmann, la dispersión tipo Anti-Stokes es mucho más débil que la de tipo Stokes. Según esta teoría, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, por lo tanto, es mucho mayor la probabilidad de transferencia de energía en el sentido de la dispersión Stokes. Esta diferencia hace que normalmente se trabaje midiendo solo el efecto Stokes, y por lo tanto con valores de frecuencia positivos, situados en el eje de abscisas (Figura 20) [28].

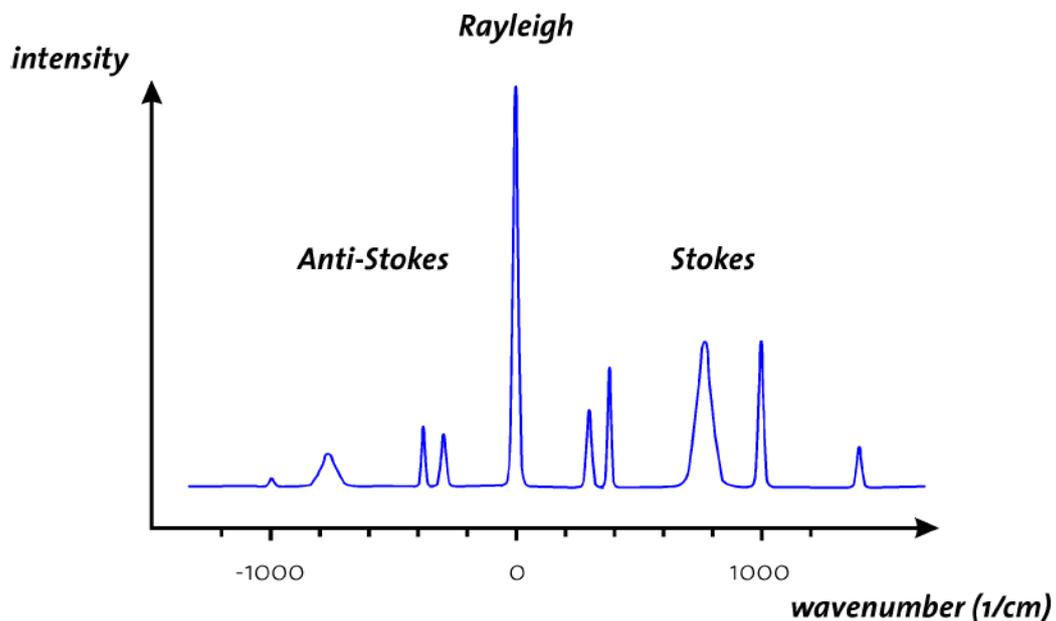


Figura 20. Espectro Raman. Dispersión Anti-Stokes, Rayleigh y Stokes [29]

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda al que se produce, siendo este inversamente proporcional a la longitud de onda λ , y se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \frac{(\nu_0 - \nu_{disp})}{c} \qquad \nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Figura 21. Ecuaciones para obtener el Número de onda.

Donde:

- ν es número de onda, [cm^{-1}]
- ν es frecuencia [Hertz]
- λ es longitud de onda, [cm]
- c es la velocidad de la luz [cm/s]

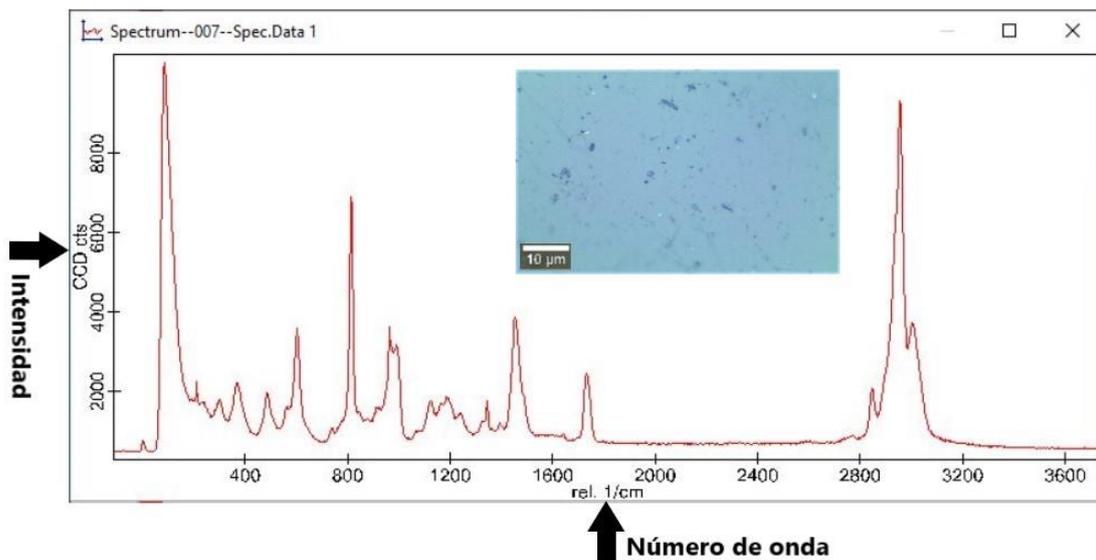


Figura 22. Espectro Raman de una muestra de PMMA.

El espectro Raman, nos ofrece información sobre la estructura molecular, a través de los siguientes parámetros:

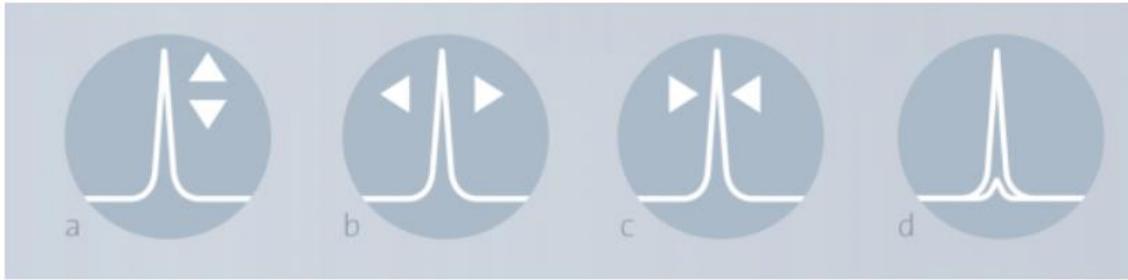


Figura 23. Parámetros que nos ofrece un espectro Raman [29].

- a) La intensidad de un pico nos informa acerca de la cantidad existente de un componente químico.
- b) La variación en la posición de un pico puede indicar cambios en el estado de tensión y deformación molecular.
- c) La anchura de un pico indica el grado de cristalinidad.
- d) El estado de polarización nos proporciona información sobre la simetría y orientación cristalina [29].

Estas propiedades, especialmente las dos primeras en nuestro caso son determinantes a la hora de comparar y caracterizar los distintos nanocomposites, ya que nos permiten identificar posibles modificaciones en la estructura cristalina de los materiales, según el tipo de aditivo y proceso de obtención.

En cuanto a los espectros que obtenemos con Raman, hay que destacar que, en ocasiones debido a la naturaleza química del material analizado, además de la dispersión Raman, se produce un efecto no deseado, la fluorescencia. Este es uno de los tipos de interferencia más comunes. Este fenómeno es similar al efecto Raman, y consiste en un proceso de absorción que causa la excitación de la molécula a un estado electrónico superior (estado real), y posteriormente la fluorescencia es emitida mientras la molécula es relajada y devuelta al nivel de energía inferior anterior [33]. Este fenómeno es muy dependiente de la longitud de onda del láser. Las fuentes de luz láser de mayor energía (de longitud de onda menor) como las de 532 nm o 633 nm producen mayor fluorescencia que los más próximos a la zona infrarroja o a la zona UV, como es el caso de las de 785 nm o 1064 nm, ya que, al tener estos últimos menor energía, son menos capaces de excitar a las moléculas a estados energéticos

superiores, aunque también será menor la intensidad de las bandas Raman, en estos casos.

El fenómeno de la fluorescencia es mucho más fácil de obtener, que la dispersión Raman. Típicamente, un fotón tipo Raman es generado por cada 10^6 a 10^9 fotones de láser incidentes sobre la muestra [34]. Por lo que, solamente una pequeña cantidad de fluorescencia puede alterar y solapar la señal Raman, dificultando la obtención del espectro. Tal y como se ve en la Figura 24, la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea base, pudiendo llegar a enmascarar por completo la intensidad de las bandas Raman.

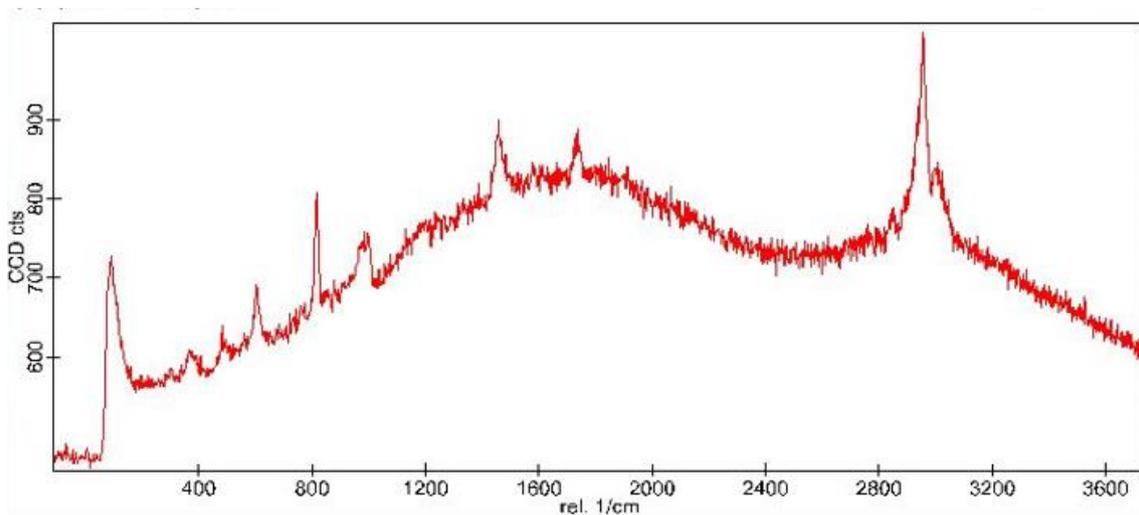


Figura 24. Efecto de la fluorescencia sobre el espectro del PMMA.

Además de la elección de un tipo de láser adecuado, para evitar la fluorescencia, existe la opción correctora, incluida en el software, que permite minimizar su efecto en el espectro obtenido.

Igualmente, pueden aparecer otro tipo de ruidos en la señal, por un mal enfoque, u otros de tipo aleatorio, debido a la heterogeneidad de la muestra o el efecto de la temperatura [35].

Otra forma de interferencia habitual en la señal, son los denominados rayos cósmicos, que son generados por partículas de alta energía que llegan al detector, como una señal de un elevado número de electrones, concentrados en unos pocos píxeles, causando una sobreexcitación del detector, y generando unos picos anómalos

en el espectro, de forma aleatoria [36]. El resultado, como se ve en la Figura 25, es un pico estrecho de gran intensidad, que altera las intensidades normales de las bandas del espectro obtenido de la muestra.

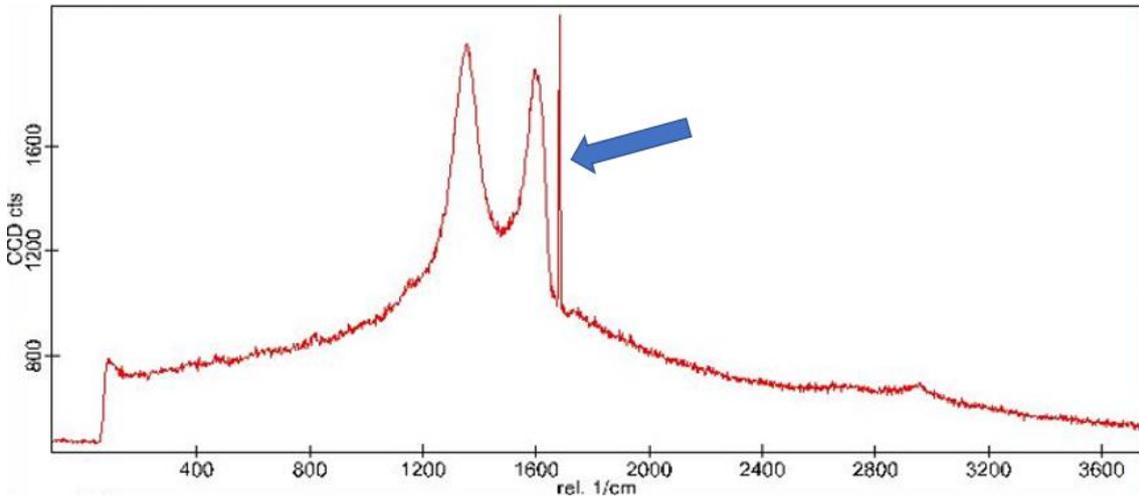


Figura 25. Ejemplo de rayo cósmico sobre el espectro de GO.

1.6.1 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman y las técnicas derivadas de esta, son utilizados actualmente en diversas áreas, debido a su gran versatilidad, sencillez en la preparación de muestras y rapidez. Las más destacadas se enumeran a continuación [28] [30] [37] [33] [38]:

- Aplicaciones biomédicas

La posibilidad de estudios de la composición química in vivo (sobre un cuerpo vivo o en tiempo real) e in vitro (biopsias, etcétera) de tejidos biológicos de manera no destructiva y sin contacto, hacen de la espectroscopia Raman una herramienta muy poderosa para el análisis biomédico y el diagnóstico. Se incluyen estudios sobre la piel, estudios de transferencia transdérmica de fármacos, estudios sobre los huesos y especialmente en los últimos años estudios en la identificación de varios tipos de Cáncer.

- Aplicaciones forenses

Las ventajas en esta área son la naturaleza sin contacto y no destructiva de las muestras a analizar y la posibilidad de muestreo remoto mediante sondas de fibra óptica. Además, la capacidad de analizar compuestos orgánicos e inorgánicos ya sean volátiles o no volátiles y poder examinarlos in situ las veces que sean necesarias dentro de recipientes de vidrio o plástico, han incrementado el interés por esta técnica. Las aplicaciones en este campo incluyen identificación de drogas, explosivos y otras sustancias químicas. O la identificación de cabellos, fibras o pigmentos de pinturas y tintas.

- Aplicaciones farmacéuticas

La espectroscopia Raman se utiliza en la industria farmacéutica en los procesos de control y análisis en laboratorios debido a que los espectros Raman ofrecen gran cantidad de información química e incluso física sobre las muestras. Esta información puede ser muy importante de cara a los objetivos del control de calidad del producto y la validez del proceso de fabricación. Las aplicaciones sobre productos farmacéuticos incluyen: Identificación de las materias primas en una primera fase, seguimiento en tiempo real de los procesos químicos en la fabricación, análisis no destructivo de medicamentos, etcétera.

- Aplicación en polímeros

La espectroscopia Raman es especialmente sensible en el estudio de enlaces químicos de las cadenas de los polímeros, lo que hace que sea una técnica muy útil en el estudio de monómeros y polímeros, como es nuestro caso en este proyecto. Esta característica permite evaluar el nivel de cristalinidad de un polímero o identificar las diferentes fases dentro de una mezcla de polímeros o de otro material compuesto.

- Aplicación en Nanotecnología

Otra de las aplicaciones de la espectroscopia Raman es en la caracterización y estudio de propiedades de materiales basados en carbono. Los espectros de este tipo

de materiales como el grafeno o los nanotubos ofrecen información sobre los modos vibracionales de las moléculas y variaciones en las propiedades del material al incorporar modificaciones en la composición o modo de procesamiento.

Otras aplicaciones de la espectroscopia Raman incluyen caracterización de semiconductores, análisis y restauración en objetos artísticos y arqueológicos, en la industria petrolera y aplicaciones medioambientales.

Así mismo, el aumento del uso de la espectroscopia Raman en diversas áreas y aplicaciones, ha posibilitado el desarrollo de nuevas técnicas basadas en el fenómeno de la dispersión Raman, como son SERS, CARS, TERS, SRS Y RRS [38].

La espectroscopia Raman con superficie mejorada (SERS), es una técnica sensible a la superficie que mejora la dispersión Raman por moléculas absorbidas en superficies metálicas rugosas o por nanoestructuras como los nanotubos de sílice plasmónico-magnéticos. La espectroscopia Raman con punta mejorada (TERS), puede ser considerado como una combinación de la sensibilidad química del SERS, y de la alta resolución espacial de una sonda de escaneo microscópico. Es una técnica especializada de la espectroscopia Raman con superficie mejorada en la que la mejora de la dispersión Raman se produce solo en el punto de un pin casi atómicamente afilado.

La espectroscopia de resonancia Raman (RRS), tiene como objetivo la mejora en la detección y selectividad de la dispersión Raman. Con esta técnica la señal Raman puede ser mejorada en varios ordenes de magnitud cuando la longitud de onda del láser es cercana a la banda de absorción electrónica, es decir que la energía del fotón incidente es cercana a una transición electrónica del material analizado. Esto involucra el fenómeno de la resonancia.

La espectroscopia de dispersión coherente anti-Stokes Raman (CARS) y la espectroscopia Raman estimulada (SRS), son dos técnicas parecidas a las dos anteriores, pero son consideradas ultra rápidas (cerca de 10^{-15} a 10^{-6} s. por espectro), y presentan buena sensibilidad, aptas sobre todo para aplicaciones "in vivo".

Los campos de aplicación donde más artículos han sido publicados son la caracterización de materiales seguido de análisis biológicos y medicinal. Donde la espectroscopia básica Raman se ha utilizado en un 76% del total, seguido del SERS con un 10%. CARS y TERS se utilizaron en un 4% cada uno.

1.7 RAMAN EN CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITES

Como una técnica no destructiva de análisis químico, la espectroscopia Raman se ha convertido en una potente herramienta de investigación, ofreciendo información detallada sobre la estructura química, fases y polimorfismo, interacciones moleculares y cristalinidad. La utilización de esta técnica originada en el campo de la física y la química se ha extendido a diversas áreas tecnológicas, entre las que destaca la ciencia de materiales. Recientemente, los materiales de carbono han revolucionado este campo.

Debido a su estructura electrónica única, el carbono, puede presentarse en varias formas estructurales formando redes de hibridación sp , sp^2 y sp^3 mucho más estables que cualquier otro elemento. En este sentido, la espectroscopía Raman constituye una herramienta muy importante para la caracterización de nanomateriales de carbono, ofreciendo información evaluable sobre la existencia de defectos estructurales u otras características, siendo capaz de discernir cualquier pequeña modificación en la estructura [39].

Cuando la radiación monocromática del láser incide sobre un alótropo de carbono, interactúa con el material de una forma específica. Cada enlace representado en el espectro Raman, corresponde a un tipo de vibración del enlace molecular específica, incluyendo enlaces como C-C, C=C, C-H, etc. Así, el espectro Raman en su conjunto permite identificar y distinguir cada uno de ellos [13] [39].

El espectro Raman del grafito muestra claramente dos picos distinguibles, uno en 1580 cm^{-1} (banda G), otro en 2730 cm^{-1} (banda 2D) y en algunas ocasiones se ha registrado otro pico (banda D) en 1350 cm^{-1} aproximadamente, de muy poca

intensidad, que demuestra que el grafito no tiene una estructura tan uniforme como el diamante (donde solo aparece un pico pronunciado en 1332 cm^{-1}). La banda G surge del modo vibratorio de estiramiento del enlace C-C en los materiales grafiticos, y es común en todos los sistemas de redes de carbono sp^2 [13]. La banda D, más pronunciada en el espectro del óxido de grafito y óxido de grafeno, es inducido por desorden y defectos en la estructura y crece linealmente con la disminución del tamaño cristalino del grafito [39] [40].

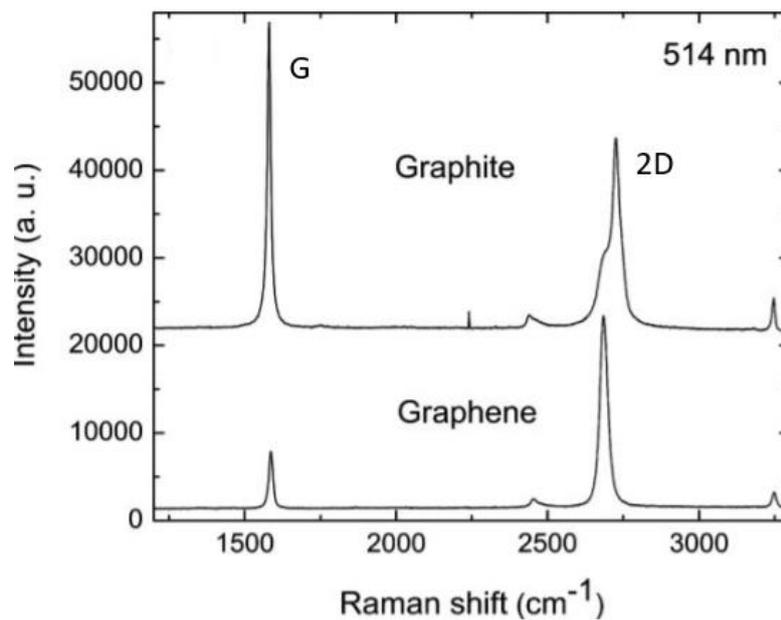


Figura 26. Espectros Raman del grafito y grafeno obtenidos con un láser de 514 nm de longitud de onda [41].

Cuando comparamos los espectros Raman del grafito y grafeno (Figura 26) vemos una gran similitud, debido a que el grafito se compone de múltiples capas de grafeno apiladas. En el caso del grafeno, al igual que en el grafito, la banda G se sitúa en alrededor de 1580 cm^{-1} y la banda 2D, varía ligeramente su posición, situándose en 2700 cm^{-1} aproximadamente [39]. Esta variación es debida al ensanchamiento de la banda, por la aparición de nuevas interbandas, por nuevos modos de vibración activadas por la introducción de defectos [42] [40] [18]. Por su parte, la banda D, está asociada a la presencia de defectos estructurales en el grafeno. Cuando esta banda es más intensa, significa que se han creado nuevos enlaces sp^3 , rompiéndose la continuidad de los sp^2 [43] [40]. Como vemos esta banda está prácticamente ausente en las estructuras bien ordenadas del grafeno y grafito [41].

Después de los tratamientos de oxidación, exfoliación y/o reducción se inducen unas modificaciones estructurales en los respectivos alótopos del carbono, reflejándose en los espectros obtenidos (Figura 27) [13].

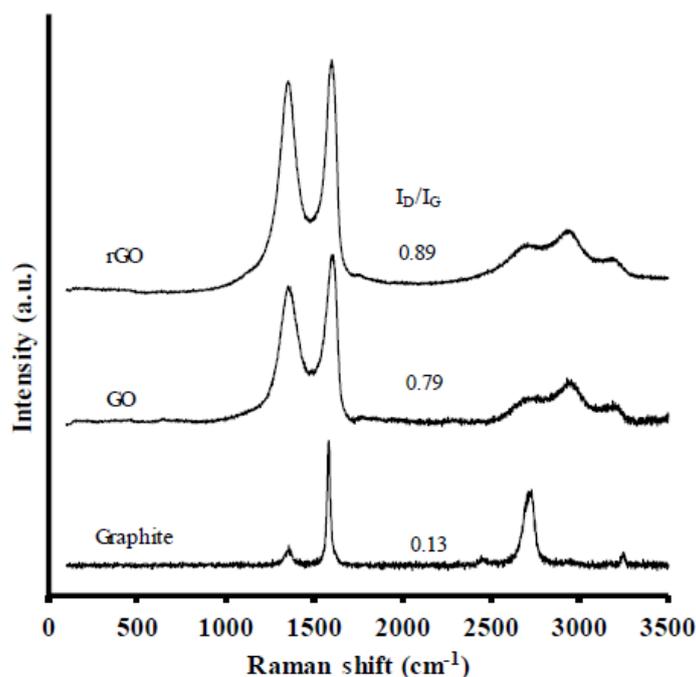


Figura 27. Espectros Raman del grafito, GO y rGO [43].

En el caso del óxido de grafeno (GO) Los picos D y G son significativamente más anchos, siendo la D sustancialmente más intensa que en el grafito original, indicando una menor cristalinidad. Además, la banda G aparece desplazada a frecuencias más altas (1600 cm^{-1}) con respecto a la posición en el espectro del grafito [18] [43]. Estos cambios en anchura e intensidad de las bandas D y G indican un aumento en el desorden estructural de las capas gráficas, y derivan de la creación de defectos por la incorporación de grupos funcionales oxigenados en los planos basales.

Por otro lado, el desplazamiento de la banda G a frecuencias menores en el óxido de grafeno reducido (rGO) es debido a la eliminación parcial de grupos oxigenados [21] [43] [13].

Otro valor interesante es la relación entre las intensidades del pico D y G (I_D/I_G). Esta relación nos da una idea de la proporción entre el carbono amorfo y desordenado (sp^3) respecto a carbono grafitico (sp^2), permitiéndonos realizar una comparación del orden estructural entre las muestras [21] [18] [40]. El aumento de I_D/I_G en GO y rGO es

por un mayor desorden estructural debido a la existencia de grupos funcionales oxigenados producidos durante la fase de oxigenación del grafito dotando a las capas un cierto carácter amorfo [43].

2 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2.1 ANTECEDENTES

Con respecto a la utilización de la espectroscopia Raman en la Universidad Politécnica de Cartagena, hasta el año 2018, era necesario recurrir a centros de investigación externos para realizar este tipo de trabajos, a partir del cual, se instaló un nuevo equipo Raman en el Departamento de Materiales, para su utilización en investigaciones sobre todo tipo de muestras.

Además, en los últimos años, se ha estado trabajando en la caracterización de nanocomposites de PMMA con óxido de grafeno, realizándose diversas investigaciones en este área, con el objetivo de profundizar en este tipo de materiales y sus características, y establecer una metodología adecuada para su estudio.

En términos generales, la espectroscopia Raman, ha sido empleada, especialmente durante los años recientes, en la caracterización de nanomateriales de carbono debido a sus numerosas ventajas como herramienta de análisis, y también debido al auge de este tipo de materiales en la industria.

David López-Díaz et al. (2020), estudiaron las diferencias estructurales y defectos presentes en dos muestras de óxido de grafeno obtenidas con un mismo proceso de oxidación, pero de materiales de partida distintos, consiguiendo óxidos de grafeno con distintos grupos funcionales y defectos estructurales. Así, pudieron analizar tanto el efecto de la distinta composición química, como el de la homogeneidad estructural, y la influencia de estos sobre las intensidades, posiciones y anchos de las bandas características del óxido de grafeno mediante los espectros Raman obtenidos. Los resultados obtenidos les permitieron establecer unas correlaciones entre estos parámetros y la cristalinidad, grado de oxidación y defectos estructurales del GO.

Respecto a la caracterización de nanocomposites poliméricos, Elena Iuliana Biru y Horia Iovu (2018) realizaron en primer lugar, un estudio de las bandas Raman de alótropos de carbono, y especialmente una comparación entre los espectros de

nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y pared múltiple (MWCNTs), fijándose especialmente en las variaciones de intensidad de las bandas D, G y 2D.

Además, estudiaron un nanocomposite compuesto de microesferas de Poliestireno y nanocapas de óxido de grafeno reducido (GNS-PS). Se compararon los espectros Raman de las nanocapas de GO reducido (GNS), por un lado, y del nanocomposite por otro.

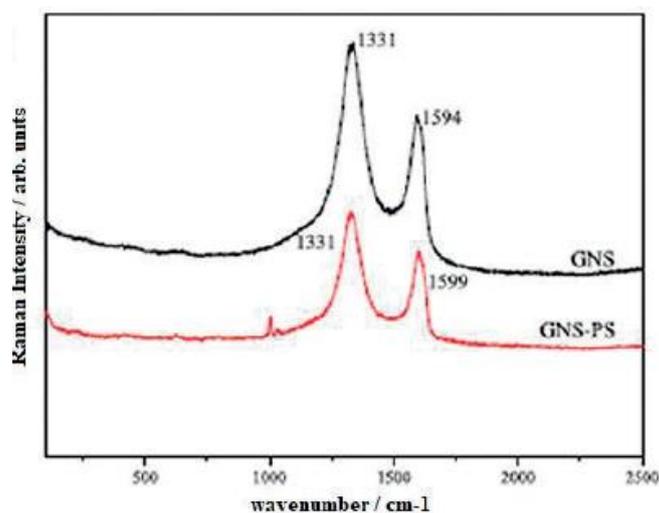


Figura 28. Comparación de los espectros Raman de nanocapas de grafeno (GNS) y del nanocomposite formado por éste y Poliestireno (GNS-PS)

El valor la intensidad de los picos D y G reflejado en el índice I_D/I_G (1,156), indicaba, en el caso del nanocomposite, la presencia de defectos localizados de tipo sp^3 entre la red sp^2 del carbono debido al injerto químico producido del polímero sobre las nanocapas de GO reducido. También se hizo notar un desplazamiento en la posición del pico G en el nanocomposite respecto a este último, de unos 5 cm^{-1} .

En cuanto a la importancia de la utilización de una adecuada intensidad (o potencia) del láser, Jeremy S. Mehta et al. (2017), demostraron la notable influencia que tiene este parámetro sobre muestras de óxido de grafeno (GO). Estudiaron el uso de 4 órdenes de magnitud de intensidad láser distintos, viendo los efectos sobre la estructura del GO mediante diferentes técnicas de medición molecular como el XPS y AFM, y la evolución de los índices I_D/I_G y I_{2D}/I_G obtenidos de los espectros Raman. Descubrieron que, aunque había un cierto grado de reducción (pérdida de oxígeno) con todas las intensidades utilizadas, cuanto mayor era la exposición sobre un punto

de la muestra (potencia del láser y tiempo de exposición), mayor era la reducción, llegando a la ablación del material con dosis aún más altas del láser. Mediante los cálculos realizados de energía incidente sobre un punto, recomiendan un determinado rango de energía para muestras de GO, para producir el mínimo daño, obteniendo un espectro aceptable en cuanto a la relación señal-ruido.

2.2 OBJETIVOS

Los objetivos para desarrollar en este proyecto son:

1. Describir los fundamentos de la espectroscopía Raman, sus ventajas frente a otras técnicas y los parámetros utilizados.
2. Establecer una metodología para caracterizar nanocomposites de PMMA con óxido de grafeno, mediante la espectroscopía Raman, fijando los parámetros en los valores más adecuados para este tipo de mediciones.
3. Caracterizar las distintas variantes de óxidos de grafeno y nanocomposites de PMMA con óxido de grafeno, obtenidos mediante extrusión y moldeo por inyección, y comparar sus diferencias estructurales.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

3.1.1 PMMA PLEXIGLAS® 8N

El polímero utilizado en este trabajo, como matriz en los nanocomposites, ha sido PMMA (Polimetilmetacrilato) bajo el nombre comercial de PLEXIGLAS® 8N del fabricante EVONIK, especialmente indicado para moldeo por inyección. Se caracteriza por tener buenas propiedades de fluidez y viscosidad fundido, facilitando su procesabilidad, óptimas propiedades mecánicas, alta temperatura de deflexión térmica y alta resistencia a las condiciones ambientales. En la Tabla 2 se recogen sus principales características según el fabricante.

Tabla 2. Propiedades de PMMA PLEXIGLAS 8N, según el fabricante EVONIK

Propiedad	Estándar	Valor
Propiedades mecánicas		
Modulo elástico	ISO 527 (1 mm/min)	3300 MPa
Resistencia última	ISO 527 (5 mm/min)	77 MPa
Alargamiento a rotura	ISO 527 (5 mm/min)	5,5 %
Resistencia de impacto Charpy	ISO 179/1 eU (23 °C)	20 kJ/m ²
Propiedades térmicas		
Temperatura de transición vítrea	IEC 10006	117 °C
Temperatura de deflexión bajo carga	ISO 75 (0,45 MPa)	103 °C
Temperatura de deflexión bajo carga	ISO 75 (1,8 MPa)	98 °C
Coef. de expansión térmica lineal	ISO 11359 (0 – 50 °C)	8 x 10 ⁻⁵ /K

Inflamabilidad UL 94	IEC 707 (1,6 mm)	HB
Propiedades ópticas		
Transmitancia luminosa	ISO 13468-2 (D65)	92 %
Índice refractivo	ISO 489	1,49
Otras propiedades		
Densidad	ISO 1183	1,19 g/cm ³
Condiciones recomendadas de procesamiento		
Temperatura de pre-secado		Máximo 98 °C
Temperatura de fusión		220 - 260 °C
Temperatura del molde en inyección		60 - 90 °C

3.1.2 ÓXIDO DE GRAFENO AVANZARE AV-GOX-40

El óxido de grafeno utilizado para la adición a la matriz polimérica de PMMA ha sido el modelo Av-GOX-40 del fabricante avanzare, y se suministra en forma de polvo [44].

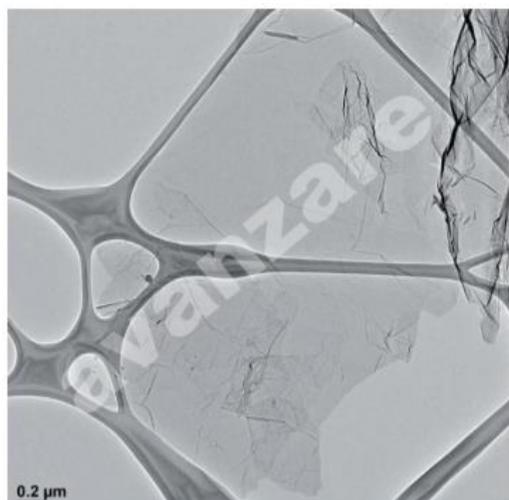


Figura 29. Imagen microscópica del óxido de grafeno AV-GOX-40 [44].

Este material ofrece las siguientes características según el fabricante [44]:

Tabla 3. Características del óxido de grafeno AV-GOX-40.

Propiedad	Valor
Tamaño lateral medio (LD50)	40 μm
Espesor medio	1-2 nm
Contenido de oxígeno (XPS)	30-40 %
Numero de capas promedio	1-2

3.1.3 LÍQUIDO IÓNICO [OMIM]BF₄

El líquido iónico utilizado para la modificación del óxido de grafeno es el tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio (L108) del fabricante alemán io-li-tec. Es una sal que contiene un catión del tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su fórmula molecular es C₁₂H₂₃BF₄N₂.

Las propiedades más importantes de este líquido iónico se listan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades del líquido iónico L108.

Propiedad	Valor
Pureza	99 %
Peso molecular	282,13 g/mol
Viscosidad	760 cP (20 °C)
Densidad	1,11 g/cm ³ (19 °C)
Conductividad	1,27 mS/cm (30 °C)
Temperatura de fusión	-81 °C

3.2 NOMENCLATURA Y DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Los materiales analizados en este trabajo se han obtenido a partir de PMMA suministrado por el fabricante en forma de granza, procesándolo posteriormente mediante extrusión e inyección, para obtener distintas variantes de nanocomposites con aditivos de GO.

Los aditivos añadidos al PMMA han sido:

- **GO:** Óxido de grafeno, en forma de polvo.
- **L108:** Líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, en estado líquido.
- **GOM:** Óxido de grafeno modificado mediante líquido iónico L108, en forma de polvo.

Los materiales extruidos han sido:

- **exPMMA_GO_0,5%:** Material procesado por extrusión de PMMA con 0,5% en peso de óxido de grafeno.
- **exPMMA_GO_1%:** Material procesado por extrusión de PMMA con 1% en peso de óxido de grafeno.
- **exPMMA_GOL_1%:** Material procesado por extrusión de PMMA con 1% en peso de óxido de grafeno modificado con líquido iónico.
- **exPMMA_GOL_1,5%:** Material procesado por extrusión de PMMA con 1,5% en peso de óxido de grafeno modificado con líquido iónico.

Los materiales inyectados han sido:

- **inPMMA_GO_0,5%:** Material inyectado en forma de probeta halterio de PMMA con 0,5% en peso de óxido de grafeno.
- **inPMMA_GO_1%:** Material inyectado en forma de probeta halterio de PMMA con 1% en peso de óxido de grafeno.
- **inPMMA_GOL_1%:** Material inyectado en forma de probeta halterio de PMMA con 1% en peso de óxido de grafeno modificado con líquido iónico.

- **inPMMA_GOL_1,5%:** Material inyectado en forma de probeta halterio de PMMA con 1,5% en peso de óxido de grafeno modificado con líquido iónico.

3.3 EQUIPOS

3.3.1 EQUIPO RAMAN

El equipo de espectroscopia Raman situado en el laboratorio del Departamento de materiales de la UPCT, se compone principalmente de 4 partes: **La fuente de excitación (láser), el microscopio, el espectrómetro y el sistema informático.**

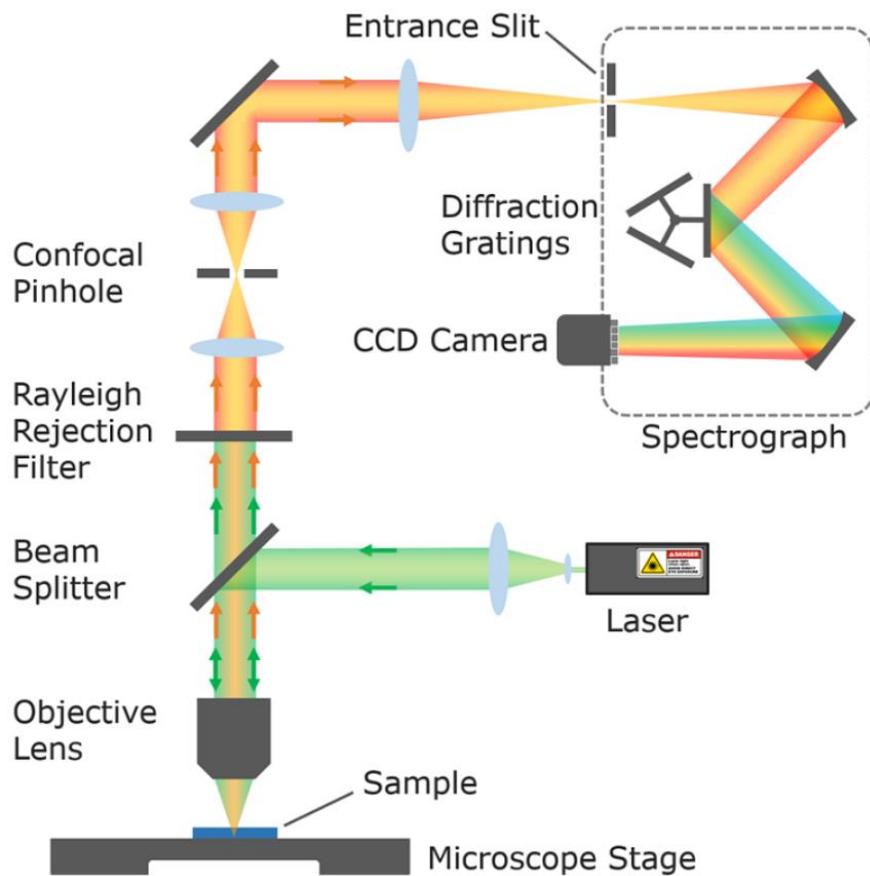


Figura 30. Esquema básico de los componentes en la espectroscopia Raman [45].

LA FUENTE DE EXCITACIÓN

La fuente de excitación utilizada es una luz láser monocromática, de una única frecuencia o color y direccional, que permite tener una gran concentración de energía en una superficie pequeña. La fuente de luz monocromática utilizada en nuestro caso es una luz láser de color verde de 532 nm de longitud de onda y 30 mW de potencia nominal. La fuente de excitación laser debe ser encendida unos 20 minutos antes de tomar un espectro, para alcanzar su punto óptimo de funcionamiento.

MICROSCOPIO INTEGRADO

Se trata de un microscopio modelo Access de WITec que nos permite analizar puntos individuales de la muestra y también hacer mapeos. El microscopio óptico nos permite visualizar mediante la imagen microscópica en la pantalla del ordenador, el punto concreto de la muestra donde queremos enfocar y obtener un espectro. Dispone de 2 lentes para el enfoque, uno de 10X para un enfoque primario y otro de 100X para el segundo enfoque. La luz reflejada (dispersión Raman) es colectada también mediante el mismo objetivo y llevada hasta el espectrómetro mediante una fibra óptica [33].



Figura 31. Microscopio Raman Alpha 300 Access de WITec [29].

En el camino seguido por la luz láser y la luz dispersada, existen elementos para el filtrado y desviación de la luz. Un espejo dicróico (“beamsplitter” o desviador del haz) situado en un ángulo concreto permite el camino bidireccional de excitación/colección a la muestra. Un filtro interferencial que solo permite el paso de frecuencias del láser de excitación, eliminando otros componentes no deseados provocados por el propio láser. Un filtro Notch, que permite únicamente el paso de la señal Raman eliminando la señal tipo Rayleigh que podría enmascararla [28] [46].

EL ESPECTRÓMETRO



Figura 32. Espectrómetro Raman UHTS 300 de WITec [29].

La luz dispersada una vez filtrada entra al espectrómetro mediante la fibra óptica. Aquí se encuentra el monocromador, que se compone de la rejilla de difracción o “grating”, que permite dividir la luz dispersada en longitudes de onda de forma similar a un prisma, un espejo colimador cóncavo que envía la luz colimada hacia la rejilla, y otro espejo de enfoque también cóncavo que focaliza los componentes de luz dispersados desde el “grating” hacia la ranura de salida. La rejilla dispersiva o grating está compuesta por un elevado número de rendijas equidistantes que dispersan los diferentes componentes de longitud de onda angularmente. Así, el espectro completo se obtiene rotando la rejilla, captando las diferentes longitudes de onda [28] [33].

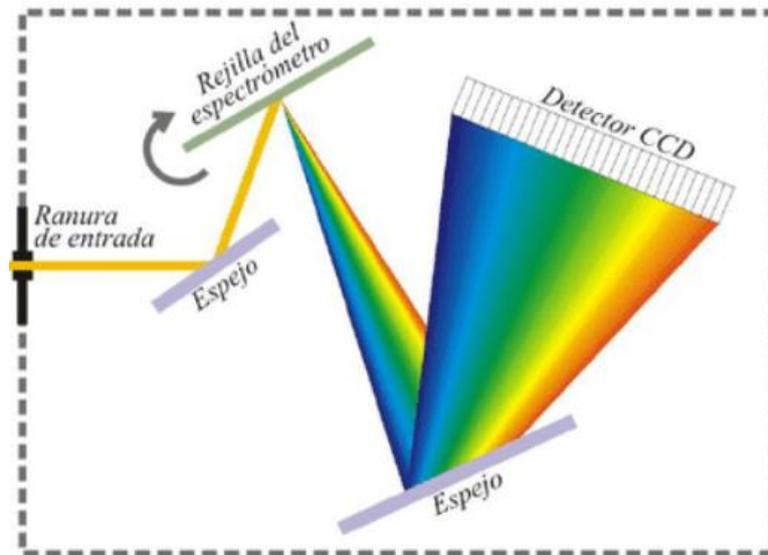


Figura 33. Esquema básico de los componentes del espectrómetro [33].

El dispositivo acoplador de carga CCD (Charge Coupled Device) unido al espectrómetro (Figura 32) detecta la señal difractada por el monocromador, capturando el espectro dispersado completo. Esta señal es digitalizada y transferida al ordenador. Un detector CCD (o cámara CCD) convierte los fotones en carga eléctrica y posteriormente esta carga es leída y convertida en cuentas por segundo [33]. Esta magnitud es amplificada, procesada y codificada digitalmente. En este proceso pueden aparecer 2 tipos de ruido: ruido de lectura (Read Out noise) y la corriente de oscuridad (Dark noise) [28]. Para evitar especialmente este segundo tipo de ruido se enfría el CCD, siendo su temperatura de operación de -60°C [46]. El proceso de enfriamiento del dispositivo lleva unos 10 minutos desde que se arranca el sistema. También hay que destacar que el parámetro de tiempo de integración tiene un efecto directo sobre el CCD, estando limitados sus valores máximo y mínimo por el tipo de detector CCD. Por su parte, para reducir los efectos del ruido de lectura es mejor utilizar tiempos de integración relativamente largos (de varios segundos), que promediar un elevado número de lecturas [28].

SISTEMA INFORMÁTICO

Desde el sistema informático se controla la adquisición de la señal Raman recibida desde el CCD y se analiza mediante el software del programa. Desde el software también se realiza el control sobre los parámetros del CCD, el monocromador

y la fuente de excitación láser [28]. El software utilizado es Control FIVE de WITec para el control del equipo y manipulación de los espectros obtenidos como correcciones, comparativas, cálculos, etcétera. También se utiliza el software Project FIVE de WITec, para gestionar los archivos.

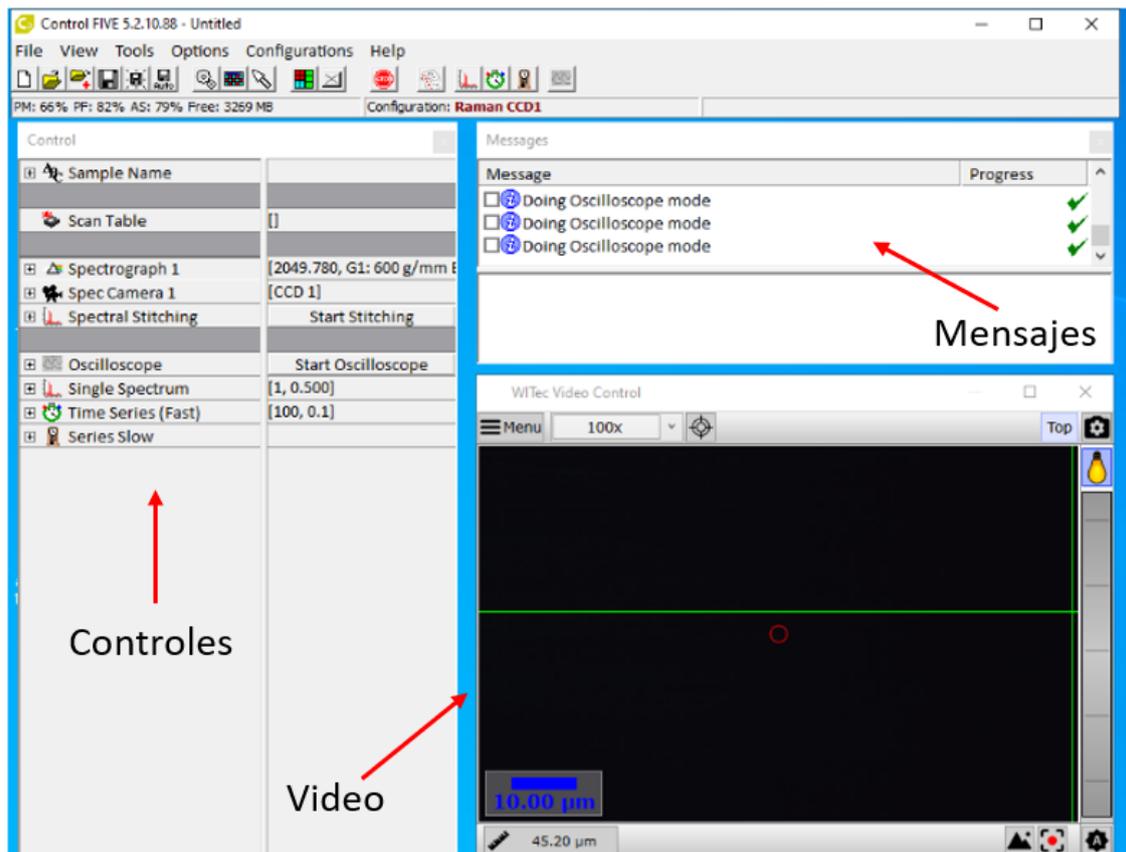


Figura 34. Software utilizado para el manejo de Raman.

3.3.2 MEDIDOR DE POTENCIA LUMÍNICA

El medidor de potencia utilizado es del fabricante THORLABS, e incorpora la consola (modelo PM 100D), para controlar los parámetros y visualizar la medida, un sensor (modelo S120C), de tipo fotodiodo, conectado mediante cable, y un cable USB para la conexión al ordenador.



Figura 35. Equipo medidor de potencia lumínica Thorlabs [47].

Las características según el fabricante se listan en la Tabla 5.

Tabla 5. características técnicas del equipo de medición de potencia lumínica [47].

CONSOLA	
Rango de potencia óptica	100 pW a 200 W
Rango de energía óptica	3 μ J a 15 J
Velocidad de actualización de pantalla	20 Hz
Ancho de banda	DC – 100 kHz
SENSOR	
Apertura	\varnothing 9,5 mm
Rango de longitud de onda	400 – 1100 nm
Rango de potencia	50 nW – 50 mW
Tipo detector	Fotodiodo de Silicio
Incertidumbre de medida	\pm 3 % (440 – 980 nm)
Área activa detector	9,7 mm x 9,7 mm
Longitud del cable	1,5 m

3.4 METODOLOGÍA

3.4.1 PARÁMETROS PARA CONTROLAR EN RAMAN

- **Tipo de láser**

Aunque en los primeros años de empleo de la espectroscopía Raman, no se utilizaba una fuente de luz láser, a lo largo de los años, con los avances en la técnica, se introdujo el uso de la fuente lumínica láser en lugar de una fuente de luz convencional. La razón de la utilización del láser es que la alta intensidad por unidad de área producida genera la suficiente dispersión lumínica Raman como para poder ser cuantificado y medido con una intensidad razonablemente por encima del ruido no deseado que se pueda generar [33].

De este modo, actualmente, el tipo de láser se ha convertido en uno de los parámetros más importantes en la espectroscopia Raman. La longitud de onda del láser tiene un impacto directo sobre la intensidad, la resolución, fluorescencia y tiempo de integración en los espectros. Las longitudes de onda de los láseres utilizados en la espectroscopia Raman van desde la ultravioleta (UV) hasta cerca de la zona de infrarrojo. En la Figura 36 se muestran los diferentes tipos de láser existentes, sus longitudes de onda correspondientes y su campo de aplicación [27].

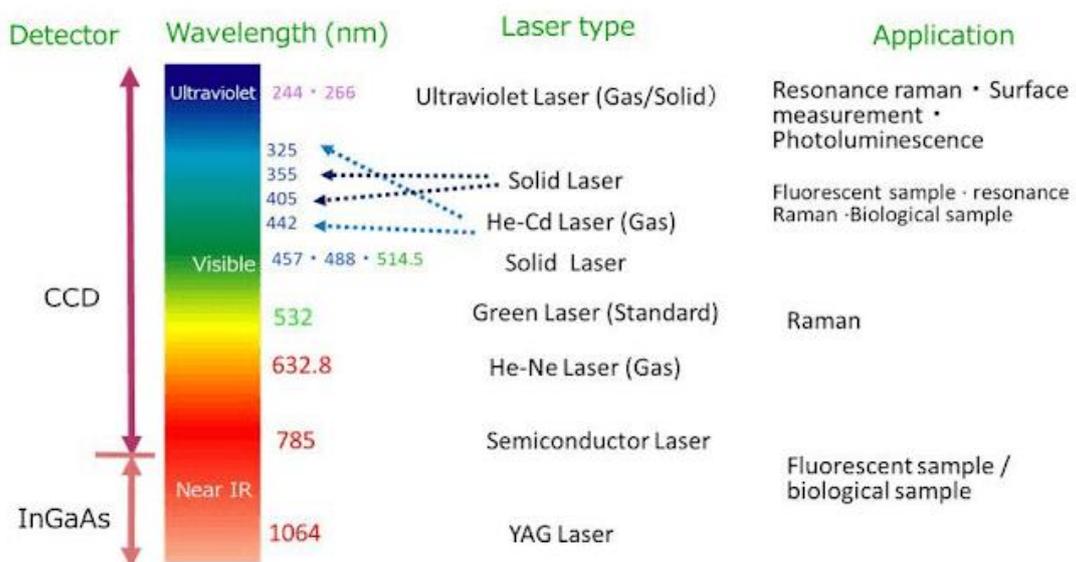


Figura 36. Longitudes de onda según el tipo de láser [27].

Diferentes longitudes de onda presentarán ventajas e inconvenientes dependiendo del tipo de material de la muestra [34]. Algunas muestras pueden ser analizadas con cualquier longitud de onda sin ningún problema, por ejemplo, el tolueno [45]. Un láser típicamente utilizado es el de longitud de onda 532nm (color verde), ya que ofrece una relativamente alta energía de excitación y una baja fluorescencia.

Respecto a la relación entre la longitud de onda del láser y la posibilidad de aparición de fluorescencia, en un artículo de Edinburgh Instruments (2020) [45], se habla de la conveniencia de utilizar longitudes de onda cercanas a la zona IR, en general. Y particularmente, para muestras más propensas a fluorescencia utilizar un láser de 1064 nm. La consecuencia de utilizar una longitud de onda u otra, en una muestra propensa a fluorescencia, se observa en la Figura 37.

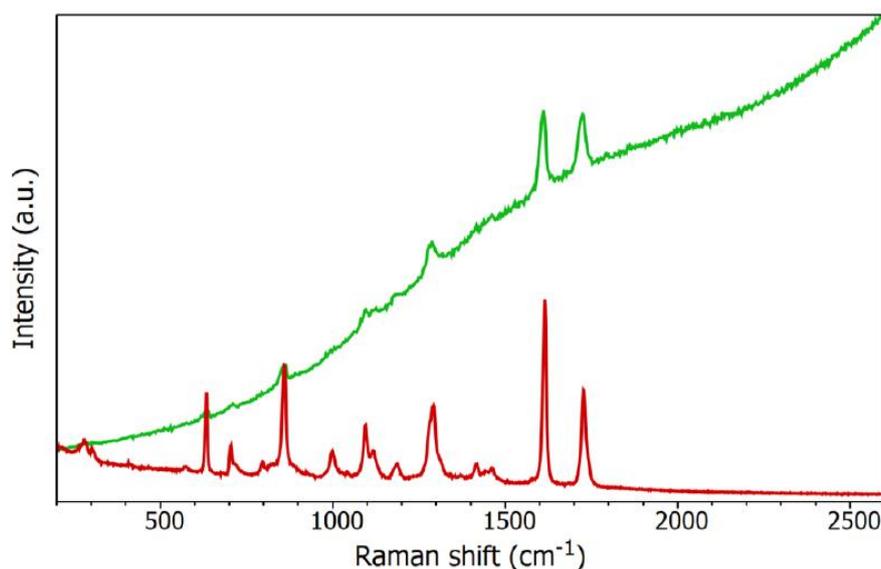


Figura 37. Espectro Raman de Nicotina tomado con un láser de longitud de onda de 532 nm (espectro verde) y con un láser de 785 nm (espectro rojo) [45].

Como ya se explicó anteriormente, la dispersión Raman es un fenómeno débil que depende de la interacción fotón-fonón en la muestra, y su intensidad es proporcional a λ^{-4} [34]. Por lo tanto, cuanto mayor es la longitud de onda del láser, menor será la intensidad de dispersión Raman. Si comparamos un láser UV y un láser de la zona infrarroja, la intensidad del espectro obtenido puede ser hasta 15 veces menos intensa en el segundo caso. De este modo, los láseres UV y cercanos (zona

visible) requieren tiempos de integración más cortos, y también se pueden usar con menores potencias.

Por otro lado, cuando se utilizan tiempos de exposición prolongados o láseres con alta energía, como es el caso de los UV, se incrementa el riesgo de dañar la muestra. La alta energía del láser puede afectar a la interacción de los fotones con la muestra, y por consiguiente alterar el espectro obtenido. O en casos más graves, quemar la muestra, como sucede en nuestro caso con el óxido de grafeno. En cuanto a los láseres de longitud de onda cercana a la zona infrarroja, por ejemplo, de 1064 nm, también pueden resultar dañinos para la muestra, como se ve en el ejemplo de la Figura 38, con un láser de 785 nm, ya que al provocar una difracción Raman más débil por tener mayor longitud de onda, se requieren mayores tiempos de exposición [45].



Figura 38. Una fina capa de estructura metalorgánica, antes de la exposición (izquierda) y después de la exposición (derecha), con un láser de 785 nm de longitud de onda [45].

En este sentido, la región más segura es la de las longitudes de onda de la zona visible [45]. En nuestro caso se ha utilizado el láser de 532 nm de longitud de onda de color verde.

- **Potencia del láser**

Se utilizó un medidor de potencia (Apartado 3.3.2) para controlar la intensidad del láser incidente sobre la muestra en cada ensayo, debido a la diferente naturaleza química de las muestras y, por lo tanto, el requerimiento de distintas intensidades de láser para evitar dañar la muestra, tratando de mantener al mismo tiempo, una relación señal-ruido aceptable. En términos generales, dependiendo de la muestra, se utilizarán potencias de láser lo más altas posibles. Un ejemplo de la importancia de

escoger una potencia láser adecuada es el mostrado en la Figura 39, donde se observa el efecto del aumento de la potencia sobre una muestra de PMMA, manteniendo constantes, las variables de tiempo de integración y número de acumulaciones, incrementándose la intensidad de los picos y mejorando la relación señal-ruido.

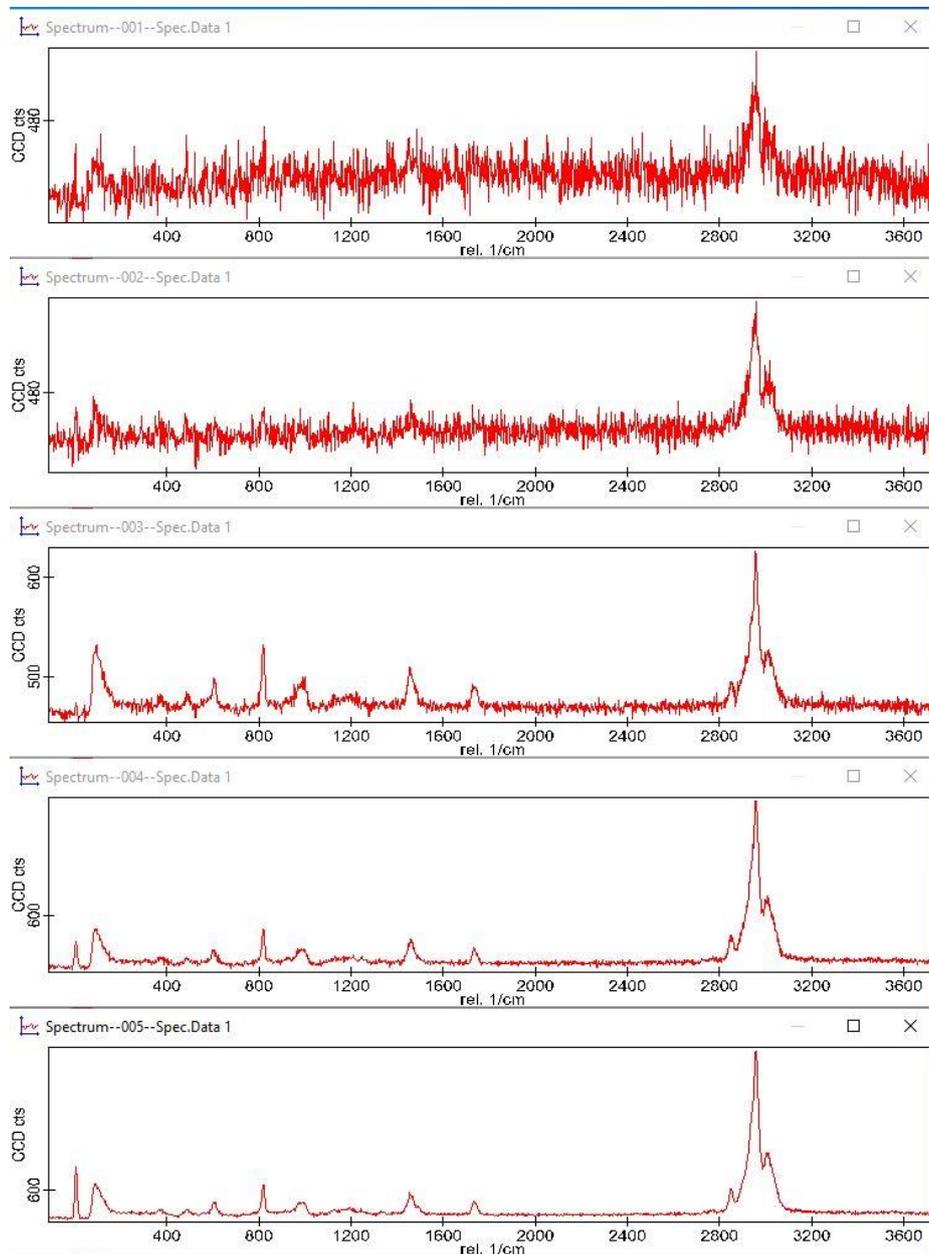


Figura 39. Espectros de PMMA obtenidos con: 0,15 mW, 0,5 mW, 1mW, 5 mW y 11 mW de potencia respectivamente desde arriba hacia abajo. (Tiempo de integracion = 5 s y Número de acumulaciones = 2).

En este estudio, la potencia utilizada en puntos de PMMA de la matriz de los nanocomposites, así como en la muestra de PMMA puro, han sido 11 mW (valor máximo). En el caso del óxido de grafeno, sensible a una elevada intensidad de luz [48], se tuvo que buscar un equilibrio entre la menor potencia aplicada y la mejor señal

obtenida. De esta forma, la potencia utilizada tanto en puntos de GO de los nanocomposites, como en los nanoaditivos de GO puro ha sido de 0,15 mW que, combinado con el tiempo de integración adecuado, resultó el punto óptimo en nuestro caso (Apartado 3.4.4).

Así mismo, con el fin de realizar la calibración del equipo medidor de potencia lumínica, y para asegurarnos de que el equipo láser nos proporcionará siempre el mismo valor de potencia para la misma posición de la ruleta, se realizaron una serie de pruebas. Se midieron diferentes intensidades ajustando el valor con la ruleta del equipo láser en 5 puntos y durante 5 días consecutivos, registrando los valores en la Tabla 6.



Figura 40. Puntos de medida con la ruleta del equipo láser.

Tabla 6. Potencias medidas en mW para la calibración del medidor de potencia.

Posición (valor consigna)	Valor Dia 1	Valor Dia 2	Valor Dia 3	Valor Dia 4	Valor Dia 5	Media	% Variación
1 (0,25)	0,23	0,24	0,25	0,24	0,25	0,24	2,92
2 (0,50)	0,50	0,52	0,56	0,55	0,51	0,53	4,53
3 (2,00)	1,93	1,9	1,98	1,95	1,91	1,93	1,66
4 (8,70)	8,71	8,71	8,64	8,79	9,02	8,77	1,68
5 (11,7)	11,7	11,62	11,42	11,5	11,89	11,63	1,57

Se observa una tasa de variación por debajo del 5%, en todos los casos. De este modo se verifica, por un lado, la precisión de la ruleta del láser, y por otro, que la potencia lumínica proporcionada por la fuente de láser es constante, evitándose así, la utilización del medidor de potencia en cada ensayo.

- **Tiempo de integración**

Viene dado en segundos, e indica el tiempo que el detector está expuesto a la señal. Es decir, el tiempo para la incorporación de cada punto medido en el espectro. El valor máximo y mínimo dependen del tipo de detector CCD. A más tiempo de integración, se reduce el nivel de ruido en la señal. No obstante, el electrodo también estará más tiempo expuesto al láser, y podría verse alterado. Además, el detector se podría saturar al usar tiempos de integración muy largos, lo que conllevaría cortes en la señal [49] [29].

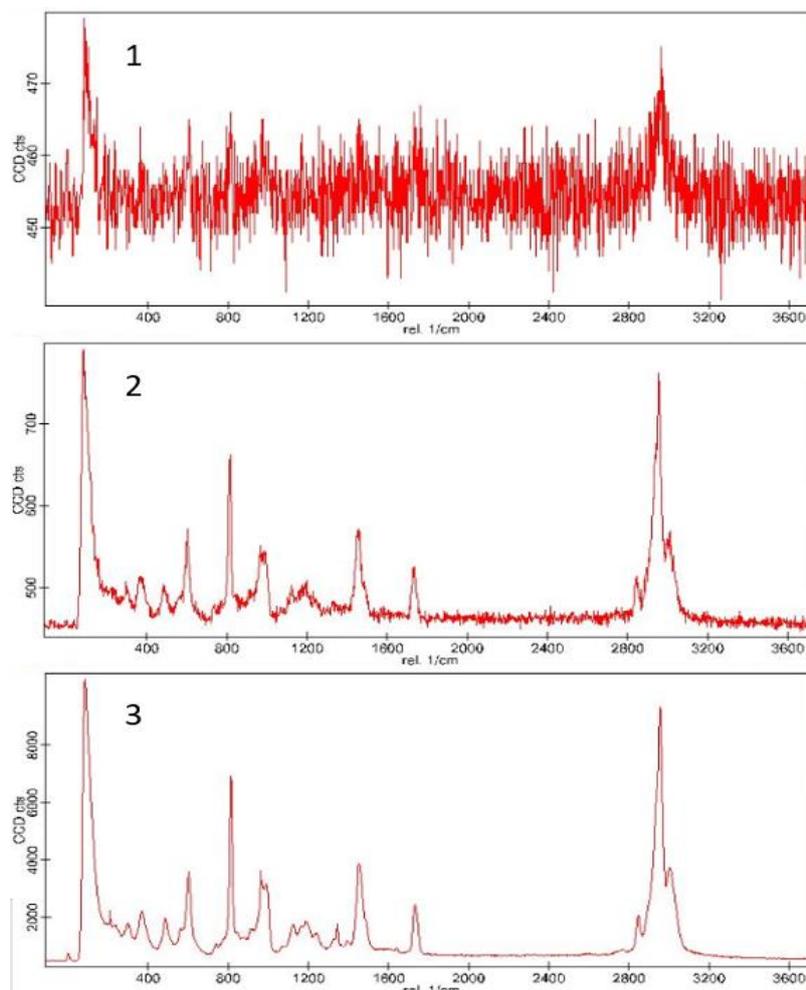


Figura 41. Espectro del PMMA obtenido con: 1) 0.05 s, 2) 1 s y 3) 30 s de tiempo de integración.

En la Figura 41 se observa la influencia del tiempo de integración en la nitidez de los espectros, manteniendo constantes, otros parámetros como la potencia del láser y el número de acumulaciones seleccionado. En el caso 1, se obtuvo el espectro con un tiempo de integración muy bajo, de 0,05 s, por lo que no se llegó a estabilizar la señal. En el caso 2, aumentándolo a 1 s, se observa una disminución en el ruido la señal. Por último, seleccionando un tiempo de integración largo, caso 3, se obtiene un espectro con una relación señal-ruido muy alta.

Por lo tanto, tal y como se observa en el ejemplo, unos tiempos de integración cortos conllevan, normalmente, a una relación señal-ruido muy pobre e intensidad baja, lo que dificulta realizar unas buenas mediciones. No obstante, hay que destacar, que en ocasiones un tiempo de integración excesivamente elevado puede conllevar la saturación de señal, debido al alto componente de dispersión Rayleigh, y pérdida de la capacidad de identificación molecular, además del aumento del riesgo de aparición de rayos cósmicos [49] [46].

- **Número de acumulaciones**

Es el número de repeticiones del escaneo. Está relacionado con el método de procesado de la señal por el software del programa y se utiliza en el modo de “espectro único”, donde obtenemos y registramos un solo espectro. Este espectro puede ser la suma o la media de varias acumulaciones de espectros. El parámetro Número de Acumulaciones está aparejado con el tiempo de integración, y nos indica cuantos espectros serán acumulados y promediados, aplicando ese tiempo de integración para cada uno. Por ejemplo, si para obtener un espectro utilizamos un tiempo de integración de 8 segundos y un número de acumulaciones igual a 2, estaremos incidiendo el láser sobre la muestra durante 16 segundos.

Normalmente al aumentar el número de acumulaciones (mayor que 1), se mejora la ratio señal-ruido, ya que al hacer el promediado de varios espectros, se minimizan los efectos de fluctuación por ruido. En muestras más propensas a fluorescencia, donde un escaneo largo (tiempo de integración alto) puede saturar el detector, es preferible usar varios escaneos de poco tiempo, lo que permite, además, mejorar la ratio señal-ruido [49] [28]. Sin embargo, generalmente, cuando la muestra

lo permita, es más conveniente realizar exposiciones largas, ya que, cada acumulación añade ruido de lectura (readout noise) generado en el detector CCD [49].

En todo caso, hay que tener especial cuidado con muestras que puedan sufrir daño en su estructura debido a la exposición al láser, como es el caso del óxido de grafeno.

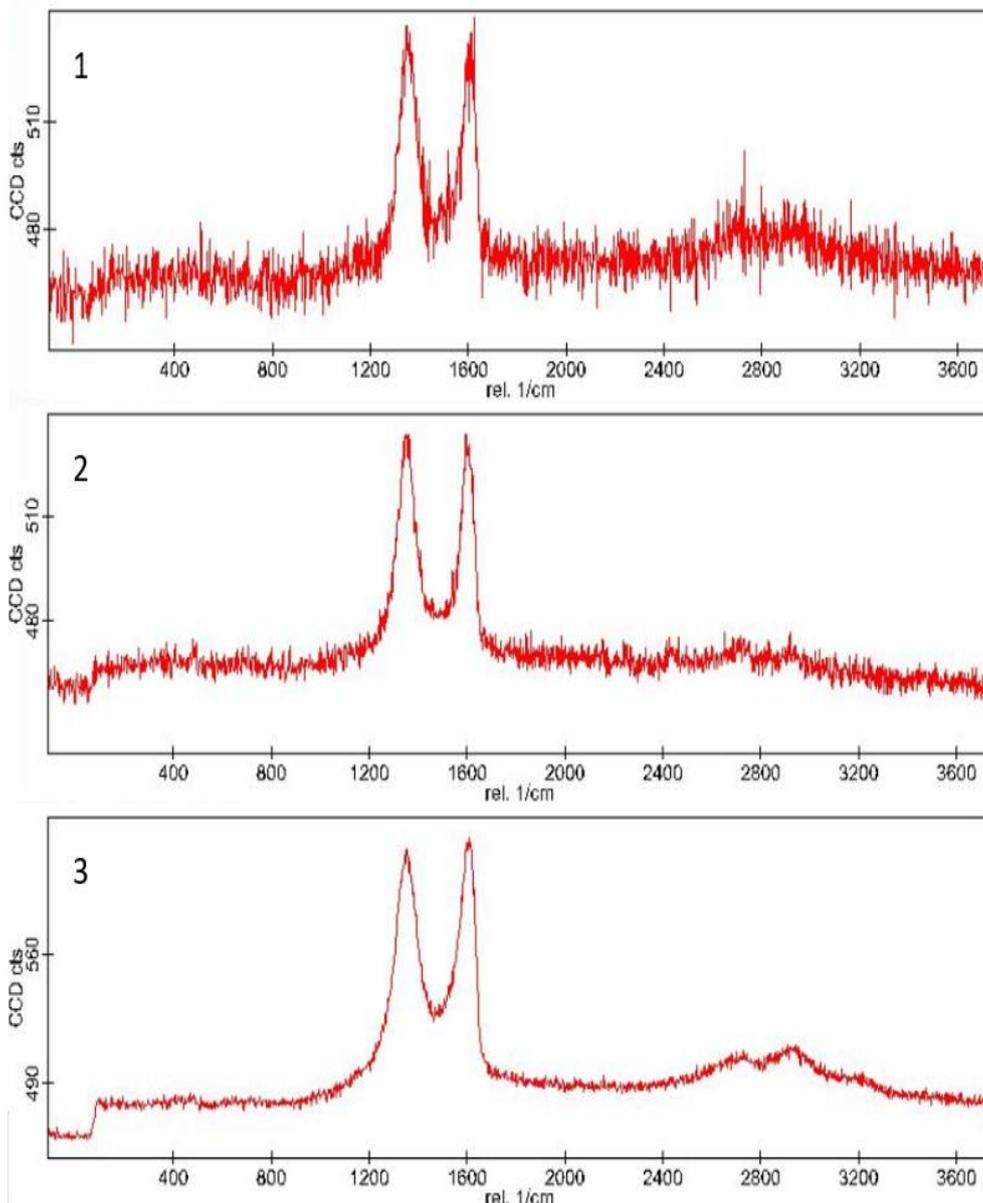


Figura 42. Espectro de GO obtenidos con: 1) 1 Acumulación, 2) 5 Acumulaciones y 3) 10 Acumulaciones. (Potencia del láser = 0,15 mW y Tiempo de integración = 4 s).

En la Figura 42 se observa el efecto de aumentar el número de acumulaciones en cuanto al nivel de ruido en el espectro.

3.4.2 CALIBRACIÓN DE LA SEÑAL PARA ESTUDIO DE MATERIALES

La calibración se efectúa cada vez que se enciende el equipo para la realización de ensayos, para asegurarnos de que la información que nos ofrece el espectro, especialmente la intensidad, es la correcta. Aunque también existe otro tipo de calibración para el centrado de la señal en cuanto al número de onda (eje de abscisas) debido a errores por desplazamientos mecánicos en la componente de “grating”, que se realiza por un técnico especializado con mucha menos frecuencia.

La calibración para la toma de espectros se realiza mediante una muestra de Silicio. En el modo osciloscopio, se ajusta el enfoque hasta conseguir el valor máximo de intensidad (unos 6000 unidades al utilizar 0,5 s de tiempo de integración) para la banda característica del Silicio, situado en 520 cm^{-1} , aproximadamente. La utilización de Silicio para la calibración es debido a que es un material con un espectro simple, con una única banda aguda y característica, fácil de identificar y ajustar.

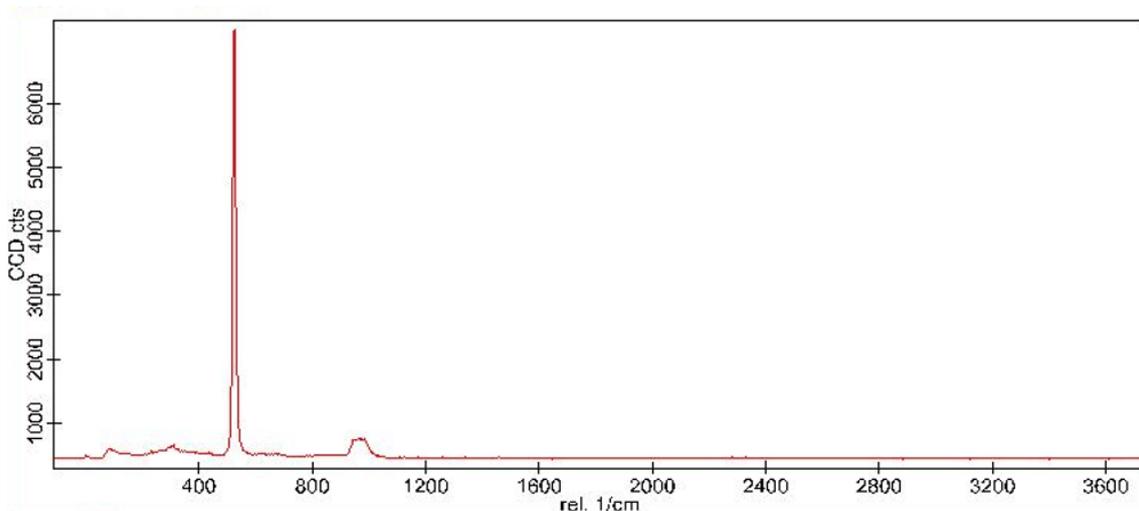


Figura 43. Espectro del Silicio para la calibración.

3.4.3 IMPORTANCIA DE LA POTENCIA DEL LÁSER EN ÓXIDO DE GRAFENO

Cuando utilizamos potencias superiores a 0,5 mW aproximadamente, o incluso con potencias más bajas, pero tiempos de integración elevados, sobre un punto de óxido de grafeno, se produce un daño visible en el punto de enfoque. Es decir, una

zona oscurecida que nos indica que se ha quemado ese punto de la muestra (Figura 44).

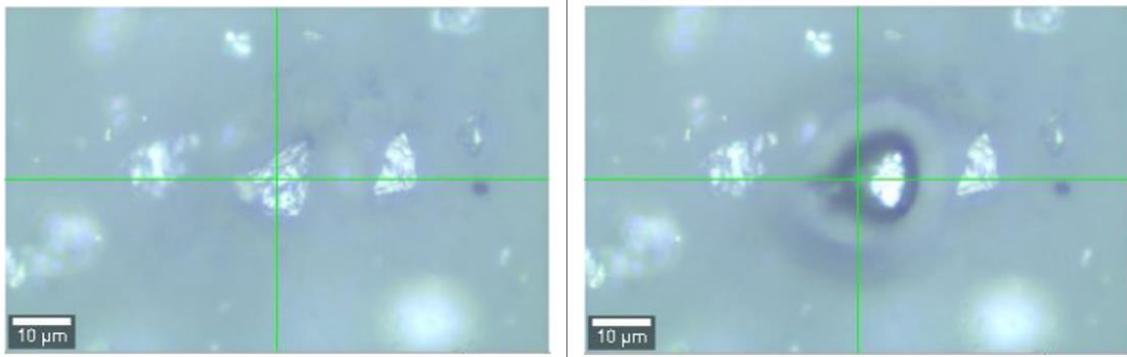


Figura 44. Zona quemada de GO, antes y después de la irradiación.

Este hecho nos sugería que había que limitar los tiempos de exposición y potencia del láser cuando trabajamos con GO. Ahora bien, según algunas investigaciones se demuestra que, en realidad con cualquier potencia de láser utilizado, se induce un cierto grado de reducción (pérdida de grupos funcionales de oxígeno) al GO, debido a un proceso fotoquímico, por la energía del láser. La reducción del GO se incrementa con el aumento de la potencia del láser, que finalmente, tras un determinado nivel de exposición, conlleva un daño estructural y modificaciones en el espectro obtenido, e intensidades en las bandas [48].

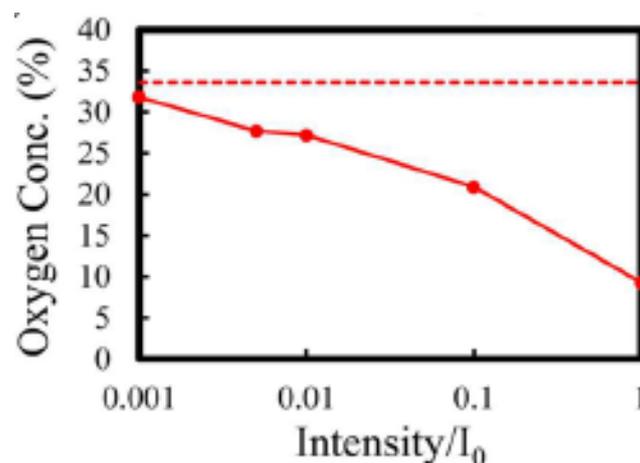


Figura 45. Variación del contenido en Oxígeno del GO con el aumento de intensidad del láser. [48]

Jeremy S. Mehta et al. [48] confirmaron este efecto en su artículo. En este, se obtienen espectros del GO utilizando diferentes intensidades lumínicas, desde 0,001 I_0 hasta I_0 , siendo I_0 el valor máximo de la intensidad de láser, en este caso $I_0 = 8,02 \times 10^{10}$ W/m², en términos de energía incidente en el punto de enfoque sobre la muestra

(obtenido mediante las fórmulas en la Figura 50). Se observa que, al aumentar la intensidad, aunque mejora la señal, disminuyéndose el nivel de ruido considerablemente, se provoca una rotura o daño en la superficie del GO, que aumenta con la subida de la intensidad y el tiempo de exposición [48].

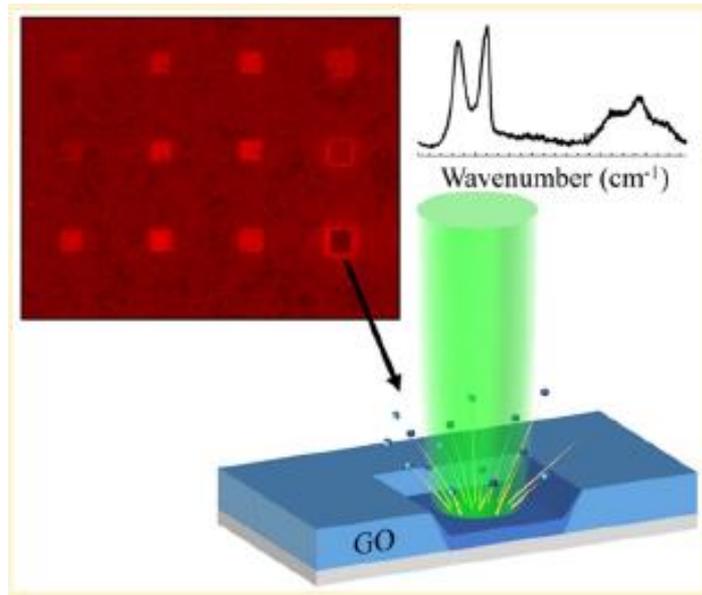


Figura 46. Efecto de la exposición al láser del GO. [48]

El efecto de estas modificaciones inducidas por el láser, se suelen ver más claramente sobre la intensidad de la banda D del GO. Se observó que la intensidad de la banda D inicialmente se incrementa con el aumento de la intensidad del láser, y posteriormente, para intensidades aún más altas y tiempos de exposición más largos, la señal de la banda D cae drásticamente. El incremento inicial se puede asociar a una posible mejoría en la redes cristalinas debido a la reducción del GO, mientras que la fuerte disminución al aumentar más la exposición e intensidad se debe a pérdida de material y ablación [48]. En la Figura 47 podemos observar el efecto que tiene lugar, sobre diferentes parámetros característicos del espectro del GO:

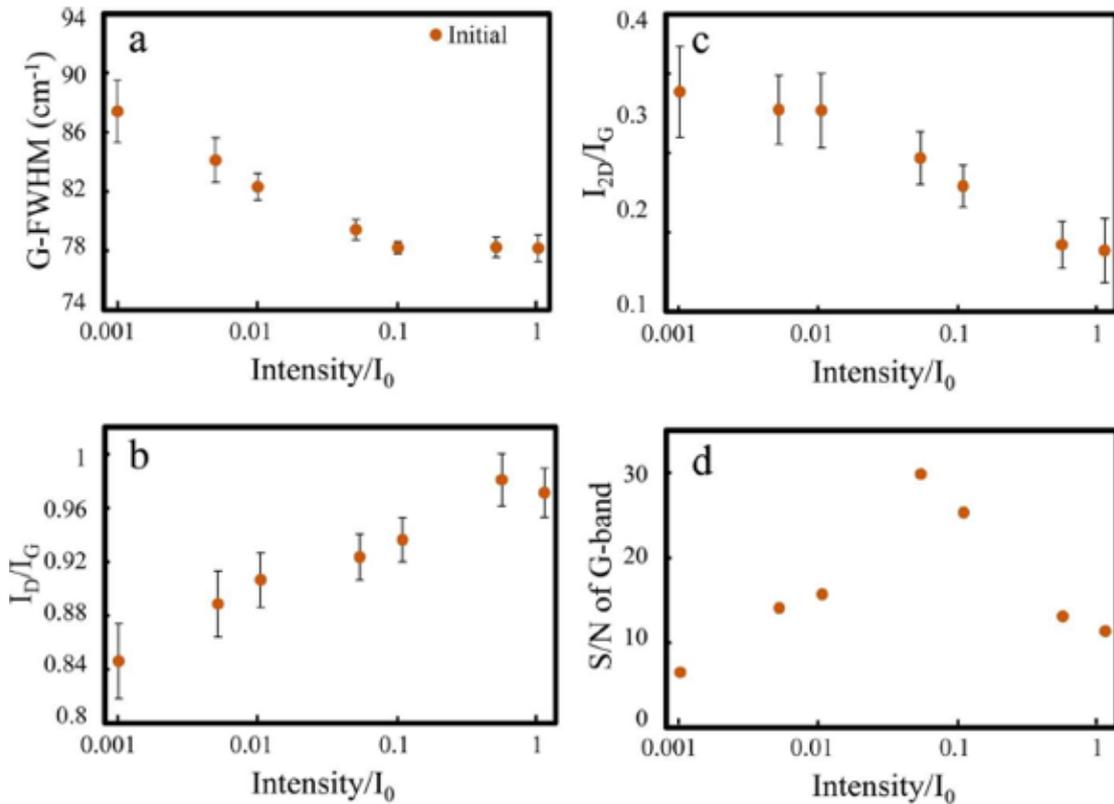


Figura 47. Variación de los índices con el aumento de la intensidad. a) FWHM de la banda G, b) I_D/I_G , c) I_{2D}/I_G , d) S/N de la banda G [48].

El índice “Full Width at Half Maximum” (FWHM) de la banda G, que se refiere a la anchura de la banda, indica un estrechamiento ante el aumento inicial de la intensidad, que llega a su valor mínimo en $0,1 I_0$ aproximadamente. Esto indica un incremento en la presencia de ramas de dominio sp^2 destensadas, lo que es característico en la reducción del GO. Por otro lado, el ensanchamiento que ocurre a intensidades más altas es debido a contorsiones de los ángulos de enlaces y desordenes en las longitudes [18] [21].

La relación I_D / I_G se incrementa con el aumento de la intensidad, seguido de una caída en $0,5 I_0$. Este índice es indicativo de defectos en la red cristalina y tamaño de dominios sp^2 en el GO [21] [18] [43]. La relación I_{2D} / I_G permanece constante hasta aproximadamente $0,05 I_0$, a partir del cual decrece drásticamente con el aumento de intensidad. Esta caída del valor I_{2D} / I_G sugiere una alteración en el alineamiento planar entre las capas de GO en intensidades más altas [21].

Por último, respecto a la relación S/N (señal-ruido) de la banda G, se aprecia un incremento inicial, seguido de una disminución a partir de 0,05 I_0 debido a la degradación y pérdida del material [48].

Para comprobar estos efectos descritos en la bibliografía, se estudiaron en este trabajo, muestras propias de GO, con el fin de corroborar los efectos, resumiendo los resultados en la Figura 48, donde se obtuvieron 4 espectros en un mismo punto con intervalos de 1 minuto y con potencia de láser de 0,15 mW, 8 s de tiempo de integración y 1 acumulación para cada espectro. Así, se observó la variación de la intensidad en los picos D y G, pero también en el pico 2D y en la posición del pico G, lo que evidenció la modificación química de la muestra.

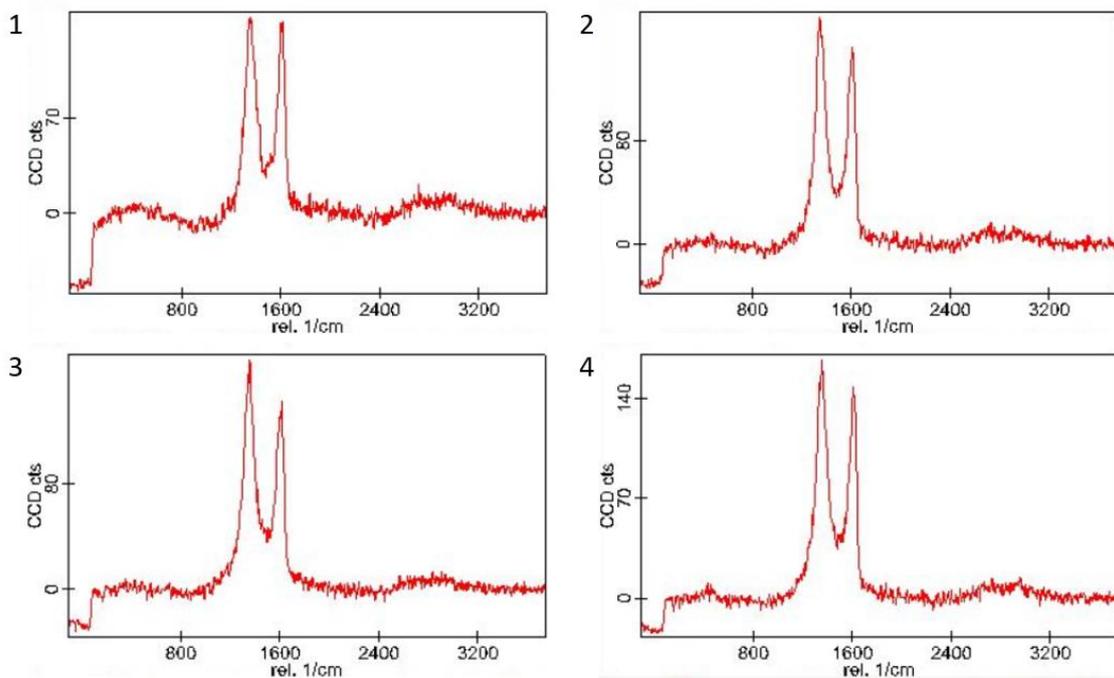


Figura 48. Espectros de GO puro obtenidos con 0,15 mW de potencia sobre un mismo punto. Tiempos de exposición: 1) 8 s, 2) 68 s, 3) 136 s y 4) 204 s

La evolución de los índices I_D / I_G y I_{2D} / I_G se representan en la Figura 49, donde se comparan con los resultados que obtuvieron J. S. Mehta et al. Los 4 puntos tomados, tienen ratios de intensidad entre intensidad máxima (Intensidad/ I_0) de: 0,03, 0,25, 0,50 y 0,74, respectivamente.

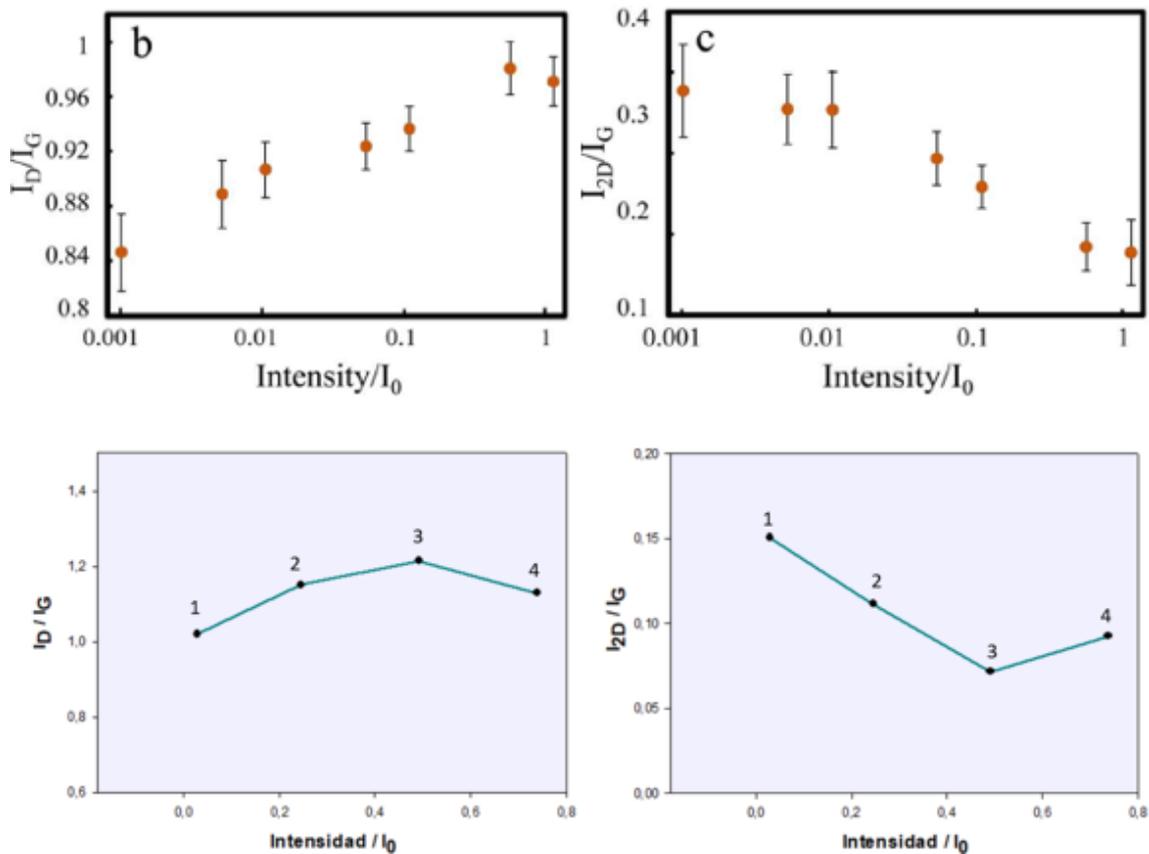


Figura 49. Modificación de los índices I_D/I_G e I_{2D}/I_G con el aumento del tiempo de exposición al láser. (Parte superior: La evolución de los puntos obtenidos por Jeremy S. Mehta et al.).

Estos resultados demuestran que la excesiva exposición al láser compromete la precisión y exactitud de las mediciones sobre el GO, por lo que es conveniente evitar la sobreexposición de la muestra, utilizando los valores más ajustados en cuanto al tiempo de integración e intensidad del láser en cada caso. Por ello, es necesario buscar un punto intermedio de operación con el que tengamos un compromiso entre relación S/N, y daño a la muestra. Es decir, conseguir unos espectros aceptables en cuanto a nivel de ruido, teniendo un nivel de reducción, lo más bajo posible.

Para establecer los valores más adecuados de los parámetros de medida, para las zonas de GO en los nanocomposites, así como para los aditivos de GO y GO modificado, se hicieron una serie de ensayos.

Inicialmente se tomaron espectros con potencias altas (entre 5 y 10 mW) del láser. Pero se observó en la imagen microscópica, que los puntos de GO se quemaban, apareciendo zonas negras sobre ellos al incidir el láser. Mientras que en puntos de la

matriz de PMMA no se detectaba ningún problema relacionado con potencias altas del láser.

Posteriormente se redujo el valor de la potencia del láser a unos 0,4 mW para la obtención de espectros en puntos de GO y puntos fronterizos evitando así quemar el punto. No obstante, debido al efecto negativo de una sobreexposición del GO demostrado por Jeremy S. Mehta et al., y comprobándose posteriormente en este trabajo, se procedió a disminuir aún más el valor de la potencia, buscando el punto más adecuado para estas mediciones.

Para ello, se realizaron los cálculos necesarios, hallando los valores de energía incidente del láser I sobre el punto de enfoque, y estimando la ratio I/I_0 , siendo $I_0 = 8,02 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$, el valor máximo de intensidad lumínica sobre un punto, con un tiempo de integración de 1 segundo, obtenido mediante las siguientes relaciones:

$$I_0 = \frac{P}{A \cdot t} \qquad A = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \qquad d = \frac{1,22\lambda}{NA}$$

Figura 50. Fórmulas para calcular la potencia lumínica incidente sobre 1 punto

Siendo:

- **P**, Potencia máxima del láser (47,2 mW).
- **A**, Área del punto incidente de luz ($5,16955 \times 10^{-13} \text{ m}^2$).
- **t**, Tiempo de integración.
- **d**, Diámetro del punto incidente ($8,113 \times 10^{-7} \text{ m}$).
- **λ** , longitud de onda del láser (532 nm).
- **NA**, Apertura numérica del objetivo (0,8).

Así, en la Tabla 7 se muestran los parámetros de 6 espectros obtenidos con diferentes combinaciones, siendo puntos de operación cercanos a la zona óptima en cuanto al compromiso entre pérdida de oxígeno y nivel de ruido en el espectro.

Tabla 7. Valores de intensidad obtenidas, según la potencia de láser y tiempo de integración utilizados.

Nº de espectro	Potencia del láser (mW)	Tiempo de integración (s)	Intensidad incidente (J/m ²)	I / I ₀
1	0,1	2	5,80x10 ⁸	0,007
2	0,1	5	9,67x10 ⁸	0,012
3	0,1	15	2,90x10 ⁹	0,036
4	0,15	2	5,80x10 ⁸	0,007
5	0,15	8	2,32x10 ⁹	0,029
6	0,15	12	2,90x10 ⁹	0,043

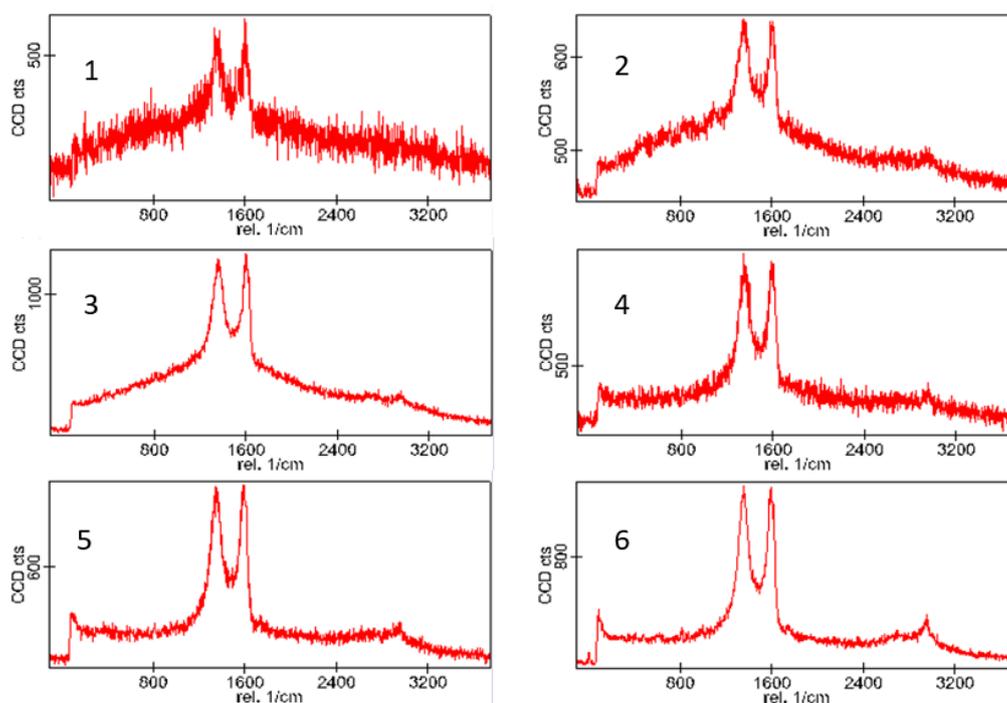


Figura 51. Espectros de GO obtenidos con los parámetros de la Tabla 7.

En general, cuanto mayores eran la potencia y tiempo de integración utilizados, menor era el nivel de ruido de la señal. No obstante, a partir de ciertos valores de

estos parámetros, se encontraba cierta degradación del GO, a través de la variación de los picos característicos (espectro 6).

Como vemos, con la potencia de 0,1 mW se observó la señal con mucho nivel de ruido e incluso cierta fluorescencia. No obstante, mejoraba al aumentar el tiempo de integración, además con el aumento en la intensidad de la señal (espectro 3). Con la potencia de 0,15 mW (espectros 4, 5 y 6), se reducía el nivel de ruido en la señal y aumentan ligeramente las intensidades, aunque como se señaló anteriormente, puede ocurrir cierta degradación del GO y aparición de picos de PMMA sobre el espectro del GO (espectro 6). Por su parte, las relaciones I_D/I_G no variaban mucho.

A la vista de los espectros, finalmente, se optó por una potencia de 0,15 mW y un tiempo de integración de 8 s, tanto para la obtención de espectros en puntos de GO en los nanocomposites, como para los diferentes aditivos de GO puro, mencionados anteriormente, que equivalen, tras realizar los cálculos de conversión, a una intensidad de **0,0289** I_0 . Este punto se ha representado en el diagrama de la Figura 52, observándose que estaríamos en una zona intermedia.

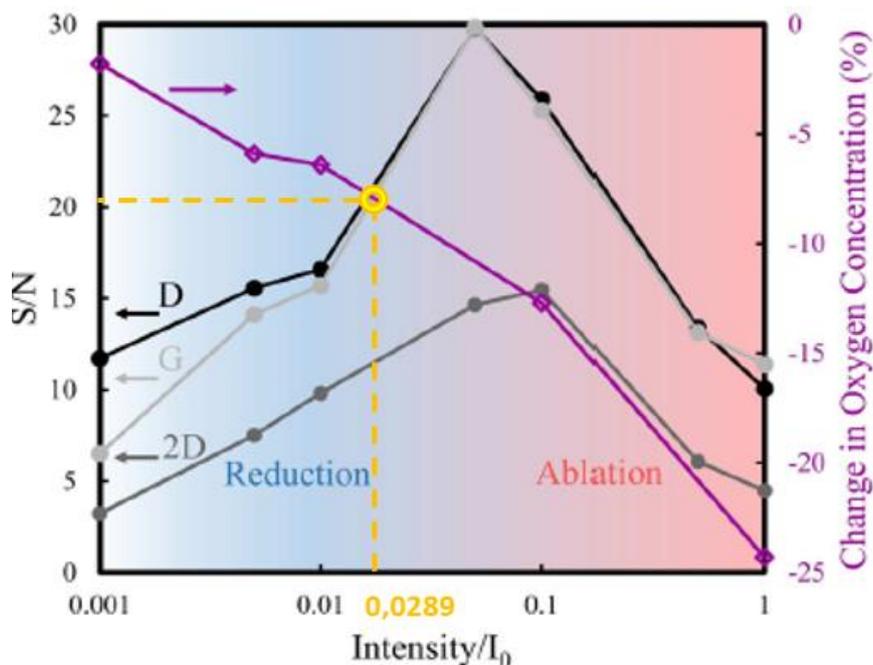


Figura 52. Evolución de señal-ruido de las bandas características de GO, con el aumento de la intensidad del láser. La línea violeta (concentración de oxígeno), representa la disminución en el porcentaje de oxígeno. [48]

3.4.4 METODOLOGÍA Y PARÁMETROS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS

A la hora de tomar espectros mediante Raman, una variable muy importante a controlar fue la selección de la zona donde tomar los espectros. En cuanto al PMMA puro, en la Figura 53, se puede ver una captura de lo que se ve al enfocar sobre la muestra, donde se distinguen las imperfecciones superficiales del material.

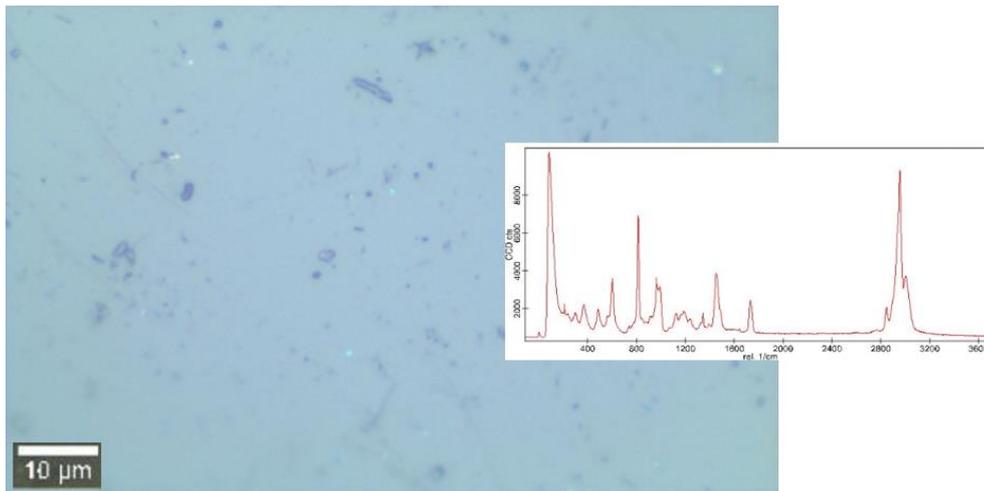


Figura 53. Imagen microscópica (a 100X) de la muestra de PMMA puro.

Por su parte, en la Figura 54, se puede observar un punto de óxido de grafeno enfocado, el cual presenta multitud de irregularidades a lo largo de su superficie, de las que hay que discernir un punto en el cual enfocar para obtener un espectro Raman claro del material. Esta es, quizás, la razón por la que se obtiene una gran variabilidad en los espectros adquiridos de este material, lo que supuso tomar, en las dos variantes GO y GOM, alrededor de 20 espectros, de al menos 3 zonas distintas de los materiales.

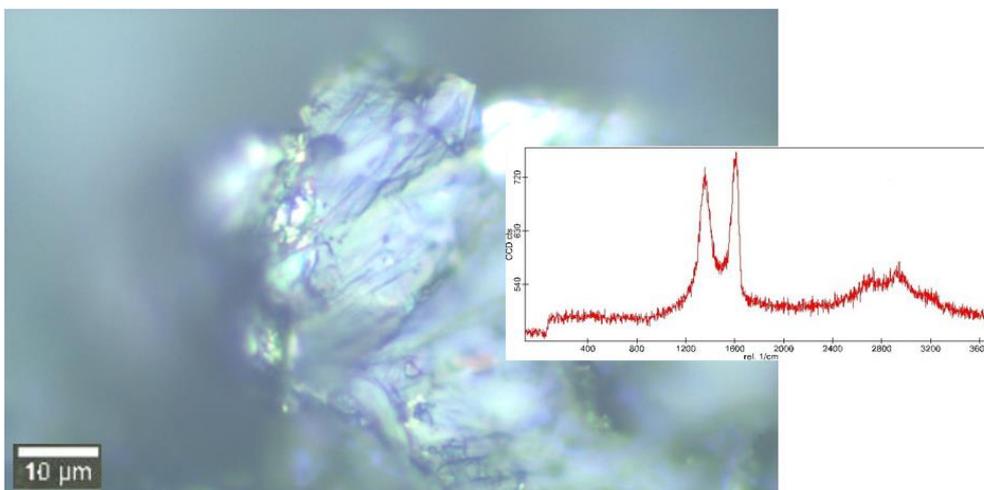


Figura 54. Imagen microscópica del punto de enfoque (a 100X) en la muestra del aditivo GO.

En el caso de los nanocomposites (Figura 55), al haber dos fases de PMMA y GO, se puede obtener el espectro en varias zonas, con una mayor o menor influencia de un material u otro.

De esta forma, se diferencia, por un lado, la matriz de PMMA del composite, el fondo gris, y por otro, los puntos de GO dispersos en el material, de color brillante con geometrías irregulares (Figura 55).

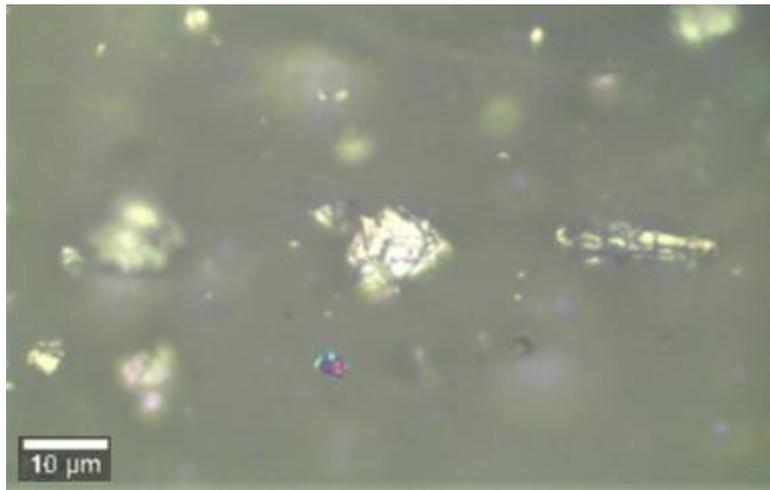


Figura 55. Imagen microscópica (a 100X) de nanocomposite de PMMA + GO.

Es por ello por lo que, en la caracterización de los nanocomposites de PMMA con distintas variantes de óxido de grafeno se diferenciaron 3 zonas principales para tomar un espectro, señaladas en la Figura 56, donde se muestran, a modo de guía, unos espectros representativos, tomados todos con una potencia de 0,3 mW y tiempo de integración 10 s, distinguiéndose así:

1. Enfocando sobre un punto centrado en el óxido de grafeno: se observa un espectro predominante de óxido de grafeno, aunque no se aprecia una muy buena repetibilidad de la región de vibraciones de segundo orden (2700 a 3200 cm^{-1}) entre varios espectros tomados de forma similar.
2. Enfocando en la zona de PMMA: se registra un espectro con una señal de mucho ruido donde se distinguen predominantemente las bandas del PMMA, aunque con influencia de GO, a 1350 y 1600 cm^{-1} , debido a las bandas D y G.

3. Enfocando en la zona fronteriza entre GO y PMMA: se observan definidas las bandas D y G, aunque en la zona de las vibraciones de segundo orden, se observa la influencia de la banda característica de PMMA a 2900 cm^{-1} , aproximadamente, solapándose con lo que debería ser la señal de la banda D+D' del GO.

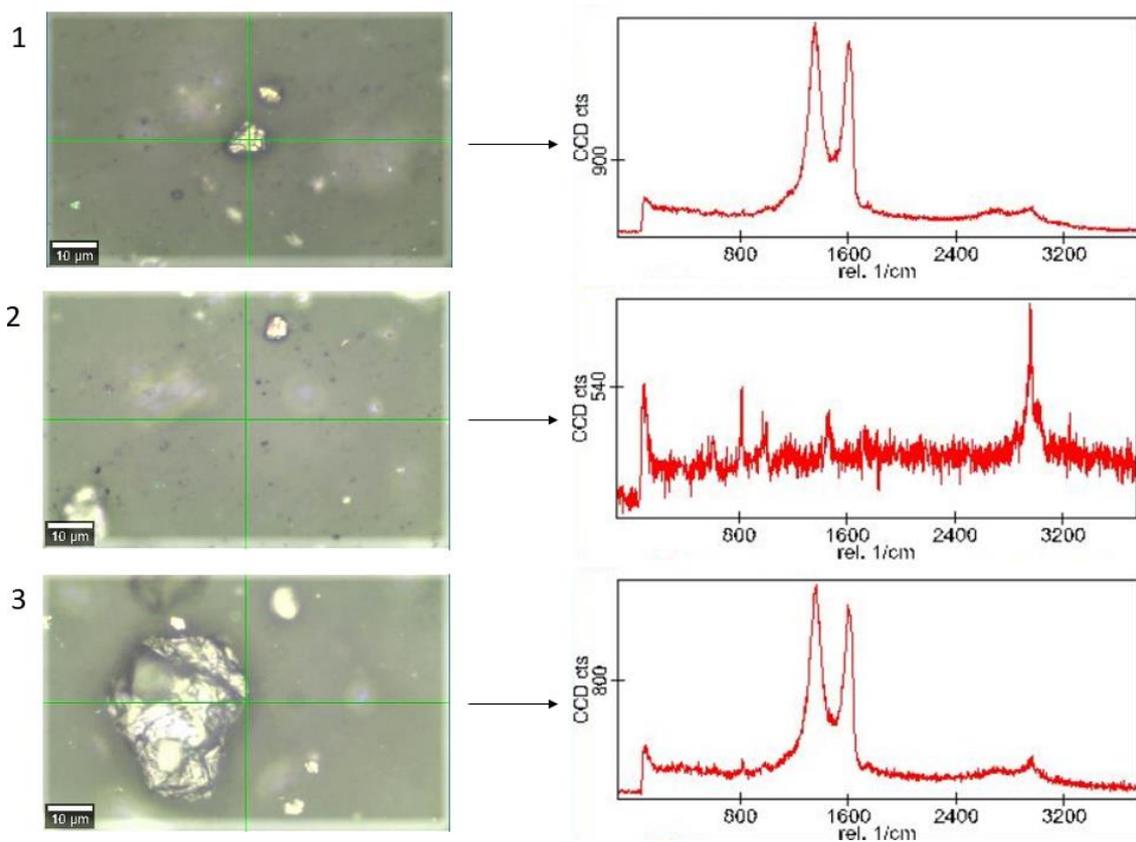


Figura 56. Espectros obtenidos según el punto de enfoque, a 100X, sobre el nanocomposite.

Por otro lado, es necesario mencionar que enfocando sobre un punto de GO (caso 1), es posible encontrar también un espectro parecido al del caso 3 de la Figura 56, con mayor influencia del espectro de PMMA (Figura 57).

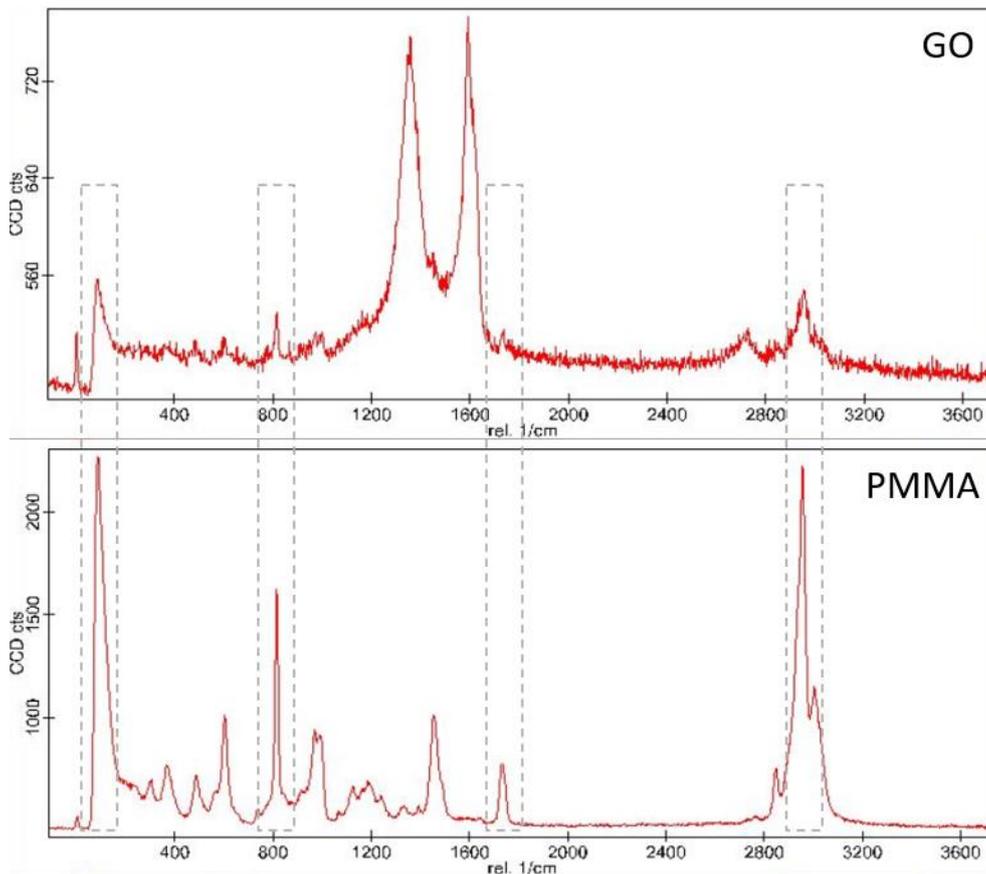


Figura 57. Espectro obtenido de un punto de GO, con influencia del espectro de PMMA de la matriz

Esto podría deberse a 2 causas:

- Por las características confocales de la lente del microscopio que harían que estuviera influenciado el espectro de GO de PMMA, al estar enfocando en un punto de GO subsuperficial bajo PMMA transparente.
- Por el deterioro del GO y pérdida de material por la exposición al láser.

Debido a la desigualdad constatada entre las 3 zonas diferenciadas para la toma de espectros de nanocomposites de PMMA con GO, se utilizó la potencia seleccionada en el apartado 3.4.3 (IMPORTANCIA DE LA POTENCIA DEL LÁSER EN ÓXIDO DE GRAFENO), para medir en GO, de 0,15 mW y 8 segundos de tiempo de integración. Y en el caso de las zonas de PMMA y en el líquido iónico, se aumentó la potencia a 11 mW. Por otro lado, para la toma de espectros de GO se tomaba una sola acumulación, mientras que en PMMA o el líquido iónico se utilizaron una o dos acumulaciones.

Del mismo modo, para el caso de los nanocomposites en los que se quería caracterizar la variabilidad del GO, se enfocaba en la zona 1, donde además de producirse el efecto mencionado por la influencia del PMMA, se encontraba variabilidad en las intensidades de las bandas D y G del GO, lo que supuso que tuvieran que obtenerse también 20 espectros en total, de 3 zonas distintas, en todas las variantes de nanocomposite, de los cuales, finalmente se seleccionaron los 3 espectros más representativos.

PROCEDIMIENTO DE USO DEL EQUIPO PARA LA OBTENCIÓN DE ESPECTROS:

1. Encendemos el equipo e iniciamos el programa Control FIVE. Observamos varias subventanas, mostradas en Figura 58.

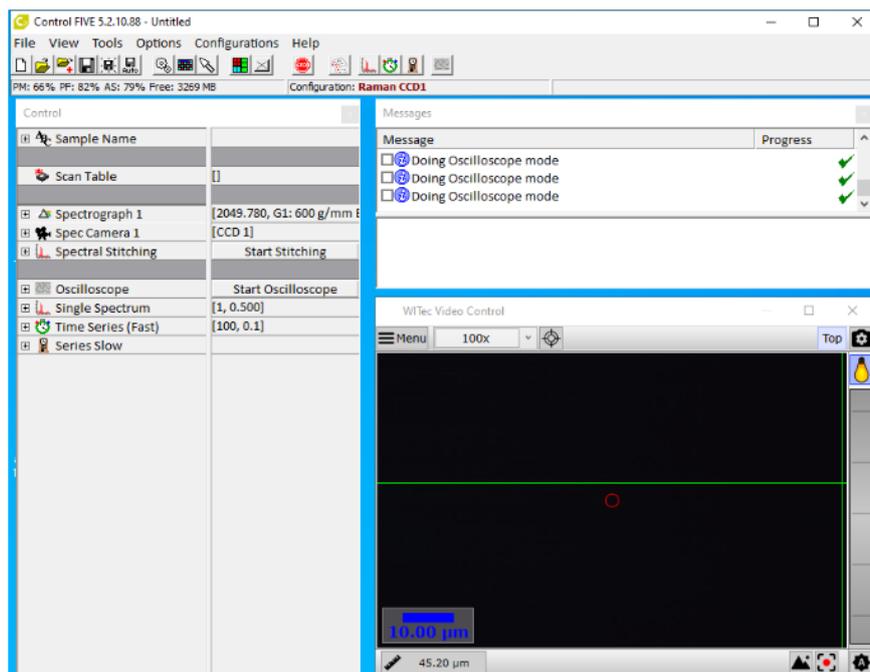


Figura 58. Pantalla principal del programa.

- Una vez encendido el láser, hay que esperar unos 15 min, para que llegue a su punto óptimo de operación.
2. El programa tarda unos 10 min en chequear el estado del hardware y en el enfriamiento de la cámara CCD, indicándonoslo con un mensaje en la ventana

- central. Esperamos hasta que el CCD llegue a su temperatura de operación (-60 °C).
- Una vez realizada la calibración, con el patrón de Silicio, descrita en el apartado 3.4.2, y situada la muestra a analizar, seguimos con el proceso. En la ventana de “Control” debemos ajustar la iluminación de la imagen microscópica, utilizando el modo automático. Enfocamos el punto de interés en la muestra y abrimos el paso al láser.
 - Antes de capturar un espectro, en el modo “Osciloscopio” podemos observar el espectro Raman de la muestra en tiempo real y de forma ininterrumpida, actualizándose cada instante, según el tiempo de integración seleccionado. Este modo se utiliza principalmente, en la calibración con el patrón de Silicio.
 - Una vez parado el modo osciloscopio, y ajustados los valores de tiempo de integración y número de acumulaciones, se puede obtener y registrar un solo espectro (Figura 59).

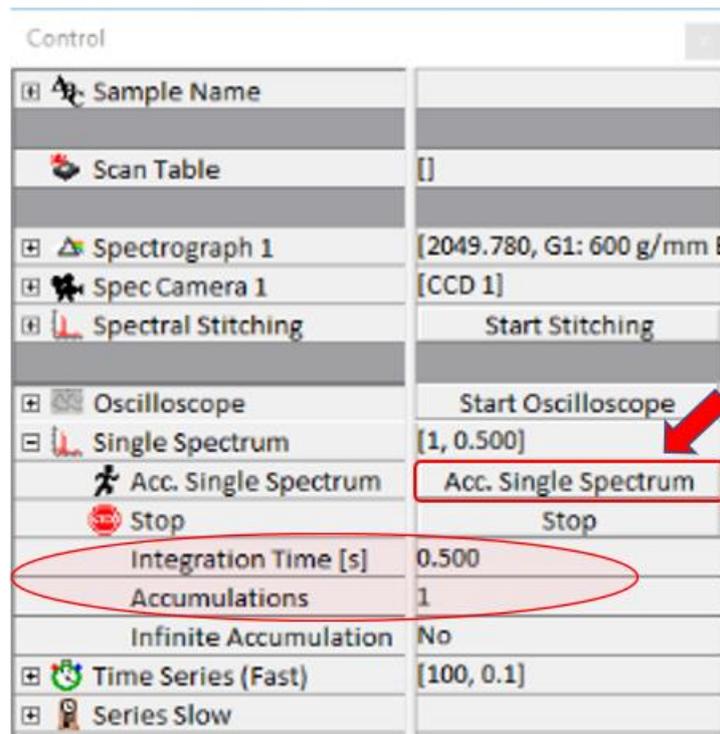


Figura 59. Opciones de control de los parámetros de medida.

TRATAMIENTO BÁSICO DE LOS ESPECTROS:

Tras obtener y seleccionar los espectros más representativos, un paso muy importante antes de exportar los espectros para cálculos y medidas posteriores será corregirlos para mitigar el efecto de perturbaciones no deseadas como el ruido y la fluorescencia, o corregir la línea base de los espectros, que ocurren durante el análisis.

De este modo, los espectros seleccionados de cada muestra para promediar han sido corregidos mediante 2 herramientas:

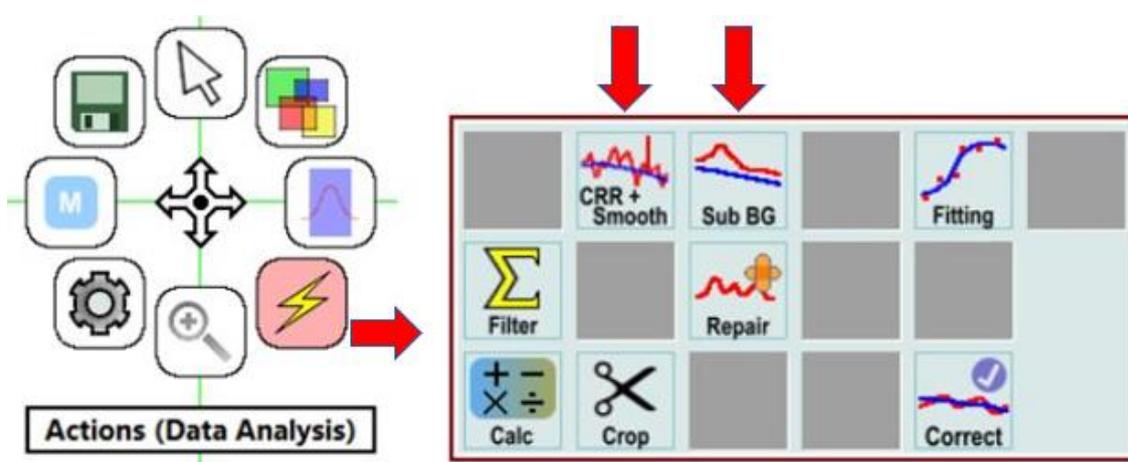


Figura 60. Comandos del software para el tratamiento de los datos.

1º) Mediante la opción “Sub BG”, se consigue corregir y aplanar la línea base del espectro, eliminando así, el efecto de la fluorescencia registrada en el espectro. Este resultado se ve en el espectro nº2 de la Figura 63.

Para ello se seleccionan varias regiones del espectro en los que se sabía que no aparecía ninguna banda característica del material (Figura 61), y se pulsa en “extract”, obteniendo el espectro corregido. En este trabajo, donde se pretendía comparar la variabilidad entre los espectros del óxido de grafeno de los nanocomposites, se fijó un patrón de rangos de número de onda para la corrección de la línea base, estableciendo tres franjas: una primera entre 150 y 810, una segunda de 1900 a 2300 y una tercera desde 3380 cm^{-1} hasta el final.

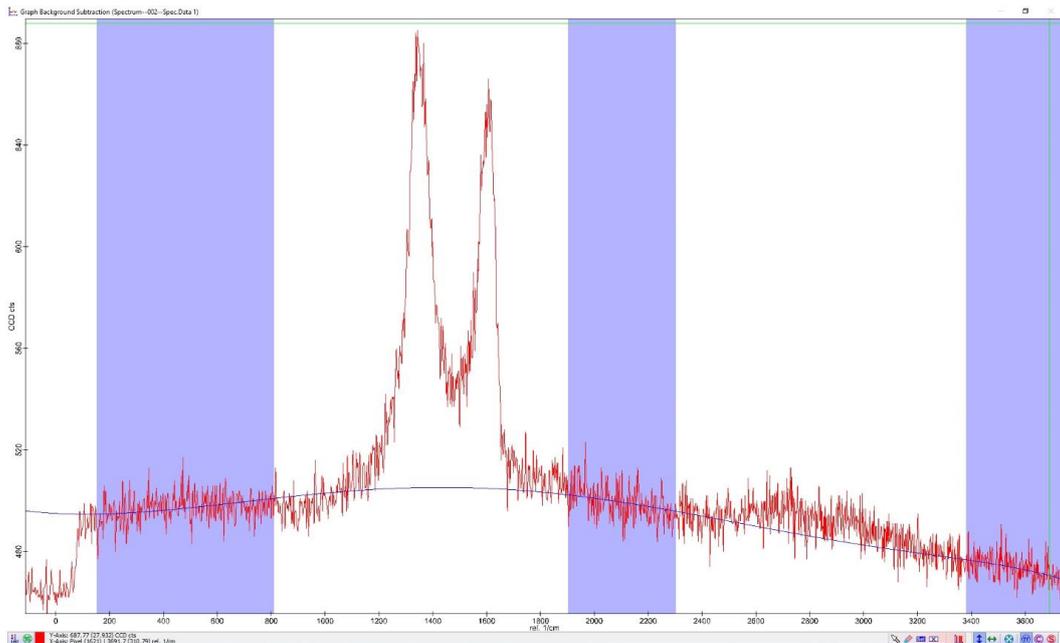


Figura 61. Herramienta de corrección de la línea base de los espectros.

2º) Mediante la herramienta “CRR + Smooth”, se aplicó al espectro un algoritmo polinomial para suavizar y eliminar el ruido de la señal, dando como resultado el espectro nº3 de la Figura 63. Para ello, se utilizaron valores de 2 y 2 para los coeficientes de la distribución binomial de los filtros, tal y como se muestra en la Figura 62.

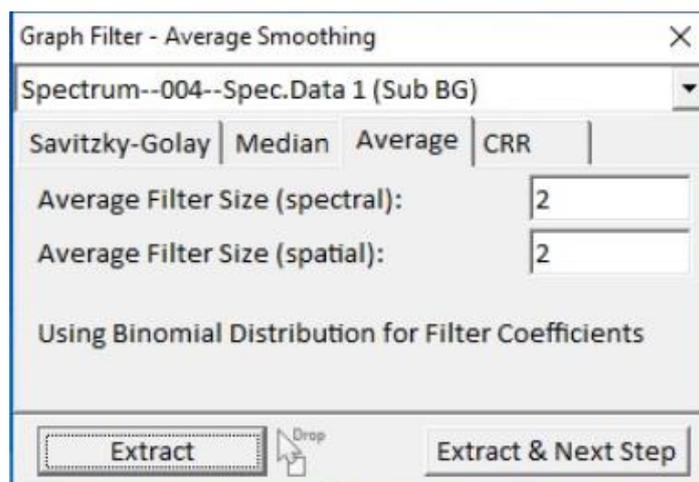


Figura 62. Parámetros para el "suavizado" del espectro.

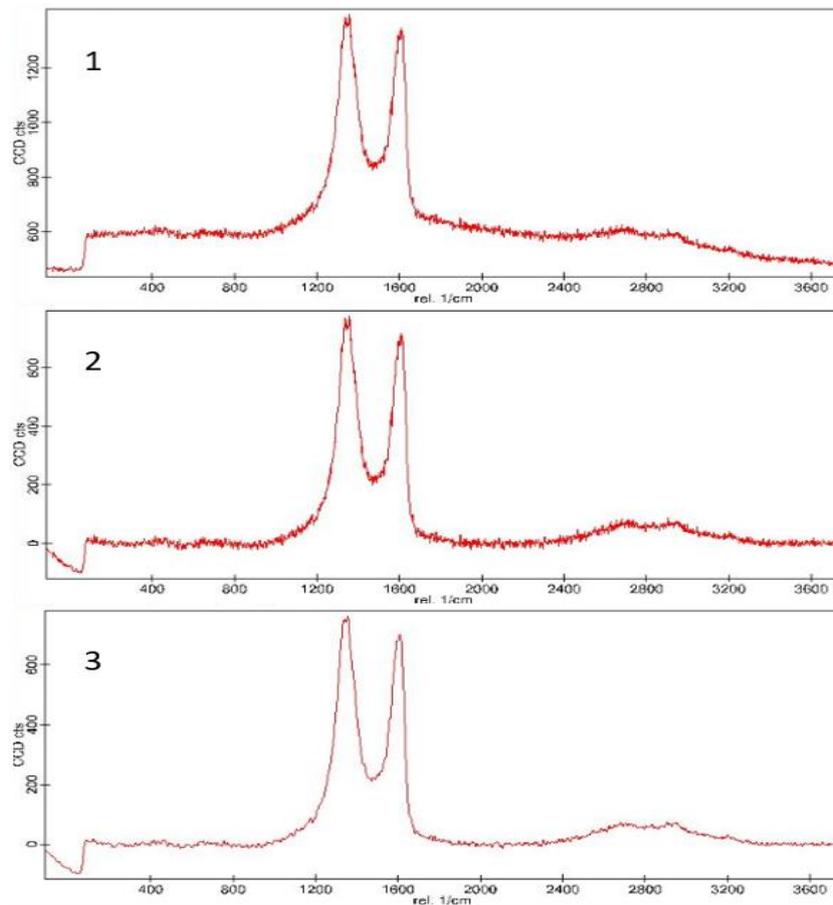


Figura 63. 1) Espectro sin tratar, 2) Corrección de la línea base y 3) Eliminación de ruido.

Por último, el software también nos permite marcar los picos existentes en un espectro, y el valor del número de onda en el cual se encuentran, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 64, con un espectro de PMMA.

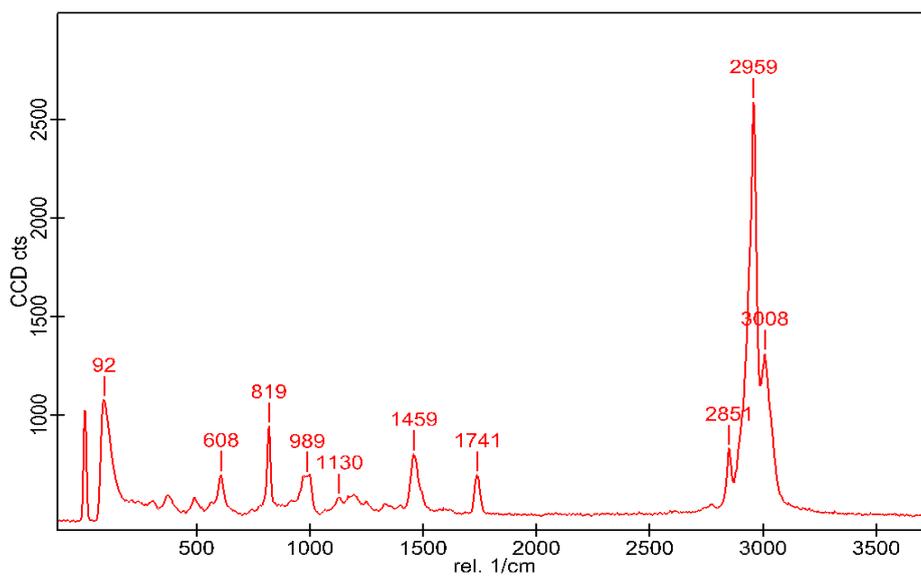


Figura 64. Espectro del PMMA con el valor de los picos marcados.

PROCESAMIENTO DE LOS ESPECTROS:

Una vez realizada la corrección de los espectros seleccionados, mediante las herramientas del software descritas anteriormente, se importaron los tres espectros seleccionados más representativos a una hoja Excel para su normalizado y promediado.

En el caso de los espectros obtenidos de óxido de grafeno, tanto de los aditivos GO y GOM como de los puntos de GO en los nanocomposites, se acotó el número de onda representado en el eje de abscisas, desde el valor 530 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , ya que la porción del espectro fuera de estos límites no aportaba información relevante.

En cuanto al valor de la intensidad (eje de ordenadas) en los espectros, estos se normalizaron respecto al pico G (situado entre 1580 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} aproximadamente), y se corrigieron los espectros en su valor absoluto para que todos los puntos de los espectros tuvieran valores de intensidad positiva.

4 RESULTADOS. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS

Establecida la metodología y parámetros a utilizar de forma detallada, se estudiaron las muestras, empleando tales condiciones, analizando y comparando, por un lado, óxido de grafeno y óxido de grafeno modificado con líquido iónico, y por otro, las distintas variantes de nanocomposites conteniendo aditivos de GO y GO modificado en diferentes proporciones y procesos de obtención.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA

Los materiales de partida fueron:

- PMMA puro
- Líquido iónico L108
- GO
- GOM

En cuanto al PMMA se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 65, donde se observan las bandas características de la naturaleza química de este material.

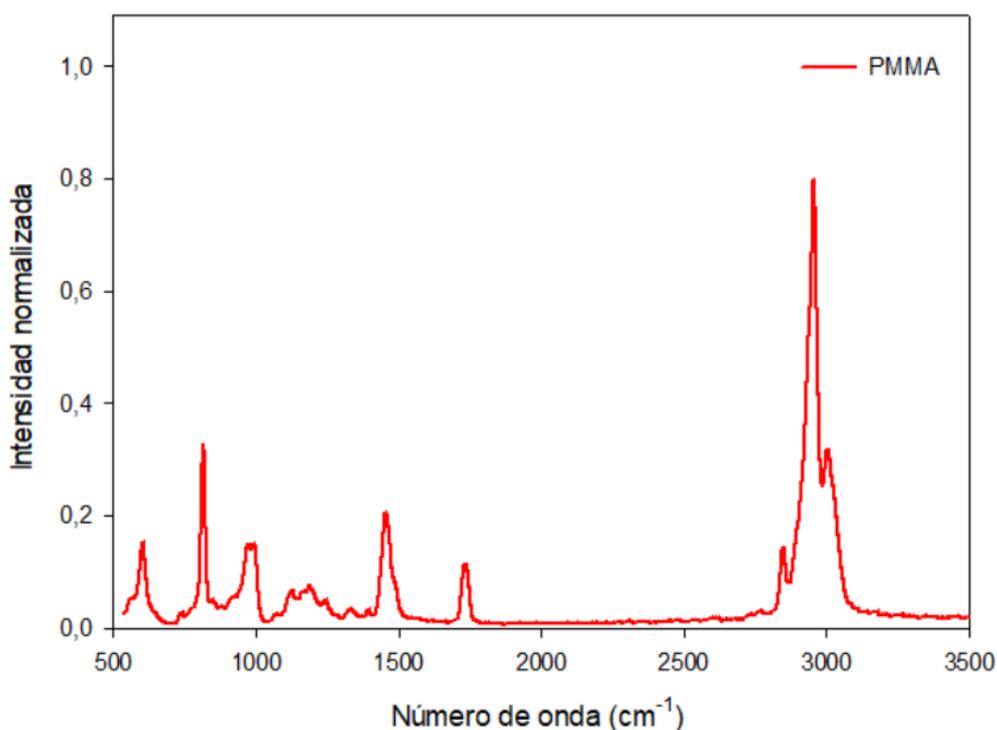


Figura 65. Espectro Raman obtenido de PMMA.

Se destaca una banda prominente sobre las demás, en 2958 cm^{-1} aproximadamente, relacionada con los modos de vibración de enlaces C-H [50]. Esta banda pronunciada, se tendrá en cuenta posteriormente en la caracterización de los nanocomposites, debido a su superposición en el espectro del GO en la zona cercana a las bandas de segundo orden 2D y D+D'. Existen otras bandas en: 818, 990, 1460, 1738, 2850 y 3008 cm^{-1} aproximadamente, asignadas a distintos modos de vibración de enlaces C-H, C-C, C-O, entre otros.

Por otro lado, en la Figura 66, se representa una superposición de los espectros obtenidos del líquido iónico [Omim] BF₄ (rojo) y de los nanoaditivos GO (verde) y GOM (azul). Tal y como se observa, al comparar estos espectros, no se evidencia la existencia de ningún pico característico del líquido iónico que aparezca dentro del espectro de GOM. Debido a este efecto, se centró el estudio de las nanofases, únicamente a las vibraciones propias de los enlaces de carbono.

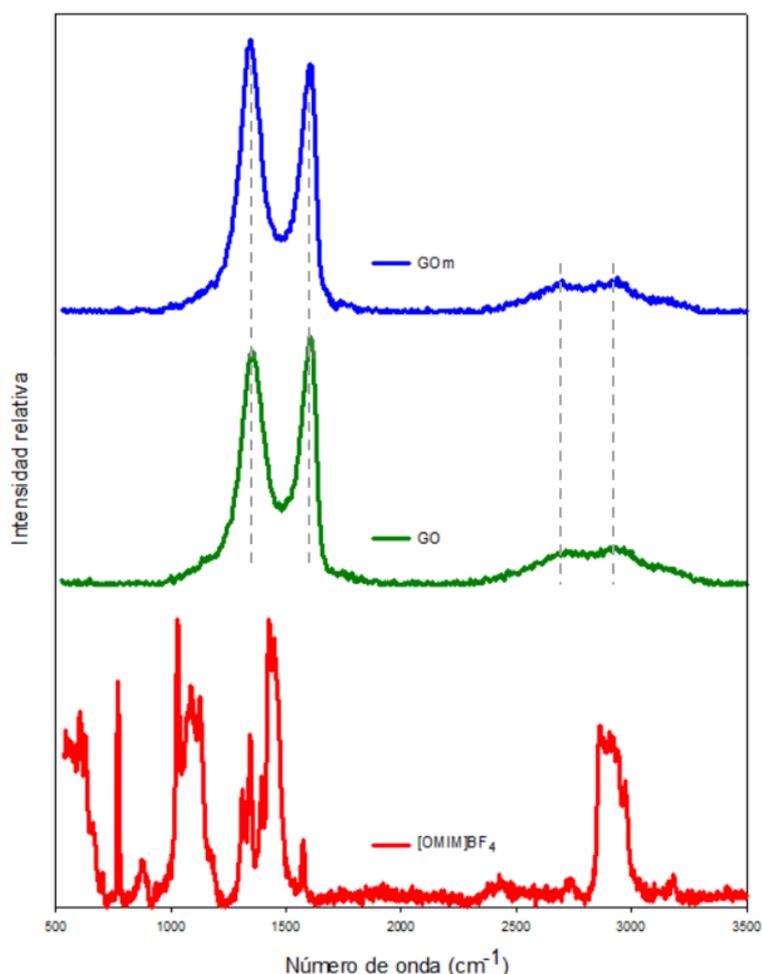


Figura 66. Espectros obtenidos de los aditivos [OMIM]BF₄ (rojo), GO (verde) y GOM (azul).

En los espectros de GO y GOM (Figura 67) se observan tres bandas destacadas: D (1350 cm^{-1}), G (1600 cm^{-1}), 2D (2705 cm^{-1}) y una cuarta D+D' (2930 cm^{-1}) que no será objeto de nuestro estudio.

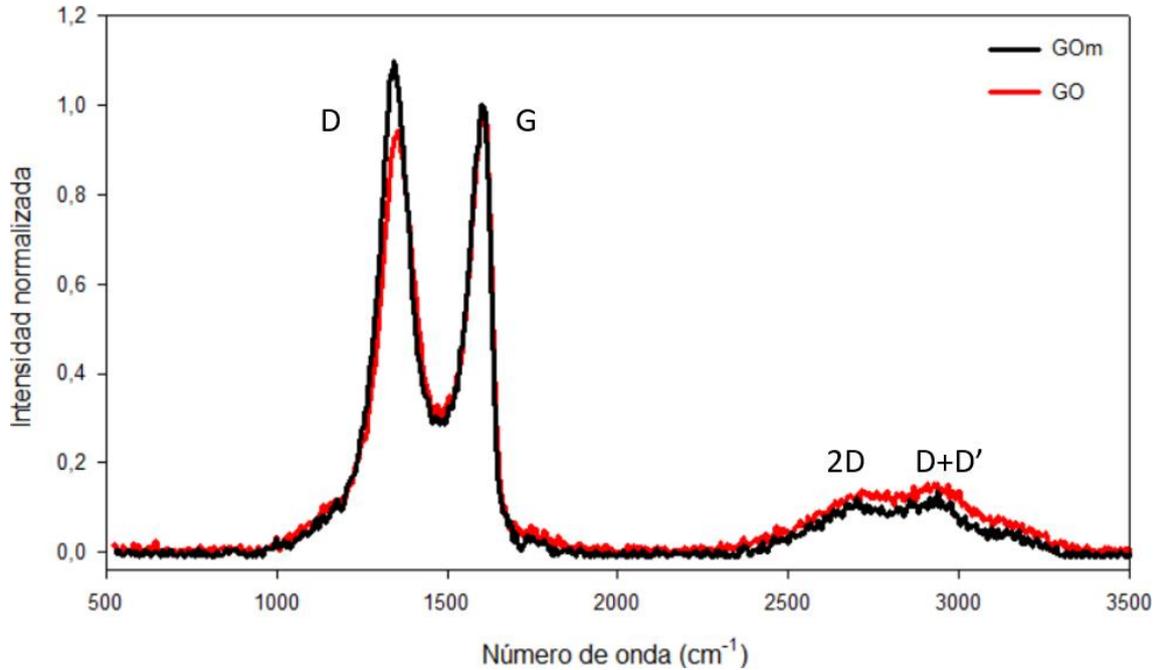


Figura 67. Superposición de los espectros obtenidos de GO y GOM.

Al comparar los espectros de estas dos variantes de óxido de grafeno, se observó, por un lado, que no había desplazamientos destacables en la posición de las bandas, y, por otro lado, que había una variación entre las intensidades de los picos D y G de los dos espectros. Los valores de posición de estas bandas, sus intensidades y sus relaciones I_D/I_G e I_{2D}/I_G , se muestran en la Tabla 8. Por otro lado, la relación de intensidades I_D/I_G se asocia también, con el parámetro de tamaño medio del cristalito (L_a), relacionado con la cantidad de dominios sp^2 en el óxido de grafeno, y que se obtiene al aplicar la ecuación de Tuinstra y Koenig [43] [18], donde λ representa la longitud de onda del láser (532nm).

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

Figura 68. Ecuación para el cálculo del tamaño medio del cristalito en nm.

Tabla 8. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de las nanofases GO y GOM.

	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda 2D (cm ⁻¹)	I _D /I _G	L _a (nm)	I _{2D} /I _G
GO	1354 (3,6)	1606 (3,7)	2711 (4,3)	0,92 (0,02)	20,9	0,14 (0,008)
GOM	1345 (2,2)	1605 (0,3)	2705 (1,2)	1,06 (0,04)	18,1	0,137 (0,007)

Media (Desviación típica)

El aumento en el índice I_D/I_G de GOM causado a su vez por el incremento significativo de la intensidad de la banda D, indica la aparición de defectos y desordenes en la estructura, cambios en la cristalinidad y un aumento de enlaces del tipo sp³ causados durante la modificación con líquido iónico [18] [51] [17].

En cuanto al tamaño del cristalito, se ha obtenido un valor de 20,9 nm para GO y de 18,1 para el GOM. De acuerdo con las referencias, un valor más alto de L_a indica una mayor presencia de dominios sp² de las redes carbonosas [43].

Por su parte, la leve disminución del índice I_{2D}/I_G, relacionado en muchos casos con el grado de oxidación y el número de capas de grafeno en la estructura [21] [18], confirma en este caso, la transición desde una estructura cristalina hacia otra más amorfa [43] [21] [18] [52]. Además, el pico 2D sensible al número y disposición de las capas [40] tiene un desplazamiento en la posición desde 2711 cm⁻¹ a 2705 cm⁻¹ que se podría atribuir a un menor contenido de dominios sp² [9], siguiendo la misma línea.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES

En las muestras de nanocomposites, se estudiaron, por un lado, puntos de regiones de la matriz de PMMA, y por otro puntos de la nanofase GO dispersos en el material (con la potencia adecuada en cada caso). Para la caracterización de los puntos de GO, se puso el foco especialmente en las intensidades y posiciones de las bandas de primer orden (bandas D y G), ya que, los valores de las intensidades de la banda 2D a través del índice I_{2D}/I_G , mostraban una variabilidad demasiado alta tras captar y comparar múltiples espectros, debido probablemente al hecho de estar afectadas por la influencia de la banda característica del PMMA a 2958 cm^{-1} , en los nanocomposites. En la Figura 69 se representan y se comparan las variabilidades de los espectros tipo seleccionados, de entre la multitud analizada.

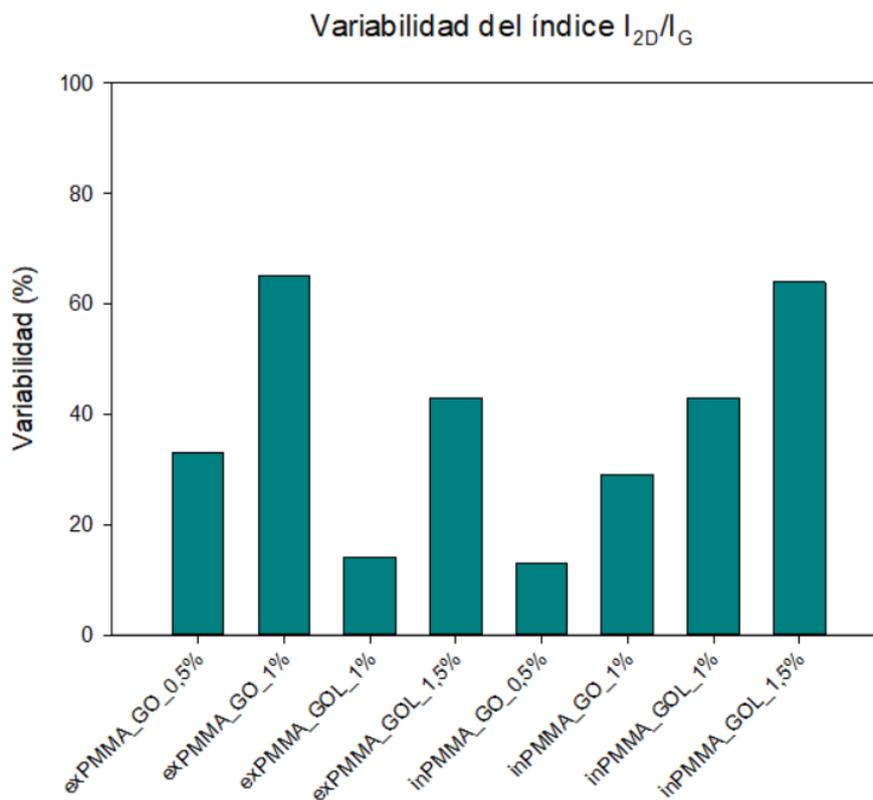


Figura 69. Variabilidad en la medida de la intensidad del pico 2D de GO, reflejado en el índice I_{2D}/I_G .

No obstante, la posición de la banda 2D sí que se tuvo en cuenta al conseguir valores reproducibles en la posición del máximo del pico, con poca variabilidad en su número de onda.

En la Figura 70 se comparan los espectros de GO puro y GO modificado, con los espectros obtenidos de puntos de GO en los nanocomposites extruidos (a la izquierda), e inyectados (a la derecha), con diferente porcentaje en peso del nanoaditivo.

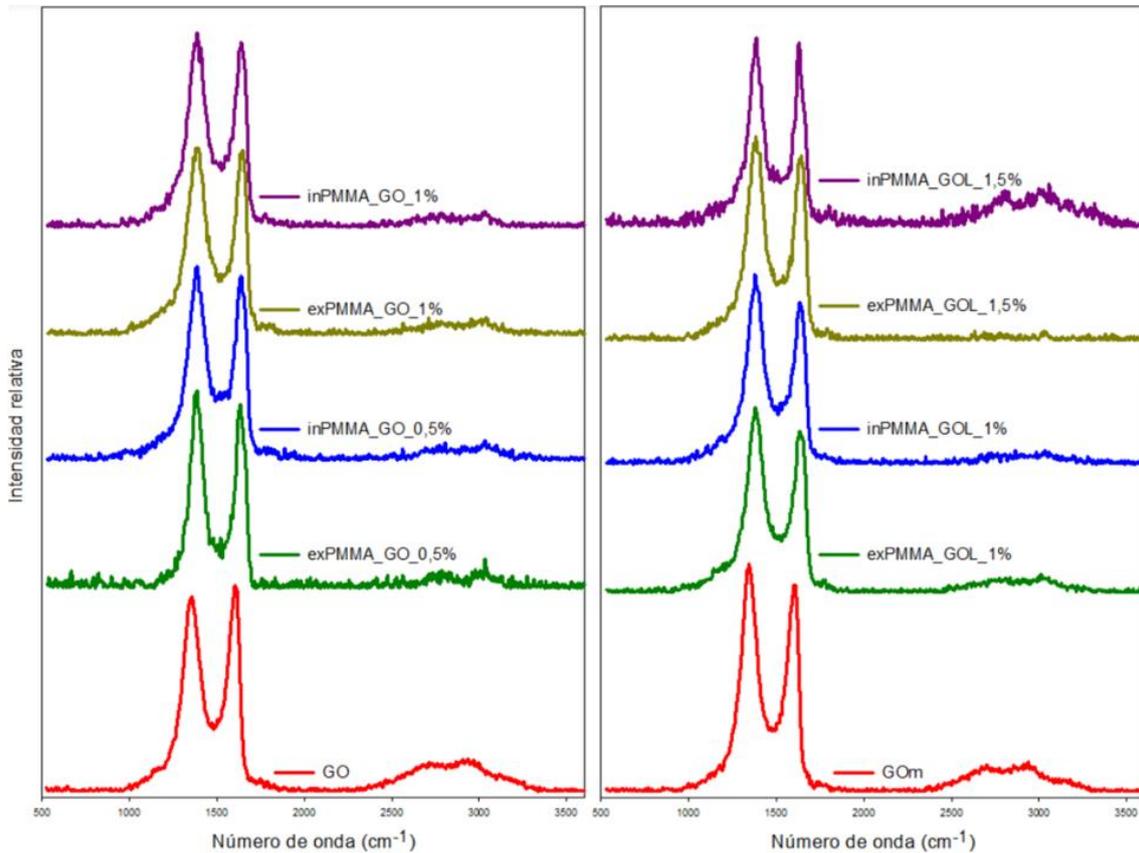


Figura 70. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites. A la izquierda: nanocomposites extruidos. En rojo: aditivo GO. A la derecha: nanocomposites inyectados. En rojo: aditivo GOm

4.2.1 NANOCOMPOSITES DE PMMA CON GO

En cuanto a los puntos de GO, las cuatro muestras de los que se obtuvieron los espectros representados en la Figura 71, son:

- Extruido con 0,5% de contenido de GO
- Inyectado con 0,5% de contenido de GO
- Extruido con 1% de contenido de GO
- Inyectado con 1% de contenido de GO

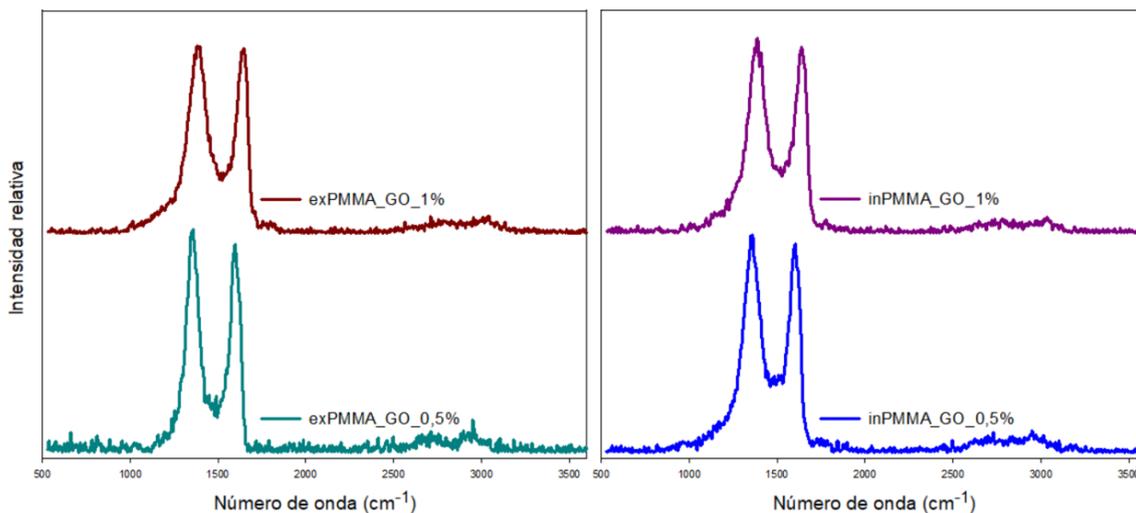


Figura 71. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites PMMA + GO. A la izquierda: extruidos. A la derecha: inyectados.

Se compararon los parámetros característicos (banda D, banda G, banda 2D, índice I_D/I_G y L_a) de la muestra de GO puro con los parámetros de los puntos de GO en dichos nanocomposites, obteniendo los valores de la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de la nanofase GO y los nanocomposites.

	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda 2D (cm^{-1})	I_D/I_G	L_a (nm)
GO	1354 (3,6)	1606 (3,7)	2711 (4,3)	0,92 (0,02)	20,9
exPMMA_GO_0,5%	1354 (1,0)	1602 (6,1)	2707 (3,6)	1,05 (0,027)	18,3
inPMMA_GO_0,5%	1356 (2,2)	1604 (4,3)	2704 (2,0)	1,08 (0,04)	17,8
exPMMA_GO_1%	1354 (0,1)	1602 (0,0)	2708 (2,0)	1,01 (0,003)	19
inPMMA_GO_1%	1355 (2,1)	1602 (0,2)	2704 (1,2)	1,03 (0,03)	18,7

Media (Desviación típica)

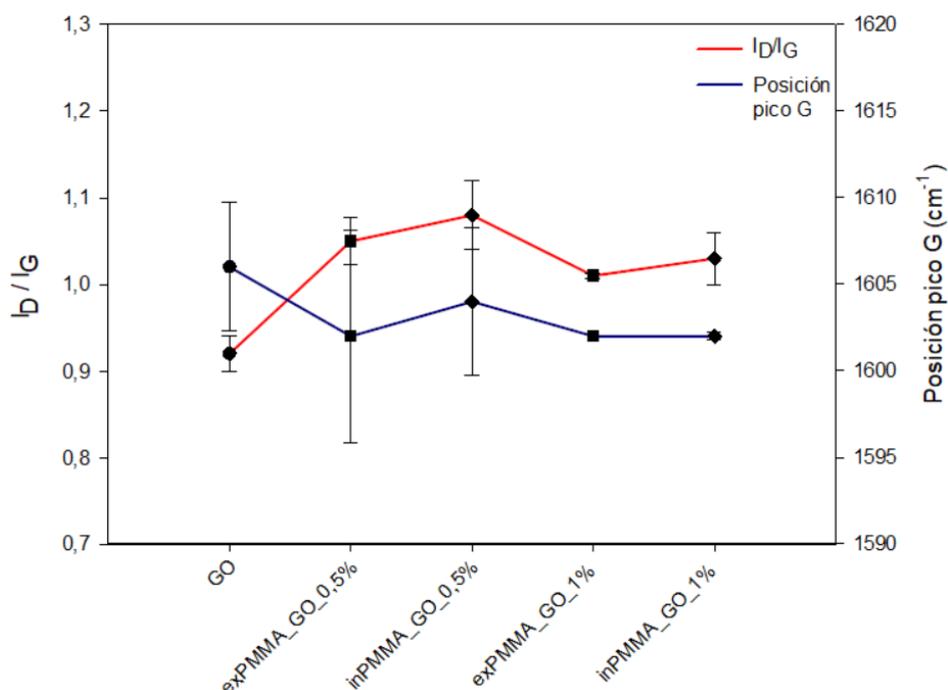


Figura 72. Variación del índice I_D/I_G y de la posición del pico G, en los nanocomposites con GO.

En primer lugar, se observó un aumento de la intensidad de la banda D en todos los nanocomposites en relación con el GO puro, debido al desorden estructural inducido por la interacción de las nanofases con la matriz polimérica, reflejándose en el incremento del índice I_D/I_G (Figura 72) [18] [40] [43]. Además, se observó un ligero aumento al pasar de las muestras extruidas a las inyectadas debido probablemente al mayor grado de modificación estructural y pérdida de la cristalinidad en este proceso. También se constató un ligero descenso en la misma proporción al pasar de los nanocomposites de 0,5% de contenido en GO al de los de 1%, obtenidos mediante extrusión e inyección.

En cuanto a la posición del pico G, cuya variación es atribuida, en parte, a la presencia de defectos [21] [43] [18], se observó un ligero descenso en los nanocomposites (alrededor de 1602 cm^{-1}) respecto al GO puro (en 1606 cm^{-1}), lo que podría indicar, en la línea de lo anterior, un cierto grado de eliminación de grupos oxigenados debido a las altas temperaturas alcanzadas durante los procesos de extrusión e inyección. Este hecho lo confirma el estudio realizado por Hu Guoxin et al. donde se demuestra la disminución en la posición del pico G con el aumento de la temperatura que experimenta el material [51].

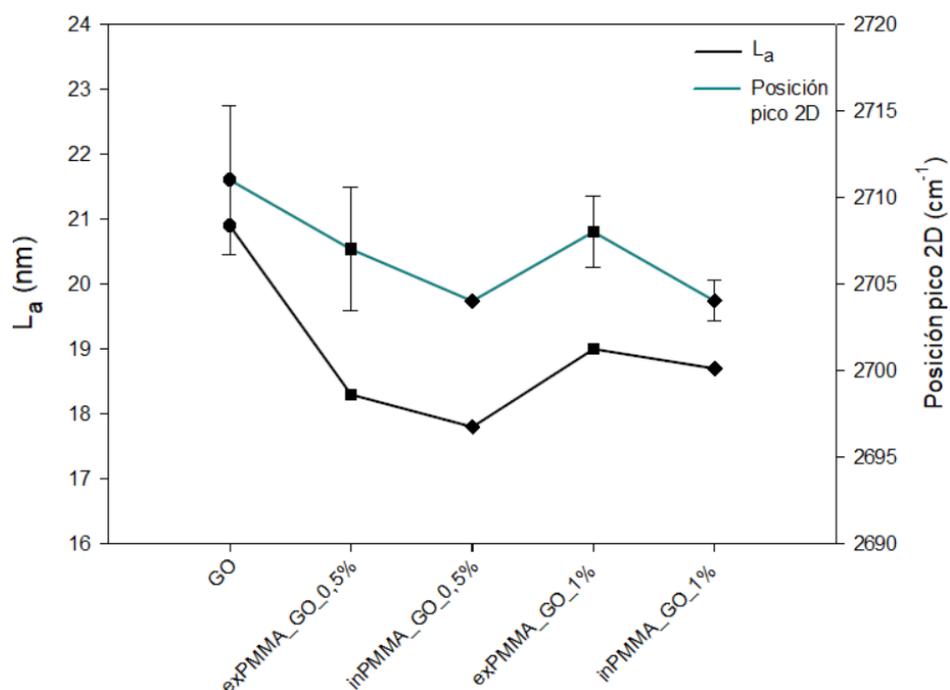


Figura 73. Variación del tamaño del cristalito y de la posición del pico 2D en los nanocomposites con GO.

Por su parte, la evolución de L_a (Figura 73), siendo proporcional a I_D/I_G , mostró una disminución general desde el GO puro a los nanocomposites, debido a la reducción de dominios sp^2 , obteniendo los valores menores en las variantes inyectadas, lo que indicaría una estructura menos cristalina o más amorfa [43] [13] [52].

En la misma gráfica, se muestra la evolución de la posición del pico 2D que sigue idéntica tendencia que L_a (por la relación de ambos parámetros) al pasar del nanoaditivo GO a los distintos nanocomposites, posiblemente debido a la modificación de la disposición ordenada de las capas de óxido de grafeno en el nanocomposite una vez pasado por los procesos de extrusión y/o inyección, siendo más acusada la bajada, en el caso de los nanocomposites inyectados, fenómeno similar a lo publicado por Hu Guoxin et al. donde relacionaron la disminución en la posición de 2D con las altas temperaturas sufridas por el material [51] [18]. Además, los valores relativamente altos de la posición del pico 2D ($>2700 \text{ cm}^{-1}$) estarían relacionados con una estructura multicapa del óxido de grafeno en estos materiales [51].

4.2.2 NANOCOMPOSITES DE PMMA CON GO MODIFICADO CON LÍQUIDO IÓNICO

En cuanto a los puntos de GO modificados con L108, las cuatro muestras de los que se obtuvieron los espectros representados en la Figura 74, son:

- Extruido con 1% de contenido de GOM
- Inyectado con 1% de contenido de GOM
- Extruido con 1,5% de contenido de GOM
- Inyectado con 1,5% de contenido de GOM

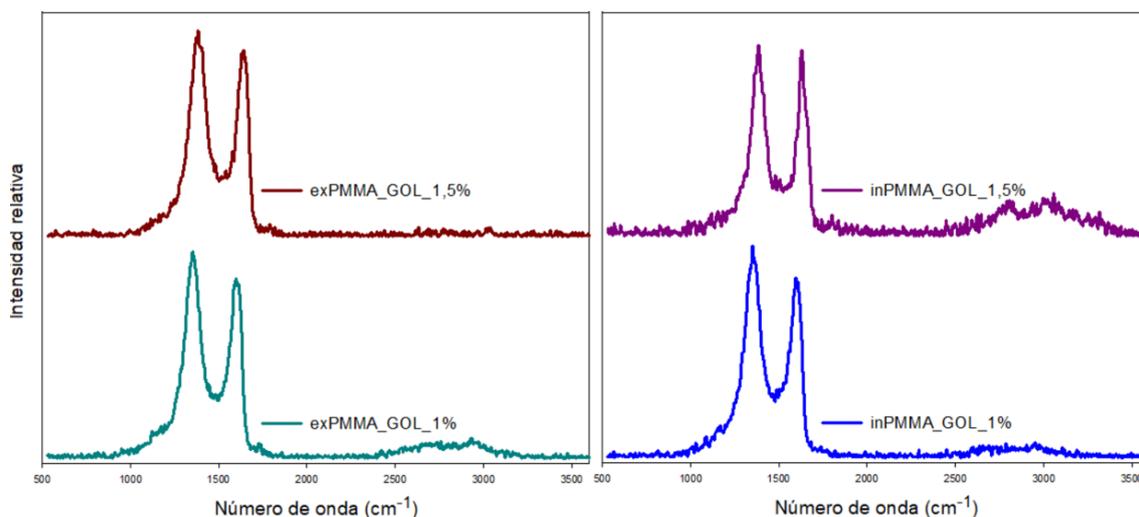


Figura 74. Espectros obtenidos de la nanofase en los nanocomposites PMMA + GOM. A la izquierda: extruidos. A la derecha: inyectados.

Igualmente se compararon los parámetros característicos del espectro de GOM puro con los distintos nanocomposites. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de posición y relación de intensidades de las bandas características de la nanofase GOM y los nanocomposites.

	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda 2D (cm ⁻¹)	I _D /I _G	L _a (nm)
GOM	1345 (2,2)	1605 (0,3)	2705 (1,2)	1,06 (0,04)	18,1
exPMMA_GOL_1%	1352 (4,4)	1599 (2,3)	2703 (1,1)	1,14 (0,045)	16,9
inPMMA_GOL_1%	1353 (1,7)	1600 (0,2)	2702 (3,5)	1,12 (0,071)	17,2

exPMMA_GOL_1,5%	1352 (1,5)	1602 (3,1)	2704 (2,0)	1,12 (0,058)	17,2
inPMMA_GOL_1,5%	1354 (1,7)	1599 (6,1)	2712 (6,1)	1,10 (0,08)	17,5

Media (Desviación típica)

En este caso, los valores característicos mantuvieron una tendencia parecida a los de los nanocomposites con GO. Sin embargo, se observaron algunas diferencias, reflejadas en las gráficas de la Figura 75.

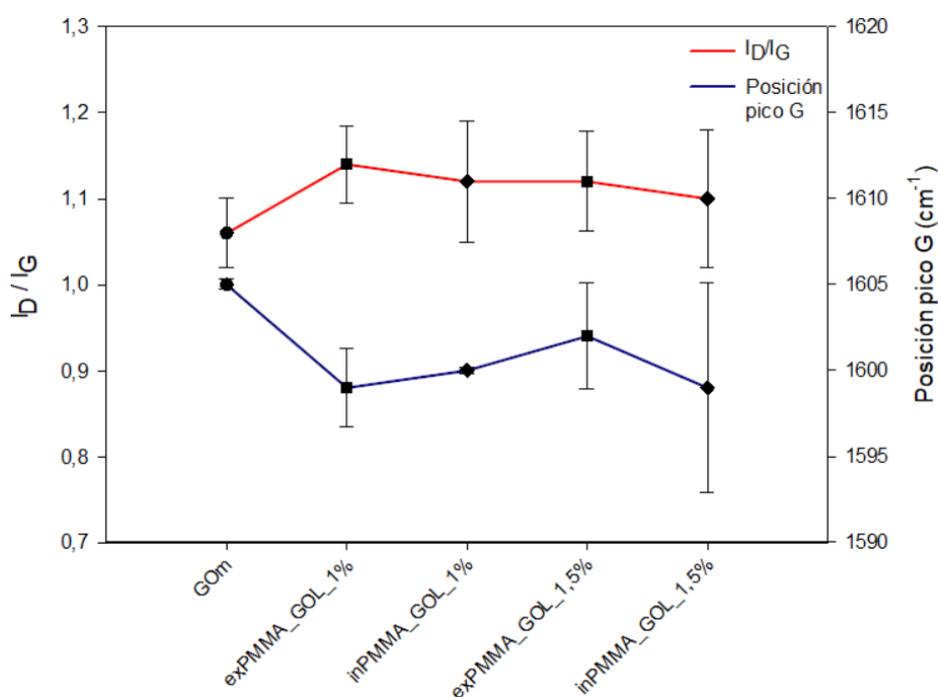


Figura 75. Variación del índice I_D/I_G y de la posición del pico G, en los nanocomposites con GOM.

En cuanto al índice I_D/I_G , se caracterizaron unos valores más altos en comparación con los del caso anterior, como era de esperar, debido al aumento de la intensidad del pico D por la modificación del GO. Así, para GOM se obtuvo un valor de 1,06, que aumentó hasta alrededor de 1,12 y se mantenía prácticamente constante para los cuatro tipos de nanocomposites.

La posición del pico G que inicialmente se encontraba en 1605 cm^{-1} para GOM, disminuyó hasta 1600 cm^{-1} aproximadamente, manteniéndose cerca de este valor en todos los nanocomposites, siguiendo una tendencia muy parecida que el caso de los nanocomposites con GO, lo que indica que la adición de líquido iónico al GO no

afectaría en gran medida, a la cantidad de enlaces sp^2 , y a la integridad de los grupos oxigenados del GO.

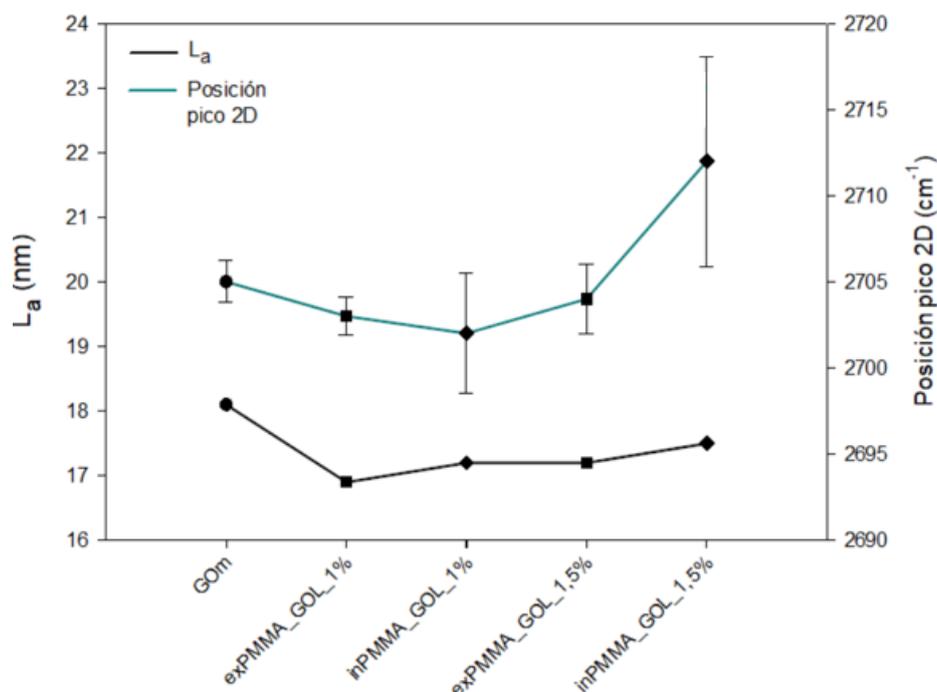


Figura 76. Variación del tamaño del cristalito y de la posición del pico 2D en los nanocompuestos con GOM.

El tamaño medio del cristalito L_a , cuya evolución se muestra en la Figura 76, se mantuvo cerca de los 17 nm en las cuatro variantes de nanocompuestos. Por su parte, la posición del pico 2D mostró un ligero descenso inicial desde el GOM a inPMMA_GOL_1%, y a continuación un ascenso hasta los 2712 cm^{-1} en inPMMA_GOL_1,5%. Además, la ausencia del pico 2D en exPMMA_GOL_1,5% podría ser debido a una mayor pérdida de cristalinidad y desordenamiento de las capas durante el procesado [40].

4.2.3 MATRIZ DE PMMA EN LOS NANOCOMPOSITOS

Con respecto a las regiones de PMMA de la matriz de los nanocompuestos, se obtuvieron los espectros mostrados en la Figura 77. A la izquierda los nanocompuestos obtenidos mediante extrusión, y a la derecha los obtenidos mediante inyección. En este caso, los espectros se mantenían prácticamente invariables en todas las variantes, siendo idénticos al espectro típico del PMMA puro.

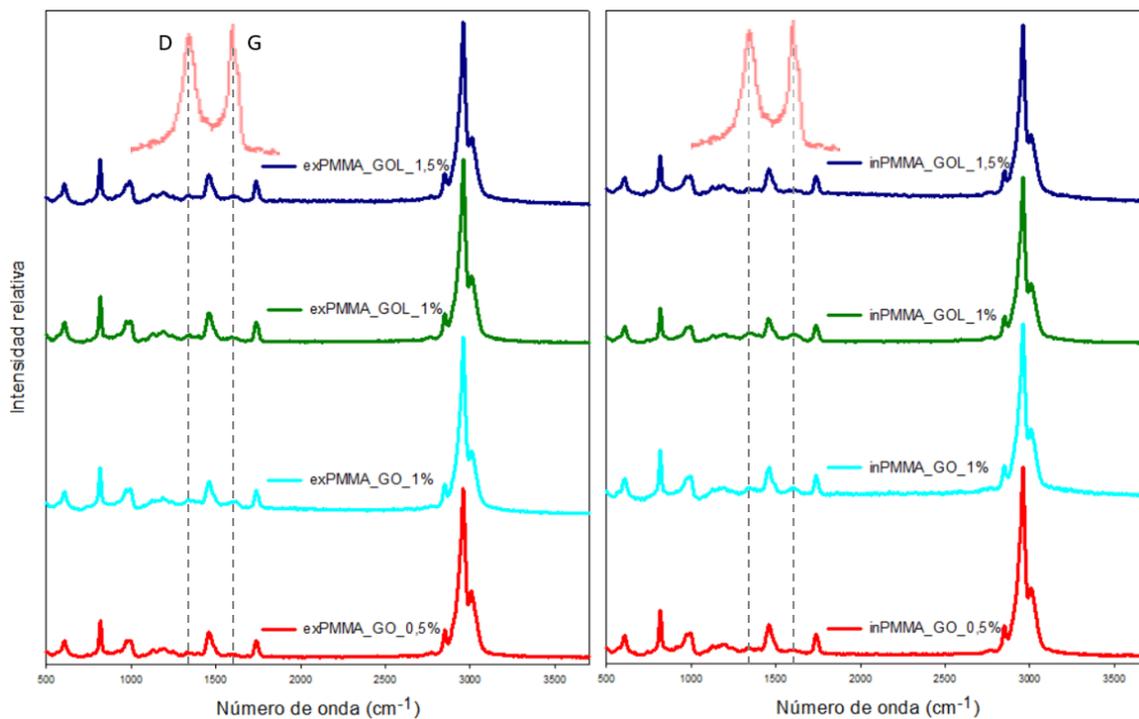


Figura 77. Espectros obtenidos de la matriz de PMMA en los nanocomposites. Izquierda: nanocomposites extruidos. Derecha: nanocomposites inyectados.

No obstante, en todos los casos, en mayor o menor medida se pudo apreciar la influencia de los picos D y G de la nanofase GO, que indicaría la interacción existente entre este nanoaditivo y la matriz polimérica. Además de lo anterior, no se observó ningún desplazamiento del pico G en los espectros.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha realizado un estudio de nanocomposites de PMMA con óxido de grafeno, y se ha desarrollado una metodología y condiciones, para caracterizar este tipo de materiales mediante espectroscopía Raman, de una forma reproducible, del que se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El medidor de potencia lumínica nos demuestra que la ruleta de control del láser tiene una exactitud suficiente para realizar ensayos reproducibles.
- Es muy importante controlar el nivel de potencia lumínica a la hora de caracterizar mediante Raman, materiales sensibles a la luz, como el óxido de grafeno.
- El óxido de grafeno se ve afectado por cualquier potencia lumínica del láser del equipo Raman por lo que hay que buscar un compromiso entre potencia y relación señal-ruido, en este tipo de materiales.
- El tiempo de integración y número de acumulaciones, son dos parámetros fundamentales para controlar a la hora de tomar un espectro. Su ajuste depende del tipo de muestra, especialmente importante en muestras que puedan sufrir daños como el óxido de grafeno.
- El espectro del PMMA presenta poca o nula variabilidad respecto a sus bandas principales, experimentando únicamente una leve influencia del espectro del GO, en todos los nanocomposites por igual.
- Con la modificación del óxido de grafeno mediante líquido iónico, aumenta la intensidad de la banda D, incrementándose el índice I_D/I_G , y disminuyéndose el tamaño del cristalito (L_a), lo que indicaría que se induce un desordenamiento en las redes cristalinas del óxido de grafeno, resultando una estructura más amorfa.
- No ha sido posible la caracterización del óxido de grafeno en los nanocomposites, mediante el estudio de las intensidades de las bandas de segundo orden (bandas 2D Y D+D'), debido a la gran variabilidad de resultados producidos por la influencia y solapamiento de la banda

característica del PMMA, en la misma región. Por lo que se centró el análisis en la posición de estas bandas sobre el eje de abscisas (número de onda).

- Tanto el óxido de grafeno, como el óxido de grafeno modificado, contenidos en los nanocomposites, experimentan un aumento de defectos estructurales y eliminación de grupos oxigenados, debido a los procesos de extrusión e inyección, basado en el aumento del índice I_D/I_G , desplazamiento del pico G y pico 2D, a menor número de onda, y una disminución del tamaño del cristalito, siendo más acusados estos efectos en los nanocomposites inyectados.
- El mayor o menor porcentaje de contenido en aditivo tanto de las variantes de nanocomposites con óxido de grafeno, como los nanocomposites con óxido de grafeno modificado de las variantes de óxido de grafeno, no afecta en exceso, a la estructura cristalina de los materiales, manteniéndose constantes en general, todos los parámetros característicos.

6 Bibliografía

- [1] F. López Carrasquero, «Fundamentos de Polímeros,» Mérida, Venezuela, 2004.
- [2] H. Belofsky, *Plastics: Product Design and Process Engineering*, Hanser Pub Inc, 1995.
- [3] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing. Materials, Processes, and Systems*. 4th Edition, JOHN WILEY & SONS, INC, 2010.
- [4] G. Swallowe, *Mechanical Properties and Testing of Polymers*, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [5] Mexpolimeros, «mexpolimeros,» [En línea]. Available: <https://www.mexpolimeros.com/qu%C3%A9%20son%20los%20pol%C3%ADmeros%20y%20c%C3%B3mo%20se%20clasifican.html>.
- [6] R. Kara, «Britannica,» [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/science/ester-chemical-compound>.
- [7] Mariano, «tecnologiadelosplasticos.blogspot,» [En línea]. Available: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/05/polimetacrilato-de-metilo.html>.
- [8] C. Espejo Conesa, «Estudio de líquidos iónicos y nanotubos de carbono en la reducción de la fricción y el desgaste de poliestireno, policarbonato y polimetilmetacrilato,» Universidad Politécnica de Cartagena, 2012.

- [9] L. F. Mínguez Enkovaara, «Procesado y caracterización de nuevos nanocomposites de PMMA con óxido de grafeno,» Universidad Politécnica de Cartagena.
- [10] J. Dr. Ackermann, M. Juda y D. Hirsch, «Polymethyl Methacrylate (PMMA),» *Kunststoffe international*, 2014.
- [11] Á. Garrido Guillamón, «Preparación y caracterización de nuevos nanocomposites de óxido de grafeno modificado con líquido iónico,» Universidad Politécnica de Cartagena, 2018.
- [12] N. Saurín Serrano, «Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales,» Universidad Politécnica de Cartagena.
- [13] E. Iuliana Biru y H. Iovu, «intechopen,» [En línea]. Available: <https://www.intechopen.com/books/raman-spectroscopy/graphene-nanocomposites-studied-by-raman-spectroscopy>.
- [14] A. Geim y K. Novoselov, «The Rise Of Graphene,» Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, Manchester, 2007.
- [15] N. Gauri, «Madoverchemistry,» [En línea]. Available: <https://madoverchemistry.com/2019/09/24/128-aromaticity21-fullerenes/>.
- [16] S. Kr. Tiwari, G. Hatui, R. Oraon, A. De Adhikari y G. C. Nyak, «Mixing sequence driven controlled dispersion of graphene oxide in PC/PMMA blend nanocomposite and its effect on thermo-mechanical properties,» *Current Applied Physics*, 2017.
- [17] M. Lin, Z. L. Wang, P. W. Yang y P. Li, «Micro-structure and rheological properties of graphene oxide rubber asphalt,» *Nanotechnology reviews*, 2019.

- [18] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun y S. Kim, «The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation,» *Carbon, Elsevier.Science direct*.
- [19] S. Kumar, A. Kumar, A. Bahuguna, V. Sharma y K. Venkata, «Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications,» *BEILSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY*, 2017.
- [20] L. Farías Cepeda, J. D. Flores Oyervides y L. Rosales Marines, «Grafeno, el material del futuro. Síntesis y propiedades,» *CienciAcierta*.
- [21] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Putelny, M. Chrubasik y G. Gryglewicz, «Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman,» *Materials*, 2018.
- [22] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau y Y. K. Gun'ko, «Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites,» *Carbon*, 2006.
- [23] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski y R. S. Ruoff, «Graphene-based polymer nanocomposites,» *Polymer*, vol. 52, 2011.
- [24] N. B. Trung, T. V. Tam, D. K. Dang, K. Firoz Babu, E. J. Kim, J. Kim y W. M. Choi, «Facile synthesis of three dimensional graphene nickel oxide nanoparticles composites for high performance supercapacitor electrodes,» *Chemical Engineering Journal*, 2015.
- [25] G. Ojados Sánchez, «Resistencia al desgaste y a la abrasión de polímeros técnicos

y nanocomposites,» Cartagena, Universidad Politécnica de Cartagena, 2013.

- [26] Consejería de Educación y Empleo. Junta de Extremadura, «constructor.educarex,» 2010. [En línea]. Available: <https://constructor.educarex.es/odes/otros/agora2007/PLASTICOSWEB/EXTRUSION.html>.
- [27] «jasco-global,» [En línea]. Available: <https://www.jasco-global.com/principle/principles-of-raman-spectroscopy-3-raman-spectroscopy-measurements/>.
- [28] Rosanna, «tdx.cat,» [En línea]. Available: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>.
- [29] WITec, «witec,» [En línea]. Available: <https://www.witec.de>.
- [30] «chem.libretexts,» [En línea]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Interpretation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Interpretation).
- [31] c. serp, «steemit,» [En línea]. Available: <https://steemit.com/stem-espanol/@carloserp-2000/una-breve-introduccion-sobre-la-espectroscopia-raman>.
- [32] HORIBA, «horiba,» [En línea]. Available: https://www.horiba.com/en_en/raman-imaging-and-spectroscopy/.
- [33] J. Castro Ramos, A. E. Villanueva Luna y C. M. Ortiz Lima, «Espectroscopia Raman y

sus aplicaciones,» *ÓPTICA PURA Y APLICADA* www.sedoptica.es, 2013.

- [34] D. Tuschel, «spectroscopyonline,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/authors/david-tuschel>.
- [35] D. Cebeci-Maltas, D. Ben-Amotz, M. Amik Alam, P. Wang y R. Pinal, «europeanpharmaceuticalreview,» [En línea]. Available: <https://www.europeanpharmaceuticalreview.com/article/70503/raman-peaks-fluorescence-background/>.
- [36] J. Yúfera, J. Soneira, S. Ruiz-Moreno y M. Sedó, «Técnicas de procesado de señal aplicadas al tratamiento de espectros Raman,» 1996.
- [37] G. W Auner, K. Koya S, C. Huang, B. Broadbent, M. Trexler, Z. Auner, A. Elias, K. Curtin Mehne y M. A Brusatori, «National Library of Medicine (PubMed.gov),» [En línea]. Available: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30569241/>.
- [38] H. Mitsutake, R. J. Poppi y M. C. Breitreitz, «Raman Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Scenario of the Technique,» *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2019.
- [39] M. Wall, «Thermoscientific,» 2011. [En línea]. Available: https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf.
- [40] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu y P.-H. Tan, «Raman spectroscopy of graphene based materials and its applications in related devices,» *Royal Society Of Chemistry*, 2018.
- [41] V. Zólyomi, J. Koltai y J. Kurti, «Resonance Raman spectroscopy of graphite and

graphene,» *Basic solid state physics*, 2011.

[42] A. Young Lee, K. Yang, N. D. Anh, C. Park, S. M. Lee, T. G. Lee y M. S. Jeong, «Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction,» *Applied Surface Science*, 2020.

[43] M. M Victoria y G. J Rivera, «Hydrothermal synthesis of rGO-TiO₂ composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation,» *Catalysts*, 2020.

[44] avanzare, «avanzarematerials,» [En línea]. Available: http://www.avanzarematerials.com/wp-content/uploads/2016/10/graphene_catalog_en.pdf.

[45] E. instruments, «edinst,» [En línea]. Available: <https://www.edinst.com/blog/what-is-confocal-raman-microscopy/>.

[46] Admesy, «azom,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12169>.

[47] THORLABS, «thorlabs,» [En línea]. Available: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3341&pn=PM100D.

[48] J. S. Mehta, A. T. Faucett, A. Sharma y J. M Mativestsky, «How Reliable Are Raman Spectroscopy Measurements of Graphene Oxide?,» *The journal of physical chemistry*, 2017.

[49] RENISHAW, «ccmr.cornell,» 2016. [En línea]. Available: https://www.ccmr.cornell.edu/wp-content/uploads/sites/2/2016/08/Wire4_Training_Modules_Compilation-Part-

2.pdf.

- [50] K. J. Thomas, M. Sheeba, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan y P. Radhakrishnan, «Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser,» *JOURNAL OF OPTICS A: PURE AND APPLIED OPTICS*, 2008.
- [51] G. hu Guoxin y Hanyang, «Raman Spectroscopic Characterization of Graphene,» *Applied Spectroscopy Reviews*, 2010.
- [52] D. López Díaz, J. A. Delgado Notario, V. Clerico, E. Diez, M. D. Merchán y M. M. Velázquez, «Towards Understanding the Raman Spectrum of Graphene Oxide: The Effect of the Chemical Composition,» *coatings MDPI*, 2020.
- [53] D. Jairton, «On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids,» *Scielo*.
- [54] avanzare, «oenogreen,» [En línea]. Available: <http://oenogreen.com/tienda/16-graphene-oxides-gox>.
- [55] H. Sharma y S. Mondal, «Funtionalized Graphene Oxide for Chemotherapeutic Drug Delivery and Cancer Treatment: A Promising Material in Nanomedicine,» *International journal of Molecular Science*.
- [56] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang y L. Niu, «Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid,» *Chemical Communications*, 2009.
- [57] J. M. Ambriz-Torres, C. Gutierrez-García, D. L. García-Ruiz, J. Contreras-Navarrete, F. G. Granados-Martínez, N. Flores-Ramírez, Mondragón-Sánchez., L. García-González, L. Zamora-Peredo, O. Hernández-Cristobal, F. Méndez y D.-L. L.,

«Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon sphere with poly(methyl methacrylate): a comparative study,» *Journal of Material Science*, 2020.

[58] J. Á. Hernandez Trigo, «Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a 'anàlisi de pigments,» Universidad Politécnica de Cataluña, 2011.