

DESARROLLO DE ESPONJAS POLIMÉRICAS INTELIGENTES RECUBIERTAS
CON DERIVADOS DE GRAFENO PARA LA ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE
ACEITES

MARIA ALEJANDRA TAMAYO MEDINA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2020

DESARROLLO DE ESPONJAS POLIMÉRICAS INTELIGENTES RECUBIERTAS
CON DERIVADOS DE GRAFENO PARA LA ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE
ACEITES

MARIA ALEJANDRA TAMAYO MEDINA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de: Ingeniero de
Petróleos

Director

OSCAR REY CASTELLANOS

Magister en Ingeniería de Materiales

Institución Cooperante

UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y
MATEMÁTICAS

Dr. HUBERTO PALZA.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2020

DEDICATORIA

A mis papas Bertulfo y Nelly, a mis hermanos Juan, Luisa y Camila, por la ayuda y soporte en toda mi vida, tanto estudiantil como personal, por su cariño y paciencia en todo mi aprendizaje y carrera. A mi sobrina Juana, que fue mi mayor compañía en el escrito de este libro, así mismo en su sustentación, podría recitar lo mismo de mi presentación si se lo pidiesen, es la persona más importante que tengo, y me alegro que haya sido parte de esto.

A las personas que siempre me dieron su apoyo en este proceso, especialmente a las que conocí en Chile que se convirtieron en personas especiales para mí, por lo que estoy feliz y eternamente agradecido de conocerlos.

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos son para todas las personas que contribuyeron de manera directa con esta tesis.

A la universidad Industrial de Santander por la oportunidad que me dio para la realización de la pasantía investigativa en la Universidad de Chile.

Agradezco mucho a Alex por su compañía y apoyo en todo este proceso, la ayuda que me ha brindado ha sido sumamente importante. No fue sencillo culminar con éxito nuestros proyectos, nos aventuramos a algo que por un momento creíamos imposible, realizar algo distinto, algo que no se haya presentado en la escuela y es hermoso decir que lo logramos.

A Jorge, quien lo conocí en el laboratorio de polímeros, que más como un compañero de laboratorio se convirtió en un gran amigo y un profe. Fue una guía muy importante, un apoyo inmenso donde toda su experiencia y conocimiento se ve reflejada en todo el proyecto. Así mismo a Juanito, el jefe del laboratorio que también se convirtió en un buen amigo, por brindarme el apoyo en lo que necesitaba en el laboratorio, y a los dos por haberme cubierto y arreglado de todas las explosiones que realizase en el laboratorio.

Al doctor Humberto Palza, por recibirme en su laboratorio de polímeros como estudiante de pasantía y aportarme de su conocimiento y guía para la formación de este proyecto, así mismo al doctor Raúl Quijada, quien fue la persona que logro que todo esto pasara. Y a los doctores Andreas y Franck por el aporte de sus conocimientos

A todos los chicos del laboratorio por la buena onda y disposición en ayudarme en todo lo que les fue posible y poder lograr que nuestra estadía en el laboratorio haya sido agradable y muy a gusto.

A mis amigos de la Universidad, especialmente a Wendy que siempre he recibido su apoyo en este proyecto, por estar siempre ahí y darme su ayuda en lo que he necesitado.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS.....	21
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. MARCO REFERENCIAL	22
2.1 MARCO TEÓRICO.....	22
2.1.1 Derrames de petróleo.....	22
2.1.2 Materiales poliméricos.....	43
2.1.3 Materiales inteligentes.....	45
2.1.4 Descripción del grafeno GO y rGO.....	48
2.1.5 Materiales a base de grafeno con estructura controlada.....	52
2.1.5 Variables de Síntesis de Hidrogeles de Grafeno.....	59
2.1.6 Metodologías de Secado de Hidrogeles.....	72
2.1.7 Congelamiento y liofilización.....	74
2.1.8 Conductividad eléctrica.....	88
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	99
3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS.....	99
3.1.1 Reactivos.....	99
3.1.2 Equipos.....	100
3.2 EXPERIMENTOS.....	101
3.2.1 Síntesis De GO.....	101
3.2.2 Preparación de esponja PU@rGO.....	102

3.2.3	Preparación de esponja de PU@rGO Magnética.....	104
3.2.4	Fabricación de esponja de rGO/CNFs.....	108
3.3	METODOS DE CÁLCULO Y PARÁMETROS DE EXPERIMENTOS.....	110
3.3.1	Cálculos de densidad.	110
3.3.3	Cálculos de porosidad.....	112
3.3.4	Relación máxima de adsorción volumétrica.	112
3.3.5	Conductividad.	115
3.3.6	Capacidad de adsorción.....	116
3.3.7	Separación de aceites.....	121
3.3.8	Reciclabilidad.	122
3.3.9	Estudio de la cinética de adsorción.	123
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	124
4.1	ESPONJA rGO@PU	124
4.1.1	POROSIDAD, DENSIDAD Y RELACIÓN MÁXIMA DE ADSORCIÓN VOLUMETRICA.	124
4.1.2	EFEECTO DEL TIPO DE GO Y AGENTE REDUCTOR EN LAS MUESTRAS rGO@PU.....	126
4.2	MODIFICACIÓN MAGNÉTICA DE LA ESPONJA RGO@PU.....	141
4.3	ESPONJAS DE rGO/CNFs AUTOENSAMBLADAS POR UREA.....	145
4.3.1	Efecto de la concentración de UREA.	146
4.3.2	Concentración de HIDRACINA.....	147
4.3.3	Efecto del volumen de celulosa tempo.....	148
4.3.4	Tiempo en la reacción.	149
4.3.5	Efecto del pH.....	150
4.3.6	Tipo de GO.....	151

5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.....	157
BIBLIOGRAFÍA.....	159

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Etiquetado de productos	103
Tabla 2. Etiquetado de productos síntesis 1	106
Tabla 3. Etiquetado de productos síntesis 2	107
Tabla 4. Etiquetado de productos fabricación de esponjas rGO/CNFs.....	109
Tabla 5. Lista de densidades medidas a las muestras, porosidades y adsorción volumétrica.....	124
Tabla 6. La tabla de datos de rendimiento reciclabilidad, capacidades potenciales y reales de adsorción, capacidades reales de adsorción volumétricos, eficiencias adsorción volumétricas de aceite lubricante, tasa de retención de aceite, y degradaciones de 10 ciclos de adsorción-desorción.	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Causas de los grandes derrames entre los años comprendidos 1970-2018	23
Figura 2. Tendencia mundial de derrames de petróleo.....	24
Figura 3. Accidentes de derrames de petróleo	25
Figura 4. Procesos de intemperie que afectan los derrames de petróleo	30
Figura 5. Parámetros para ángulo de contacto	43
Figura 6. Nanocompuesto de Poliuretano (PU) recubierto con grafeno.....	53
Figura 7. Esquema del mecanismo de formación de hidrogeles de grafeno asistido por un reducto químico a partir de una suspensión de GO.....	56
Figura 8. Hidrogeles sintetizados usando reactores de distinta forma.....	58
Figura 9. Comportamiento mecánico de los aerogeles sintetizados con distintos reductores (VC, EDA y amoniaco) cuando sobre ellos es puesta una masa de 50g.	62
Figura 10. Microestructura de aerogeles con distinta cantidad de sulfuro de amonio como reductor, en proporción GO: Reductor a) 2:5; b) 1:5; c) 1:10 y d) 1:20.	63
Figura 11. Impacto del pH en a) el esfuerzo de compresión y b) en la conductividad de aerogeles de grafeno hidrotermales.	64
Figura 12. Esquema del proceso de aglomeración en función de la cantidad de amoniaco como regulador de pH.....	66
Figura 13. Imagen representativa SEM de aerogeles preparados partiendo de una suspensión de GO a A) pH=3 y B) pH=11 después de 45 minutos de reacción hidrotermal.....	67
Figura 14. Esquema del mecanismo del proceso de reducción hidrotermal a pH=3 (A) y pH=11 (B) en distintas etapas (tiempos de reacción).....	68
Figura 15. Medida estadística a) del tamaño de poro y b) espesor de pared de poro como función de la temperatura de congelamiento direccionado.	74

Figura 16. Esquema cualitativo de la relación entre nucleación y crecimiento de cristal como función de la temperatura de congelamiento durante la solidificación de hielo.	76
Figura 17. A) Fotografía de un aerogel de densidad 8,3 mgcm³ preparado con un proceso de congelamiento direccional, soportando 9000 veces su propio peso (500 g) exhibiendo un buen desempeño a la compresión b) Fotografía de un aerogel de densidad 8,3 mgcm³ preparado con un proceso de congelamiento en masa, soportando 9000 veces su propio peso (500 g) mostrando que dicho aerogel tiene peores propiedades mecánicas.	79
Figura 18. Ilustración del crecimiento de cristales de agua para distintas condiciones de congelamiento en función del grado de entrecruzamiento de hidrogeles de grafeno hidrotermales	80
Figura 19. Imagen SEM de baja magnificación de un aerogel de grafeno con congelamiento direccionado axial. a) Sección transversal y b) sección longitudinal.	83
Figura 20. Efecto del solvente en la etapa de congelamiento de un hidrogel de grafeno. A) El solvente es agua. B) El solvente es una solución de amoníaco al 14%	84
Figura 21. Fotografía SEM de un aerogel superelástico	85
Figura 22. Metodología de formación de aerogeles súper elásticos a partir de una suspensión de GO, con la formación de un hidrogel con un reductor a temperatura ambiente, congelamiento y secado a presión atmosférica.	86
Figura 23. Test de compresión a) axial y b) longitudinal del aerogel súper elástico de grafeno.....	87
Figura 24. Capacidad de absorción de aerogeles de grafeno para distintos líquidos	89
Figura 25. I) Capacidad de absorción (lubricante y n-hexano) de aerogeles hidrotermales sintetizados utilizando como reductores VC, EDA Y Amoníaco; II) Fotografías con la misma escala de los aerogeles sintetizados A) VC, B) EDA y C) Amoníaco mostrando que estos tienen distinta densidad.	91

Figura 26. Curva de avance de absorción de Sudan III en n-heptano sobre un aerogel de grafeno, con un flujo de 1 <i>mlmin</i> con una concentración de colorante de 0,02 <i>mgml</i>	93
Figura 27. Fotografías del proceso de absorción reversible entre agua y éter de petróleo.....	94
Figura 28. Absorción y degradación eléctrica de azul de metileno en un aerogel de grafeno con distintos tratamientos (crudo (<i>Raw GA</i>), calcinado a 600°C (<i>GA – 600</i>) en atmósfera inerte y otro calcinado para posteriormente ser tratado con ozono (<i>GA – 600 – O3</i> calcinado)) en condiciones de lecho fijo con voltaje aplicado variable. Se utilizó una concentración de 10 <i>mgL</i> con un flujo de 1 <i>mlmin</i> . A) Aerogel calcinado y ozonizado; b) aerogel sin tratamiento y c) aerogel calcinado.	96
Figura 29. Procedimiento 1 para la formación de esponja PU@rGO.....	103
Figura 30. Fotografías del procedimiento 1. Esponja De PU(a), proceso de inmersión (b), esponja rGO@PU (c).	104
Figura 31. Procedimiento de síntesis 1 para esponjas compuestas magnéticas.	105
Figura 32. Procedimiento síntesis 2 para esponjas compuestas magnéticas.....	106
Figura 33. Fotografías del procedimiento de síntesis 2. Agitación de la muestra rGO@PU magnética(a), Respuesta a imán de esponja 2A-H20-9-S2-O (b) y (c).	107
Figura 34. Procedimiento fabricación de híbrido de rGO/CNFs.	108
Figura 35. Fotografías del procedimiento fabricación de híbrido de rGO/CNFs. Solución de GO hidracina y celulosa(a), formación del híbrido de rGO/CNFs (b) y (c), proceso de diálisis (d), híbrido de rGO/CNFs después de la liofilización (e).	109
Figura 36. Equipo de medición de AC Kruess GmbH modelo DSA-25E (a), Software Advance para análisis del AC (b). Medición del AC en muestra rGO/CNFs súperhidrófobas (c), Medición de AC en muestras de rGOA@PU hidrófobas.	114
Figura 37. Celda para medir conductividad (a) y (b).	115

Figura 38. Fotografías del procedimiento de prueba de capacidad de adsorción de la muestra 2A-H20-9. Se repitió tres veces el mismo procedimiento para las muestras rGO@PU Y rGO@PU magnéticas.....	116
Figura 39. Fotografías del procedimiento de prueba de capacidad de adsorción. Se repitió tres veces el mismo procedimiento para cada tipo de muestra rGO/CNFs.	117
Figura 40. Fotografías del procedimiento de muestra 2A-H20-9-S2-O frente a una fuerza magnética.	118
Figura 41. Fotografías del proceso de adsorción con turbulencia de la muestra 2A-H20-9.....	119
Figura 42. Fotografías del proceso de adsorción en un campo eléctrico de la muestra 2A-H20-9.....	120
Figura 43. Fotografías del proceso de adsorción en un campo eléctrico y turbulencia de la muestra 2A-H20-9.....	121
Figura 44. Fotografías del proceso de separación de aceites para la muestra 2A-H20-9.....	122
Figura 45. Efecto de la concentración de hidracina en las muestras 2A-HX-3.2 (a), grafica Residuo (g) VS Hidracina (μ l) (b), grafica GO% VS Hidracina, (μ l) (c).....	126
Figura 46. Resultado final del proceso de inmersión para la muestra 2B-H20-3.2 (a), SEM de la muestra 2B-H20-3.2 (b), Resultado final del proceso de inmersión para la muestra 2A-H20-3.2 (a), SEM de la muestra 2A-H20-3.2 (b).....	127
Figura 47. Grafica AC VS Hidracina (a), AC de muestra 2A-H1-3.2 (b), AC de muestra PU (b), AC de muestra 2B-H1-3.2 (b).	129
Figura 48. AC ($^{\circ}$) VS Tiempo para las muestras 2A-HX-3.2 (a), Imágenes de AC en tiempos 0,5, 30 y 60 seg de la muestra 2A-H20-3.2 (b), AC ($^{\circ}$) VS Tiempo para las muestras 2B-HX-3.2, Imágenes de AC en tiempos 0,5, 30 y 60 seg de la muestra 2B-H20-3.2.....	130
Figura 49. Variacion de la conductividad en relacion con la hidracina (a), Curva carateristica de un material Ohmico (b).	131

Figura 50. Comparación entre las capacidades de adsorción de aceite lubricante entre las muestras 2A-HX-3.2 Y 2B-HX-3.2.....	132
Figura 51. Desorción de muestra 2B-H20-3.2 (a), Muestra 2B-H20-3.2 seca después el primer ciclo (b), desorción de muestra 2A-H20-3.2 (c), Muestra 2A-H20-3.2 seca después el primer ciclo (d).....	133
Figura 52. Comparacion de la influencia del ph en el proceso de inmersión, residuo (a), conductividad, (b), AC (c), Tiempo (d).....	134
Figura 53. Comparacion de la influencia del ph en el proceso de inmersión, capacidad de adsorción (a), %GO (b).....	135
Figura 54. Cinetica de adsorción de aceite lubricante para muestra 2A-H20-9 ...	137
Figura 55. Imágenes SEM de las muestras PU (a) y 2A-H20-9 (b).	138
Figura 56. Comparación de la capacidad de adsorción en condiciones turbulentas para las muestras 2A-H20-9 Y PU.....	138
Figura 57. Fotografía de proceso de adsorción de muestra de PU en condiciones turbulentas, desorción de esponja de PU (d).....	139
Figura 58. Comparación de la capacidad de adsorción en presencia de un campo eléctrico, para la muestra 2A-H20-9 en tiempos de 40, 50 y 60 seg.....	140
Figura 59. Fotografía de proceso de separación de aceite para esponja de PU .	141
Figura 60. Fotografía de nanopartículas magnéticas rGO-CoFe ₂ O ₄ (a) y (b), muestra A-H20-9-F(c).....	142
Figura 61. Imágenes SEM de esponja 2A-H20-9-S2-O.	143
Figura 62. Fotografías del proceso de magnetismo para las muestras 2A-H20-9-S1-E (a) 2A-H20-9-S2-E (b) y 2A-H20-9-S3-E (c).....	143
Figura 63. Comparación entre FeSO ₄ y la concentración de rGOA@FeSO ₄ (a), la conductividad eléctrica (b) en la esponja de rGOA@PU magnética(c) y capacidad de adsorción.	144
Figura 64. Fotografía de los resultados de la formación de esponjas poliméricas por el autoensamblaje por urea.	145
Figura 65. Fotografías del estudio de concentración de UREA para la formación de rGO/CNFs.....	146

Figura 66. Comparación del volumen de poro específico y capacidad de adsorción en relación al aumento de hidracina (a), Fotografías del resultado final de estudio de la hidracina para las muestras rGO/CNFs7 y rGO/CNFs8 (b) y (c).	147
Figura 67. Fotografía del resultado final del estudio de la CEL (a), Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al volumen de CEL.....	148
Figura 68. Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al tiempo(a), Fotografías del resultado final de estudio del tiempo en la formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs.....	149
Figura 69. Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al pH(a), Fotografías del resultado final de estudio del pH en formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs.	150
Figura 70. Fotografías del resultado final de estudio del tipo de GO en formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs (a) y la Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción al tipo de GO (b).....	152
Figura 71. Imágenes SEM de esponja rGOA/CNFs10.....	153
Figura 72. Estudio del ángulo de contacto a la muestra rGOA/CNFs10	154
Figura 73. Síntesis de esponja de celulosa TEMPO	155
Figura 74. Fotografías compartivas de la estabilidad de areogles de CNFs y rGOA/CNFs10.....	155

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE ESPONJAS POLIMÉRICAS INTELIGENTES RECUBIERTAS CON DERIVADOS DE GRAFENO PARA LA ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE ACEITES*

AUTOR: MARIA ALEJANDRA TAMAYO MEDINA**

PALABRAS CLAVES: DERRAMES DE PETRÓLEO, POLÍMEROS, RGO, ADSORCIÓN, SEPARACIÓN DE ACEITES, ESPONJAS MAGNÉTICAS.

DESCRIPCIÓN: El aumento de pérdidas de volumen de hidrocarburo, generan importantes efectos ambientales y económicos que son cada vez más difícil de resolver. Por lo anterior, es necesario la síntesis de materiales de bajo costo, inteligentes y multifuncionales, aplicados al control en derrames de petróleo en alta mar. El óxido de grafeno (GO) y la celulosa (CEL) son prometedores para la separación de agua / aceite, limpieza de derrames de petróleo, separación, entre otros. El objetivo del estudio es contribuir al desarrollo de tecnologías de tratamiento de derrames de petróleo diferentes a las prácticas convencionales.

Inicialmente se sintetizó GO mediante el método de Hummers (GOB) y Hummers modificado (GOA). Se usaron esponjas de Poliuretano (PU) que fueron recubiertas con GO mediante un proceso de inmersión. Se realizó autoensamblaje por UREA y reducción de moléculas de CEL con GO para la formación de híbridos, se evaluó diferentes variables, como cantidad de GO, reductor, síntesis y deposición de partículas magnéticas, y la influencia de estas variables en la capacidad de adsorción e hidrofobicidad de las esponjas. Esta caracterización se hizo mediante, SEM, ángulo de contacto (AC), propiedades de adsorción y separación de aceite en presencia y ausencia de corriente eléctrica. Como resultado se consiguió hidrogeles conductores (0.3 S/m) y superhidrofóbicos (150 °C), con capacidad adsorción 60 g/g, porosidad 99.5% y volumen de poro 85.87 Vp/g. Así mismo, esponjas hidrofóbicas de rGO@PU con ACW 129 ± 0.3 y adsorción de 38 ± 0.75 g/g, con reutilización 99% y esponjas rGO@PU magnéticas como método prometedor para la práctica de recolección y reutilización de sustratos saturados con aceite y contaminantes.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingeniería fisicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Osar Rey Castellanos Magister en Ingeniería de Materiales

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF INTELLIGENT POLYMERIC SPONGES COATED WITH GRAPHENE DERIVATIVES FOR THE ADSORPTION AND SEPARATION OF OILS*

AUTHOR: MARIA ALEJANDRA TAMAYO MEDINA**

KEY WORDS: OIL SPILLS, POLYMERS, RGO, ADSORPTION, OIL SEPARATION, MAGNETIC SPONGES.

DESCRIPTION: The increase of hydrocarbon volume losses, generate important environmental and economic effects that are increasingly difficult to solve. Therefore, it is necessary the synthesis of low cost, intelligent and multifunctional materials, applied to the control of oil spills at sea. Graphite oxide (GO) and cellulose (CEL) are promising for oil/water separation, oil spill cleanup, separation, among others. The objective of the study is to contribute to the development of oil spill treatment technologies that differ from conventional practices.

Initially GO was synthesized by the method of Hummers (GOB) and modified Hummers (GOA). Polyurethane (PU) sponges were used, which were coated with GO through an immersion process. UREA self-assembly and reduction of CEL molecules with GO were carried out for the formation of hybrids. Different variables were evaluated, such as amount of GO, reducer, synthesis and deposition of magnetic particles, and the influence of these variables on the sponges' adsorption and hydrophobicity capacity. This characterization was made by means of, SEM, contact angle (AC), adsorption properties and oil separation in presence and absence of electric current. As a result, conductive (0.3 S/m) and superhydrophobic (150 °C) hydrogels were obtained, with an adsorption capacity of 60 g/g, a porosity of 99.5% and a pore volume of 85.87 Vp/g. Also, hydrophobic rGO@PU sponges with ACW 129±0.3 and adsorption of 38 ±0.75 g/g, with reuse 99% and magnetic rGO@PU sponges as a promising method for the practice of collection and reuse of oil-saturated and contaminant substrates.

* Degree work

** Faculty of physicochemical engineering School of Petroleum Engineering. Director: Osar Rey Castellanos Magister in Materials Engineering

INTRODUCCIÓN

Ante el crecimiento poblacional y económico, se ha evidenciado el aumento de la contaminación marítima. El hábitat acuático cuenta con múltiples funciones ecológicas y presenta un alto valor económico. Uno de los impactos negativos es generado principalmente por la contaminación con colorantes orgánicos o metales pesados y el vertimiento de aceites que a menudo resultan de colisiones, conexiones a tierra, daños estructurales, incendios o explosiones, que son impredecibles en las operaciones de la industria, sin contar aquellos que han resultado a causa de la violencia¹.

Actualmente se implementan diferentes estrategias convencionales que se basan en el control, la contención y recuperación de hidrocarburos. Estas estrategias incluyen métodos de separación, filtración, centrifugación, flotación y métodos electroquímicos, que dependen en gran medida, de las condiciones predominantes al momento del derrame, las propiedades de los componentes del crudo, su tendencia a asociarse y acumularse en la interface, su solubilidad y sensibilidad a los cambios de presión y temperatura.

Sin embargo, no hay una técnica que sea adecuada sin causar un daño ambiental, la baja eficiencia de implementación, y los altos costos operativos en todas las situaciones que se prevé en un derrame de hidrocarburos, ha llevado a los investigadores al estudio de nuevas alternativas eficientes, de bajo costo y amigables con el medio ambiente, para depurar los residuos generados por el petróleo y contaminantes orgánicos industriales, así como su recuperación o eliminación de los mismos cuando sea necesario.

¹ J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

Los materiales que presentan morfología celular han sido de estudio en la actualidad por su eficiencia, economía y ausencia de polución secundaria, lo que ha generado que sea uno de los métodos más prometedores. El estudio de nuevos materiales con humectabilidad especial, ha sido un tema activo de investigación, evaluando la capacidad, velocidad y selectividad de absorción de los distintos adsorbentes².

Se encuentran diferentes tipos de adsorbentes (zeolitas, polímeros y carbón activado), el de uso más extendido a nivel mundial es el carbón activado. La gran cantidad de carbón activado producido, es secundario a su amplio rango de aplicabilidad para distintos contaminantes gaseosos y acuáticos³.

Debido a que el grafeno presenta propiedades sobresalientes, la fabricación de macroestructuras 3D con dichas nanopartículas en forma de aerogeles, puede aumentar el rango de aplicabilidad del carbón activado⁴. La formación de la estructura 3D, no solo impide el apilamiento de las láminas individuales y las propiedades intrínsecas del grafeno, como conductividad y área específica, sino que también forma una estructura monolítica con baja densidad y gran porosidad⁵. De esta manera, los aerogeles e hidrogeles de grafeno y materiales recubiertos con este, han despertado un gran interés como adsorbentes de contaminantes, debido a sus propiedades de baja densidad ($180 \mu\text{g}/[\text{cm}]^3$), gran conductividad eléctrica (100 Sm^{-1}), alta área específica ($3100 \text{ m}^2/\text{g}$), excelente compresibilidad y poros abiertos para la difusión de iones^{6,7}. Dichas propiedades, les entregan a los materiales de grafeno un gran potencial para múltiples aplicaciones tales como: supercapacitadores para almacenamiento de energía,

² J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

³ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. Gao, b. PAN, (2017).

⁴ A. Manuscript, (2018).

⁵ R. SANTOS, *Lo*, 31 (2014) 571-590.

⁶ J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

⁷ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. Gao, b. PAN, (2017).

sensores, absorción de líquidos y gases, separación agua/aceite, soporte para reacciones química y celdas solares⁸.

Por consiguiente, la presente investigación busca estudiar el proceso de recubrimiento por inmersión como método de recubrimiento de materiales adsorbentes, con un enfoque particular en espumas poliméricas recubiertas con GO reducido químicamente, y el autoensamblaje asistido por urea para la fabricación de esponjas de grafeno con humectabilidad especial. Un amplio estudio de diferentes variables aplicadas al desarrollo de estos materiales, como el fin de contribuir al impulso de tecnologías de separación agua/aceite, destinado a la limpieza ambiental sostenible.

⁸ R. SANTOS, Lo, 31 (2014) 571-590.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar esponjas poliméricas inteligentes recubiertas con derivados de grafeno capaces de responder a estímulos externos para la separación y adsorción de aceites.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recubrir y caracterizar esponjas poliméricas con óxido de grafeno mediante un proceso por inmersión y estudiar las principales variables (Cantidad de GO, tipo de GO, pH y agente reductor)
- Probar la compatibilidad y estabilidad del autoensamblaje asistido por urea como método de fabricación de esponjas poliméricas con derivados del grafeno.
- Estudiar metodologías para la formación superficial de nanopartículas magnéticas y comparar su capacidad de adsorción y respuesta frente a un campo magnético.
- Estudiar el rendimiento de adsorción, separación de aceites, reciclabilidad y retención de la eficiencia, en presencia y ausencia de un campo eléctrico.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Derrames de petróleo.

2.1.1.1 Historia de derrames de petróleo. ITOPF han clasificado los derrames de petróleo dependiendo del volumen de su vertimiento. En la categoría más pequeña se registran derrames menores a 7 toneladas, donde se involucran la gran mayoría de los incidentes, mediano entre 7 y 700 toneladas y un gran derrame superior a 700 toneladas⁹.

Según la fuente/causa del desastre, los derrames de petróleo se engloban en 3 categorías diferentes; atentados, anomalías en el pozo y accidentes petrolíferos. Superando el millón de barriles en pérdidas de hidrocarburos, los accidentes de camión cisterna representan la mayor parte de los accidentes petrolíferos en el mundo. Sin embargo, los derrames de petróleo más grandes se han registrado a causa de pozos fuera de control¹⁰.

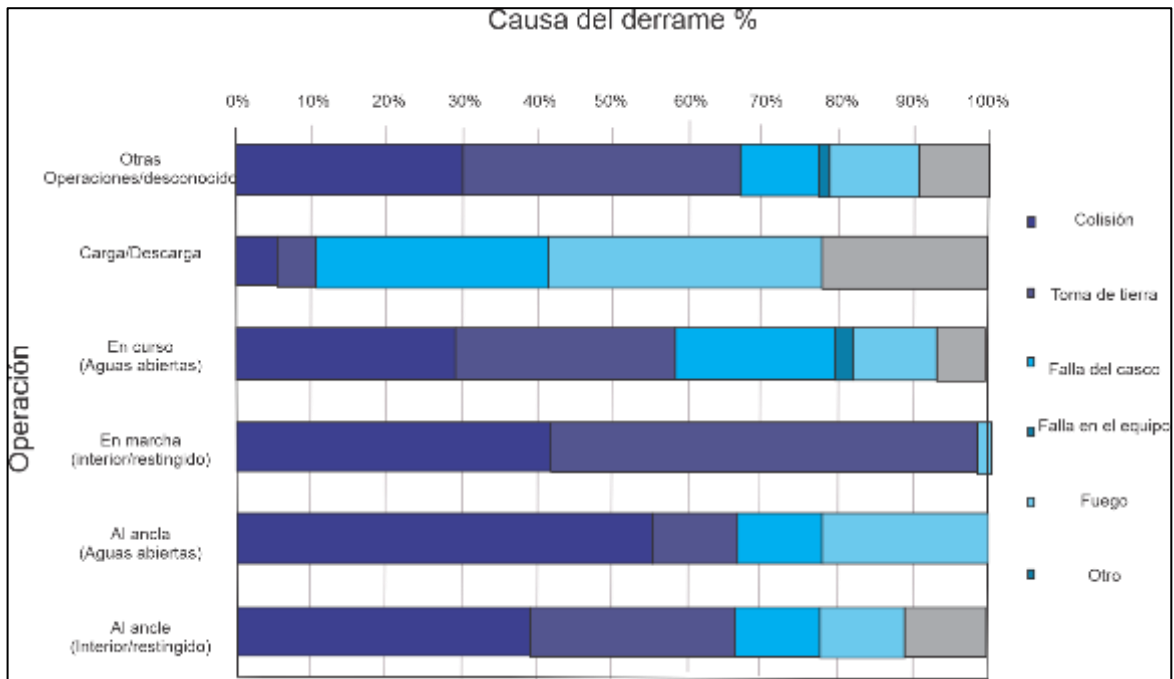
En el periodo comprendido entre 1970 y 2018 (figura1) se registró que aproximadamente la mitad de los accidentes con grandes derrames de petróleo se dieron justo cuando los buques cursaban su trayectoria en mar abierto. Las colisiones y las conexiones a tierra representaron el 58% y un 99% cuando el barco se encontraba en aguas restringidas¹¹.

⁹ ITOPF, I.P.R.& D. Statistics. (2019). Retrieved from <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>

¹⁰ KING, H. (2019). World's Largest Oil Spills Map. Recuperado de: <https://geology.com/articles/largest-oil-spills-map/>

¹¹ ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics. (2019). Retrieved from <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>

Figura 1. Causas de los grandes derrames entre los años comprendidos 1970-2018

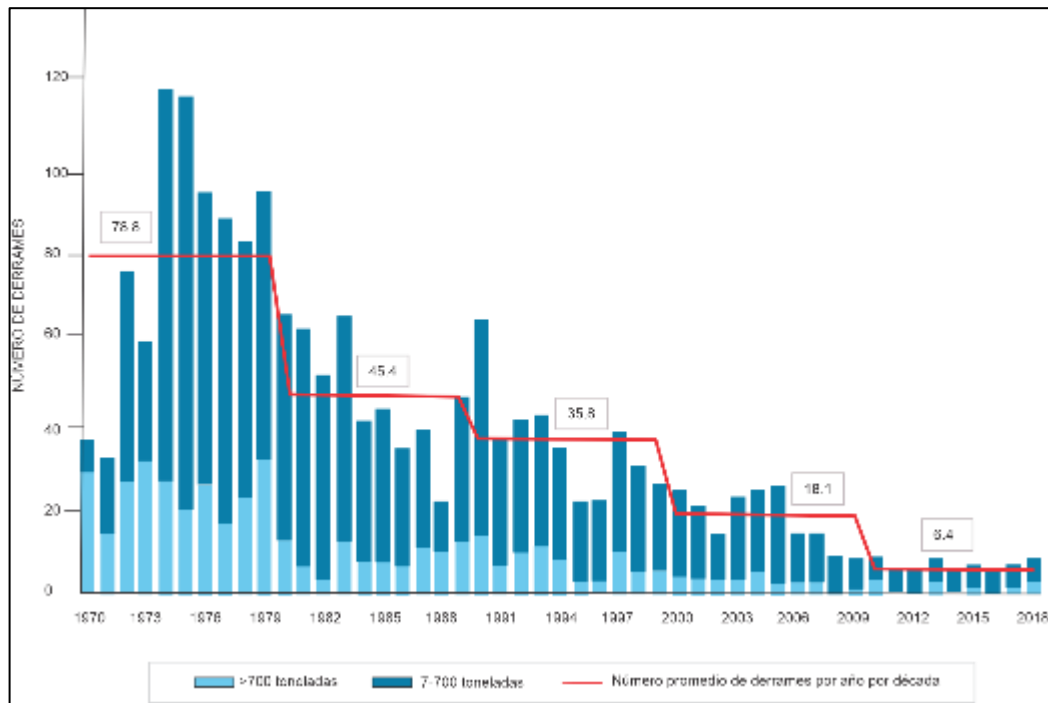


Fuente: ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics, 2019.

Aunque es interesante observar la reducción progresiva en la tendencia mundial del número de derrames entre 1970 y 2018 (figura 2). La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA) según los datos obtenidos para el 2018, registraron cerca de 137 derrames de petróleo solo en territorio de Estados Unidos, de los cuales uno era grande y 25 eran medianos¹², identificando aproximadamente 11 derrames por mes. Se puede evidenciar la frecuencia en que los derrames de petróleo ocurren, sin embargo, no son noticia a menos que sean grandes desastres.

¹² NOAA. (2019). Largest Oil Spills Affecting U.S. Waters Since 1969 | response.restoration.noaa.gov. Retrieved from <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/largest-oil-spills-affecting-us-waters-1969.html>

Figura 2. Tendencia mundial de derrames de petróleo.



Fuente: ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics, 2019.

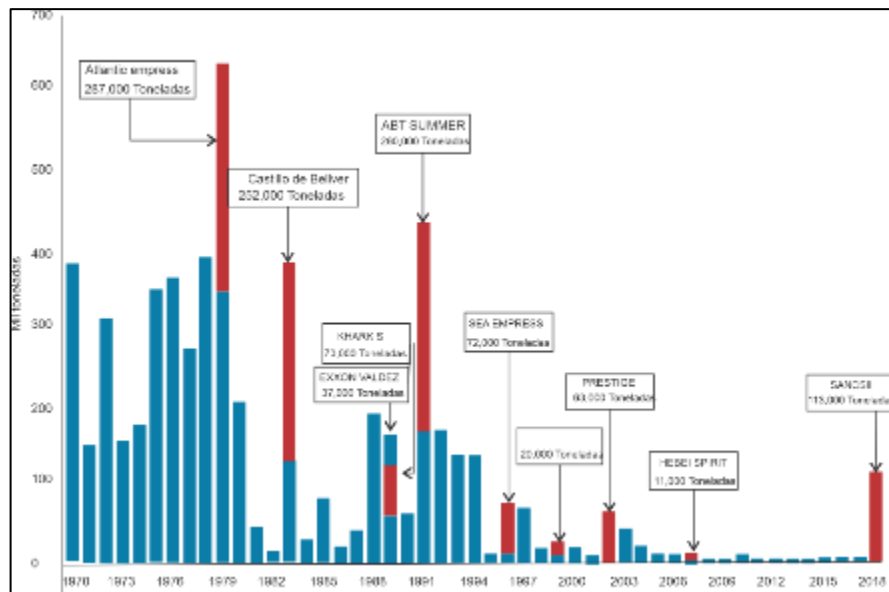
Cerca del año 1969 en Santa Bárbara, California se presentó uno de los primeros y más grandes estallidos de un pozo petrolero, a partir de allí se han registrado cerca de 44 grandes derrames por petróleo. El derrame más representativo cercano hasta ahora, ocurrió el 27 de abril del 2010 en la plataforma petrolera Deepwater Horizon de la costa de golfo operada por British Petroleum (BP)¹³. La cantidad de petróleo vertido se desconoce, sin embargo, al revisar el daño y el costo del derrame nos da una posible escala de la longitud y la amplitud del derrame de petróleo.

Según la estimación del Grupo Técnico de Flujo designado por el gobierno de EE. UU, se vertió en la costa del golfo de México aproximadamente 4.9 millones de barriles de petróleo (205.8 galones) durante un periodo de 87 días, lo que provocó

¹³ J.D. SHARPE, J.A. KAUFMAN, Z.E. GOLDMAN, A. WOLKIN, M.O. GRIBBLE, Environ. Res. 170 (2019) 472-480.

una superficie contaminada entre 86,500 y 180,000 kilómetros cuadrados¹⁴. Causando un flujo de petróleo presurizado cerca de la cabeza del pozo en el suelo del Golfo de México en más de 5,000 pies de agua¹⁵, los costos relacionados con el derrame, limpieza, reclamaciones económicas y pagos al gobierno ascienden de acuerdo con las cifras BP a USD 61 billones.

Figura 3. Accidentes de derrames de petróleo



Fuente: ITOPF. Oil Tanker Spill Statistics, 2019.

Según cálculos de La Compañía Petrolera Iraní National Iranian Oil Company (NIOC) en el año 2018 se presentaron derrames en el medio ambiente por aproximadamente 116,000 toneladas de petróleo, donde está claramente establecido que gran parte de este volumen de petróleo perdido se dio por el incidente relacionado con el MT SANCHI, donde un camión cisterna colisionó con una embarcación resultando en una explosión e incendio en el mar de China Oriental. El volumen indicado anual, es el mayor registrado en 24 años, donde el

¹⁴ J.D. SHARPE, J.A. KAUFMAN, Z.E. GOLDMAN, A. WOLKIN, M.O. GRIBBLE, Environ. Res. 170 (2019) 472-480.

¹⁵ KING, H. (2019). World's Largest Oil Spills Map. Recuperado de: <https://geology.com/articles/largest-oil-spills-map/>

daño financiero del hundimiento de SANCHI, según los cálculos de NIOC, fue alrededor de USD 110 millones.

2.1.1.2 El tiempo y sus efectos en las propiedades físicas del petróleo. Los derrames de hidrocarburos pueden ocurrir tanto en tierra como en altamar. Como resultado del vertimiento en un cuerpo de agua, el petróleo entra en contacto con el agua se emulsionará rápidamente, el hidrocarburo flota y se extiende rápidamente a través de la superficie del agua hasta formar una capa delgada. La forma final estará condicionada por la cantidad de hidrocarburo, las propiedades fisicoquímicas, y por las condiciones exteriores, como el viento, las olas y las corrientes. A medida que el hidrocarburo continúa extendiéndose sobre la superficie del agua, la capa delgada también conocida como mancha de aceite, se convierte en una capa muy delgada con apariencia de un arco iris, que también recibe el nombre de brillo¹⁶.

Los derrames de petróleo o de cualquier hidrocarburo cuando se dan en el mar generan efectos negativos sobre el medio ambiente debido a los diferentes procesos de envejecimiento que se suceden. Una vez el área del vertido aumenta de igual manera aumenta la tasa de evaporación, pero la velocidad y extensión de la evaporación varían considerablemente dependiendo de la composición del hidrocarburo en los que se pueden agrupar en 4 tipos básicos¹⁷.

Tipo1: Livianos

- Tienen evaporación entre 1 y 2 días catalogándose como muy volátiles.
- Presentan componentes solubles que son tóxicos.
- Los procesos de limpieza no son efectivos

¹⁶ RINKESH. (2019). Oil Spill: How Does it Happen and Various Causes of Oil Spill. Retrieved from <https://www.conserve-energy-future.com/various-causes-of-oil-spill.php>

¹⁷ NOAA. (2019). Largest Oil Spills Affecting U.S. Waters Since 1969 | response.restoration.noaa.gov. Retrieved from <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/largest-oil-spills-affecting-us-waters-1969.html>

Tipo 2: Ligeros

- Debido a que no son aceites tan volátiles dejarán residuos en su limpieza.
- Su concentración de componentes tóxicos es moderada.
- Los procesos de limpieza son muy efectivos.

Tipo 3: Mediano

- La contaminación por petróleo de las áreas intermareales puede ser severa y a largo plazo.
- Los impactos del petróleo en aves acuáticas y mamíferos con pelo pueden ser severos.
- Limpieza más eficaz si se realiza rápidamente.

Tipo 4: Pesados

- Poca o ninguna evaporación o disolución.
- Probable contaminación de zonas intermareales.
- Impactos severos en aves acuáticas y mamíferos con pelo (revestimiento e ingestión).
- Posible contaminación a largo plazo de los sedimentos.
- Se extiende muy lentamente.
- Limpieza de la costa difícil en todas las condiciones.

2.1.1.2.1 Densidad.

La densidad en las sustancias varía a causa de diferentes factores. En el caso del agua, el agua de mar es influenciada por su salinidad con una densidad alrededor de 1.03 g/cm³ a diferencia del agua dulce cuya densidad es de 1.00 g/cm³. Los aceites al encontrarse con distintos componentes, pueden variar sus densidades entre 0.7 y 0.99 g/cm³. Cuando ocurre un derrame de petróleo en cuerpos de agua,

estas diferencias de densidades son fundamentales para el tratamiento de los derrames ya que en su mayoría este aceite flota¹⁸.

En el momento del derrame, ocurren pérdidas por evaporación de los componentes ligeros, lo que conlleva a aumentos significativos en la densidad del aceite residual y, en consecuencia, estos materiales pueden sumergirse, lo que dificulta su limpieza. Sin embargo, la densidad del residuo de aceite no necesita exceder la del agua para que se hunda de la superficie, en contacto con pequeñas cantidades de arena, arcilla u otros sedimentos en suspensión pueden provocar la inmersión¹⁹.

2.1.1.2.2 Viscosidad.

Al momento del derrame, la temperatura afecta en gran medida a la viscosidad. Ambientes con temperaturas bajas resulta en una viscosidad más alta. Las variaciones con la temperatura son generalmente grandes. El aceite que fluye fácilmente a 40°C puede convertirse en una masa viscosa de movimiento lento a 10°C. De igual forma Las pérdidas por evaporación eliminan selectivamente los componentes más livianos y, en consecuencia, aumentan la viscosidad del aceite residual lo que afecta notablemente la limpieza del derrame y su nivel de contaminación²⁰.

2.1.1.2.3 Flash Point.

El flash point clasifica a los aceites dependiendo de su punto de inflamación. Cuando presenta valores menores a 60° son considerados como aceites inflamables, un ejemplo de esto son las gasolinas que en la mayoría de las

¹⁸ Ammoco Production Company, (1994).

¹⁹ D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil. Spill Conf. Proc. 2001 (2013) 591-596.

²⁰ R. SANTOS, Lo, 31 (2014) 571-590.

condiciones ambientales pueden ocasionar su inflamación. A su vez la evaporación y dispersión de los componentes más livianos en el crudo derramado ocasiona puntos de inflamación bajos, por lo tanto, representan un peligro grave cuando se derraman.

2.1.1.2.4 Adhesión.

La adherencia o pegajosidad de algunos aceites en las superficies de las rocas, las superficies construidas y la vegetación. Se ha señalado como un problema en varios derrames ya que impide en gran medida la limpieza del derrame²¹.

2.1.1.2.5 Tensión Superficial.

La expansión de la mancha de aceite se relaciona con las propiedades de la tensión superficial. Cuando el aceite presenta un bajo valor, este tiende a propagarse sin ninguna ayuda externa. A diferencia de los que presenta valores altos que permanecerán en el lugar del evento. La temperatura es inversamente a la tensión superficial. Al haber un aumento en la temperatura este puede reducir su tensión superficial, así que la propagación de la mancha varía dependiendo de la temperatura del agua donde se presenta el evento²².

2.1.1.3 *Procesos De Meteorización Que Afectan Los Derrames.*

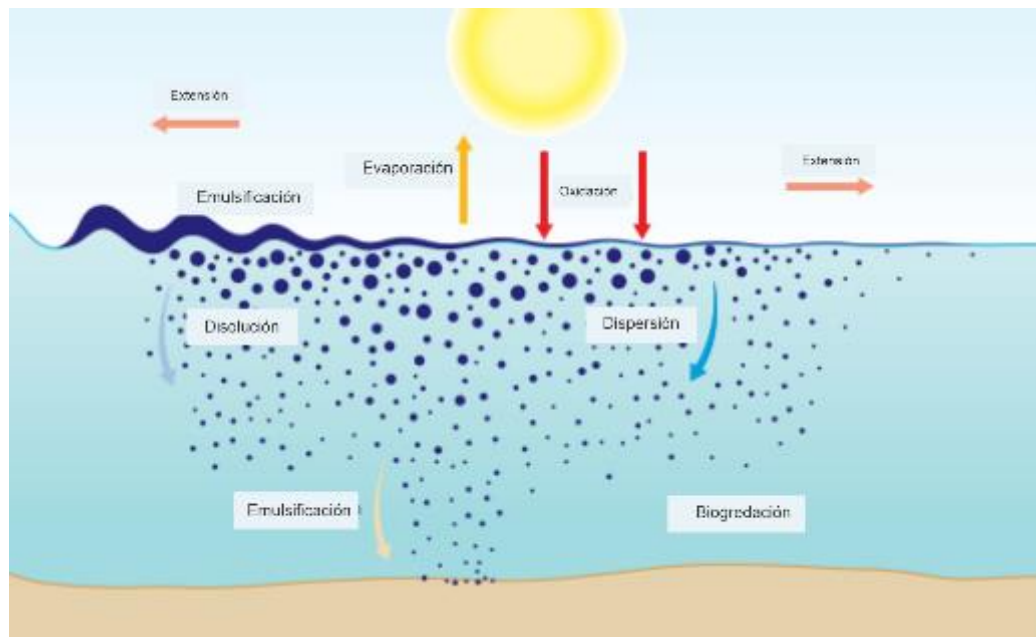
Una vez que el petróleo crudo se derrama en un cuerpo de agua, sufre una serie de cambios físicos y químicos a medida que se eliminan los componentes ligeros del aceite. Los de interés particular son la densidad, la viscosidad, el punto de inflamación y la adherencia, que en combinación comienzan a decaer bajo la

²¹ C.S.T. De ARAÚJO, M.M. HOSHINA, M.T.P. SILVA, M.M. ROBERTO, R. VAZ HARA, M.P. MARIN-MORALES, Oil spills: Environmental consequences and recovery strategies, 2014.

²² V. AIZENBURG, S. BOWER, R. HAYWARD, A. STEEN, (2008) 1-320.

influencia de procesos concurrentes denominados colectivamente como proceso de meteorización del petróleo (OWP)²³. La intemperie de una mancha de aceite modifica su comportamiento, por lo tanto, para planificar una operación de respuesta efectiva, es vital tener un conocimiento avanzado del comportamiento de la mancha de aceite²⁴.

Figura 4. Procesos de intemperie que afectan los derrames de petróleo



Fuente: AFE BABALOGA UNIVERSITY, Impact of Oil Spill on The Ecology/Eco-System, 2019.

Los procesos de meteorización ocurren a diferentes velocidades, pero comienzan tan pronto como se derrama el petróleo y, por lo general, se producen con mayor rapidez inmediatamente después del derrame. La mayoría de los procesos de intemperismo dependen significativamente de la temperatura y disminuirán a tasas insignificantes a medida que las temperaturas se aproximan a la congelación²⁵.

²³ S. Citation, Spills of Diluted Bitumen from Pipelines, 2015.

²⁴ A.K. MISHRA, G.S. KUMAR, AQUAT. Procedia 4 (2015) 435-442.

²⁵ S. Citation, Spills of Diluted Bitumen from Pipelines, 2015.

Hay ocho procesos principales de meteorización:

2.1.1.3.1 Adsorción (Sedimentación).

En el aceite se encuentran suspendidos diferentes sólidos y sedimentos que intervienen en su dispersión. Cuando un derrame de petróleo ocurre en las costas arenosas, este se mezcla con arenas y sólidos suspendidos que se extienden hacia el mar cambiando su forma física lo que posteriormente genera su hundimiento.

Cuando los derrames ocurren en aguas poco profundas, los compuestos más ligeros se evaporan, ocasionado que algunos aceites presenten densidades cerca a la del agua. La fase de aceite se encuentra en contacto con los sólidos suspendidos, estos se pueden adherir dificultando la limpieza del derrame y generando un alto nivel de contaminación. Si la contaminación es pesada, puede formarse densas "esteras de alquitrán" en el fondo marino cerca de la costa²⁶.

2.1.1.3.2 Biodegradación.

La degradación de sustancias resultantes como fuentes de energía alimentaria por parte de ciertos microorganismos, como bacterias, hongos y levaduras, tienen la capacidad de transformar diferentes tipos de hidrocarburos en sustancias con baja toxicidad para el medio ambiente, por lo que se presentan como alternativas reales en la degradación parcial o completa del aceite a compuestos solubles en agua y, finalmente, a dióxido de carbono y agua²⁷.

Para que ocurra la biodegradación, es fundamental la presencia de oxígeno en este proceso, así que solo se puede evidenciar en la interfaz aceite-agua. La creación

²⁶ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

²⁷ Ibid.

de gotitas de aceite a través de la dispersión, aumenta la relación entre el área de la superficie y el volumen del aceite, por lo que aumenta el área disponible para que los microorganismos se adhieran a la superficie del aceite y así tener lugar la biodegradación²⁸. Algunos de los componentes como el nitrógeno y el fósforo en el agua son muy resistentes a la biodegradación, así como el nivel de oxígeno y la temperatura²⁹.

2.1.1.3.3 Dispersión.

La dispersión del aceite inicia al momento en que el petróleo toca la superficie del agua y su velocidad puede ser modificada por las olas naturales o la implementación de dispersantes químicos³⁰. La velocidad a la que ocurre depende en gran medida de la viscosidad del aceite, que a su vez depende tanto de la composición del aceite y de la temperatura ambiente³¹.

2.1.1.3.4 Disolución.

El aceite presenta componentes que pueden ser disueltos por el agua, los más solubles son los aromáticos ligeros, sin embargo, son los más volátiles³². Así que la disolución no es significativa en el proceso³³.

2.1.1.3.5 Emulsificación.

La emulsificación consiste en la suspensión de gotas de agua en el crudo por ayuda de una fuerza externa, creando una emulsión de agua en aceite³⁴. Esta emulsión

²⁸ N. DAS, P. CHANDRAN, *Biotechnol. Res. Int.* 2011 (2011) 941810.

²⁹ S. SIHAG, H. PATHAK, *Int. J. pure Appl. Biosci.* 2 (2014) 185-202.

³⁰ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

³¹ W.D. PHILLIPS, J. SYNTH. *Lubr.* 23 (2006) 39-70.

³² I.A. of O. & G. Producers, (2015).

³³ *Ibid.*

³⁴ I.A. of O. & G. Producers, (2015).

en algunos casos se denomina “mousse de chocolate” debido a su color característico. Puede aumentar sus componentes contaminantes entre 3 y 4 veces, lo que tarda los procesos de meteorización del aceite³⁵. Pueden clasificarse como estables o inestables dependiendo de la cantidad de asfáltenos, esto puede atribuirse a la descomposición de la emulsión cuando se presentan valores menores del 0.5%.

2.1.1.3.6 Evaporación.

El proceso de intemperismo más importante es la evaporación, representando la mayor pérdida de material. Cuando los hidrocarburos se liberan en el mar o en la orilla, la evaporación comenzará inmediatamente, influenciada por la temperatura del ambiente y el movimiento de aire. Este proceso aumenta progresivamente la viscosidad del aceite derramado, pero también reduce el volumen y la toxicidad aguda del aceite restante^{36 37}.

2.1.1.3.7 Foto Oxidación.

La foto oxidación es una reacción química promovida por la luz solar del oxígeno en el aire y el aceite, formando compuestos llamados alquitranes³⁸. La formación de alquitranes genera una mayor permanencia en el aceite pesado³⁹.

³⁵ ITOPF, Technical Information, (2011).

³⁶ I.A. of O.& G. Producers, (2015).

³⁷ NOAA. (2019). Largest Oil Spills Affecting U.S. Waters Since 1969 | response.restoration.noaa.gov. Retrieved from <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/largest-oil-spills-affecting-us-waters-1969.html>

³⁸ ITOPF, Technical Information, (2011)

³⁹ Ibid.

2.1.1.4 Contaminación por petróleo.

2.1.1.4.1 Daños Ambientales

Los daños generados por los hidrocarburos en el medio ambiente se pueden evidenciar en diferentes ecosistemas. Dependiendo de dónde y cómo viva un organismo, y de algunos rasgos biológicos, hacen que ciertas especies estén más expuestas al petróleo que otras⁴⁰.

Por lo general los derrames de hidrocarburos que ocurren en un entorno acuático se degradan más rápidamente en comparación que los derrames expuestos en tierra o subsuelo. Sin embargo, los depósitos pesados persistentes, y factores ambientales que incluyen la acción de las olas, la pendiente, el tipo de sustrato y la presencia de características que atrapan el petróleo en áreas costeras o en el lecho marino, pueden generar un mayor impacto a largo plazo en el hábitat natural⁴¹.

Las especies de aves y mamíferos que deben pasar regularmente para respirar a través de la interfaz aire-agua, son particularmente vulnerables a la exposición al petróleo. Las vías de toxicidad pueden incluir la ingestión de petróleo, la acumulación de contaminantes en los tejidos, el daño al ADN, los impactos en el funcionamiento inmunológico, la disfunción cardíaca, la mortalidad masiva de huevos y larvas⁴².

Las especies menos expuestas al contacto con el petróleo son las submareales, sin embargo, la película que se genera sobre la superficie marina, impide la entrada de la luz en el agua la cual es necesaria para la fotosíntesis de las algas esponjas o corales. Así que si esto ocurre podría ocasionar su muerte.⁴³

⁴⁰ S.E. CHANG, J. STONE, K. DEMES, M. PISCITELLI, Ecol. Soc. 19 (2014) 26.

⁴¹ ITOFF, ITOFF Tech. Inf. Pap. (2012).

⁴² S.E. CHANG, J. STONE, K. DEMES, M. Piscitelli, Ecol. Soc. 19 (2014) 26.

⁴³ ITOFF, ITOFF Tech. Inf. Pap. (2012).

2.1.1.4.2 Técnicas para el tratamiento por derrames de petróleo.

Está claro que las circunstancias en la que ocurra un derrame de petróleo se relacionan con los impactos que pueda ocasionar. Tanto el vertimiento del aceite como las técnicas para su tratamiento, pueden afectar en igual medida a los animales y a las plantas.

El lugar donde ocurre un desastre por el vertimiento del petróleo es fundamental para el tratamiento. En su mayoría se sitúan en ubicaciones apartadas que impiden la limpieza de manera oportuna, aumentando el costo en la implementación de técnicas de limpieza por falta de recursos necesarios cerca al derrame. Existen diferentes procedimientos para limpiar un derrame de petróleo, de los cuales algunos de uso frecuente se hablarán a continuación.

2.1.1.4.3 Uso De Barreras De Petróleo

Es un método muy simple de uso rutinario para rodear y contener petróleo derramado en el mar. Debido a los restos flotantes o la abrasión de rocas que se presentan en el ambiente de su implementación, tienen características que logran la eficiencia de su técnica, como el peso y la velocidad de despliegue.⁴⁴

Ventajas y desventajas

- Es práctico cuando se implementa a tiempo temprano del desastre, de no ser así, es difícil su control.
- Es un método deficiente en grandes mareas, olas y altas velocidades de vientos.

⁴⁴ L. QIU, W. WAN, Z. TONG, R. ZHANG, L. Li, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 42 (2018) 1003-1009.

2.1.1.4.4 Uso De Skimmers

El uso de skimmers es un método que se puede implementar después de que el aceite se haya confinado mediante barreras. Los skimmers son máquinas especialmente diseñadas para aspirar el aceite de la superficie del agua, lo que permite la separación física aceite/agua y su recolocación, para que luego pueda ser procesado y reutilizado⁴⁵.

Ventajas y desventajas

- Su proceso es económicamente viable debido a la alta recuperación del petróleo vertido.
- Son equipos que pueden obstruirse fácilmente frente a cualquier obstáculo importante.

2.1.1.4.5 Quema In-Situ

A diferencia de los otros métodos, la quema In Situ presenta un mayor porcentaje de efectividad (98%). Sin embargo, el fuego y el humo que genera, tiene relación directa con salud humana a causa de su toxicidad. Debido a esto, su implementación es adecuada en zonas que no se encuentran pobladas.⁴⁶

Para que una quema in situ sea exitosa la concentración mínima (espesor) de la mancha en la superficie del agua debe ser entre 2 a 3 mm para contrarrestar el efecto de enfriamiento del viento y el mar y así, mantener una fuente de combustible para el fuego.⁴⁷.

⁴⁵ The International Tanker Owners Federation, Itopf (1981) 0-4.

⁴⁶ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. Pan, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 739-746.

⁴⁷ IPIECA-IOGP, (2016) 1-52.

Ventajas y desventajas

- Sus residuos provocan daños al medio ambiente, así como a la vida marina.
- No es una técnica que sea eficiente en derrames con un área grande de operación y un menor espesor.

2.1.1.4.6 Uso De Dispersantes

Cuando el aceite derramado no se puede contener mediante barreras, una de las opciones para tratar el derrame es acelerar la desintegración del aceite. El objetivo principal es romper una mancha de aceite en numerosas gotas pequeñas, esto asegura que la mancha no se desplace sobre la superficie del agua y posteriormente sea más fácil de degradar por microorganismos naturales⁴⁸⁴⁹.

Ventajas y desventajas

- Eficiente en derrames de grandes áreas.
- Los dispersantes producen residuos tóxicos que perjudica al medio ambiente.

2.1.1.4.7 Agua Caliente Y Lavado A Alta Presión.

Este proceso se implementa cuando el uso de técnicas mecánicas no es eficiente como técnica de limpieza en los derrames de petróleo.⁵⁰

Ventajas y desventajas

- Para no generar más contaminación el aceite que es liberado debe ser recuperado inmediatamente.

⁴⁸ S.Á. TORRELLAS, R. GARCÍA LOVERA, N. ESCALONA, C. SEPÚLVEDA, J.L. SOTELO, J. GARCÍA, Chem. Eng. J. 279 (2015) 788-798.

⁴⁹ M.O. OMOROGIE, J.O. BABALOLA, E.I. Unuabonah, Desalin. Water Treat. (2014) 37-41.

⁵⁰ N.J. MABILE, Oil Gas Facil. 2 (2015) 72-84

- Algunos organismos se pueden ver afectados debido a la temperatura del agua.

2.1.1.4.8 Usando El Trabajo Manual

Este método de limpieza requiere herramientas manuales y mano de obra para limpiar la superficie del aceite, recolectar los residuos aceitosos y ponerlos en recipientes especiales para eliminarlos de la costa. Implica el uso de medios manuales como manos, rastrillos, palas y a veces, se puede emplear equipo mecanizado para proporcionar ayuda adicional y llegar a cualquier área inaccesible.

Ventajas y desventajas

- Este método es aplicable solo para limpiar la mancha en las costas.
- Además de ser laborioso, también requiere mucho tiempo.
- Su implementación debe ser en casos extremos ya que puede causar daños en las costas por sus instrumentos pesados.

2.1.1.4.9 Biorremediación.

La biorremediación se ha convertido en un método importante empleado en la restauración de ambientes contaminados con petróleo, haciendo uso de actividades biodegradantes microbianas naturales. A menudo supera los factores que limitan las tasas de biodegradación de hidrocarburos microbianos lo que implica agregar reactivos y fertilizantes al área que pueden ser usados por los microorganismos para multiplicarse⁵¹⁵²⁵³.

⁵¹ S.Á. TORRELLAS, R. GARCÍA LOVERA, N. ESCALONA, C. SEPÚLVEDA, J.L. SOTELO, J. GARCÍA, Chem. Eng. J. 279 (2015) 788-798.

⁵² M.O. OMOROGIE, J.O. BABALOLA, E.I. Unuabonah, Desalin. Water Treat. (2014) 37-41.

⁵³ M. SHEINTUCH, Y.I. MATATOV-MEYAL, 53 (1999) 73-80.

Ventajas y desventajas

- Las soluciones se evidencian después de varios años.
- Así como los fertilizantes ayudan a la multiplicación de varios organismos, al igual lo hace con algas que puedan perjudicar el hábitat de algunos animales.

2.1.1.4.10 Estabilización Química Del Aceite Por “Elastomizers”.

Se trata de la implementación de un agente químico que mejora la polimerización de las moléculas de hidrocarburo aplicadas por pulverización semilíquida o como producto químico seco sobre el aceite en la dosis adecuada. El propósito principal es estabilizar el aceite, evitando que se propague o escape, causando la lubricación en otros lugares⁵⁴.

Dependiendo de la naturaleza y la concentración del agente de polimerización, el aceite puede volverse viscoelástico, fluido, gelatinoso o semisólido.^{55 56 57}.

Ventajas y desventajas

- Sus soluciones no tardan en evidenciarse.
- A pesar de que no es una técnica que genere residuos tóxicos, si puede presentar diferentes complicaciones en animales que se relacionen con el proceso.

2.1.1.4.11 Uso de Adsorbentes.

Los materiales adsorbentes, son materiales insolubles que son recubiertos por un líquido en su superficie, presentan una estructura microcristalina donde la

⁵⁴ T.H.E. International, T. Owners, P. Federation, (2017).

⁵⁵ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. Pan, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 739-746.

⁵⁶ M.O. OMOROGIE, J.O. BABALOLA, E.I. Unuabonah, Desalin. Water Treat. (2014) 37-41.

⁵⁷ D. GUO, Q. SHI, B. HE, X. YUAN, J. HAZARD. Mater. 186 (2011) 1788-1793.

interconexión de sus poros es accesible para combinaciones selectivas de sólido y soluto⁵⁸.

Existen diferentes factores importantes para determinar la capacidad de un adsorbente en la separación aceite-agua, que incluyen; capacidades iniciales y máximas de absorción, humectabilidad, flotabilidad, potencial de reutilización, perfil de retención, desintegración (integridad del material) y facilidad de aplicación y recuperación. Para adsorbentes porosos con estructura tridimensional, la distribución de poro y la porosidad también afecta directamente a la difusividad sorbente.

2.1.1.4.12 Flotabilidad.

Para que los absorbentes se usen de manera efectiva deben presentar una alta flotabilidad, incluso cuando se encuentran saturados con aceite o agua. Sin embargo, puede en algunos casos ser perjudicial para la eficacia de un adsorbente. Por ejemplo, algunos materiales más ligeros y menos densos pueden permanecer sobre los aceites pesados y viscosos. En tales casos, el material absorbente puede requerir una mezcla manual con el aceite para promover la saturación y permitir que continúe la recuperación efectiva⁵⁹.

En los materiales absorbentes de espuma, la flotabilidad depende directamente de la proporción de celdas cerradas a celdas abiertas; cuanto mayor sea el número de celdas abiertas, mayor será la capacidad de sorción a expensas de la flotabilidad⁶⁰.

⁵⁸ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539

⁵⁹ T. Liu, M. Huang, X. Li, C. Wang, C.X. Gui, Z.Z. Yu, *Carbon* N. Y. 100 (2016) 456-464.

⁶⁰ NOAA, (1993) iv + 80.

2.1.1.5 *Adsorción*. Es un proceso que consiste en la adherencia de una partícula mediante una atracción electrostática, quimisorción o fisorción a la superficie de una sustancia química denominada adsorbente⁶¹. Entonces, la adsorción consiste en la habilidad que tienen las sustancias sólidas que permite atraer a sus superficies moléculas de gases o soluciones en la medida que se tenga contacto con ellas. A manera de ejemplo el carbón sirve como adsorbente eficaz dada sus cualidades, pues las máscaras de gas logran eliminar venenos o impurezas mediante el uso adsorbente del carbón, las cuales se usan para describir la adsorción porque la temperatura tiene un efecto significativo en el proceso. La cantidad de adsorbato unido al adsorbente se expresa en función de la presión de concentración a una temperatura constante⁶².

Se han desarrollado varios modelos de adsorción entre los que se encuentran:

2.1.1.5.1 Retención de aceite.

La capacidad de retención del aceite, es una de las características principales de los materiales adsorbentes. La capacidad de retención, puede ser un problema particular cuando se utilizan materiales con baja resistencia inherente y su implementación en el tratamiento de aceites menos viscosos. Los sorbentes pueden saturarse rápidamente al contacto con el aceite a tratar, a menos que se recupere a tiempo se puede liberar gran parte. Algunos se liberan cuando se levantan del agua por deformación del material o simplemente por causa de los efectos del viento y las olas⁶³.

⁶¹ WASTEWATER Engineering; METCALF & EDDY; Tercera edición; 1991; página 317
Recuperado de: <https://www.lenntech.es/adsorcion.htm#ixzz6DCJBLubl>

⁶² WASTEWATER Engineering; METCALF & EDDY; Tercera edición; 1991; página 317
Recuperado de: <https://www.lenntech.es/adsorcion.htm#ixzz6DCJBLubl>

⁶³ I.A. of O.& G. Producers, (2015).

2.1.1.5.2 Durabilidad.

La durabilidad es una propiedad muy importante en los materiales que se implementa en la limpieza de derrames, debido a la presencia de diferentes sucesos como la acción de olas, que pueden ocasionar su desgaste. El contenido de estas barreras con baja durabilidad se puede extraviar fácilmente, lo que se convierte en una fuente secundaria de contaminación.

2.1.1.5.3 Humectabilidad.

La adsorción de aceites en los materiales, no solo depende de las propiedades químicas y físicas sino también de la morfología. La forma convencional para determinar la humectabilidad de un material, es a partir del valor del ángulo de contacto con el agua.

Entre 0 a 90° es un material hidrófilo, 90° a 150° hidrofóbico y mayor a 150° se caracteriza por ser materiales superhidrofóbicos. Se pueden realizar mediciones similares para diferentes tipos de aceites, y el material sólido se puede caracterizar como oleofílico, oleofóbico o superoleofóbico, respectivamente^{64 65 66 67 68 69}.

⁶⁴ L. QIU, W. WAN, Z. TONG, R. ZHANG, L. LI, Y. Zhou, *New J. Chem.* 42 (2018) 1003-1009.

⁶⁵ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. Pan, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 739-746.

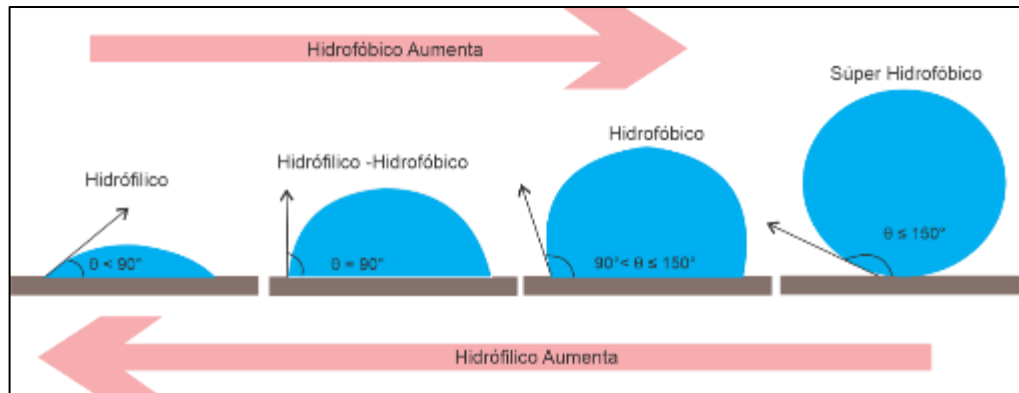
⁶⁶ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539

⁶⁷ T. LIU, M. HUANG, X. LI, c. WANG, c.x. GUI, Z.Z. YU, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 456-464.

⁶⁸ W. WAN, F. ZHANG, S. Yu, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

⁶⁹ S. DONG, L. XIA, T. Guo, f. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. Wang, W. Guo, J. Sun, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 30-38.

Figura 5. Parámetros para ángulo de contacto



Fuente: DOSHI, Bhairavi; SILLANPAA, Mika; KALLIOLA, Simo, 2018.

2.1.2 Materiales poliméricos.

2.1.2.1 Poliuretano. El poliuretano (PU) debido a sus propiedades elásticas, químicas y la resistencia a la fatiga, ha sido uno de los polímeros que ha tenido mayor importancia en la industria⁷⁰. Su síntesis consiste en la reacción de un poliál con un disocianato o un isocianato polimérico en presencia de catalizadores y aditivos adecuados.

La química de estos polímeros se puede ajustar, y dividir ampliamente en poliéster poliuretanos y poliéter poliuretanos. Son conocidos por la degradación microbiana siendo altamente aplicados para este campo, al igual que en espumas rígidas, recubrimientos de fibras, textiles entre otros⁷¹.

En Los últimos años las esponjas a base de PU han servido como soporte para materiales con GO, al combinar la humectabilidad especial y la alta porosidad, las esponjas exhiben una alta capacidad de absorción de aceite y una alta selectividad

⁷⁰ M. PAN, c. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. Pan, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 739-746.

⁷¹ ITO PF, ITO PF Tech. Inf. Pap. (2012) 12.

cuando se emplean como materiales absorbentes para limpiar aceites en la superficie del agua^{72 73 74 75 76 77}.

2.1.2.2 *Celulosa*. La mayor fuente de obtención de celulosa (CEL) se encuentra en la pared celular de las fuentes vegetales. Debido a esto, la CEL se cataloga como uno de compuestos orgánicos más abundantes del mundo. También se puede sintetizar por fermentación, que es un proceso bioquímico que descompone metabólicamente las sustancias orgánicas mediante bacterias anaeróbicas. En el mercado, se puede encontrar con diferentes propiedades mecánicas y farmacéuticas, debido al rango de formas, tamaños y grados de cristalinidad de sus partículas⁷⁸.

El interés en los materiales de empaque a base de CEL, está creciendo a medida que intentamos reemplazar los plásticos. Los materiales de fibra de CEL tienen muchas ventajas en la formación de esponjas para la separación de aceite, ya que producto liviano que puede ser reciclado o descompuesto después de su uso^{79 80 81 82}.

⁷² E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

⁷³ W. WAN, F. ZHANG, S. Yu, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

⁷⁴ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. Sun. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene. *Sci. Rep.* 3 (2013) 1-6.

⁷⁵ S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. Cui, X. Su, D. Wang, W. Guo, J. Sun, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 30-38.

⁷⁶ J. LI, G. ZHANG, C. Fu, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, *J. Power Sources* 345 (2017) 146-155.

⁷⁷ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, *J. MATER. Chem. A* 3 (2015) 15482-15488.

⁷⁸ N.R. Team, S.T. Committee, (2007) 1-6.

⁷⁹ T. LIU, M. HUANG, X. LI, c. WANG, c.x. GUI, Z.Z. YU, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 456-464.

⁸⁰ W. WAN, F. ZHANG, S. Yu, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

⁸¹ S. YAN, G. ZHANG, F. Li, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. LI, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

⁸² S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. Cui, X. Su, D. Wang, W. Guo, J. Sun, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 30-38.

2.1.3 Materiales inteligentes. Los materiales inteligentes también conocidos como materiales receptivos, son materiales que presentan más de una propiedad. Estas propiedades pueden cambiar de respuesta a partir de diferentes estímulos específicos o el cambio de las condiciones en su entorno⁸³.

Los estímulos externos pueden ser; agua caliente, presión, químicos, luz o calor, pasar una carga eléctrica a través de ellos o pueden modificarse significativamente en un ambiente controlado, como el estrés, la temperatura, la humedad, el pH, los campos eléctricos o magnéticos.

Existen diferentes y variados ejemplos de materiales inteligentes, como los polímeros electroactivos, que son una clase de polímeros en los que se puede influir en la forma o el tamaño al exponerlos a un campo eléctrico⁸⁴. Un polímero con memoria de forma es un material inteligente que ofrece una deformación elástica realmente grande, en respuesta a los estímulos ambientales. Para cambiar su forma y desarrollar su elasticidad, el material debe estar expuesto al calor, la luz, la electricidad, la humedad entre otros.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA), son aleaciones metálicas que proporcionan ejemplos de otro tipo de material inteligente. Cuando una SMA es calentada más allá de la temperatura de activación, presenta una transformación de fase y reorganización de las moléculas, presentado un cambio en su forma. Cuando este se enfría y vuelve a su temperatura inicial, recupera su fase original y por ende la forma del material. Ciertas aleaciones de níquel y titanio; cobre, zinc y aluminio; cobre, aluminio y níquel exhiben la propiedad de memoria de forma. Las fases

⁸³ LÓPEZ, Oscar; CARNICERO, Alberto; RUIZ, Rosa. "Materiales inteligentes: Introducción a los materiales del siglo XXI". 2003. Revista Canales de mecánica y electricidad.

⁸⁴ LAKHTAKIA, Akhlesh; MARTÍN-PALMA, Raúl José. "Engineered Biomimicry". Elsevier, 2013. 496 págs.

primarias involucradas con la fase de martensita a temperaturas bajas y la fase de austenita a temperaturas altas⁸⁵.

Dentro de los materiales inteligentes que cambian de forma, se encuentran materiales que cambian reversiblemente su forma y/o dimensiones en respuesta a uno o más estímulos a través de influencias externas. También se pueden encontrar materiales que pueden cambiar su forma sin cambiar sus dimensiones y otros que conservan su forma, pero cambian sus dimensiones⁸⁶.

Las propiedades de los materiales inteligentes dependen de los principios de deformación y de la distribución y disposición de los componentes sensibles, los cuales pueden tener lugar en todas las dimensiones a extensiones iguales o desiguales. Aquellos que tiene un solo componente sensible activo, generalmente se expande o contraen uniformemente, lo mismo para en los que se disponen de un componente pasivo al material portador (matriz) y un componente activo distribuido uniformemente.

Si lo componente activos y pasivos están distribuidos de manera desigual, es decir si dos componentes sensibles diferentes están dispuestos en capas una sobre otra, el material o producto se deformará solo de un lado⁸⁷.

⁸⁵ LAKHTAKIA, Akhlesh; MARTÍN-PALMA, Raúl José. "Engineered Biomimicry". Elsevier, 2013. 496 págs.

⁸⁶ AOYAGI, Takao. "Smart Materials". Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan. 2014.

⁸⁷ XU, Jin; YANG, Liyuan. "Structural Strength Mesoscale Properties of Smart Materials". Revista Acta Microscopica Vol. 28, No.3, 2019, pp.629-640.

2.1.3.1 Tipos de materiales inteligentes. Materiales piezoeléctricos: son aquellos materiales que al aplicar una tensión mecánica genera una corriente eléctrica. Los micrófonos piezoeléctricos transforman los cambios de presión causados por las ondas sonoras en señales eléctricas.

Materiales con memoria de forma: son aquellos que posterior a su deformación, recuerdan su forma original volviendo a ella cuando se calienta. Las aplicaciones incluyen tubos roscados en las arterias que se expanden al calentarse a la temperatura corporal que permiten un mayor flujo sanguíneo.

Materiales termocrómicos: estos cambian el color en respuesta a los cambios de temperatura. Se han usado en tapones de baño para cambiar el color cuando el agua está muy caliente.

Materiales fotocromáticos: son materiales que cambian de color en respuesta a los cambios de la luz. Sus usos incluyen muñecos de arena de tinta de seguridad que al exponerse al sol se broncean.

Materiales magnéticos reológicos: es un fluido que solidifica al ser puesto en un campo magnético. Se usa para construir amortiguadores que suprimen las vibraciones. Pueden usarse en edificios y puentes para disminuir los efectos dañinos de terremotos, huracanes entre otros⁸⁸.

⁸⁸ MRINALINI, Madoori; PRASANTHKUMAR, Seelam. "Recent Advances on Stimuli-Responsive Smart Materials and their Applications". Chem Pub Soc 84, 1103–1121. Europe. DOI: 10.1002/cplu.201900365. 2019.

2.1.4 Descripción del grafeno GO y rGO.

2.1.4.1 Oxido De Grafeno. La amplia gama de materiales estudiados hasta la fecha con humectabilidad especial, ha llevado al desarrollo de materiales a base de nanocompuestos de óxido de grafeno (GO). A causa de su síntesis de arriba hacia abajo, el GO y el óxido de grafeno reducido (rGO), han generado nuevas posibilidades para los tipos de barrera de gas, separación de membranas y estímulo-respuesta en los nanocompuestos⁸⁹.

Presenta propiedades únicas gracias a su estructura sp^2 , como conductividad extremadamente alta, excelente flexibilidad mecánica, y alta estabilidad térmica y química. Califican a las hojas de grafeno como una fuente prometedora para aplicaciones de separación de aceite/agua^{90 91}.

Una ruta importante y efectiva para emplear hojas de grafeno como aplicación en la separación aceite/ agua es la construcción de espumas, esponjas y aerogeles. La estructura 3D genera materiales de grafeno con altas superficies específicas, gran volumen de los poros, fuerte resistencia mecánica y rápido transporte de electrones y masa, secundaria a la combinación de estructuras porosas 3D y excelentes propiedades intrínsecas del grafeno⁹².

2.1.4.2 Grafeno síntesis y métodos. El grafeno es un alótropo de carbono cuya presentación es la de una lámina plana bidimensional. Es técnicamente un no metal, pero a menudo se denomina un cuasi metal ya que sus propiedades son similares a las de un metal semiconductor.

⁸⁹ N.R. Team, S.T. Committee, (2007) 1-6.

⁹⁰ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

⁹¹ T. LIU, M. HUANG, X. Li, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon* N. Y. 100 (2016) 456-464.

⁹² ITOFP, ITOFP Tech. Inf. Pap. (2012) 12.

Presenta propiedades únicas que no se encuentran en otros materiales no metálicos. Cada átomo de carbono se encuentra unido covalentemente (hibridación sp^2) a tres átomos de carbono en una matriz hexagonal, disponiendo de un electrón libre por cada átomo de carbono. Hay diferentes tipos de grafeno, sin embargo, el grafeno verdadero presenta una sola capa de espesor atómico denominado monocapa, existe como una película que puede flotar fuera del sustrato y volver a depositarse en otro sustrato o, también puede usarse de forma aislada.

También existen varios tipos en forma de polvo que contiene grafeno, como los son el GO, nanoplaquetas de grafeno, nanorribones de grafeno y puntos cuánticos de grafeno, de la misma forma productos habilitados de grafeno, tinta de grafeno o masterbatches de grafeno.

Se disponen de 3 formas para sintetizar grafeno:

- Disposición química de vapor.
- Exfoliación química o plasmática a partir de grafito natural.
- Escisión mecánica del grafito natural⁹³.

El grafeno puede ser sintético, pero no han demostrado ser comercialmente viables. La conductividad eléctrica es la propiedad más importante y frecuente del grafeno, este no tiene un intervalo de banda eléctrico lo que significa que no puede encender o apagar ya que las bandas de valencia y conducción presentan una pequeña superposición y los electrones actúan como partículas relativistas sin masas⁹⁴.

⁹³ BHUYAN, Md & UDDIN, Md & ISLAM, Md. MAKSUDUL & Bipasha, FERDAUSHI & HOSSAIN, SAYED. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*. 6. 65-83. 10.1007/s40089-015-0176-1.

⁹⁴ SHAMS, S. SAQIB & ZHANG, RUOYU. (2015). Graphene synthesis: A Review. *Materials Science-Poland*. 33. 10.1515/msp-2015-0079.

2.1.4.3 *Propiedades y aplicaciones del grafeno.*

2.1.4.3.1 Propiedades electrónicas.

Las propiedades electroquímicas del grafeno es una de las razones por las cuales los investigadores de nanotecnología trabajan para la electrónica molecular. Este es uno de los mejores conductores de la tierra, su disponibilidad atómica única de los átomos de carbono permite que sus electrones viajen fácilmente a una velocidad extremadamente alta sin la posibilidad de dispersarse, ahorrando energía que normalmente se pierde en otros conductores⁹⁵.

Los investigadores han demostrado como el grafeno es capaz de conducir electricidad incluso en el límite de la concentración nominal de portadores cero porque los electrones no parecen ralentizarse no localizarse. Los electrones que se mueven alrededor de los átomos de carbono interactúan con el potencial periódico de la red de panal de grafeno, lo que da lugar a nuevas cuasipartículas que han perdido su masa o masa en reposo (los llamados fermiones de Dirac sin masa). Esto significa que el grafeno no deja de conducir. También se ha demostrado que viajan más rápido que los electrones en otros semiconductores⁹⁶.

2.1.4.3.2 Propiedades mecánicas.

El grafeno presenta grandes propiedades mecánicas como; rigidez, resistencia y tenacidad, son las razones por las cuales se destaca como material individual y como agente de refuerzo en los compuestos. Esto es a causa de la estabilidad de

⁹⁵ RADADIYA, Tarun. (2015). A PROPERTIES OF GRAPHENE. European Journal of Material Sciences. 2. 6-18.

⁹⁶ POLICHETTI, Tiziana & MIGLIETTA, Maria Lucia. (2010). Overview on graphene: Properties, fabrication and applications. Chimica oggi. 28. 6-9.

los enlaces sp² que forma una red hexagonal y se oponen a una variedad de deformaciones en el plano⁹⁷.

2.1.4.3.3 Rigidez.

La fuerza de rotura obtenida experimentalmente y de la simulación fue casi idéntica y el valor experimental de la rigidez elástica de segundo orden fue igual a 340 ± 50 N m⁻¹. Este valor corresponde a un módulo de Young de 1.0 ± 0.1 TPa, suponiendo un espesor efectivo de 0.335 nm.

2.1.4.3.4 Fuerza.

El grafeno monocapa sin defectos se considera el material más resistente jamás probado con una resistencia de 42 N m⁻¹, lo que equivale a una resistencia intrínseca de 130 GPa.

2.1.4.3.5 Dureza.

Tiene una propiedad muy relevante que es su tenacidad a la fractura, lo hace muy importante para la aplicación en el área de ingeniería, ya que unas de las propiedades más importantes, se mide como factor crítico de intensidad de tensión de 4.0 ± 0.6 MPa⁹⁸.

⁹⁷ Ibid.

⁹⁸ RU, Jian. "Graphene – synthesis, characterization, properties and applications". Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. (2011).

2.1.5 Materiales a base de grafeno con estructura controlada.

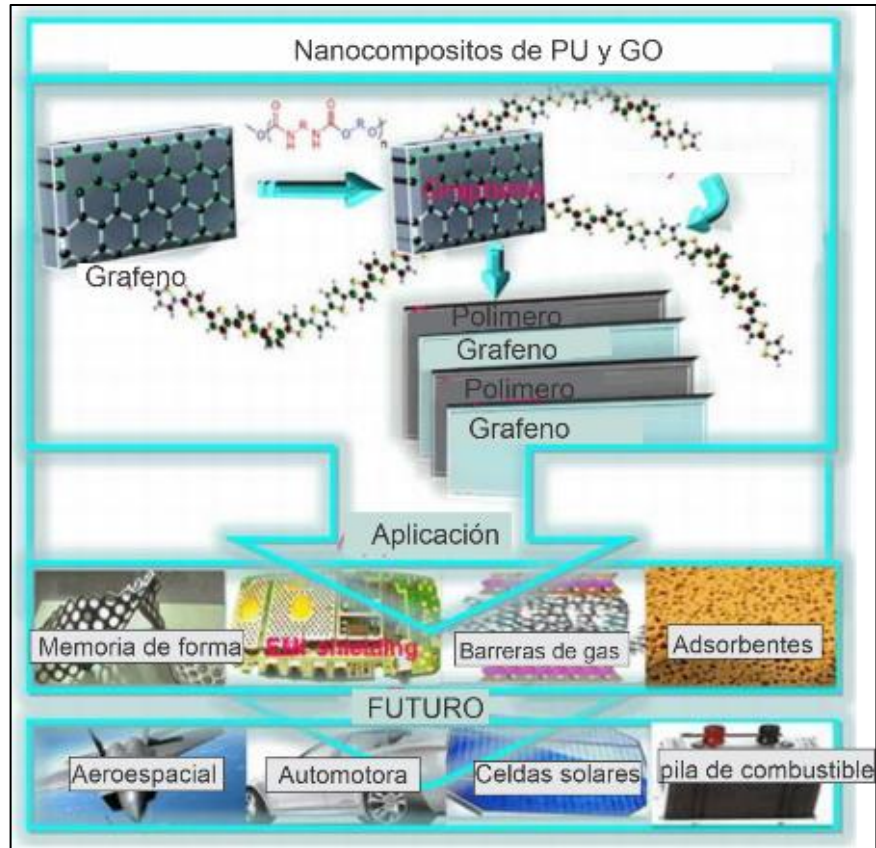
2.1.5.1 *Esponjas Poliuretano (PU) recubiertas con grafeno.* Las esponjas de PU dependen de; estequiometría de la reacción, la fase separada durante la reacción que forman la estructura supermolecular y los materiales usados.

Dependiendo de los segmentos duros o blandos y su proporción, se obtiene materiales con diferentes propiedades. Estas esponjas tienen varias aplicaciones específicas, como la espuma flexible en los muebles tapizados, aislamiento de espuma rígida en la construcción, termoplásticos usados en equipos médicos, calzados, revestimiento, adhesivos, selladores, interiores de automóviles, entre otros.

La conductancia eléctrica del grafeno, es secundaria a los enlaces π conjugados que permiten la transferencia de carga eléctrica. Ya que se caracteriza por presentar una conductancia ambipolar debido a la presencia de electrones y agujeros de electrones, mientras que el valor de conductancia es posible a través del valor y la dirección del voltaje aplicado⁹⁹.

⁹⁹ KAUSAR, Ayesha. Emerging Research Trends in Polyurethane/Graphene Nanocomposite: A Review. Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering 2017. Volume 56, 2017 - Issue 13.

Figura 6. Nanocompuesto de Poliuretano (PU) recubierto con grafeno



Fuente: KAUSAR, Ayesha, 2017.

2.1.5.1.1 Hidrogeles de grafeno.

EL hidrogel se puede definir como una red polimérica reticulada que tiene la capacidad de retener agua dentro de su estructura porosa. Su capacidad de retención de agua se debe a la presencia de grupos hidrofílicos y la cantidad de agua que se presenta variar de 10 veces a miles de veces al peso del xerogel. Un xerogel se define como una red polimérica de agua¹⁰⁰.

¹⁰⁰ ARPIT Sand, APARNA Vyas and A K Gupta (2017) Synthesis and Characterization of Graphene Based Hydrogels: A Review. BAOJ Chem 3: 025.

La capacidad de retención de agua de un xerogel está dada por el número de grupos hidrófilos y de la densidad de reticulación, es decir que, a mayor grupo de hidrofílicos, mayor es la capacidad de retención de agua, por el contrario, un aumento en la densidad de reticulación hay una disminución en la hinchazón de equilibrio secundaria a la disminución de grupos hidrofílicos¹⁰¹. A medida que aumenta la densidad de reticulación, se presenta un aumento en la hidrofobicidad y una disminución en la capacidad de estiramiento de la red polimérica.

2.1.4.1 Metodologías de Síntesis de Hidrogeles de Grafeno. Uno de los métodos corrientes para conseguir aerogeles de grafeno es la Deposición Química de Vapor (CVD). Esta metodología involucra el uso de un templado de sacrificio poroso como el Niquel o Hierro, para propiciar el crecimiento de la esponja de grafeno.

Con esto se logran producir estructuras bien definidas con pocos defectos y una gran conductividad eléctrica. Sin embargo, las altas temperaturas, el uso de múltiples etapas, reactivos tóxicos para remover el templado de sacrificio y grandes costos impiden su escalabilidad^{102 103 104}.

Debido a que el GO presenta grupos funcionales abundantes, puede ser transformado en aerogeles de grafeno usando metodologías húmedas, hidrotermales y electroquímicas, requiriendo una etapa adicional para eliminar el solvente para producir un aerogel^{105 106 107}. Dentro de las metodologías húmedas,

¹⁰¹ PETAR Ivanov, BOGDAN Bogdanov, YANCHO Hristov. "Synthesis of hydrophilic and hydrophobic xerogel". (2017). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52, 3, 2017, 457-462.

¹⁰² E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

¹⁰³ W. WAN, F. ZHANG, S. YU, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

¹⁰⁴ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. SUN, X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene. *Sci. Rep.* 3 (2013) 1-6.

¹⁰⁵ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 456-464.

¹⁰⁶ W. WAN, F. ZHANG, S. YU, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

¹⁰⁷ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

el enfoque más directo, es el congelamiento y liofilización de una suspensión de GO, con una posterior etapa de reducción. Esta etapa de reducción no puede ser llevada a cabo en solución, pues el GO se redispersa y el aerogel formado colapsa. Por lo tanto, el proceso de reducción debe ser llevado a cabo a altas temperaturas en atmósfera inerte o a temperaturas moderadas con la asistencia de un reductor¹⁰⁸.

Existen otros tipos de metodologías húmedas donde el GO junto a un reductor es autoensamblado en un aerogel a temperatura ambiente¹⁰⁹ o a temperaturas mayores pero menores a la ebullición^{110 111 112}. Adicionalmente, existen métodos hidrotermales, que trabajan a temperaturas mayores a la ebullición del líquido en un ambiente confinado con o sin la ayuda de un agente reductor¹¹³. En las metodologías mencionadas, pueden utilizarse distintos reductores como Fe^{2+} , $NaHSO_3$, Na_2S , HI , hidracina, hidroquinona, amoníaco y vitamina C (VC)¹¹⁴.

2.1.4.1.1 Metodologías húmedas.

Una de las metodologías más sencillas desde el punto de vista de escalamiento industrial para sintetizar hidrogeles de grafeno, es el uso de metodologías húmedas. Estas metodologías destacan por presentar dos enfoques desde el punto de vista de la temperatura a las cuales éstas se llevan a cabo: temperatura ambiente y temperatura alta (menor a la temperatura de ebullición del líquido)^{115 116}.

¹⁰⁸ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

¹⁰⁹ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

¹¹⁰ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 456-464.

¹¹¹ W. CHEN, L. YAN, *Nanoscale* 3 (2011) 3132-3137.

¹¹² S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

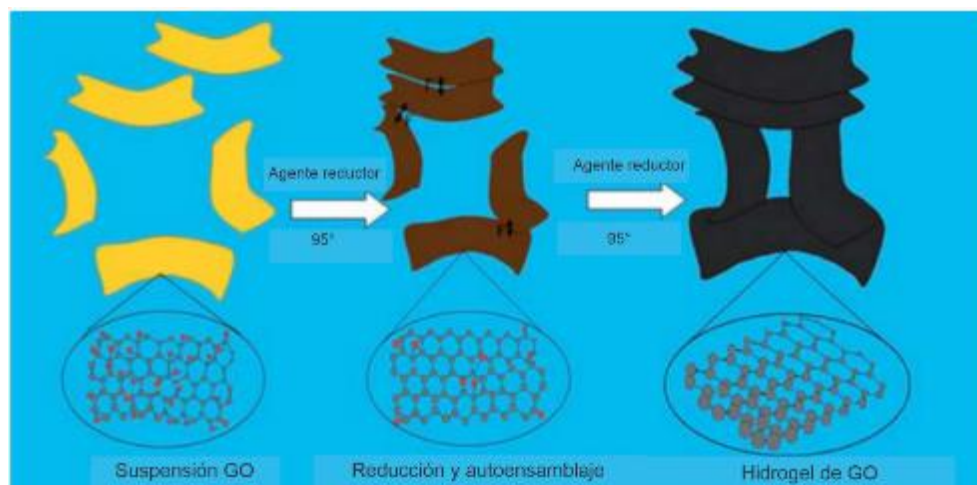
¹¹³ C. HUICONG, J. QIN, P. XIAO, Y. YANG, T. ZHANG, Y. Ma, Y. HUANG, Y. CHEN, *Adv. Mater.* 28 (2016) 3504-3509.

¹¹⁴ J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

¹¹⁵ W. WAN, F. ZHANG, S. YU, R. ZHANG, Y. ZHOU, *New J. Chem.* 40 (2016) 3040-3046.

¹¹⁶ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

Figura 7. Esquema del mecanismo de formación de hidrogeles de grafeno asistido por un reductor químico a partir de una suspensión de GO.



Fuente: W. Chen, L. Yan, *Nanoscale* 3 (2011).

Las metodologías que pueden sintetizar hidrogeles a temperatura ambiente, requieren de tiempos de reacción largos y el uso de reductores específicos como $NaBH_4$, sulfuro de amonio e hidracina. Por el contrario, las metodologías que funcionan a temperaturas mayores, requieren menos tiempo de reacción y son capaces de conseguir hidrogeles con un rango más amplio de reductores, como sulfuro de amonio, boro hidruro de sodio ($NaBH_4$), etilendiamina (EDA), ácido yodhídrico (HI), hidracina, $NaHSO_3$, Na_2S , ácido ascórbico (VC)¹¹⁷ e hidroquinona¹¹⁸
¹¹⁹ ¹²⁰ ¹²¹ ¹²² ¹²³. Dentro de los reductores mencionados, los fabricados con ácido

¹¹⁷ Se ha informado que la hidracina y el $NaBH_4$ forman burbujas de N_2 y H_2 durante el proceso de reducción y formación de un hidrogel de grafeno. Se comenta que la hidracina es más efectiva en este aspecto, debido a que el nitrógeno es más soluble que el hidrógeno, ayudando de manera más significativa en la formación del hidrogel de grafeno.

¹¹⁸ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon* N. Y. 100 (2016) 456-464.

¹¹⁹ W. CHEN, L. YAN, *Nanoscale* 3 (2011) 3132-3137.

¹²⁰ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

¹²¹ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

¹²² H. BI, K. YIN, X. XIE, Y. ZHOU, N. WAN, F. XU, F. BANHART, L. SUN, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5124-5129.

¹²³ Y. LIU, G.Q. Qi, C.L. LIANG, R.Y. BAO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3846-3854.

ascórbico (VC), $NaBH_4$ y hidracina pueden ser transformados en aerogeles sin la necesidad de ser liofilizados, si estos son sometidos a un proceso de congelamiento y descongelamiento anterior a la etapa de secado¹²⁴.

Las metodologías anteriores, involucran tomar una suspensión de GO y contactarla durante un determinado tiempo con un reductor hasta que el hidrogel es formado¹²⁵¹²⁶ ¹²⁷ ¹²⁸ ¹²⁹. Como se muestra Figura 7, en las etapas tempranas de este proceso la reducción de las láminas de GO las vuelven hidrofóbicas por la remoción de sus grupos oxigenados, incrementando la hidrofobicidad y la estructura conjugada π - π , ayudando a que las nanoláminas interactúen y repelan el agua que las rodea formando un hidrogel compacto. Con el avance del proceso de reducción (tiempo de reacción), el hidrogel se encoje y flota en la superficie del líquido¹³⁰ ¹³¹ ¹³².

2.1.4.1.2 Metodología Hidrotermal.

En el proceso hidrotermal/húmedo, el precursor es un sol de GO, donde las nanoláminas de GO están homogéneamente dispersas a través de puentes de hidrógeno con el agua circundante y/o a través de repulsión electrostática entre ellas. Los grupos funcionales son removidos en el proceso hidrotermal, generando una disminución de la hidrofobicidad y pérdida de cargas superficiales, generando una interacción entre las nanoláminas y la separación de fase su morfología

¹²⁴ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

¹²⁵ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon* N. Y. 100 (2016) 456-464.

¹²⁶ W. CHEN, L. YAN, *Nanoscale* 3 (2011) 3132-3137.

¹²⁷ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. Ge, H. Li, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

¹²⁸ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

¹²⁹ S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. WANG, W. GUO, J. SUN, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 30-38.

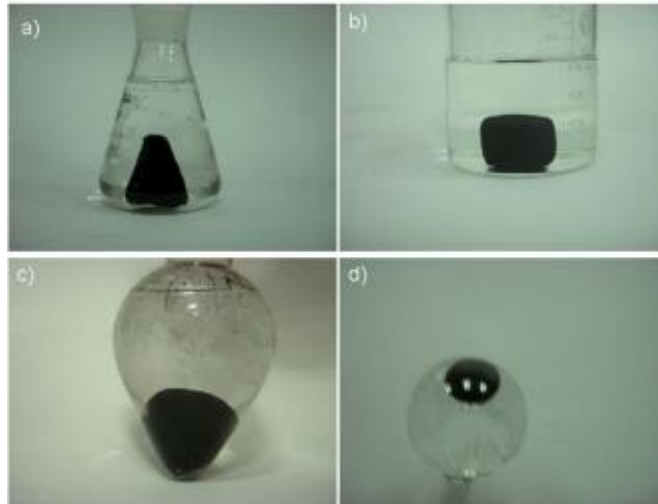
¹³⁰ S. Citation, *Spills of Diluted Bitumen from Pipelines*, 2015.

¹³¹ ITOPF, *ITOPF Tech. Inf. Pap.* (2012).

¹³² The International Tanker Owners Federation, *Itopf* (1981) 0-4.

resultante es una red poderosa 3D de nanoláminas de grafeno aleatoriamente orientadas¹³³.

Figura 8. Hidrogeles sintetizados usando reactores de distinta forma.



Fuente: W. Chen, L. Yan, *Nanoscale* 3 (2011).

El hidrogel formado a través de esta metodología y hasta donde se ha reportado en el resto de las metodologías que usan una suspensión de GO como precursor, toma la forma del recipiente donde se lleva a cabo la reacción, cómo se muestra en la Figura 7. Esta forma del aerogel de grafeno es atribuida a la afinidad del GO hidrofílico hacia las interfaces líquido-gas (agua-aire) y líquido-sólido (solución-paredes del recipiente), que orienta las nanoláminas de grafeno paralelas a estas interfaces¹³⁴.

Una vez formado el aerogel, en el seno de material las nanoláminas están orientadas aleatoriamente, estableciendo uniones entre ellas. Para poder transformar este hidrogel en un aerogel, es necesario someterlo a un proceso de congelamiento y secado (liofilización). Así, después del proceso de congelamiento,

¹³³ The International Tanker Owners Federation, Itopf (1981) 0-4.

¹³⁴ C.S.T. De ARAÚJO, M.M. HOSHINA, M.T.P. SILVA, M.M. ROBERTO, R. VAZ HARA, M.P. MARIN-MORALES, *Oil spills: Environmental consequences and recovery strategies*, 2014.

los aerogeles mantienen aproximadamente la misma forma, tamaño y estructura, manteniéndolas después de ser sumergido en un líquido. En contraste, si el aerogel no es sometido a un proceso hidrotermal y es congelado para conseguir un aerogel, este es frágil y no se puede sumergir en un líquido pues su estabilidad estructural no es preservada¹³⁵. La razón de este hecho, tiene que ver con la mayor resistencia, grado de reducción y entrecruzamiento del hidrogel hidrotermal, lo que permite que puedan preservar o modificar su estructura durante el proceso de congelamiento, de manera tal que su estabilidad estructural no se vea comprometida^{136 137}.

2.1.5 Variables de Síntesis de Hidrogeles de Grafeno

2.1.5.1 Repulsión de láminas de GO y puentes de hidrógeno. Se ha sugerido que la presencia de amoníaco e hidracina en la solución de GO que forma un hidrogel, puede incrementar la repulsión hidrostática de las cargas negativas de las láminas de GO, mejorando su dispersión y estabilizando la estructura de aerogel formado después del proceso de secado, propiciando la formación de una morfología celular del aerogel¹³⁸.

Por otro lado, se ha reportado que el proceso de reducción, disminuye la cantidad de grupos funcionales de las láminas de grafito y la cantidad de agua entre ellas, aumentando las interacciones π - π para el dominio hidrofóbico, produciendo la segregación y formación del hidrogel¹³⁹. Adicionalmente, se ha reportado que los puentes de hidrógeno tienen un rol clave en el proceso de formación de los hidrogeles de grafeno a partir de GO, producto de que estos se forman en los grupos

¹³⁵ D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil

¹³⁶ La relación entre estas variables será discutida en un capítulo aparte, donde se describirá como estas variables influyen la formación del aerogel.

¹³⁷ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

¹³⁸ ITOFP, ITOFP Tech. Inf. Pap. (2012)

¹³⁹ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

funcionales residuales del proceso de reducción, lo que ayuda a formar hidrogeles con buenas propiedades mecánicas y eléctricas¹⁴⁰.

2.1.5.2 Uso de distintos reductores y temperatura. La efectividad del uso de distintos reductores para síntesis de hidrogeles de grafeno, depende fuertemente de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, del tiempo de reacción, concentración y de su poder reductor.

De esta manera, mientras mayor sea el poder reductor, se pueden conseguir hidrogeles a menores temperaturas, menores tiempos de reacción y con menores cantidades de reductor¹⁴¹. Prueba de ello, es que se ha logrado sintetizar hidrogeles de grafeno con sulfuro de amonio, hidracina y $NaBH_4$ a temperatura ambiente, si la reacción dura en torno a días¹⁴². Si la temperatura aumenta a 70 o 95°C, se pueden sintetizar hidrogeles con sulfuro de amonio, VC o Na_2S (considerado un reductor moderado), si la reacción dura entre 15 minutos a 3 horas¹⁴³, por último, se si aumenta la temperatura, la cantidad de reductor disminuye¹⁴⁴. Adicionalmente, se encontró que, para un GO específico, si se utiliza VC y EDA como reductores, los hidrogeles sólo se forman a temperaturas superiores a 80°C (condiciones no hidrotermales) y que la estructura de los aerogeles puede ser destruida si la temperatura es superior a 180°C (condiciones hidrotermales).

De la misma manera, si se usa como reductor amoniaco, los aerogeles se forman a temperaturas mayores a 120°C. Consistente con el mayor grado de reducción inducido por el aumento de temperatura, se encontró que aumentos en la temperatura provocan que los aerogeles disminuyan su tamaño por el mayor

¹⁴⁰ ITO PF, ITO PF Tech. Inf. Pap. (2012) Londres.

¹⁴¹ C.S.T. De ARAÚJO, M.M. HOSHINA, M.T.P. SILVA, M.M. ROBERTO, R. VAZ HARA, M.P. MARIN-MORALES, Oil spills: Environmental consequences and recovery strategies, 2014.

¹⁴² S.E. CHANG, J. STONE, K. DEMES, M. PISCITELLI, Ecol. Soc. 19 (2014) 26.

¹⁴³ I.A. of O. & G. Producers, (2015).

¹⁴⁴ J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

apilamiento por interacciones hidrofóbicas. Esta disminución de tamaño, se relaciona de manera directa con el poder reductor de reductor utilizando, encontrando que para un reductor más fuerte como la VC la disminución de tamaño se da de forma significativa en un rango de temperaturas que va desde 80 a 100°C, para la EDA entre 100-140° y para el amoniaco entre 80 y 180°C. Dentro del mismo contexto, es importante mencionar que la estabilidad térmica del reductor es importante, encontrando que el poder reductor puede disminuir con la temperatura producto de su descomposición, como ha sido reportado para la VC¹⁴⁵.

Por otro lado, para tiempos de reacción, cantidad de reductor y concentración de GO fijas, se encontró que el poder reductor condiciona la cantidad de grupos funcionales remanentes en un proceso de síntesis de aerogeles de grafeno hidrotermal. Así, usando una serie de reductores con capacidad de reducción decreciente como lo es la VC, dietilamina (EDA) y amoniaco, se encontró que la cantidad de grupos C-O removidos por cada reductor aumenta con su poder reductor (VC>EDA>amoniaco) y los aerogeles sintetizados con amoniaco y EDA presentan grupos nitrogenados remanentes después de su proceso de síntesis.

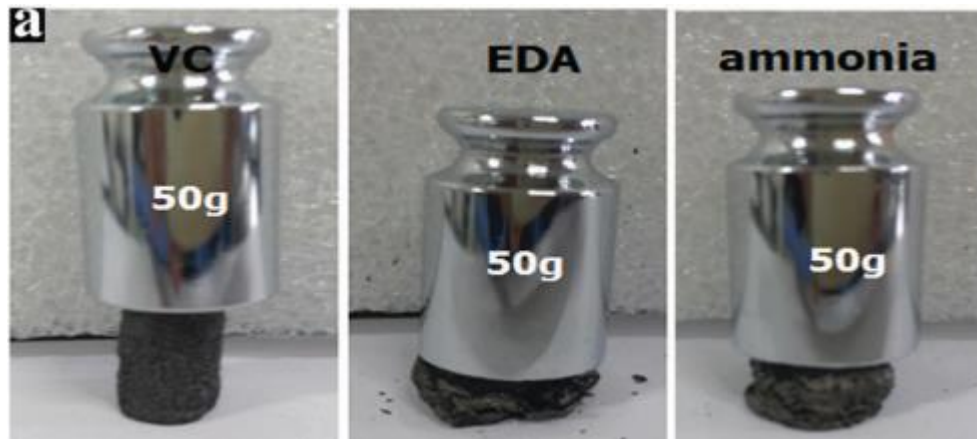
Respecto a la morfología de los aerogeles, se encontró que los aerogeles sintetizados con amoniaco tienen poros más uniformes con paredes más delgadas (menor cantidad de láminas de grafeno) que los aerogeles sintetizados con EDA y VC, debido a que los reductores más fuertes son capaces de retirar una mayor cantidad de grupos funcionales produciendo un apilamiento mayor de las láminas de grafeno. Por otro lado, las suspensiones de reacción de los aerogeles sintetizados con EDA y amoniaco presentan condiciones alcalinas, lo que dificulta el apilamiento de las láminas de grafeno debido su repulsión electrostática. Este comportamiento de poros repercute también en la densidad de los aerogeles, siendo

¹⁴⁵ S. Citation, Spills of Diluted Bitumen from Pipelines, 2015.

la densidad directamente proporcional al grado de reducción (13,7, 6,8 y 4,9 mg/cm^3 para la VC, EDA y amoniaco respectivamente).

De esta manera, debido a las paredes más delgadas, los aerogeles proveniente de reductores más débiles (EDA y amoniaco) son más elásticos que los provenientes de la VC. El mayor grado de reducción de la VC y los grupos funcionales nitrogenados presentes en los aerogeles sintetizados a partir de amoniaco y EDA, provocan que estos últimos tengan ángulos de contacto cercanos a 75° (hidrofílico) en cambio los primeros presentan ángulos de contacto cercanos a 130° (hidrofóbico). Por último, los aerogeles sintetizados con VC muestran mejores propiedades mecánica (Figura 9), debido al mayor grado de reducción que provoca que las láminas de grafeno se encuentren empaquetadas formando una estructura más densa que es capaz de resistir un peso de 50 g, a diferencia de las muestras sintetizadas con EDA y amoniaco.

Figura 9. Comportamiento mecánico de los aerogeles sintetizados con distintos reductores (VC, EDA y amoniaco) cuando sobre ellos es puesta una masa de 50g.



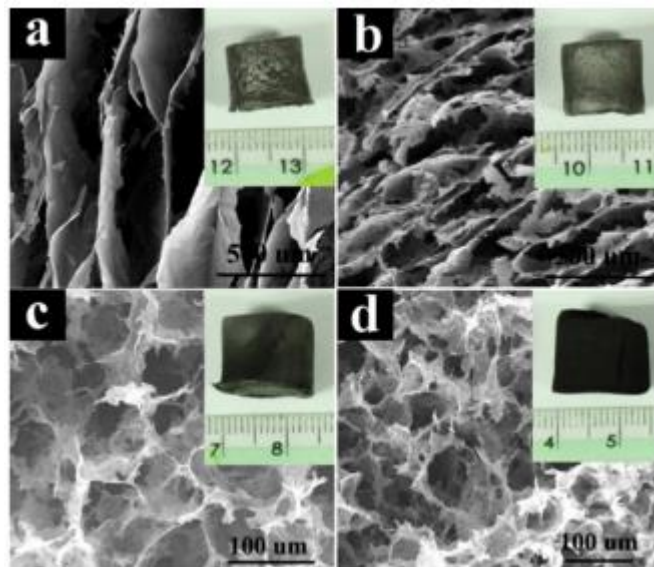
Fuente: WAN, ZHANG, YU, ZHANG, ZHOU, 2016.

Consistente con lo anterior, se reportó que la superficie específica y densidades de aerogeles de grafeno cambian fuertemente con el poder reductor del reductor

utilizado. De esta manera, se utilizó VC, HI y NaHSO₃, encontrando que las superficies específicas y densidades disminuyen con el aumento del poder reductor (HI < VC < NaHSO₃)¹⁴⁶.

Finalmente, se ha encontrado que cuando se utiliza como reductor un metal, estos aerogel pueden tener propiedades adicionales como actividad catalítica y magnética, pero estas partículas hacen que aumente su densidad, lo que provoca una disminución significativa en la capacidad de absorción¹⁴⁷.

Figura 10. Microestructura de aerogel con distinta cantidad de sulfuro de amonio como reductor, en proporción GO: Reductor a) 2:5; b) 1:5; c) 1:10 y d) 1:20.



Fuente: Li, J., Zhao, S., Zhang, G., Gao, Y., Deng, L., Sun, R., & Wong, C.-P. (2015)

Por otro lado, se encontró que la cantidad de reductor puede modificar la morfología y tamaño de los aerogel, según se muestra en la Figura 10. Se observa que la morfología cambia de una laminar a un celular, la densidad del aerogel disminuye y

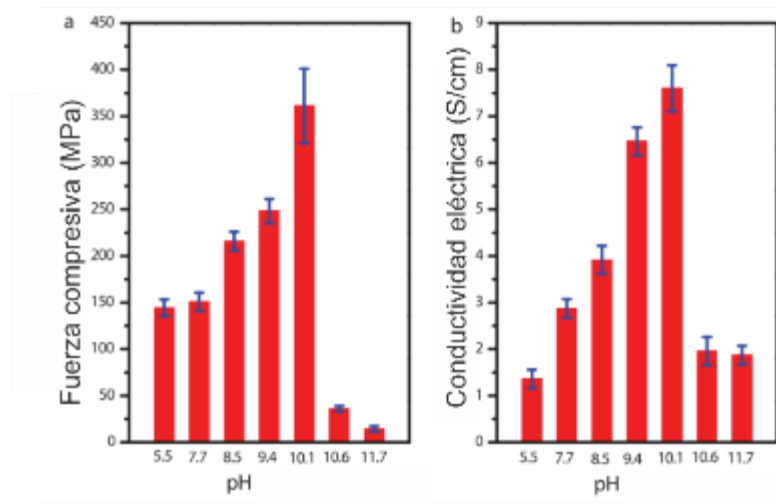
¹⁴⁶ V. AIZENBURG, S. BOWER, R. HAYWARD, A. STEEN, (2008) 1-320.

¹⁴⁷ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. PAN, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 739-746.

la apariencia metálica se pierde con el aumento de la cantidad de reductor. La razón de este comportamiento podría deberse a que cuando el reductor se encuentra en exceso, las nanoláminas de grafito se reducen rápidamente junto al autoensamblado del hidrogel, teniendo menos tiempo para poder migrar y formar la estructura porosa. En cambio, cuando la cantidad de reductor es menor, la reducción de las nanoláminas de GO es más lenta, permitiendo que estas tengan más tiempo para migrar y formar de esta manera una estructura más compacta¹⁴⁸.

2.1.5.3 Efecto del pH.

Figura 11. Impacto del pH en a) el esfuerzo de compresión y b) en la conductividad de aerogeles de grafeno hidrotérmicos.



Fuente: ITOPF, ITOPF Tech. Inf. Pap. (2012).

Se ha reportado que el pH de la síntesis de un hidrogel de grafeno debe ser controlada en un rango adecuado para propiciar la formación del hidrogel. De esta manera, condiciones alcalinas (añadiendo por ejemplo amoníaco como base)

¹⁴⁸ S.E. CHANG, J. STONE, K. DEMES, M. PISCITELLI, Ecol. Soc. 19 (2014) 26.

durante el proceso de reducción, propician el autoensamblado del hidrogel, ayudando a la desoxigenación de la superficie y aumentando el volumen de poro¹⁴⁹.

Como se muestra en la Figura 11, la conductividad eléctrica y el esfuerzo a la compresión de aerogeles de grafeno puede ser optimizada con un pH adecuado. El mecanismo que provoca este efecto puede ser explicado a través del esquema que se muestra en la Figura 5. Inicialmente, las nanoláminas de GO se encuentran homogéneamente dispersas en la suspensión por repulsiones electrostáticas. Con el progreso de la reacción, estas van perdiendo gradualmente sus grupos funcionales, disminuyendo la repulsión electrostática y favoreciendo la formación de aglomerados de láminas de grafeno por interacciones de Van de Waals, lo que a su vez se interaccionan para formar el aerogel.

Cuando el pH es ajustado con amoníaco hasta llegar a 10, la repulsión de las láminas de GO es máxima, lo que provoca que, con el progreso de la reacción, las nanoláminas de grafeno estén más separadas, dificultando que estas puedan formar aglomerados tempranamente. Así, estas forman aglomerados más compactos, debido al acercamiento ordenado de mayor cantidad de láminas de grafeno para formar el hidrogel. De esta manera, las láminas de grafeno están íntimamente entrecruzadas con menor cantidad de agujeros, lo que provoca una mejora de la conductividad eléctrica y el módulo a la compresión, por el menor espaciamiento entre láminas y la mayor cantidad de punto de contacto entre ellas, favoreciendo que los electrones puedan fluir y las tensiones mecánicas puedan distribuirse bajo compresión¹⁵⁰.

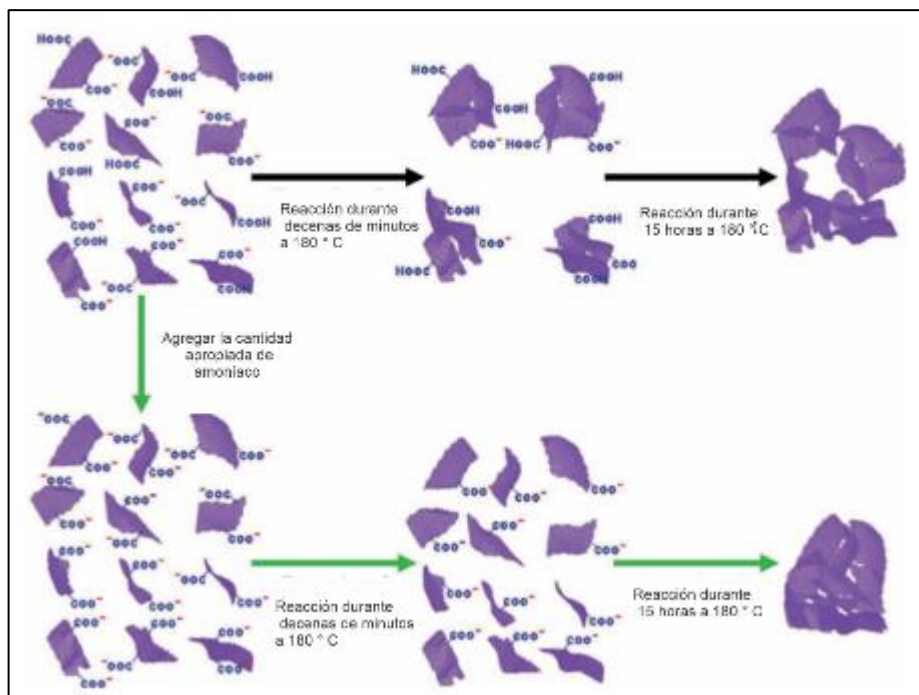
¹⁴⁹ A.K. MISHRA, G.S. KUMAR, *Aquat. Procedia* 4 (2015) 435-442.

¹⁵⁰ ITOPI, *ITOPF Tech. Inf. Pap.* (2012).

También se ha evidenciado que el pH tiene gran influencia sobre el tiempo en que se forma el hidrogel, su tamaño, densidad, volumen de poro, propiedades y morfología¹⁵¹:

Para el tiempo de fabricación del hidrogel en condiciones hidrotermales a 180°C con distintos pH (sin amoníaco con un pH=3 y con amoníaco con un pH=11), se encontró que el hidrogel a pH=11 se forma a partir de los 35 minutos de reacción, en cambio que pH=3 se forma a los 45 minutos.

Figura 12. Esquema del proceso de aglomeración en función de la cantidad de amoníaco como regulador de pH.



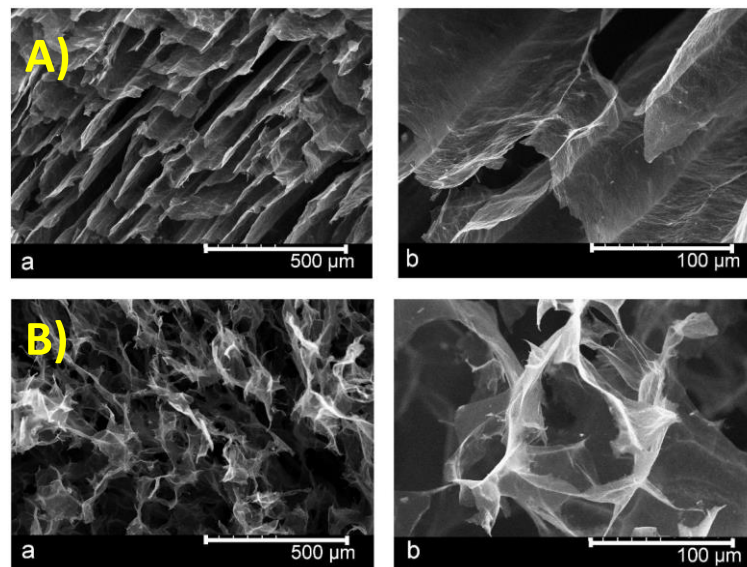
Fuente: D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, 2013.

¹⁵¹ D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil Spill Conf. Proc. 2001 (2013) 591-596.

El tamaño, en tiempos de reacción bajos, los aerogeles formados tienen un tamaño similar, pero cuando el tiempo de reacción aumenta, los aerogeles sintetizados en condiciones ácidas tienen un tamaño menor.

Para el volumen del poro y densidad, el volumen de poro disminuye rápidamente con el aumento del tiempo de reacción, para posteriormente disminuir más lentamente. Esta tendencia se revierte para la densidad. El aerogel a pH=11 se formó en 35 minutos de reacción, tiene una densidad y volumen de poro muy similares a los valores más altos reportados de área específica y densidad ($1,47 \text{ mg}/\text{cm}^3$ y $675 \text{ cm}^3/\text{g}$). En cambio, el aerogel sintetizado a pH=3, se forma más tarde que el sintetizado a pH=11 y los aerogeles fabricados a pH= 3, tienen un volumen de poro más bajos después de 100 minutos de reacción.

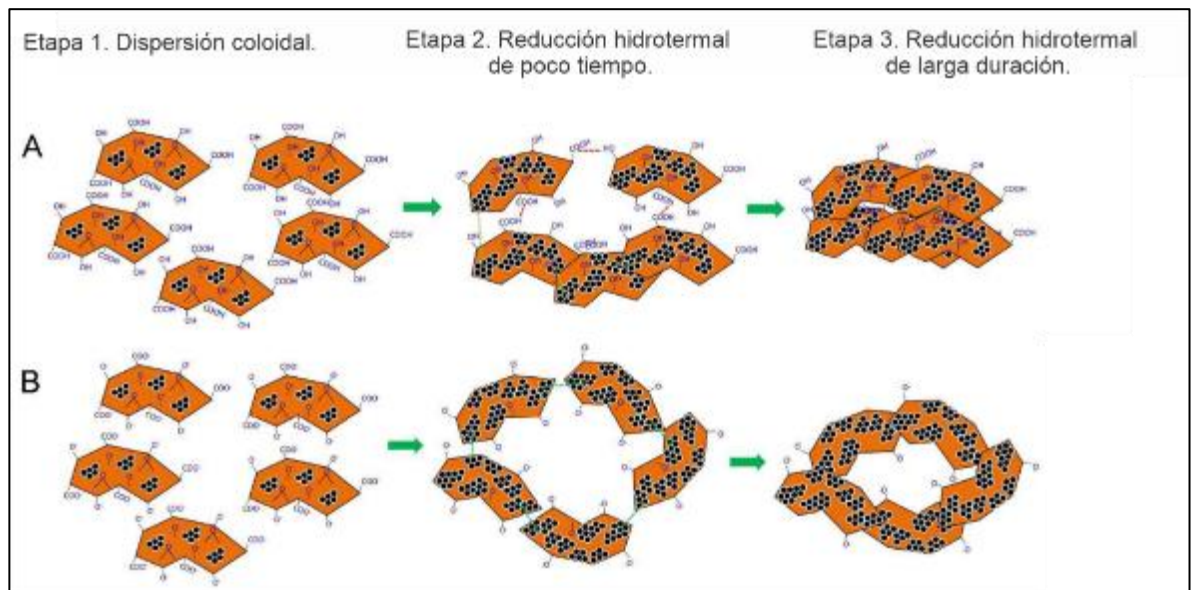
Figura 13. Imagen representativa SEM de aerogeles preparados partiendo de una suspensión de GO a A) pH=3 y B) pH=11 después de 45 minutos de reacción hidrotérmal.



Fuente: D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, 2013.

Respecto a la morfología con los distintos pH (Figura 13), se encontró que a pH=11 las nanoláminas de rGO están dobladas y conectadas a través de los ejes, mientras que a pH=3 están más planas y apiladas principalmente a través del dominio gráfico.

Figura 14. Esquema del mecanismo del proceso de reducción hidrotérmal a pH=3 (A) y pH=11 (B) en distintas etapas (tiempos de reacción).



Fuente: D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, 2013.

Las líneas rojas indican puentes de hidrógeno y líneas azules indican interacciones hidrofóbicas de Van de Waals.

El mecanismo que explica las diferencias antes descritas es mostrado esquemáticamente en la Figura 7. En un pH=11 y en presencia de amoníaco, son removidos intensamente los grupos superficiales oxigenados, especialmente los grupos carboxilo y epoxi. Esta intensiva desoxigenación a pH=11, lleva a la precipitación de hidrogel en tiempos menores. Esta desoxigenación ocurre predominantemente en los bordes donde los grupos carboxilo y en el plano basal,

promoviendo el doblado de las nanoláminas. Además, los grupos oxigenados remanentes dentro del plano basal, como el grupo hidroxilo, está cargado negativamente a este pH, impidiendo el apilamiento de las nanoláminas por interacciones π - π del dominio aromático. De esta manera, las láminas de grafeno se unen principalmente por regiones cercanas a los bordes (Figura 13B).

Cuando se tiene un pH=3, la formación del hidrogel ocurre 10 minutos más tarde y este presenta el doble de contenido de oxígeno. Las nanoláminas de grafeno tienen una arquitectura casi plana sin doblado, que tiene como particularidad ser atribuida al grado modesto de desoxigenación.

En otras palabras, los grupos carboxílicos e hidroxilo presentes, están protonados a estas condiciones de pH, por lo tanto las nanoláminas de GO tienen una carga neutra y así no hay repulsión electrostática entre ellas. Esto y la mayor cantidad de agua intercalada, sugiere que el apilamiento de los planos basales ocurre principalmente por puentes de hidrógeno más que por los grupos oxigenados superficiales. En consecuencia, la morfología plana y las condiciones favorables para establecer puentes de hidrógeno, provoca un apilamiento de los planos basales y una estructura más compacta (Figura 13A)¹⁵².

Por último, se ha reportado que el efecto que tiene el pH también depende de si el poder reductor del reductor depende del pH. De esta manera, para el caso de la VC, se encontró que su poder reductor es óptimo entre pH 7 y 9. Por otro lado, la repulsión electrostática entre las láminas de grafeno a pH básicos es máxima a pH 10 impidiendo la formación de aglomerados de láminas durante la formación del hidrogel, produciendo aerogeles compactos según se explicó en la Figura 5, con menor espaciado entre láminas. De esta manera, la combinación de máximo poder reductor de la VC a pH=9 y de una repulsión electrostática moderada, provoca el

¹⁵² J.D. SHARPE, J.A. KAUFMAN, Z.E. GOLDMAN, A. WOLKIN, M.O. GRIBBLE, Environ. Res. 170 (2019) 472-480.

mayor grado de reducción del aerogel, menor área específica y mejor conductividad eléctrica. Además, a pH extremadamente básicos ($\text{pH} > 11$) la cantidad de grupos funcionales es mayor y la densidad disminuye, provocando que la cantidad de colorantes catiónicos y solventes absorbidos en estas condiciones sea mayor¹⁵³. Adicionalmente, se encontró que el poder reductor del $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mejora en condiciones alcalina (debido a la formación progresiva de H_2S , S^{-2} y $(\text{S}^{-2} + \text{OH}^-)$ con el aumento del pH), lo que provoca un aumento del área superficial, específica y cantidad de grupos funcionales oxigenados removidos de los aerogeles sintetizados con este reductor¹⁵⁴.

2.1.5.4 Concentración y característica del óxido de grafito. La concentración de GO en solución, es una variable clave de fabricación de aerogeles de grafeno. Se ha reportado que concentraciones bajas de grafeno (menores a 1 mg/ml), no son capaces de formar hidrogeles de una sola pieza¹⁵⁵ ¹⁵⁶. Cuando las concentraciones de GO no son suficientemente, la fuerza atractiva entre las laminas y la restricción mutua a la movilidad, resulta en el ensamblaje de hidrogeles de menor tamaño¹⁵⁷. De esta manera, se ha encontrado que concentraciones mayores (por ejemplo 4 mg/ml) producen hidrogeles más densos¹⁵⁸.

Se comparó las características de los hidrogeles y aerogeles de grafeno, sintetizados con tres tipos de GO utilizando una metodología húmeda a 40°C con VC como reductor¹⁵⁹.

¹⁵³ J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. Lv, (2018).

¹⁵⁴ ITOPI, Technical Information, (2011).

¹⁵⁵ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. MASER, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

¹⁵⁶ V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 1210-1222.

¹⁵⁷ Y. XU, K. SHENG, C. LI, G. SHI, *ACS Nano* 4 (2010) 4324-4330

¹⁵⁸ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 15482-15488.

¹⁵⁹ Y. LIU, G.Q. Qi, C.L. LIANG, R.Y. BAO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3846-3854.

Los GO utilizados son los siguientes: modificado de Hummers¹⁶⁰, dos etapas de oxidación¹⁶¹ y oxidación de grafito expandido^{162 163}. Se encontró que el GO sintetizado con dos etapas de oxidación, produce una distancia inter-lámina apropiada entre las láminas de GO, ayudando a la inserción de las moléculas de VC entre ellas (0,94 nm) en el proceso de reducción. Al mismo tiempo, menores tamaños de las láminas de óxido de grafito mejoran la formación de 3D porosas. De esta manera, la combinación de ambos factores mejoran las propiedades mecánicas y eléctricas¹⁶⁴.

2.1.5.5 Tiempo de reacción. Se ha demostrado que el tiempo de reacción es fundamental para la formación y características de un hidrogel de grafeno.

Para una reacción hidrotermal realizada en un reactor cilíndrico con un proceso de liofilización para conseguir un aerogel, se ha encontrado que la altura y el volumen del poro gradualmente disminuyen con el tiempo de reacción, en tanto que su densidad aumenta. Esta disminución, es un indicativo macroscópico de la intensificación del entrecruzamiento entre las láminas de grafeno y su apilamiento por interacciones π - π . Adicionalmente, se ha encontrado que existe un tiempo límite para permitir la formación de hidrogel. Por ejemplo, se encontró que: para una reacción hidrotermal realizada a 180°C, este tiempo debe al menos 45 minutos con una concentración de GO de 2 mg/ml ; para una reacción hidrotermal con la misma concentración de GO y a la misma temperatura, se encontró que la formación del

¹⁶⁰ D.C. MARCANO, D.V. KOSYNKIN, J.M. Berlin, A. SINITSKII, Z.Z. Sun, A. SLESAREV, L.B. ALEMANY, W. Lu, J.M. Tour, ACS Nano 4 (2010) 4806-4814.

¹⁶¹ V.C. TUNG, M.J. ALLEN, Y. YANG, R.B. KANER, Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 25-29.

¹⁶² J. CAO, G.Q. QI, K. KE, Y. LUO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, J. Mater. Sci. 47 (2012) 5097-5105.

¹⁶³ Y.X. PAN, Z.Z. YU, Y.C. OU, G.H. HU, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 38 (2000) 1626-1633.

¹⁶⁴ Y. LIU, G.Q. Qi, C.L. LIANG, R.Y. BAO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 3846-3854.

aerogel puede darse entre 35 y 45 minutos dependiendo del pH en que esta sea realizada¹⁶⁵.

Con tiempo menores a este umbral, las nanoláminas de rGO permanecen dispersas en agua, pues el grado de reducción de las láminas de rGO no es suficiente y los enlaces con las moléculas de agua son prevalentes, frente a la interacción entre láminas de rGO por enlaces π - π y puentes de hidrógeno. Consistente con las explicaciones anteriores, se ha encontrado que el aumento del tiempo de reacción produce hidrogeles más rígidos y menos elásticos¹⁶⁶.

2.1.6 Metodologías de Secado de Hidrogeles. Como se mencionó anteriormente, la mayoría de las metodologías para fabricar aerogeles de grafeno requiere una etapa para eliminar el solvente del hidrogel formado. Dicho proceso se realiza a través de dos estrategias: secado directo del hidrogel y congelamiento con un proceso de liofilización posterior¹⁶⁷.

2.1.6.1 Proceso de Secado Directo. El proceso de secado directo no requiere dispositivos especiales (alta presión, baja temperatura y vacío), por lo que es más económico y adecuado para un escalamiento industrial. Sin embargo, el aerogel formado sufre distorsiones en el su volumen final y su estructura¹⁶⁸.

Dicho fenómeno de distorsión se cuantifica a través de la contracción de volumen. Clásicamente se teoriza que los bajos grados de contracción de volumen de hidrogeles están asociados a tres factores: volumen de poro adecuado, una apropiada resistencia de la de la red de grafeno y una baja tensión superficial del líquido. Se ha demostrado que las más relevantes son la resistencia del hidrogel y

¹⁶⁵ E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

¹⁶⁶ Ibid.

¹⁶⁷ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

¹⁶⁸ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

el tamaño de los poros. De esta manera, la contracción por volumen disminuye con el aumento de la resistencia de la red de grafeno y con el aumento del tamaño del poro. La disminución de la contracción de volumen es más marcada mientras más pequeño es el tamaño del poro¹⁶⁹.

La acción capilar causada por la evaporación del agua no puede ser evitada durante el proceso de secado a presión atmosférica. Esto normalmente resulta en el colapso de la estructura porosa y no es favorable para la preparación de aerogeles elásticos y ultralivianos¹⁷⁰. La presión capilar se relaciona a través de la ecuación de Laplace con el ángulo de contacto (θ), la tensión superficial (γ) y el radio de poro (r) a según la Ecuación 1.

$$P = (2\gamma \cos \theta) / r \quad \text{Ecuación 1}$$

Según la Ecuación 1, mientras mayor sea el diámetro de un poro dentro de la estructura tridimensional, menor es la fuerza capilar que se aplica sobre la estructura, lo que favorece la realización de un secado en condiciones ambientales. Según lo que se comentó anteriormente, la mayor resistencia de la estructura tridimensional favorece el secado en condiciones ambientales y dicha resistencia se relaciona de manera directa con el espesor de las paredes que forman la red tridimensional¹⁷¹.

¹⁶⁹ D. WU, R. FU, J. Porous Mater. 15 (2008) 29-34.

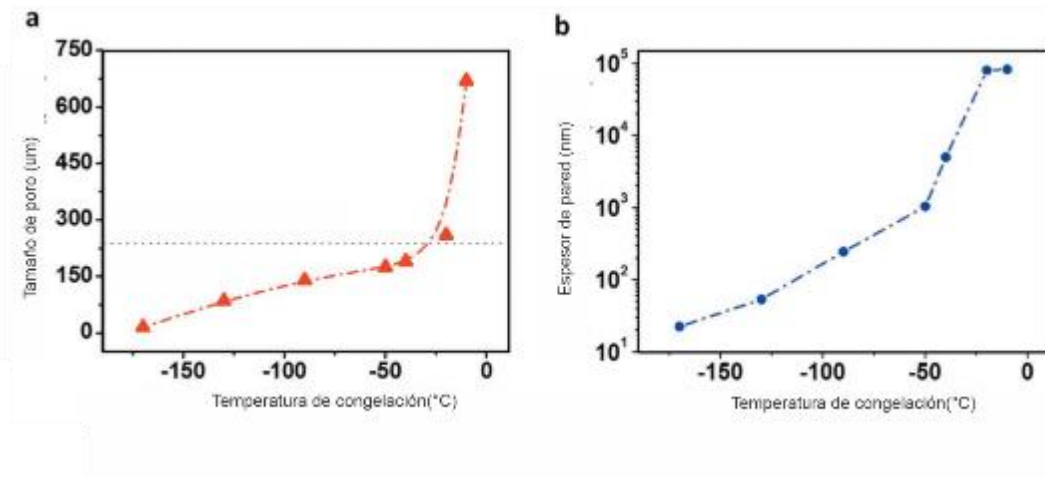
¹⁷⁰ V. CHABOT, D. HIGGINS, A. YU, X. XIAO, Z. CHEN, J. ZHANG, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1564-1596.

¹⁷¹ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 19268-19272.

2.1.7 Congelamiento y liofilización.

2.1.7.1 *Congelamiento*. Se ha encontrado que se puede controlar el tamaño de poro y su orientación en aerogeles de grafeno cilíndricos, sometiendo a sus hidrogeles a un congelamiento axial, controlando la temperatura y velocidad de congelamiento¹⁷².

Figura 15. Medida estadística a) del tamaño de poro y b) espesor de pared de poro como función de la temperatura de congelamiento direccionado.



Fuente: XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. (2013).

En la figura 15 se muestra un gráfico de la media estadística del tamaño de poro y del espesor de pared a distintas temperaturas de congelamiento axial, de un hidrogel hidrotermal. Se observa que el tamaño de poro aumenta 70 veces desde 10 – 15 μm a $-170^{\circ}C$ hasta 700 – 800 μm a $-10^{\circ}C$. El espesor de las paredes de los poros aumenta dramáticamente cuando la temperatura es elevada, desde 20 nm a -170 hasta 800 μm a $-10^{\circ}C$. De esta manera, la densidad de poroso aumenta, su tamaño disminuye y el espesor de las paredes de los poros disminuye con la disminución de la temperatura. Es importante mencionar que las medidas anteriores

¹⁷² T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, Carbon N. Y. 100 (2016) 456-464.

son referidas a los cortes perpendiculares a la dirección axial de congelamiento y que la morfología de la estructura porosa cambia de un celular hacia una laminar con el incremento de la temperatura de congelamiento¹⁷³.

Por otro lado, como se muestra en la figura 15, la microestructura del aerogel de grafeno tiene una influencia crucial sobre la afinidad de absorción de agua de las esponjas, encontrándose que a temperaturas menores que -50°C, se obtienen esponjas capaces de absorber agua, en cambio para temperaturas mayores que -20°C, se obtienen esponjas que repelen el agua. De esta manera, el tamaño de poro determina la afinidad de absorción de agua. La explicación de este comportamiento puede darse semi-cuantitativamente utilizando el modelo de Cassie-Baxter, que determina el ángulo de contacto de un líquido sobre una matriz compuesta. Para el caso de un aerogel de grafeno, el ángulo de contacto del agua sobre el aerogel $\theta_{agua,aerogel}$, puede ser expresado por la fracción de superficie del aire en el aerogel (σ_{aire}), el ángulo de contacto del agua en el aire ($\theta_{agua,aire}$), la fracción de superficie del grafeno en el aerogel ($\sigma_{grafeno}$) y del ángulo de contacto del agua en el grafeno ($\theta_{agua,grafeno}$), través de la ecuación 2¹⁷⁴:

$$\cos \theta_{agua,aerogel} = \sigma_{aire} \cos \theta_{agua,aire} + \sigma_{grafeno} \cos \theta_{agua,grafeno} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para el caso de un aerogel de grafeno, la suma de las áreas superficiales asociadas al aire y al grafeno deben sumar 1 ($\sigma_{aire} = (1 - \sigma_{grafeno})$). Por otro lado, se puede asumir que el ángulo de contacto del agua en el aire ($\theta_{agua,aire}$) tiene un valor de 180°C. De esta manera, la ecuación 2 se transforma en la :

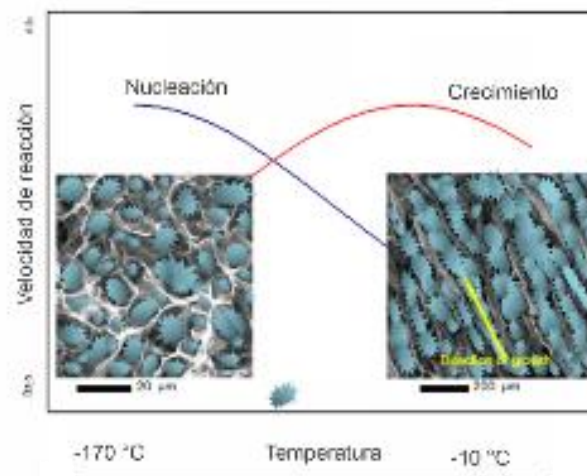
$$\cos \theta_{agua,aerogel} = \sigma_{grafeno} (1 + \cos \theta_{agua,grafeno}) - 1 \quad \text{Ecuación 3}$$

¹⁷³ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, Sci. Rep. 3 (2013) 1-6.

¹⁷⁴ Ibid.

Es conocido que el grafeno es un material hidrofóbico, por lo que su ángulo de contacto es mayor que 90° , lo que implica que el $\cos\theta_{agua,grafeno}$ oscila entre 0 y -1. De esta manera, mientras mayor sea el valor de $\sigma_{grafeno}$, el valor del $\cos\theta_{agua,aerogel}$ tiende a 0. Así, cuando la superficie de la sección interfacial asociada al grafeno se vuelve más densa (densidad mayor y tamaño de poro menor), la superficie del aerogel se vuelve más hidrofílica, mejorando la humectabilidad de agua del material¹⁷⁵.

Figura 16. Esquema cualitativo de la relación entre nucleación y crecimiento de cristal como función de la temperatura de congelamiento durante la solidificación de hielo.



Fuente: XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. (2013)

La explicación del efecto de las temperaturas de congelamiento en el tamaño de poro (Figura 16) puede ser descrita en función de la solidificación del hielo, que involucra dos procesos individuales pero consecutivos: nucleación y crecimiento de cristales de hielo. Mayores gradientes de temperatura incrementan la velocidad de nucleación y suprimen la velocidad de crecimiento de los cristales de hielo. Como

¹⁷⁵ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, Sci. Rep. 3 (2013) 1-6.

se muestra en la Figura 16, bajas tasas de solidificación de hielo (menores gradientes de temperatura y mayores temperaturas de enfriamiento) producen cristales de hielo más grandes, con mayor dispersión de grafeno entre los cristales. Se obtiene una estructura porosa con un tamaño mayor del poro y paredes gruesas de grafeno.

En contraste, una tasa de solidificación rápida (mayores gradientes de temperatura y menores temperaturas de enfriamiento), produce un espaciado más pequeño y paredes más delgadas. Es importante mencionar que una excesiva baja velocidad de enfriamiento, genera esponjas con gran tamaño de poro, provocando que estas puedan colapsar. Por ejemplo, se encontró que el congelamiento en un congelador doméstico (-20°C), produce esponjas que no mantienen su forma¹⁷⁶.

En conclusión, con mayores gradientes de temperatura la nucleación es preponderante frente al crecimiento del cristal, propiciando la formación de poros pequeños y paredes de grafeno delgadas. Por el contrario, con gradientes de temperatura menores, se favorece el crecimiento del cristal frente a su nucleación, consiguiendo tamaño de poros mayores con paredes de grafeno gruesas.

Una de las preguntas que deja la explicación anterior es la siguiente ¿por qué el grafeno dentro de la estructura del hidrogel prefiere no estar en su posición original y se reacomoda con el crecimiento de los cristales de hielo? Esta pregunta puede ser resuelta considerando la energía interfacial del cristal en crecimiento y la naturaleza hidrofóbica del grafeno. El frente del cristal de hielo puede considerarse como un sistema bifásico, compuesto por una capa de hielo y otra de agua. Teniendo en cuenta el principio de energía mínima, la interfaz absorber moléculas de agua externa y así forma un cristal de hielo, más que nanoláminas de grafeno, lo que produciría un desajuste en la interfase agua-hielo, aumentando la energía

¹⁷⁶ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, Sci. Rep. 3 (2013) 1-6.

interfacial. Por lo tanto, durante el crecimiento del cristal, las láminas de grafeno son espontáneamente repelidas del frente de hielo, formando paredes gruesas, dispersas a través del cristal de hielo¹⁷⁷.

Normalmente los aerogeles de grafeno tienen una distribución de poros aleatorias a lo largo de toda su estructura. Sin embargo, se ha encontrado que aerogeles e hidrogeles de grafeno con una microestructura alineada, son interesantes para aplicaciones ambientales como absorbentes, filtros y materiales conductores¹⁷⁸.

Cuando se somete un hidrogel de grafeno a un proceso de congelamiento, la estructura original del hidrogel es modificada, según lo que se discutió anteriormente. Esto se produce por el crecimiento de los cristales de agua dentro del hidrogel que, al ir formándose, desplazan las láminas de grafeno que originalmente están estructuradas fuera del cristal, favoreciendo nuevas interacciones entre ellas y formando microcanales continuos. Dicho proceso de congelamiento puede mejorar, empeorar o producir nuevas propiedades de material. El proceso de congelamiento anterior se denomina auto-ensablado inducido por segregación con hielo (ISISA)¹⁷⁹.

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica, se ha encontrado que una distribución anisotrópica en aerogeles de grafeno, tiene un gran impacto sobre sus propiedades eléctricas. La alineación de las láminas de grafeno sobre el hidrogel, se logra por un proceso de congelamiento unidireccional en nitrógeno líquido sobre una suspensión de GO y una posterior etapa de reducción térmica. Dicho proceso de direccionamiento de las láminas de grafeno y la formación de microcanales continuos provocados por el crecimiento de los cristales de agua, mejora la

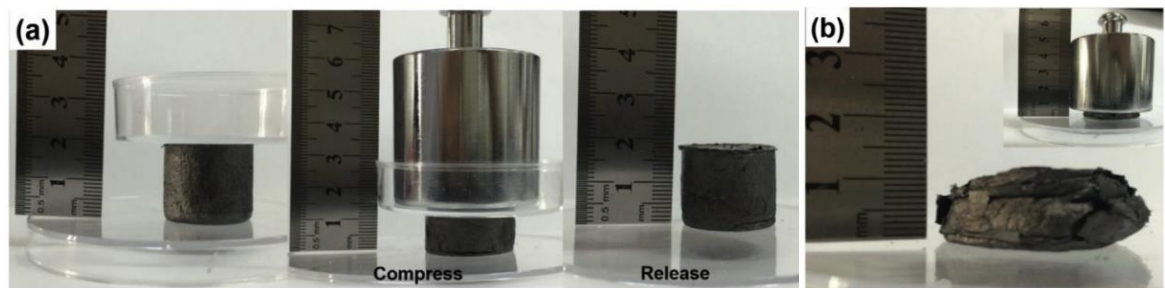
¹⁷⁷ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1-6.

¹⁷⁸ V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 1210-1222.

¹⁷⁹ Z. WANG, X. SHEN, N.M. HAN, X. LIU, Y. WU, W. YE, J.K. KIM, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6731-6741.

conducción eléctrica de los aerogelados formados¹⁸⁰. Además, se ha evidenciado que la resistencia eléctrica del aerogel depende de su compresión, es decir que, a mayor compresión, mayor punto de contacto entre las láminas de grafeno, consecuente al aumento de su densidad, que resulta en una mejora de la conductividad eléctrica¹⁸¹.

Figura 17. A) Fotografía de un aerogel de densidad $8,3 \text{ mg/cm}^3$ preparado con un proceso de congelamiento direccional, soportando 9000 veces su propio peso (500 g) exhibiendo un buen desempeño a la compresión b) Fotografía de un aerogel de densidad $8,3 \text{ mg/cm}^3$ preparado con un proceso de congelamiento en masa, soportando 9000 veces su propio peso (500 g) mostrando que dicho aerogel tiene peores propiedades mecánicas.



Fuente: Liu, T., Huang, M., Li, X., Wang, C., Gui, C.-X., & Yu, Z.-Z. (2016).

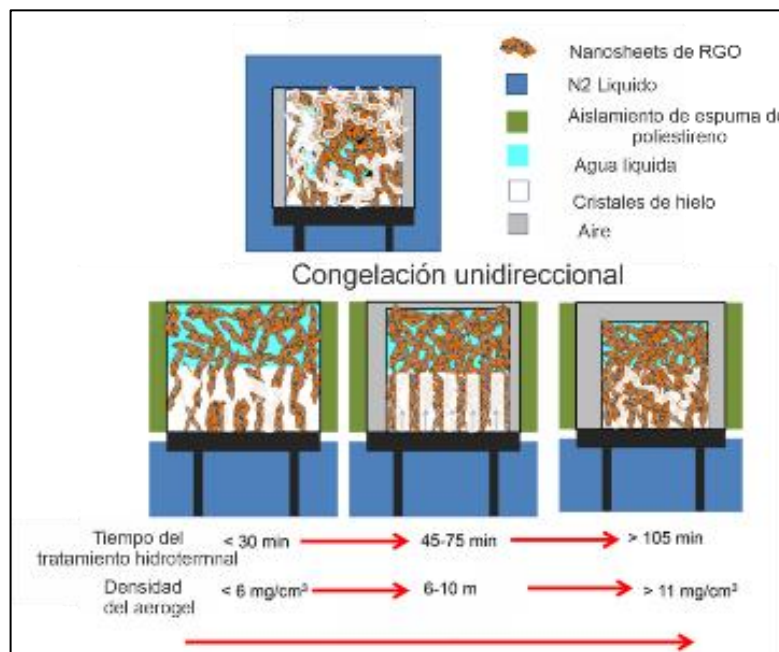
De la misma manera que la conducción eléctrica, las propiedades mecánicas de los aerogelados de grafeno también se ven fuertemente influenciadas por procesos de congelamiento direccionados. Como se muestra en la Figura 10, el aerogel de densidad $8,3 \text{ mg/cm}^3$ preparado con un proceso de congelamiento direccional axial, es capaz de resistir 9000 veces su propio peso y después de que el peso es removido este recupera su forma original.

¹⁸⁰ Z. WANG, X. SHEN, N.M. HAN, X. LIU, Y. WU, W. YE, J.K. KIM, Chem. Mater. 28 (2016) 6731-6741.

¹⁸¹ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, Carbon N. Y. 100 (2016) 456-464.

En cambio, el aerogel equivalente preparado por una metodología de congelamiento en masa, no puede soportar dicha masa volviéndose frágil después de la compresión. Este comportamiento, de la resistencia mecánica, se replicar en la dirección radial, obviamente con diferencias en las magnitudes de los esfuerzos, provocadas por la orientación de las láminas de grafeno en la dirección axial. Adicionalmente, se encontró que con el aumento en la densidad del aerogel, el módulo de Young también aumenta debido a que mayores densidades de puntos de contacto de las nanoláminas de grafeno que contribuyen a formar interacciones más fuertes entre ellas¹⁸².

Figura 18. Ilustración del crecimiento de cristales de agua para distintas condiciones de congelamiento en función del grado de entrecruzamiento de hidrogeles de grafeno hidrotermales



Fuente: V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, (2019).

¹⁸² T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, Carbon N. Y. 100 (2016) 456-464.

Se encontró que las propiedades mecánicas son fuertemente influenciadas por la temperatura de congelamiento direccional, encontrando que la disminución de la temperatura de congelamiento, produce un aumento del módulo de Young y una disminución de la región elástica del aerogel¹⁸³.

Es importante mencionar, que para que los procesos de alineación inducidos por congelamiento (ISISA) aplicados a hidrogeles de grafeno sean exitosos (Figura 18), es necesario que el grado de reducción y por lo tanto el grado de entrecruzamiento entre láminas grafeno debe ser adecuado, por ejemplo: para hidrogeles sintetizados a temperatura ambiente con hidracina como reductor, se encontró que el tiempo de reducción óptimo no puede ser menor a 1 día¹⁸⁴; para hidrogeles sintetizados a 95°C con VC como reductor, se encontró que el tiempo óptimo debe ser de 1 hora¹⁸⁵; para hidrogeles sintetizados a 70°C con VC como reductor, se encontró que el tiempo óptimo debe ser de 4 horas¹⁸⁶ y para hidrogeles sintetizados en condiciones hidrotermales sin reductor se encontró el tiempo óptimo es entre 45-75 min¹⁸⁷ o 15 horas si el proceso si se añade amoníaco o hidróxido de sodio¹⁸⁸. La razón de este fenómeno es explicada en la Figura 18.

El congelamiento en conglomerado produce un acrecentamiento isotrópico de los cristales, entretanto que el congelamiento unidireccional produce una ampliación anisotrópica. La morfología de los microcanales producidos por el crecimiento anisotrópico depende del grado de entrecruzamiento de las láminas de grafeno (mayor o menor tiempo de reacción): Para grados de entrecruzamientos bajos

¹⁸³ XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1-6.

¹⁸⁴ S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. GE, H. LI, *Nanoscale* 11 (2019) 10372-10380.

¹⁸⁵ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

¹⁸⁶ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 456-464.

¹⁸⁷ V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 1210-1222.

¹⁸⁸ H. BI, K. YIN, X. XIE, Y. ZHOU, N. WAN, F. XU, F. BANHART, L. SUN, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5124-5129.

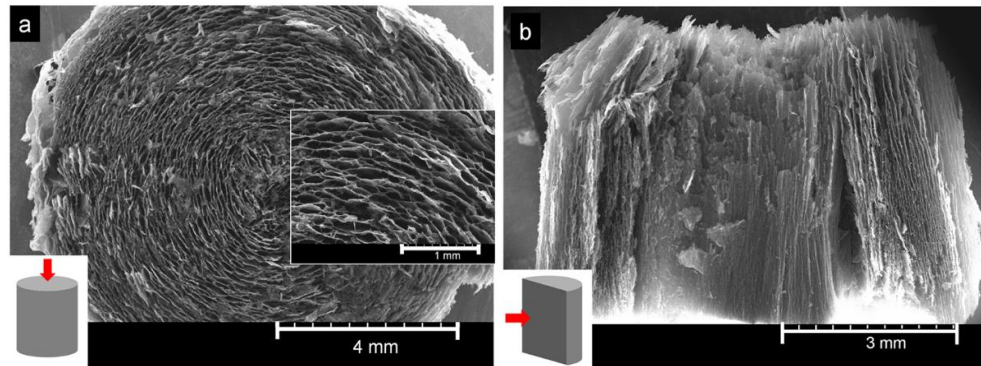
(antes de la formación del hidrogel), una cierta orientación de las láminas es inducida, pero ellas se encuentran interconectadas horizontalmente, provocando la eventual pulverización de las muestras y la ausencia de microcanales dentro de la estructura. Esto se provoca por la baja cantidad de láminas y la gran cantidad de agua entre ellas, causando que ellas no se puedan entrecruzar adecuadamente.

Con el aumento del entrecruzamiento hasta un punto adecuado, el crecimiento de columnas lo hace desde la parte inferior hasta la superior siendo envueltas por las láminas de grafeno. Estas láminas están originalmente entrecruzadas, pero no suficientemente rígidas para como no poder reorientarse libremente alrededor del cristal de hielo.

En contraste, los hidrogeles con mayores grados de entrecruzamiento, no permiten el crecimiento del cristal de manera recta, pudiendo hacerlo de forma sinuosa. De esta manera, el cristal debe forzar su camino a través de una red reticulada y densa, formando de esta manera poros estrechos alrededor de las láminas. Consistente con lo anterior, se encontró que el volumen de poro, densidad y acabado de los aerogeles cambian en los rangos de entrecruzamiento donde el congelamiento direccionado tiene influencia. De esta manera, se informa un umbral de entrecruzamiento (razón O/C) en el cual se puede direccionar las láminas de grafeno y este oscila entre aproximadamente 14 y 34% que depende fuertemente de las condiciones estudiadas¹⁸⁹.

¹⁸⁹ V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 1210-1222.

Figura 19. Imagen SEM de baja magnificación de un aerogel de grafeno con congelamiento direccionado axial. a) Sección transversal y b) sección longitudinal.



Fuente: V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ. (2019).

2.1.7.2 Efecto del solvente en proceso de congelamiento de hidrogeles de grafeno.

En la literatura, este tópico está escasamente tratado y en la totalidad de los trabajos tiene un rol secundario. En este aspecto, se puede clasificar los solventes utilizados en el hidrogel principalmente en cuatro grupos: agua¹⁹⁰, etanol¹⁹¹, mezclas de etanol agua¹⁹² y soluciones acuosas con otros compuestos químicos¹⁹³.

En la mayoría de los trabajos, no se discute el efecto que tiene el solvente en el proceso de congelamiento. Al respecto, el efecto puede ser ilustrado según lo que se muestra Figura 19, en donde un hidrogel es sumergido en una solución de amoníaco al 14% previo a la etapa de congelamiento, consiguiendo de esta manera

¹⁹⁰ T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, Carbon N. Y. 100 (2016) 456-464.

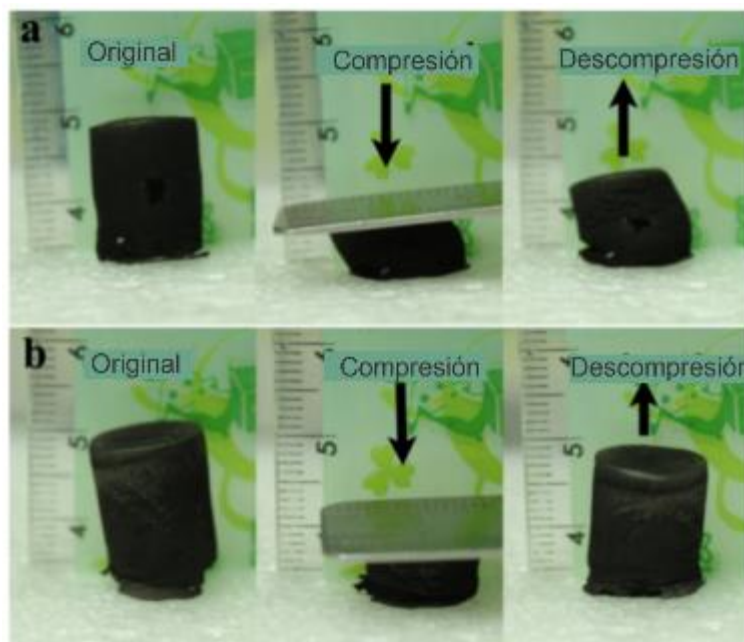
¹⁹¹ X. HE, Q. LIU, W. ZHONG, J. CHEN, D. SUN, H. JIANG, K. LIU, W. WANG, Y. WANG, Z. LU, M. LI, X. LIU, X. WANG, G. SUN, D. WANG, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 19350-19362.

¹⁹² C. WANG, C. ZHANG, S. CHEN, Carbon N. Y. 148 (2019) 267-276.

¹⁹³ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 15482-15488.

un hidrogel superelástico comparado con el hidrogel solo congelado con agua. La explicación de esta diferencia podría deber al menor punto de fusión de la solución de amoníaco, lo que reduce la expansión volumétrica del hielo durante su congelamiento y retarda el congelamiento del hidrogel, lo que ayuda a mantener intacta la estructura del hidrogel¹⁹⁴. Esta explicación podría extrapolarse en la síntesis de los otros aerogeles, siendo una variable susceptible de ser optimizada.

Figura 20. Efecto del solvente en la etapa de congelamiento de un hidrogel de grafeno. A) El solvente es agua. B) El solvente es una solución de amoníaco al 14%

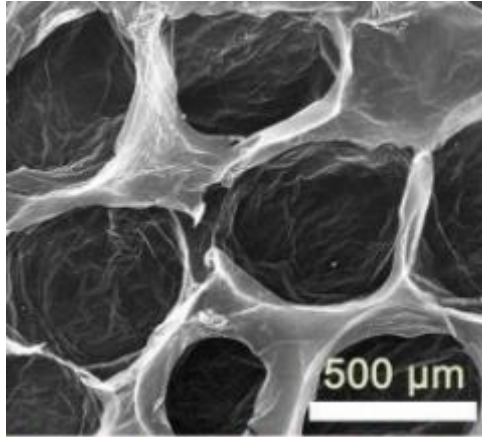


Fuente: J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Mater. (2015).

¹⁹⁴ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 15482-15488.

2.1.7.3 Súper elasticidad de aerogeles de grafeno

Figura 21. Fotografía SEM de un aerogel superelástico



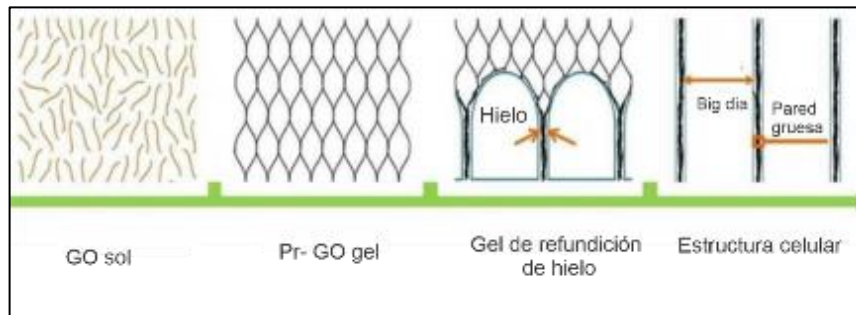
Fuente: S. Yan, G. Zhang, F. Li, L. Zhang, S. Wang, H. Zhao, Q. Ge, H. Li, (2019).

La súper elasticidad en los aerogeles de grafeno se refiere a una compresibilidad reversible del 99% del material, es decir que el aerogel puede ser comprimido un 99% y volver a su estado inicial¹⁹⁵. Dicha propiedad se presenta cuando su microestructura tiene una morfología celular (Figura 13), con paredes formadas por algunas láminas de grafeno interconectadas por interacciones π - π , lo que permite que las láminas de grafeno se puedan doblar cuando son sometidas a una deformación, mejorando la superelasticidad con el aumento del tamaño de la nanolámina de grafeno, permitiendo de esta manera su doblado bajo una deformación¹⁹⁶.

¹⁹⁵ J. ZHOU, Y. CHEN, H. LI, R. DUGNANI, Q. DU, H. URREHMAN, H. KANG, H. LIU, J. Mater. Sci. 53 (2018) 4067-4077.

¹⁹⁶ M. PAN, J. WANG, M. HUA, G. GAO, X. WANG, J. WEI, Carbon N. Y. 154 (2019) 384-390.

Figura 22. Metodología de formación de aerogeles súper elásticos a partir de una suspensión de GO, con la formación de un hidrogel con un reductor a temperatura ambiente, congelamiento y secado a presión atmosférica.

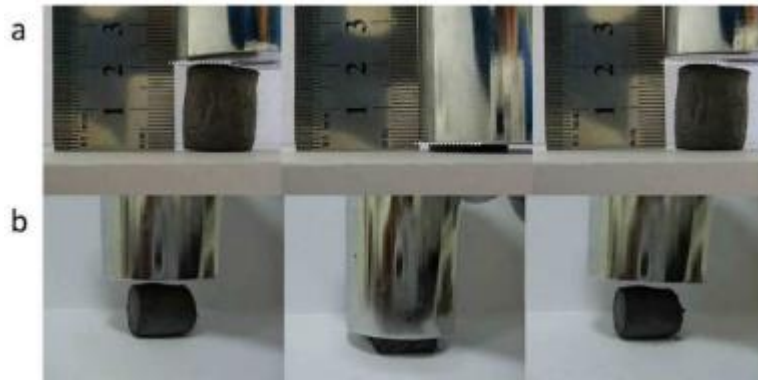


Fuente: H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, J. (2015).

Una de las metodologías que se han usado en la literatura para conseguir aerogeles súper elásticos se muestra en la Figura 22. Inicialmente se toma una suspensión de GO, se contacta con un reductor durante un determinado tiempo a temperatura ambiente, lo que permite conseguir un hidrogel. Posteriormente este hidrogel es sometido a congelamiento a -18°C , cambiando la microestructura del hidrogel, aumentando el tamaño del poro y dejando las paredes con un espesor de algunas láminas de grafeno. Finalmente, este hidrogel puede ser secado a temperatura ambiente producto del aumento del tamaño del poro, consiguiendo un aerogel con estructura celular que puede alcanzar un 90% de deformación volviendo a su forma original (Figura 22), mostrando las tres regiones distintivas en su curva esfuerzo-deformación: elástica, plateau y densificación. Es importante mencionar, que el grado de reducción del hidrogel que se forma en un principio debe ser adecuado (a través del tiempo de reacción), pues se debe controlar las interacciones π - π entre láminas de rGO, de manera tal de que están en el proceso de congelamiento lento y puedan formar una estructura celular¹⁹⁷.

¹⁹⁷ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 19268-19272.

Figura 23. Test de compresión a) axial y b) longitudinal del aerogel súper elástico de grafeno.



Fuente: H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, J. (2015).

Basado en lo anterior, se ha reportado la fabricación de aerogeles elásticos, cuando los tiempos de reacciones son bajos, disminuyendo su elasticidad con el aumento en el tiempo de reacción¹⁹⁸. Este resultado se explica por el aumento del grado de entrecruzamiento, que impide la formación de una estructura celular durante el proceso de congelamiento.

Dentro de los aerogeles súper-elásticos de grafeno, se reportó que se puede conseguir que estos tengan un módulo de Poisson negativo, si estos son sometidos a un proceso de congelamiento direccionado, que produzca un patrón orientado hiperbólico de las láminas dentro de la estructura del aerogel. Los materiales que tienen su módulo de Poisson negativo, se angostan en su dirección transversal cuando son comprimidos en la dirección longitudinal, lo cual es interesante en distintas aplicaciones en objetos de protección como armaduras, absorbedores de impacto, materiales de empaque y como nuevos materiales en aplicaciones medioambientales¹⁹⁹.

¹⁹⁸ S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. WANG, W. GUO, J. Sun, Appl. Surf. Sci. 445 (2018) 30-38.

¹⁹⁹ J. ZHOU, Y. CHEN, H. Li, R. DUGNANI, Q. Du, H. URREHMAN, H. KANG, H. LIU, J. Mater. Sci. 53 (2018) 4067-4077.

2.1.8 Conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica de aerogeles de grafeno y su cambio con la compresión es atribuida a la formación de nuevos puntos de contacto en la red tridimensional durante el proceso de compresión²⁰⁰.

Además, la conductividad eléctrica mejora con el grado de reducción a través del tiempo de reacción en la formación de hidrogel de grafeno²⁰¹; por el poder reductor del reductor utilizado (HI, VC, NaHSO₃), que ayuda a obtener aerogeles más densos con el aumento del poder reductor, lo que mejora el transporte de electrones a lo largo de su estructura; y por un proceso de recocido a alta temperatura en atmósfera inerte ayuda a restituir la estructura gráfica del grafeno por la remoción de los grupos funcionales del GO²⁰². Por otro lado, se ha encontrado tanto la densidad como la proporción C/O del aerogel tienen una influencia sustancial en la conducción eléctrica, además del grado de deformación del aerogel, disminuyendo la resistencia eléctrica con el aumento de la compresión, por el aumento en la cantidad de puntos de contactos²⁰³.

2.1.8.1 Capacidad de Absorción y desorción. Consistente con lo que se descrito anteriormente, muchas de las variables descritas tienen una influencia sobre la capacidad de absorción (solventes, metales pesados y colorantes) de los aerogeles. De esta manera, se describirá a continuación la influencia de cada una de ellas:

²⁰⁰ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 15482-15488.

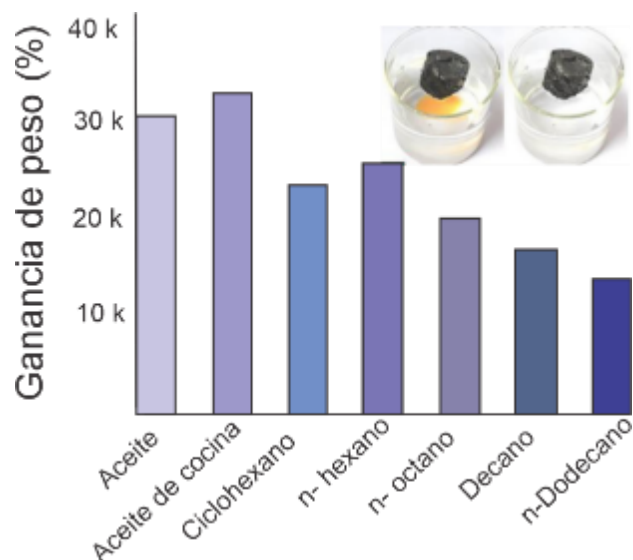
²⁰¹ Y. XU, K. SHENG, C. LI, G. SHI, ACS Nano 4 (2010) 4324-4330.

²⁰² Ibid.

²⁰³ J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 15482-15488.

2.1.8.1.1 Absorción de compuesto aceite-orgánicos.

Figura 24. Capacidad de absorción de aerogeles de grafeno para distintos líquidos



Fuente: S. Dong, L. Xia, T. Guo, F. Zhang, L. Cui, X. Su, D. Wang, W. Guo, J. Sun, Appl. (2018).

Se ha reportado que la difusión de impregnación de alcanos, depende reciamente del le liquido que se absorbe. De esta manera, como se muestra en la Figura 24, la capacidad de absorción disminuye conforme aumenta el tamaño de la molécula que se absorbe en el aerogel. Esto se debe, a que la capacidad de absorción depende de la densidad, viscosidad y tensión superficial del contaminante, de la porosidad de del aerogel y de los grupos funcionales sobre su superficie²⁰⁴. Así, alcanos más largos no pueden ingresar con tanta facilidad en los poros del aerogel, disminuyendo de esta manera la capacidad de absorción.

²⁰⁴ S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. WANG, W. GUO, J. SUN, Appl. Surf. Sci. 445 (2018) 30-38.

2.1.8.1.2 pH de síntesis de aerogel.

Anteriormente se comentó que el volumen de poro es fuertemente influenciado por el pH. De esta manera, para un aerogel hidrotermal, el sintetizado en condiciones ácidas en general tienen un volumen de poro más bajo. Debido a que se encontró una relación directa entre el volumen total de poro y la absorción de compuestos orgánicos (hexano, tolueno y éter de petróleo), la capacidad de absorción de aerogeles sintetizados en condiciones básicas es más grande que el sintetizado en condiciones ácidas.

Debido a que volúmenes de poro mayores se relacionan a densidad menores, aerogeles con menores densidades tienen capacidad de absorciones mayores. Además, se encontró que la estabilidad durante el proceso de absorción es fuertemente influenciada por el tiempo de reducción, siendo el tiempo umbral de correcto funcionamiento de 45 minutos para un aerogel hidrotermal²⁰⁵.

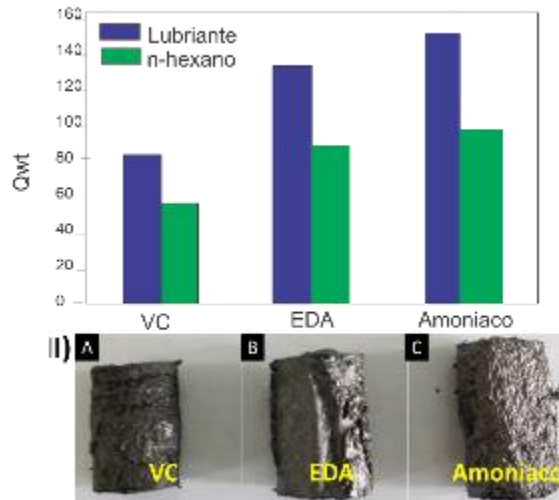
2.1.8.1.3 Tipos de reductor, temperatura y tiempo de reacción.

Aerogeles con densidades menores producen capacidades de absorciones mayores²⁰⁶. Consistente con lo anterior, se encontró que el poder reductor de un reductor utilizado en una reacción hidrotermal, condiciona de manera directa la densidad de los aerogeles sintetizados. De esta manera, como la VC, EDA y amoníaco tienen distinto poder reductor (VC>EDA>amoníaco), sus aerogeles tienen una serie decreciente de densidad (Figura 25 II). Por lo tanto, como se muestra en la (Figura 25 I) la capacidad de absorción para los distintos líquidos aumenta con la disminución de densidad.

²⁰⁵ D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil Spill Conf. Proc. 2001 (2013) 591-596.

²⁰⁶ Ibid.

Figura 25. I) Capacidad de absorción (lubricante y n-hexano) de aerogeles hidrotermales sintetizados utilizando como reductores VC, EDA Y Amoniaco; II) Fotografías con la misma escala de los aerogeles sintetizados A) VC, B) EDA y C) Amoniaco mostrando que estos tienen distinta densidad.



Fuente: Liu, T., Huang, M., Li, X., Wang, C., Gui, C.-X., & Yu, Z.-Z. (2016).

Finalmente, debido a que el proceso de absorción en los aerogeles, es un proceso volumétrico, y el lubricante ($\rho_{lubricante} = 910 \text{ kg/m}^3$) tiene una densidad mayor que el n-hexano ($\rho_{n-hexano} = 692 \text{ kg/m}^3$), la capacidad de absorción es siempre mayor para el lubricante en una muestra independiente de su densidad. Por último, a pesar de que el aerogel sintetizado con amoniaco presenta la mayor capacidad de absorción, su comportamiento mecánico durante experimento de absorción-desorción (absorción-apretado) es el más pobre, perdiendo capacidad en todos los ciclos de absorción-desorción, siendo consistente con los mostrado en la Figura 25 respecto a sus propiedades mecánicas.

Por otro lado, se ha reportado que mayores tiempos de reacción provocan una disminución de la densidad y el volumen de poro²⁰⁷. Como dichas variables se relacionan de manera inversa con la capacidad de absorción de líquido, se encontró que mayores tiempos de reacción producen una disminución de la capacidad de absorción. En forma equivalente, debido a que mayores temperaturas de reacción disminuyen el volumen de los aerogel, el aumento de esta variable provoca una baja en la capacidad de absorción.

2.1.8.1.4 Proceso de congelamiento.

Para que el proceso de congelamiento tenga un efecto significativo sobre la formación del aerogel, es necesario que este tenga un grado de entrecruzamiento adecuado. En este contexto, se encontró que, en las condiciones mencionadas, un proceso de congelamiento direccionado mejora la capacidad de absorción de hexano en un experimento batch, si se compara con los aerogel formados por un proceso de congelamiento en masa, consiguiendo hasta 20 ciclos de absorción/desorción sin pérdida de su capacidad de absorción. De la misma manera, ambos aerogel (congelamiento en masa y direccionado) son capaces de absorber un compuesto aromático (Sudan III²⁰⁸) disuelto en un alcano (n-heptano) en un proceso de flujo continuo.

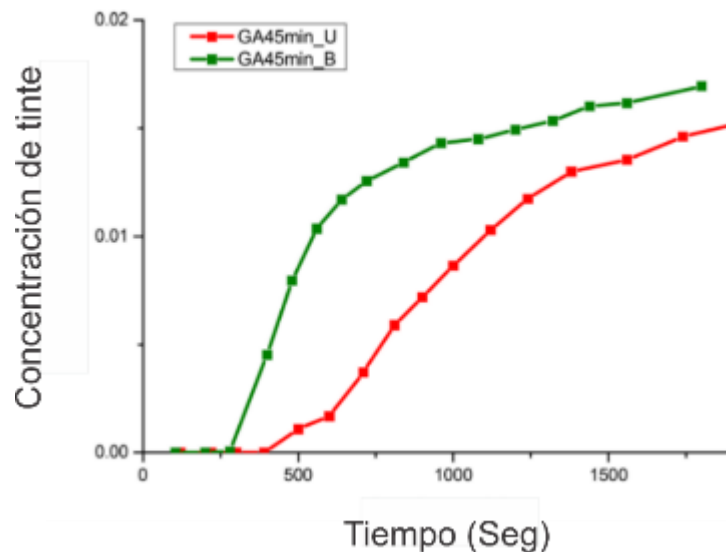
En la figura 26 se muestra la curva de avance de absorción del proceso mencionado, para aerogel fabricados con congelamiento en masa y axial. Se observa que, a partir de un determinado tiempo, la concentración de colorante en el flujo de salida del aerogel comienza a aumentar, indicando que los grupos funcionales de aerogel se comienzan a saturar. Se observa que para el aerogel congelado direccionalmente, el comienzo de la saturación del colorante ocurre más

²⁰⁷ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

²⁰⁸ El Sudan III es un colorante neutro lipofílico. Este es absorbido sobre las láminas de grafeno del aerogel, probablemente debido a interacción hidrofóbicas π - π entre los planos basales del grafeno y la zona aromática del colorante

tardíamente que para su contraparte congelada en masa y la curva presenta una pendiente menor. Finalmente, se estimó la capacidad de absorción integrando el área sobre la curva de avance de absorción, encontrando que la capacidad de absorción total, es sistemáticamente mayor para el aerogel fabricado con un procedimiento de congelamiento axial ($0,1 \text{ mmol/mg}$) comparado con el congelamiento en masa ($0,07 \text{ mmol/mg}$). Dado que la superficie BET y composición química de ambos aerogeles es similar, esta diferencia no puede ser explicada por estos parámetros. De esta manera, se teoriza que la diferencia puede deberse a la superficie del aerogel expuesta al flujo. Así, los poros orientados axialmente tienen una superficie expuesta al flujo mayor, en comparación a los orientados aleatoriamente que pueden tener zonas con flujo estanco dentro de su estructura²⁰⁹.

Figura 26. Curva de avance de absorción de Sudan III en n-heptano sobre un aerogel de grafeno, con un flujo de 1 ml/min con una concentración de colorante de $0,02 \text{ mg/ml}$.



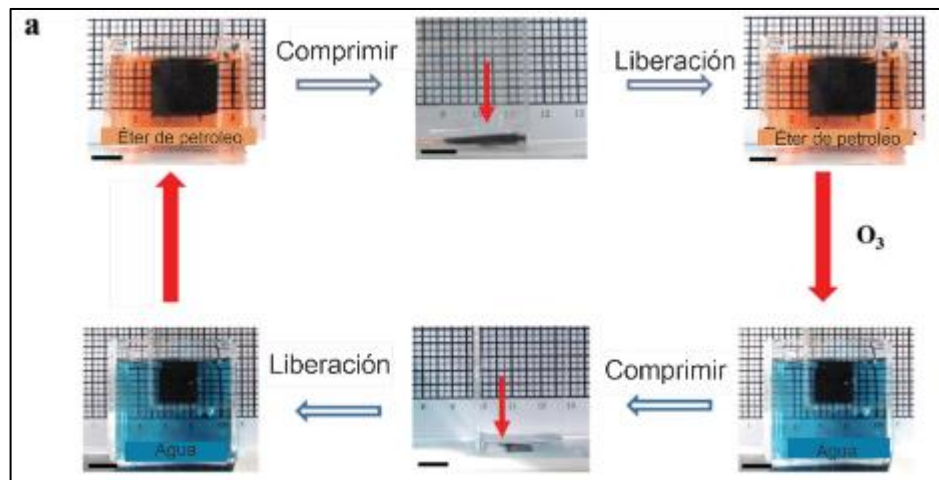
Fuente: IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015).

²⁰⁹ IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

En verde se muestra un aerogel fabricado con un proceso de congelamiento en masa y en rojo un aerogel fabricado por un congelamiento direccionado axialmente (en la dirección de flujo).

2.1.8.1.5 Recocido a alta temperatura y tratamiento con ozono (O_3)

Figura 27. Fotografías del proceso de absorción reversible entre agua y éter de petróleo.



Fuente: N. Das, P. Chandran, Biotechnol. (2011).

Cuando la muestra es sumergida en agua (azul) o éter de petróleo (rojizo), y el líquido absorbido es exprimido, al ser inmerso nuevamente en el líquido, esta recupera su volumen original rápidamente.

Con el objetivo de modificar los aerogeles de grafeno, para que estos funcionen de manera óptima en condiciones hidrofóbicas e hidrofílicas, se ha demostrado una manera sencilla de modificar la estructura química entre ambos estados: Inicialmente, el aerogel hidrofóbico fabricado hidrotérmicamente con un proceso de recocido a 800°C en atmósfera inerte durante 1 hora, tiene un ángulo de contacto

de agua aproximado de 118° ²¹⁰, demostrando gran capacidad de absorción para distintos de líquidos orgánicos como DMF, hexano, éter de petróleo, etanol y cloroformo con absorciones de 697, 600, 821, 800 y 1050 veces su propio peso respectivamente. El aerogel en su estado hidrofóbico, fue tratado con O_3 (15 minutos) para transformarlo en su estado hidrofílico, consiguiendo un ángulo de contacto de agua aproximado de 41° , demostrando una gran capacidad de absorción de agua de 870 veces su propio peso.

Como se muestra en la figura 27, para ambos estados del material, este puede ser comprimido y su forma se recupera cuando es sumergido en el líquido que le es afín sin ninguna pérdida de capacidad de absorción, mostrando dicha estabilidad por lo menos por 200 ciclos de absorción-desorción. La capacidad de absorción en las pruebas de absorción - liberación, es debido a su baja densidad y una porosidad cercana al 100%. La mantención de su estabilidad estructural en los ensayos de absorción-liberación, se debe a su estructura tridimensional entrecruzada entre las láminas de grafito²¹¹.

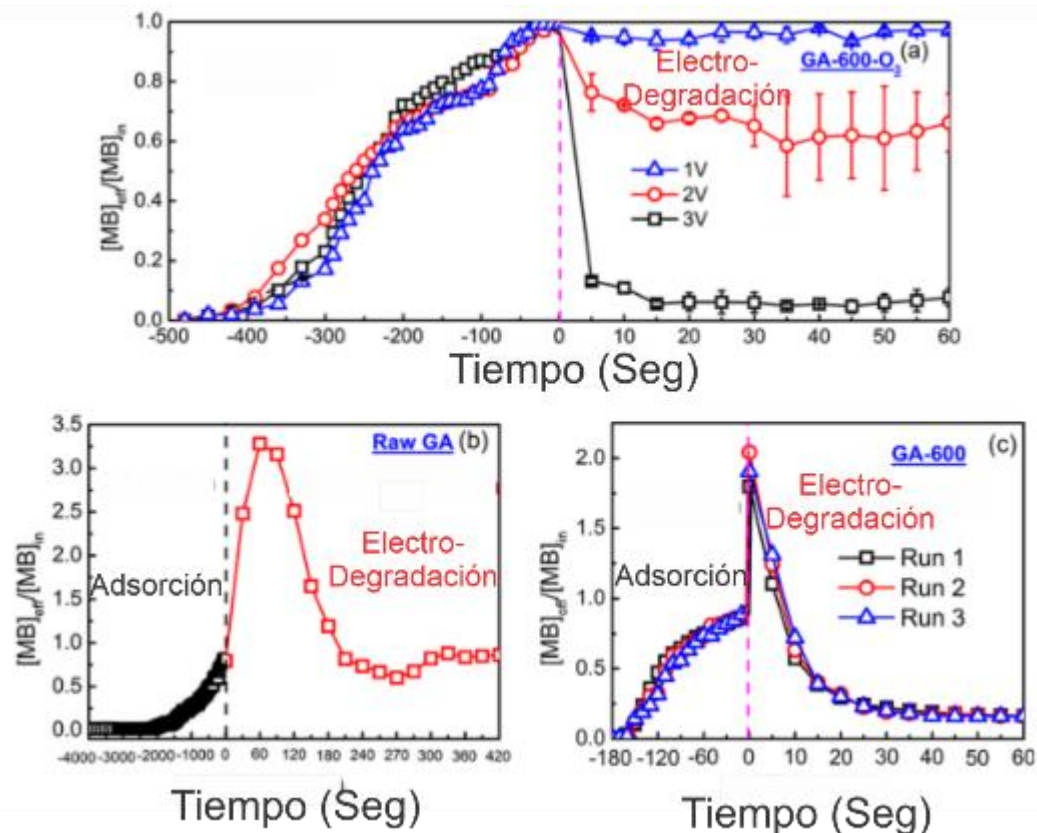
El cambio en las afinidades/capacidad de absorción entre los estados hidrofílicos e hidrofóbicos, puede ser inducido principalmente por cambios en la composición química superficial, debido al aumento en los grupos funcionales oxigenados desde la configuración hidrofóbica hacia la hidrofílica, provocando una disminución en el ángulo de contacto de agua y un aumento de la capacidad de absorción de este mismo líquido. Cuando el estado inicial hidrofóbico es tratado con O_3 , debido a su alta área superficial y su porosidad cercana al 100%, las moléculas de ozono pueden entrar rápidamente en la estructura interna de la muestra y reaccionar con las láminas de grafito produciendo grupos oxigenados como hidroxilos, lactonas, esterres y ketonas en la superficie y bordes de las láminas de grafeno. De esta

²¹⁰ Se midió a través de la metodología de la burbuja captiva, debido a que el aerogel tiene un efecto capilar intenso debido a su estructura porosa mayor a un 99%.

²¹¹ N. DAS, P. CHANDRAN, *Biotechnol. Res. Int.* 2011 (2011) 941810.

manera, estos grupos pueden formar puentes de hidrógeno rápidamente con las moléculas de agua cuando el material es contactado con agua. Posteriormente con el proceso de recosido, los grupos oxigenados son removidos sin producir daños significativos en su estructura, manteniendo de esta forma su integridad estructural²¹².

Figura 28. Absorción y degradación eléctrica de azul de metileno en un aerogel de grafeno con distintos tratamientos (crudo (*Raw GA*), calcinado a 600°C (*GA – 600*) en atmósfera inerte y otro calcinado para posteriormente ser tratado con ozono (*GA – 600 – O₃* calcinado)) en condiciones de lecho fijo con voltaje aplicado variable. Se utilizó una concentración de 10 mg/L con un flujo de 1 ml/min. A) Aerogel calcinado y ozonizado; b) aerogel sin tratamiento y c) aerogel calcinado.



Fuente: Liu, T., Huang, M., Li, X., Wang, C., Gui, C.-X., & Yu, Z.-Z. (2016)

²¹² N. DAS, P. CHANDRAN, Biotechnol. Res. Int. 2011 (2011) 941810.

Respecto a la absorción de metales pesados como de colorantes, se ha reportado que el tratamiento con ozono puede ser beneficioso para la absorción/desorción de ambos tipos de contaminantes. En este contexto, Pan et al compararon las curvas de avance como lecho fijo, de tres tipos de aerogeles de grafeno (crudo (*Raw GA*), calcinado a 600°C (*GA – 600*) en atmósfera inerte y otro calcinado para posteriormente ser tratado con ozono (*GA – 600 – O₃* calcinado) según la metodología anteriormente descrita), para cobre y azul de metileno. Encontraron que para el azul de metileno las capacidades de absorción para *Raw GA*, *GA – 600* y *GA – 600 – O₃* calcinado son 1005, 12.2 y 18,3 mg/g respectivamente. A pesar de que podría pensarse que la calcinación y posterior ozonización tiene un efecto adverso sobre el desempeño del material, se encontró que el aerogel calcinado y ozonizado puede degradar eléctricamente gran parte del azul de metileno que pasa a través de él. Esto puede ser observado en la Figura 8, donde además se tiene que para el aerogel *GA – 600 – O₃*, la degradación del MB aumenta con el aumento del voltaje aplicado, llegando a un porcentaje de degradación mayor al 94% con un voltaje aplicado de 3 V.

Por otro lado, para los otros dos tipos de aerogeles (*Raw GA* y *GA – 600*), se observa que la degradación eléctrica es menos eficiente o insignificante, independiente del voltaje aplicado, demostrando que la combinación de calcinación y ozonización ayuda a mejorar el desempeño del material[2]. En este contexto, se ha demostrado que la cantidad de grupos –OH en los bordes de del grafeno o de una estructura gráfica como los nanotubos de carbono (fuera y dentro de su plano basal), ayudan a mejorar la degradación electroquímica de contaminantes, por lo que podrían estar jugando un rol clave también en el aerogel de grafeno²¹³.

Pan et al, también demostraron que el aerogel *GA – 600 – O₃* presenta además un comportamiento destacado de absorción-desorción para el cobre en un sistema de

²¹³ H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 19268-19272.

lecho fijo, con una capacidad de absorción de $68,2 \text{ mg/g}$ de Cu^{2+} . Además, encontraron que para obtener una electro-regeneración óptima, aparte de aplicar un voltaje a la solución, esta se debe acidular levemente, consiguiendo de esta manera una recuperación de un 90% del cobre absorbido. A pesar de que esta recuperación no es del 100%, este resultado es prometedor, considerando que para obtener una recuperación del 100% de la capacidad de absorción, se requiere de soluciones fuertemente ácidas. Este resultado puede ser explicado considerando que la capacidad de absorción de los absorbentes, depende de las condiciones de carga superficial. Al aplicar una diferencia de potencial sobre el hidrogel, esta puede bajar la carga superficial cambiando su polaridad. De esta manera, el cobre se desorbe producto de una disminución de su afinidad con el adsorbato²¹⁴.

2.1.8.1.6 Pruebas de concepto.

A pesar de que los aerogeles de grafeno han demostrado tener capacidades de absorción sobresalientes contra contaminantes acuáticos (metales pesados, colorantes, plaguicidas, compuesto aromáticos y materia orgánica), pocos estudios han caracterizado su comportamiento en sistemas de absorción de lecho fijo por los que pasa un flujo de agua, que sería el escalamiento industrial natural para dichos sistemas. Conceptualmente se ha probado la eficacia en estos sistemas en las siguientes circunstancias, mostrando la curva de avance de absorción del contaminante o una prueba equivalente de la remoción de contaminantes: Sudan III desde n-hexano, materia orgánica disuelta desde agua²¹⁵, cobre y azul de metileno en agua²¹⁶.

²¹⁴ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. PAN, (2017).

²¹⁵ S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. WANG, W. GUO, J. Sun, Appl. Surf. Sci. 445 (2018) 30-38.

²¹⁶ M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. PAN, (2017).

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación “Desarrollo De Esponjas Poliméricas Inteligentes Recubiertas Con Derivados De Grafeno Para La Adsorción y Separación De Aceites” como modalidad de pasantía de investigación, en dirección del jefe del laboratorio de polímeros de la Universidad de Chile, el Doctor Humberto Palza. Involucra el estudio y la optimización de diferentes procesos para el desarrollo de materiales con humectabilidad especial aplicados en la adsorción de aceites.

En este capítulo se describe la metodología, los materiales y reactivos para la preparación y caracterización de las muestras sintetizadas, desde la síntesis de óxidos de grafeno con diferentes grados de oxidación, la síntesis de partículas magnéticas, el desarrollo de híbridos de óxido de grafeno con estructura 3d y el recubrimiento de esponjas de poliuretano con óxido de grafeno.

3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

3.1.1 Reactivos. Todos los reactivos usados en este trabajo fueron de calidad analítica y no hubo más purificación.

De la marca Merck se adquieren los siguientes reactivos; Permanganato de Potasio con pureza del 99% (KMnO_4). Ácido clorhídrico en concentración 37% HCL. Nitrato de sodio con pureza del 99.5% (NaNO_3). Polvo de grafito extrapuro (tamaño de partícula menor a 50 $[\mu\text{m}]$). Ácido sulfúrico con pureza del 95-97% (H_2SO_4). Etanol grado técnico del proveedor Equilab (EtOH), con un 95% de pureza. Peróxido de hidrogeno (H_2O_2) marca Kadus S.A. Sulfato de Hierro (II). Hidrato de hidracina, $\text{N}_2\text{H}_4\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Grado de reactivo 50-60%). Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. La esponja de PU, se adquirió en una tienda local marca VIRUTEX. El agua desionizada se usó para preparar todas las soluciones mixtas, con una conductividad de $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, el

agua destilada para el proceso de síntesis de GO, la CEL/TEMPO, fueron elaboradas en el Laboratorio de Polímeros del departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas de la Universidad de Chile.

3.1.2 Equipos.

3.1.2.1 Equipos de medición de pH. Para determinar el pH se usó el equipo pH/mV metro digital Hanna PH211.

3.1.2.2 Balanza. El peso de las muestras en el proceso de adsorción y desorción, y las concentraciones para el proceso de síntesis de GO y de las esponjas, se usó una balanza analítica de precisión de $\pm 0,1$ (mg), marca Precisa modelo 100A-300M.

3.1.2.3 Horno Mufla. El horno mufla NABERTHERM L3/12 DE 3 LITROS MODELO DE 1200°C REF. L030K2CN, se usó para el proceso de las reacciones, en el momento de la formación de las muestras estudiadas.

3.1.2.4 Agitador magnético con calefacción. El agitador magnético con calefacción marca Dragon lab modelo MS-H280-Pro, se empleó en el proceso de agitación de las muestras para las reacciones, de igual se usó para el proceso de síntesis de la esponja rGOA@PU magnética.

3.1.2.5 Termómetro infrarrojo. La medición de la temperatura de la esponja rGOA@PU en el proceso de adsorción en un campo eléctrico, se realizó mediante un termómetro infrarrojo doble laser marca Extech modelo 42509.

3.1.2.6 Horno de secado al vacío. Para el proceso de secado de las muestras, se empleó un horno de secado al vacío, marca Heraeus instruments modelo VTR 5036.

3.2 EXPERIMENTOS

3.2.1 Síntesis De GO. El GO se obtuvo a través de dos procesos de oxidación química; método de Hummers y Hummers modificado.

- Síntesis 1.

El óxido de grafeno se sintetizó por el método de Hummers a través de la oxidación de grafito. La preparación paso a paso se da de la siguiente manera:

Se mezcló grafito (2 g) y NaNO_3 (2 g) en 50 ml de H_2SO_4 (98%) en un matraz volumétrico de 1000 ml mantenido en baño de hielo ($0-5^\circ\text{C}$) con agitación continua. La mezcla se agitó durante 2 horas a esta temperatura y se añadió permanganato de potasio (6 g) a la suspensión muy lentamente. La velocidad de adición se controló cuidadosamente para mantener la temperatura de reacción por debajo de 15°C . 3. Luego se retiró el baño de hielo y la mezcla se agitó a 35°C hasta que se volvió parduzca y se mantuvo bajo agitación durante 2 días. Luego se diluye con una adición lenta de 100 ml de agua. La temperatura de reacción se aumentó rápidamente a 98°C con efervescencia, y el color cambió a color marrón.

Además, esta solución se diluyó añadiendo 200 ml adicionales de agua agitada continuamente. Finalmente, la solución se trata con 10 ml de H_2O_2 para terminar la reacción mediante la aparición de un color amarillo. Para la purificación, la mezcla se lavó mediante enjuague y centrifugación con HCl al 10% y luego agua desionizada (DI) varias veces. Después de filtrar y secar al vacío a temperatura ambiente, se obtuvo el óxido de grafeno (GO) como un polvo.

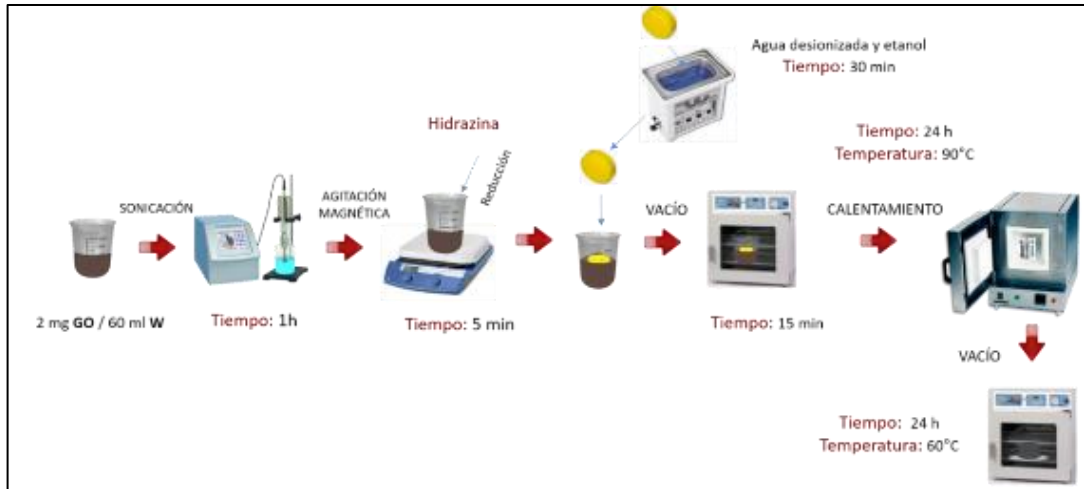
- Síntesis 2.

Realizando cada uno de los procesos, se produjo GO usando el método de hummers modificado a partir de polvo de grafito puro.

Con este método, se tomó 27 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 3 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) (relación de volumen 9: 1), se mezcló y agito durante varios minutos. Posteriormente se añadió 0,225 g de polvo de grafito a la mezcla en condiciones de agitación. Luego se adiciona lentamente a la solución, 1,32 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$), agitándose durante 6 horas hasta que la solución presento un cambio en su coloración (verde oscuro). Para eliminar el exceso de $KMnO_4$, se dejó caer lentamente 0,675 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se agitó durante 10 minutos. La reacción exotérmica ocurrió y se dejó que enfriara. Luego, el sobrenadante se decantó y los residuos se lavaron con HCl y DIW en 3 ocasiones. La solución de GO lavada se secó usando un horno a $90^\circ C$ durante 24 horas para producir el polvo de GO.

3.2.2 Preparación de esponja PU@rGO. Primero se prepara una solución (60 ml) con los dos tipos de GO sintetizados en el laboratorio (Hummers, Hummers modificado) en diferentes concentraciones (2 y 3 mg/ml). Luego, esta solución se somete a sonicación durante 30 min efectivos. A continuación, se agita magnéticamente y se ajusta el pH (3,2, 6 ,9 ,12) con hidróxido de sodio (NaOH). Finalmente se adiciono hidrato de hidrazina (1, 10, 20 y 30 μl / ml Sol), y se agita magnéticamente durante 5 min.

Figura 29. Procedimiento 1 para la formación de esponja PU@rGO.



Fuente: Elaboración propia.

Para la preparación de las esponjas de PU@rGO. El PU se cortó de forma cilíndrica (diámetro de 3 cm, altura de 2.7 cm; peso 0.5 g), y se limpió con etanol y agua durante 30 min. Posteriormente se secaron en un horno de vacío a 60°C durante 12 horas. Una vez seca la esponja se pesa en la balanza y se registra los valores, a continuación, la esponja se sumerge a la solución de rGO y se lleva al horno de vacío sin temperatura durante 15 min. Se sella el recipiente y se coloca de nuevo en el horno a una temperatura de 90°C durante 24 horas, finalmente se seca a vacío a una temperatura de 60°C durante 24 horas (figura 29)

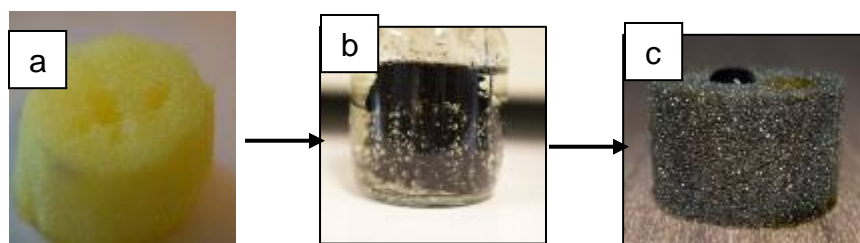
Los productos fueron etiquetados y se analizaron para estudios adicionales de caracterización y adsorción de aceite (tabla 1).

Tabla 1. Etiquetado de productos

#	C GO (mg/ml)	C hidrazina (µl/mg go)	pH	MUESTRA
1	-	-	-	PU
2	2A	H1	3.2	2A-H1-3.2
3	2A	H10	3.2	2A-H10-3.2
4	2A	H10	6	2A-H10-6

5	2A	H10	9	2A-H10-9
6	2A	H20	3.2	2A-H20-3.2
7	2A	H20	6	2A-H20-6
8	2A	H20	9	2A-H20-9
9	2A	H20	12	2A-H20-12
10	2A	H30	3.2	2A-H30-3.2
11	3A	H10	3.2	3A-H10-3.2
12	3A	H20	3.2	3A-H20-3.2
13	3A	H20	9	3A-H20-9
14	3A	H30	3.2	3A-H30-3.2
15	2B	H1	3.2	2B-H1-3.2
16	2B	H10	3.2	2B-H10-3.2
17	2B	H20	3.2	2B-H20-3.2
18	2B	H30	3.2	2B-H30-9

Figura 30. Fotografías del procedimiento 1. Esponja De PU(a), proceso de inmersión (b), esponja rGO@PU (c).



3.2.3 Preparación de esponja de PU@rGO Magnética.

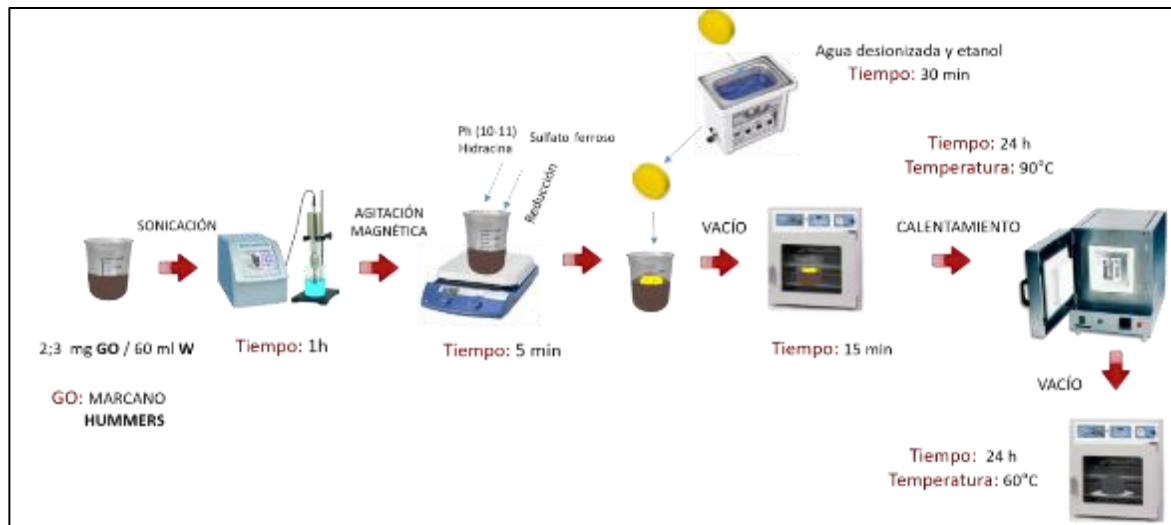
SÍNTESIS 1:

Preparación de nanopartículas CoFe₂O₄:

En un Erlenmeyer se mezcló 400 ml de agua desionizada, 1.2 gramos de hexahidrato de nitrato, 1.5 gramo de Cloruro de Hierro y adicional a esto, una solución de 50 ml de agua desionizada con 0.2 gramos de GOA (Hummers

modificado). Se llevó el pH a 11 con hidróxido de sodio (Na(OH)) y se calentó a 60°C durante 1 hora con agitación magnética. Luego se lavó en 4 ocasiones con agua destilada y una con etanol. Se seca a 60°C en la estufa de vacío y finalmente se obtiene nanocompuesto magnético de GO - CoFe₂O₄.

Figura 31. Procedimiento de síntesis 1 para esponjas compuestas magnéticas.



Preparación de esponjas compuestas:

Para la fabricación de esponjas magnéticas recubiertas con GO, se tomó 1 g del nanocompuesto magnético en 60 ml de agua desionizada y se sometió a sonicación durante 30 min efectivos, se ajusta el pH a 9 y se adiciona hidrato de hidracina (20 µl/ml). A continuación, una esponja de PU de forma cilíndrica (diámetro 3 cm, altura 2.7 cm, peso 0.5g) se sumerge en la solución de rGOA- CoFe₂O₄, y luego se lleva a vacío durante 15 minutos. Se sella el recipiente y se lleva a un horno de vacío a 90 °C durante 24 horas, posteriormente se seca a 60° en vacío.

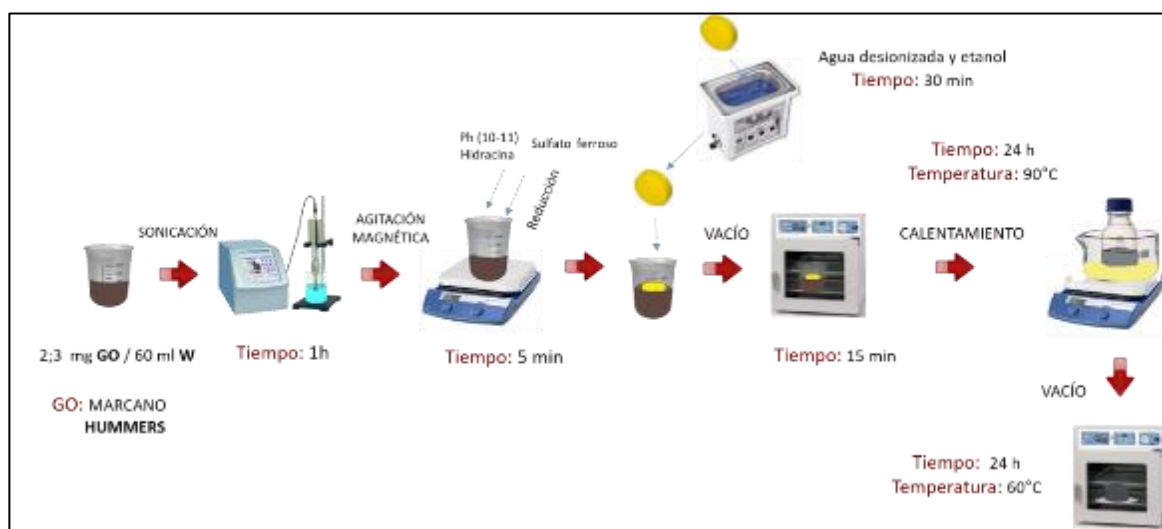
El producto fue etiquetado y se analiza para estudios adicionales de caracterización y adsorción de aceite (tabla 2).

Tabla 2. Etiquetado de productos síntesis 1

#	C GO (mg/ml)	C HIDRAZINA (μl/mg GO)	pH 9	Fe ₃ O ₄	MUESTRA
1	A	H20	9	F	A-H20-9-F

Síntesis 2:

Figura 32. Procedimiento síntesis 2 para esponjas compuestas magnéticas



Preparación de esponjas compuestas.

Se preparó una solución (60 ml) de GO (hummers modificado) (2 mg/ml). Esta solución se sometió a sonicación durante 30 min efectivos. A continuación, se agita magnéticamente y se ajusta el pH a 9 con hidróxido de sodio (NaOH). Finalmente se adiciona 20 μl/mg GO de hidrato de hidrazina, y Sulfato de Hierro (1, 3 y 5 mmol H₂SO₄) se agita magnéticamente durante 15 min y se chequea que el pH se encuentre en un rango de 10-11, para la formación de Fe₃O₄. Luego se toma una esponja de PU de forma cilíndrica (diámetro 3 cm, altura 2.7 cm, peso 0.5g) y se sumergió en la solución de rGO/ H₂SO₄, se lleva a vacío durante 15 minutos. Se

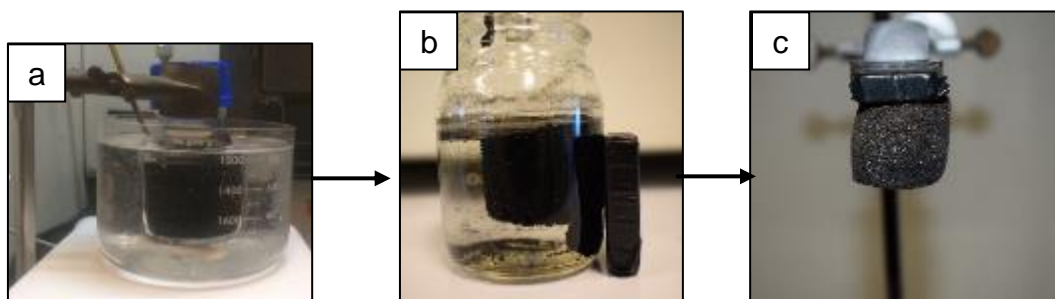
sella el recipiente y posteriormente se toman unas muestras que se sumerge en un baño de aceite con agitación magnética a 90°C durante 24 horas (figura 33) y otras se llevan a un horno de vacío a 90 °C durante 24 horas, el secado es igual en los dos procesos, 60°C en vacío durante 24 hrs.

Los productos fueron etiquetados y se analizan para estudios adicionales de caracterización y adsorción de aceite (tabla 3).

Tabla 3. Etiquetado de productos síntesis 2

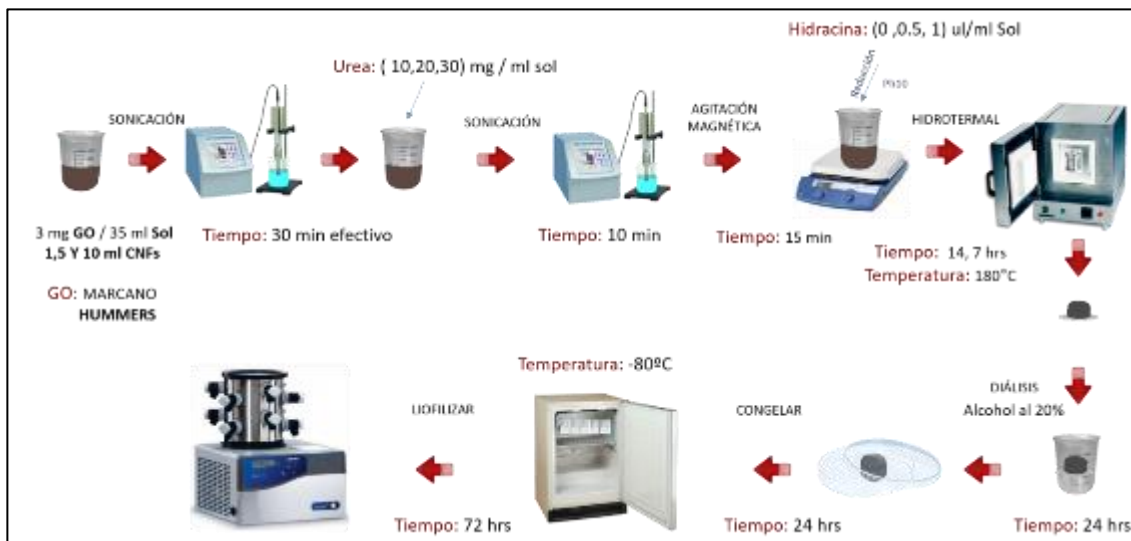
#	C GO (mg/ml)	C hidrazina (μl/mg GO)	pH	H ₂ SO ₄ (1, 3 y 5 mmol)	Calentamiento (estufa (e) aceite(o))	NOMBRE
1	2A	H20	9	S1	E	2A-H20-9-S1-E
2	2A	H20	9	S2	E	2A-H20-9-S2-E
3	2A	H20	9	S3	E	2A-H20-9-S3-E
4	2A	H20	9	S2	O	2A-H20-9-S2-O

Figura 33. Fotografías del procedimiento de síntesis 2. Agitación de la muestra rGO@PU magnética(a), Respuesta a imán de esponja 2A-H20-9-S2-O (b) y (c).



3.2.4 Fabricación de esponja de rGO/CNFs.

Figura 34. Procedimiento fabricación de híbrido de rGO/CNFs.



Para la fabricación del híbrido poroso (figura 35), se estudiaron dos tipos de GO con diferentes grados de oxidación (Hummers (B), Hummers modificado(A)). Se dispersó el GO (3 mg/ml,) en un volumen conocido (25, 30, 34 y 35 ml), se mezcló con un volumen de e nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (0,5 y 10 ml), preparadas en el Laboratorio de Polímeros del departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas de la Universidad de Chile, y se somete a sonicación durante 30 min efectivos. Posteriormente a la suspensión de GO/CNFs, se mezcla con una cantidad de sal de carbamina (0 10, 30 mg/ml sol) y se somete nuevamente a sonicación durante 10 min efectivos. Se hace una modificación al pH (NaOH) (3.2, 10) y se adiciona hidracina (0,0.5 y 1 µl/ mg GO), después de esto, se selló 35 ml de mezcla en un autoclave de acero inoxidable recubierto con teflón (45 ml) y se puso a 180°C en diferentes tiempos de reacción (7, 14 horas). Después de enfriar el reactor con un ventilador casero.

El híbrido se sumergió en una solución de alcohol al 20 % p/p como proceso de diálisis durante 24 horas como se observa en la figura 35, (d). Se pone a

temperatura de -80°C durante 12 hrs y posteriormente es sometido a liofilización durante 72 horas. El producto fue etiquetado y se analiza para estudios adicionales de caracterización y adsorción de aceite (Tabla 4).

Figura 35. Fotografías del procedimiento fabricación de híbrido de rGO/CNFs. Solución de GO hidracina y celulosa(a), formación del híbrido de rGO/CNFs (b) y (c), proceso de diálisis (d), híbrido de rGO/CNFs después de la liofilización (e).

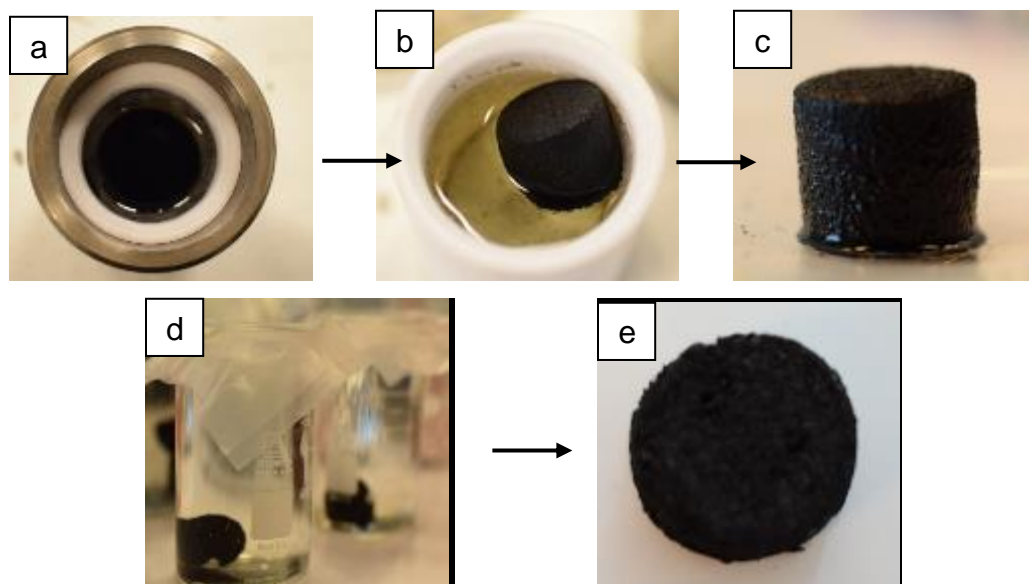


Tabla 4. Etiquetado de productos fabricación de esponjas rGO/CNFs

#	C GO (mg/ml)	HIDRAZINA	PH _i	PH _f	TIEMPO (h)	UREA (mg/m)	CELULOSA (1, 5 Y 10 ml)	MUESTRA
1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	10	CNFs
2	3B	H0.5	10.2	10.6	7	0	5	rGO/CNFs1
3	3B	H0.5	10.2	10.6	7	10	5	rGO/CNFs2
4	3B	H0.5	10.2	10.6	7	20	5	rGO/CNF3
5	3B	H0.5	10.2	10.6	7	30	5	rGO/CNF4

6	3B	H0	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF5
7	3B	H1	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF6
8	3B	H0.5	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF7
9	3A	H1	3.2	9.8	7	10	1	rGO/CNF8
10	3A	H1	3.2	9.8	7	10	5	rGO/CNF9
11	3A	H1	3.2	9.8	7	10	10	rGO/CNF10
12	3B	H0.5	3.2	9.8	7	10	5	rGO/CNF11
13	3B	H0.5	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF12
14	3A	H1	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF13
15	3B	H1	3.2	9.8	7	10	5	rGO/CNF14
16	3B	H1	10.2	10.6	7	10	5	rGO/CNF15
17	3B	H1	3.2	9.8	7	10	10	rGO/CNF16
18	3B	H0.5	10.2	10.6	14	10	5	rGO/CNF17
19	3A	H1	3.2	9.8	14	10	5	rGO/CNF18

3.3 METODOS DE CÁLCULO Y PARÁMETROS DE EXPERIMENTOS

3.3.1 Cálculos de densidad. La relación entre la masa y el volumen del material no es algo que se pueda medir directamente, así que para determinarlo se calculó de acuerdo con el método de ensayo estándar para las muestras con la norma ASTM D 1622²¹⁷. Para la implementación estándar, como primer paso se pesaron las muestras para determinar su masa y posteriormente se determinó su volumen a partir de la fórmula de cálculo de volumen de un cilindro.

Finalmente, la densidad se calcula dividiendo la masa de cada una de las muestras en su volumen.

$$v_{Bulk} = \pi * r^2 * h \quad \text{Ecuación 4}$$

²¹⁷ ASTM D1622-03. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. 2010. Se encuentra en: <https://www.aenor.com/normas-y-libros/buscador-de-normas/astm?c=031638>

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$\rho = \text{Densidad } \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$

$m = \text{Peso de muestra}$

$v \text{ Bulk} = \text{Volumen de la muestra (m}^3\text{)}$

$r = \text{radio de la muestra}$

$h = \text{Altura de la muestra}$

3.3.2 Cálculo de volumen de poro. El volumen de poro es una propiedad física importante para determinar la utilidad de muchos materiales. Se determinó de forma sencilla en las muestras de rGO/CNFs a partir de la siguiente ecuación.

$$V_p = V_{\text{bulk}} - V_{s2} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$V_{s2} = \left(\frac{m_{\text{cel}}}{\rho_{\text{cel}}}\right) + \left(\frac{m_{\text{GO}}}{\rho_{\text{GO}}}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

$V_p = \text{Volumen de poro.}$

$V_{\text{Bulk}} = \text{Volumen de la muestra aparente.}$

$V_{s1} = \text{Volumen ocupado por el material rGO@PU y rGO@PU magneticas}$

$V_{s2} = \text{Volumen ocupado por el material rGO/CNFs}$

$m_{\text{cel}} = \text{Masa de la celulosa (m}^3\text{).}$

$\rho_{\text{cel}} = \text{Densidad de la celulosa.}$

$m_{\text{GO}} = \text{Masa del GO (m}^3\text{).}$

$\rho_{\text{GO}} = \text{Densidad del GO.}$

3.3.3 Cálculos de porosidad. La porosidad se define como una medida de espacios vacíos en un material. Se determina como el volumen de espacios vacíos sobre el volumen total de la muestra aparente. El volumen vacío total, es igual a la diferencia del volumen total de la muestra aparente y el volumen de polímero. La siguiente ecuación se usó para determinar la porosidad de las muestras:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Bulk}} - V_s}{V_{\text{Bulk}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$V_{s1} = \left(\frac{m_{\text{PU}}}{\rho_{\text{PU}}} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

$$V_{s2} = \left(\frac{m_{\text{cel}}}{\rho_{\text{cel}}} \right) + \left(\frac{m_{\text{GO}}}{\rho_{\text{GO}}} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

ε = Porosidad

V_{Bulk} = Volumen de la muestra aparente

V_{s1} = Volumen ocupado por el material rGO@PU y rGO@PU magneticas

V_{s2} = Volumen ocupado por el material rGO/CNFs

V_s Expresa el volumen ocupado por el polímero, así que para su cálculo se usó la masa de peso de cada muestra y se dividió por la densidad del polímero. En el caso de las esponjas de PU, se usó la densidad del PU solido de 1.2 g/cm³²¹⁸. Para los híbridos de CEL, la densidad del GO 2.267 g/cm³ y de la CEL 1.5 g/cm³.

3.3.4 Relación máxima de adsorción volumétrica. Cuando se compara con la capacidad de adsorción volumétrica determinada experimentalmente Q_v/v , con la relación de adsorción volumétrica máxima se puede realizar un estudio de la eficiencia del adsorbente.

²¹⁸ BARRY E, MANE AU, Libera JA, Elam JW, Darling SB. Advanced oil sorbents using sequential infiltration synthesis. J. Mater. Chem. A. 2017;5(6):2929-2935. doi: 10.1039/C6TA09014A

Usando la densidad relativa total de la espuma, la relación de adsorción volumétrica máxima de las muestras se calculó con la siguiente ecuación²¹⁹

$$\left(\frac{V_{oil}}{V_{PU}}\right)_{max} = \frac{1-\rho_r}{\rho_r} = \frac{1-\frac{\rho_f}{\rho_s}}{\frac{\rho_f}{\rho_s}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

v_{oil} = Volumen ocupado por el aceite adsorbido

V_{PU} = Volumen vacío total de la espuma de PU

ρ_r = Densidad relativa de la esponja

ρ_f = Densidad aparente de la espuma

ρ_s = Densidad del PU sólido antes de la expansión en forma de espuma (1,2 g · cm⁻³)

La eficiencia de adsorción volumétrica (VAE) del adsorbente podría entonces calcularse mediante

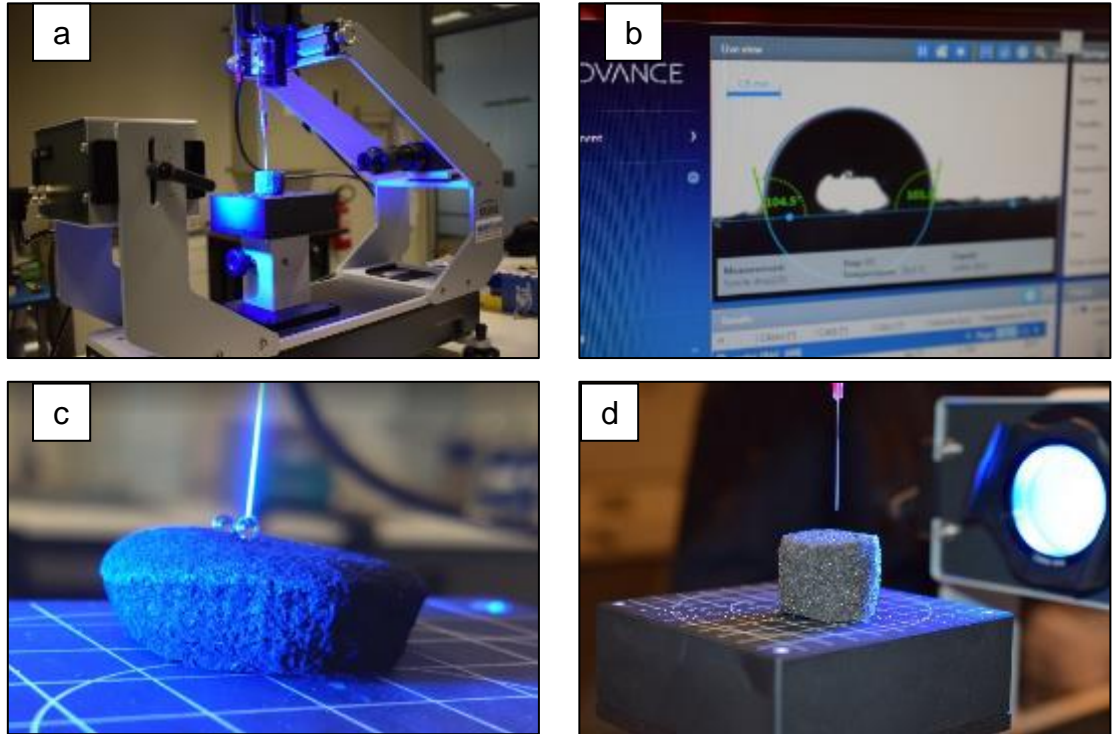
$$VAE = \frac{Q_{v/v}}{\left(\frac{v_{oil}}{v_{PU}}\right)_{max}} \quad \text{Ecuación 12}$$

3.3.5 Humectabilidad de la superficie. La humectabilidad de la superficie de todas las muestras, se determinó mediante la medición de las gotas de agua y el aceite de ángulos de contacto estáticos (AC), θ_w y θ_o respectivamente.

En esta investigación, el AC del agua y el aceite se midieron para usarlos como paralelos entre las muestras. Aunque las mediciones pueden ser inexactas, las inexactitudes promediadas se supone que son constantes a través de todas las muestras debido a la rugosidad similar y naturaleza porosa. Los resultados de AC fueron interpretados junto con el estudio de la absorción de agua, lo cual apoyado mutuamente con el fin de cuantificar el grado de hidrofobicidad y oleosidad de las muestras.

²¹⁹ PINTO J, ATHANASSIOU A, FRAGOULI D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills. J Phys D: Appl Phys. 2016;49(14):145601.

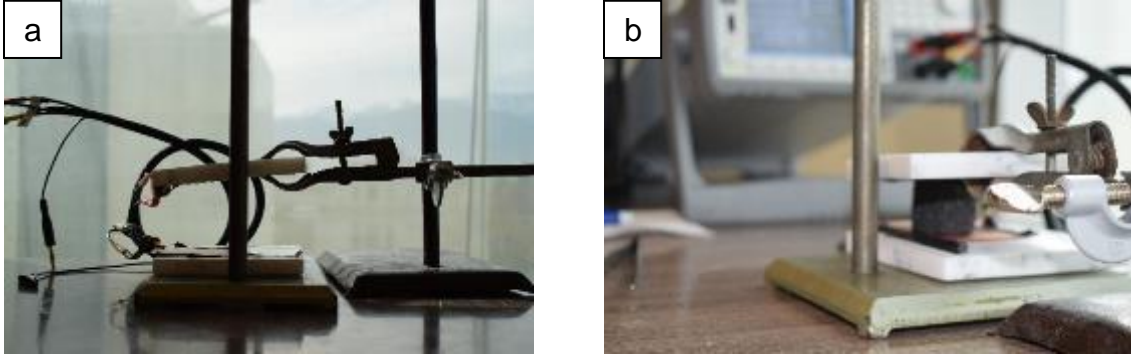
Figura 36. Equipo de medición de AC Kruess GmbH modelo DSA-25E (a), Software Advance para análisis del AC (b). Medición del AC en muestra rGO/CNFs súperhidrófobas (c), Medición de AC en muestras de rGOA@PU hidrófobas.



El AC estático del agua y aceite se midieron a temperatura ambiente y a presión atmosférica mediante el uso del equipo Krüss GmbH modelo DSA-25E de Alemania a partir de una jeringa ajustable. Donde 2 μ l de agua y aceite fueron agregados en 10 lugares diferentes de cada muestra. Se analizaron las muestras mediante el Software Advance, que detecta la gota de forma automática, la interfaz entre la gota y la superficie de las muestras. El AC obtenidos se promediaron para cada muestra (figura 36).

3.3.5 Conductividad.

Figura 37. Celda para medir conductividad (a) y (b).



Para llevar a cabo la medición de conductividad, se diseñó y fabricó una celda particular que consistió en dos láminas de plástico en forma de sándwiches, y dos electrodos de cobre unido a las láminas (figura 37 (a)). Los extremos de los electrodos, se conectaron a cables de plata, y se unieron a una unidad de fuente de precisión (SMU) Keysight serie B2900A como se observa (figura 37 (b)).

Las muestras se colocaron en medio de los electrodos, se midió la resistencia (R) por voltamperometría de cada muestra, y la conductividad (σ) mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\rho = R * \frac{S}{l} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

σ = Conductividad

ρ = Resistividad

R = Resistencia de la muestra

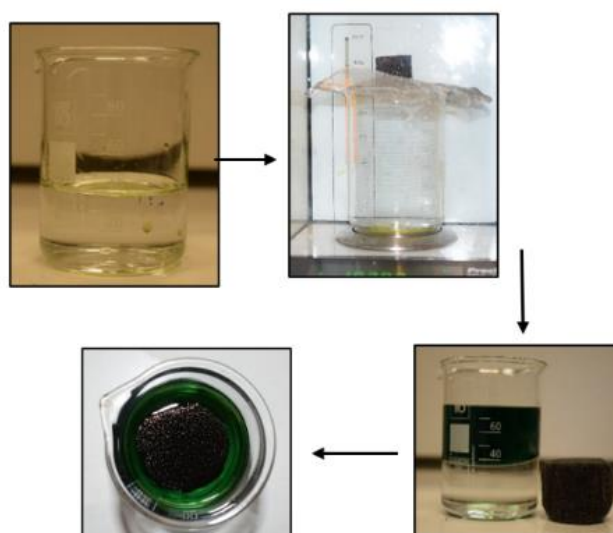
S = Area transversal.

l = Longitud

3.3.6 Capacidad de adsorción

3.3.6.1 Capacidad de adsorción estática.

Figura 38. Fotografías del procedimiento de prueba de capacidad de adsorción de la muestra 2A-H20-9. Se repitió tres veces el mismo procedimiento para las muestras rGO@PU Y rGO@PU magnéticas.

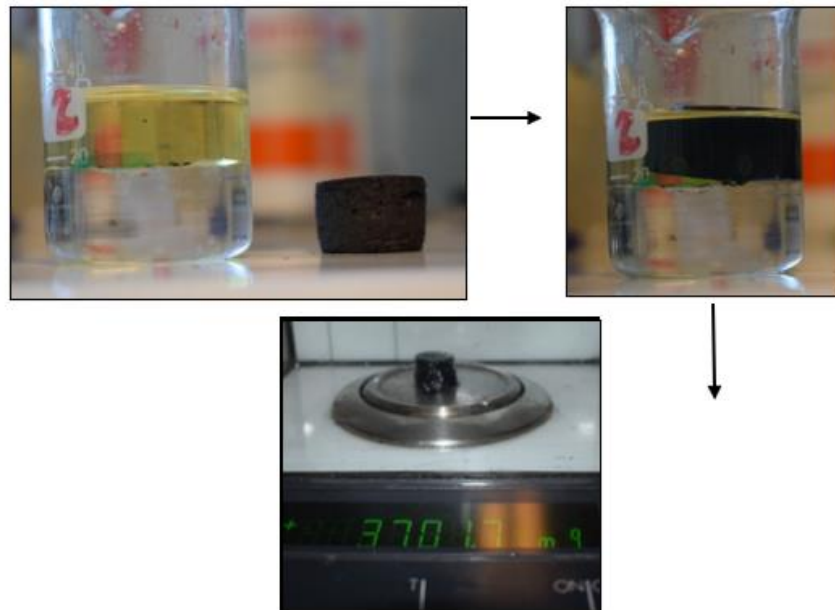


El ensayo de adsorción para las muestras de PU, rGO@PU y rGO@PU magnéticas, se realizó un procedimiento modificado de la norma ASTM F726-9.3 de adsorción de aceite²²⁰. Se tomaron 30 ml de aceite lubricante y se vertió en un vaso precipitado con 30 ml de agua. Las muestras fueron bajadas a la capa de aceite lo que le permitió flotar libremente. Después de 100 seg cada muestra se levantó cuidadosamente con una pinza de su centro, inmediatamente se transfirió a un filtro de tarado en la parte superior de un vaso precipitado (figura 38).

²²⁰ American Society for Testing and Materials. Standard test method for sorbent performance of adsorbents. 2012. https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?gid=LLJEVEAAAAAAAA&input_doc_number=ASTM F726

El peso total se registró, y la muestra se dejó drenar durante 30 segundos, a continuación, se levantó cuidadosamente para registrar el peso de aceite drenado etiquetado (figura 39). El mismo procedimiento se realizó para todas las muestras y por un total de tres veces para cada tipo de muestra, los cálculos se realizaron con la ecuación:

Figura 39. Fotografías del procedimiento de prueba de capacidad de adsorción. Se repitió tres veces el mismo procedimiento para cada tipo de muestra rGO/CNFs.



$$Q_{m/m} = \frac{(St-SD-SO)}{SO}$$

Ecuación 15

Donde:

$Q_{m/m}$ = Capacidad de adsorción.

St = Volumen total de la muestra

SD = Peso drenado

SO = Peso seco de la muestra

Con la siguiente ecuación la capacidad de adsorción de las muestras rGO@PU y rGO@PU magnéticas se convirtió en capacidad volumétrica²²¹

$$Q_{v/v} = Q_{m/m} * \frac{\rho_s}{\rho_o} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

$Q_{v/v}$ = Capacidad de adsorción volumétrica.

ρ_s = Densidad del PU sólido antes de la expansión en forma de espuma ($1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ρ_o = Densidad del aceite

La eficiencia de adsorción volumétrica (VAE) de cada muestra se calculó a partir de la Ecuación 12. Para las muestras rGO/CNFs se tomaron 20 ml de aceite y 20 ml de agua y se realizó el mismo procedimiento.

3.3.6.2 Capacidad de adsorción frente campo magnético. Para estudiar la respuesta magnética de las esponjas de rGOA@PU. Se realizó el mismo proceso de la sección 3.3.6.1 y se impartió magnetismo sobre estos materiales. Se observó su recuperación por fuerza magnética y su aplicación práctica para ser conducidos fácilmente a la zona objetivo (derrames, áreas) (figura 40).

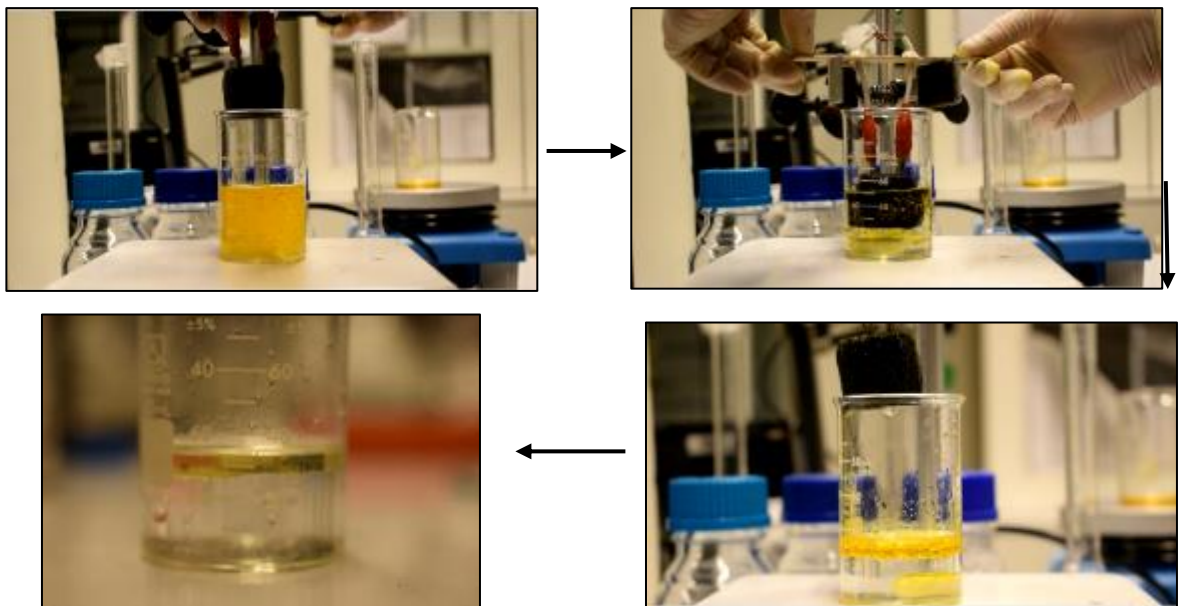
Figura 40. Fotografías del procedimiento de muestra 2A-H20-9-S2-O frente a una fuerza magnética.



²²¹ WITUCKI GL. A silane primer: Chemistry and applications of alkoxy silanes. The Journal of Coatings Technology. 1993;65(822):57.

3.3.6.3 Capacidad de adsorción en condiciones turbulentas.

Figura 41. Fotografías del proceso de adsorción con turbulencia de la muestra 2A-H2O-9.



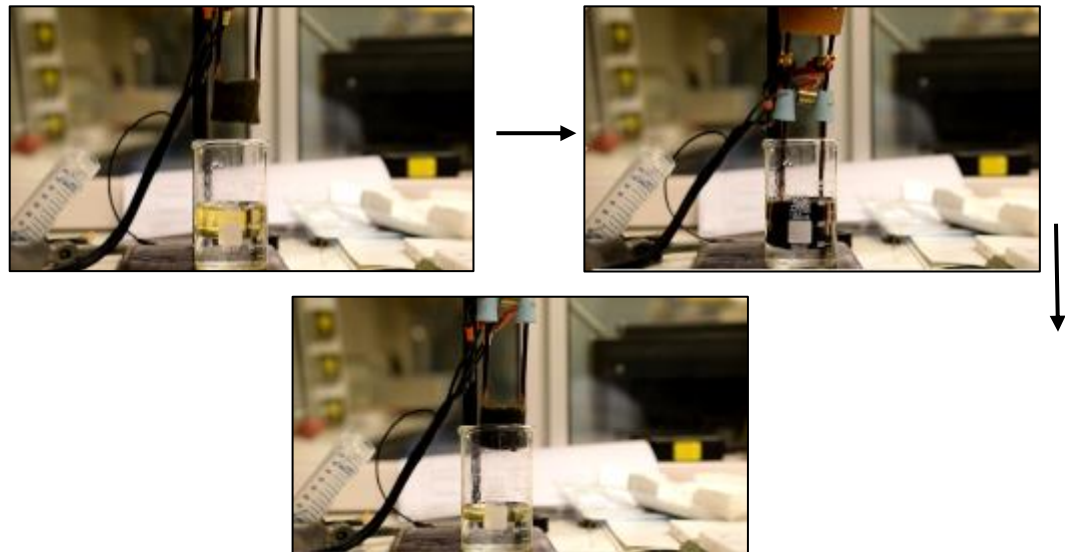
En condiciones reales en donde se presenta la mayoría de derrames de petróleo, el agua a granel siempre se encuentra en movimiento. Por lo tanto, este ensayo se repitió en condiciones de alta turbulencia para imitar las condiciones ambientales reales.

Para crear el efecto turbulento el sistema agua-aceite se agito vigorosamente mediante agitación magnética. La muestra se unió a ganchos y se sumergió en el sistema (figura 41). Para el cálculo de la capacidad de adsorción se utilizó la ecuación 15.

3.3.6.4 *Capacidad de adsorción en campo eléctrico.* En este experimento las muestras se calentaron por medio de voltaje y se registró la temperatura de la superficie. Para optimizar la eficiencia del uso de energía, se diseñó una configuración casera (figura 42). La muestra se puso en contacto con dos alambres de cobre que se unieron a una unidad de fuente de precisión (SMU) Keysight serie B2900A. Se midió la temperatura de las muestras con un termómetro infrarrojo digital Etekcity y se sumergió a al sistema agua-aceite.

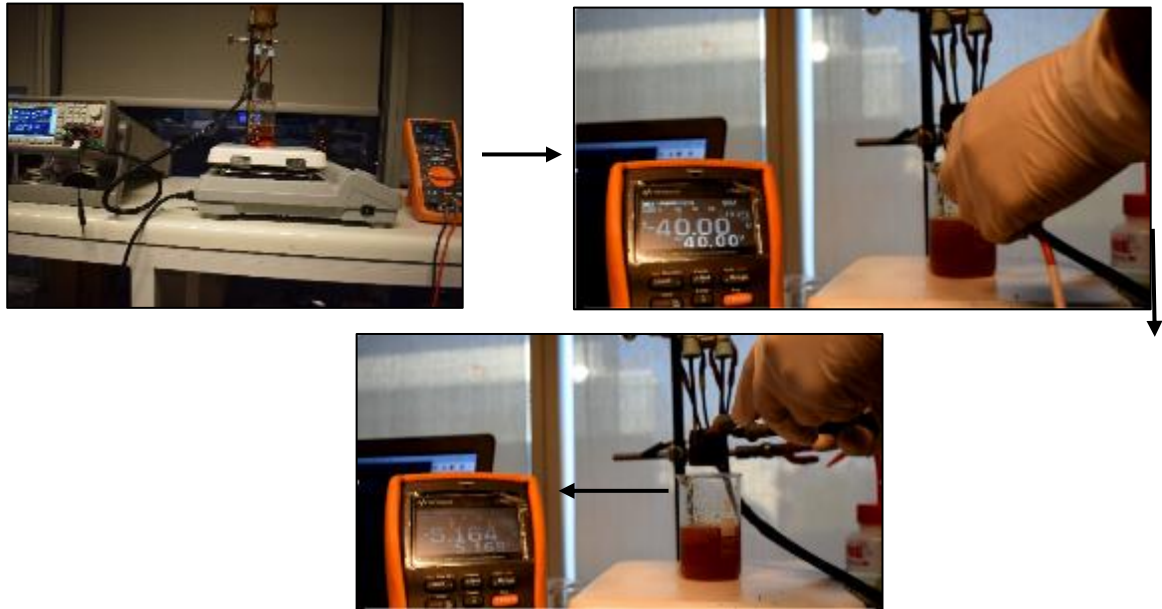
Se estudió la relación entre el tiempo de adsorción del aceite, partiendo del tiempo de máxima adsorción de la sección 3.3.6.1.

Figura 42. Fotografías del proceso de adsorción en un campo eléctrico de la muestra 2A-H20-9.



3.3.6.5 Capacidad de adsorción con campo eléctrico y turbulencia.

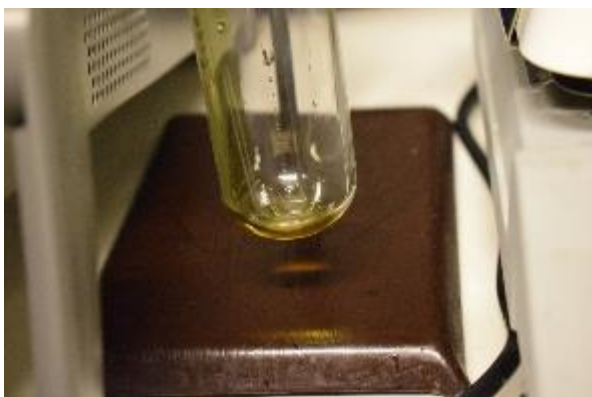
Figura 43. Fotografías del proceso de adsorción en un campo eléctrico y turbulencia de la muestra 2A-H20-9.



Para este procedimiento se unió los procesos de la sección 3.3.6.2 y 3.3.6.3 y se analizó la relación entre el tiempo de adsorción del aceite, partiendo del tiempo de máxima adsorción de la sección 3.3.6.1.

3.3.7 Separación de aceites. Para evaluar la efectividad de separación de aceite de las muestras se realizó un montaje como se observa en la figura 44. Se hizo una mezcla se aceite/agua y se dejó pasar a través de la muestra la solución. Se observó la eficiencia de separación de las muestras.

Figura 44. Fotografías del proceso de separación de aceites para la muestra 2A-H20-9.



3.3.8 Reciclabilidad. El estudio de reciclabilidad permitió analizar qué tan estable es una muestra bajo uso repetitivo. Se observó la estabilidad del rendimiento, el porcentaje de degradación, a lo largo de los ciclos de adsorción y desorción solo de las muestras rGO@PU. Después de cada periodo de adsorción durante 5 minutos, se registró el peso inicial, seguido de un drenaje de 30 seg en el filtro. Posteriormente, se registró la cantidad de drenaje, la muestra se exprimó a mano para eliminar la mayor cantidad de aceite posible en un recipiente separado. El peso de la muestra desorbida S0x se registró para cada ciclo x y el procedimiento se repite para un total de 10 ciclos.

El Q_m / m del primer ciclo se calculó usando el mismo método que en el estudio de capacidad de adsorción de aceite). Para calcular Q_m / m para los ciclos 2 a 10, el peso seco S_0 se sustituyó con S_{0x} usando la Ec 14. La degradación del rendimiento se calculó de acuerdo con ASTM F726-06²²² con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Degradación del rendimiento} = \frac{(Q_{m/m,n})}{Q_{m/m,\text{inicial}}} * 100 \quad \text{Ecuación 17}$$

Las capacidades de adsorción Q_m / m se calcularon eliminando SD de la Ec 14. Las capacidades de adsorción volumétrica Q_v / v , VAE, drenaje y ORR para cada ciclo se calcularon usando el mismo método que en el estudio de capacidad de adsorción en la sección 3.3.6.1

Por separado, se realizó una prueba de comparación entre los ciclos de adsorción-desorción de las muestras 2A-H20-3.2; 2B-H20-3.2 y las muestras 2A-H20-3.2; 2A-H20-9. Se repitió el mismo procedimiento de reciclaje durante un total de 10 ciclos. Al final de cada ciclo, se registró el peso húmedo después del drenaje (SWT - SD). Capacidades de adsorción y la degradación del rendimiento (Ecuación 17).

3.3.9 Estudio de la cinética de adsorción. Durante el proceso de una adsorción, la concentración del adsorbato en el área superficial del adsorbente continúa aumentando hasta que alcanza un equilibrio dinámico con la concentración que existe en la solución a granel. Un estudio de cinética de adsorción, es una prueba que investiga el comportamiento de la muestra desde el momento en que se introduce con un adsorbato, hasta el momento en que alcanza dicho equilibrio dinámico. Se midió la capacidad de adsorción a través del tiempo hasta obtener la capacidad máxima de la muestra.

²²² ASTM D1622-03. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. 2010. Se encuentra en: <https://www.aenor.com/normas-y-libros/buscador-de-normas/astm?c=031638>

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 ESPONJA rGO@PU

4.1.1 Porosidad, densidad y relación máxima de adsorción volumétrica. A partir de los análisis anteriores se pudo demostrar que las láminas de rGO pueden recubrir las esponjas de PU en la superficie de sus poros. Como resultado se obtuvo esponjas rGO@PU. Estas esponjas son ligeras y elásticas. Se deforman bajo presión y recuperan rápidamente después de ser liberada de esta presión. Estas propiedades físicas generalmente se requieren para ser absorbentes. La tabla 5 muestra la densidad, porosidad y la adsorción volumétrica máxima de las esponjas.

Tabla 5. Lista de densidades medidas a las muestras, porosidades y adsorción volumétrica.

MUESTRA	DENSIDAD $\rho(\text{aparente}) = \frac{m}{V(\text{aparente})}$	POROSIDAD $\varepsilon = \frac{V \text{ Bulk} - V_s}{V \text{ Bulk}}$	ADSORCIÓN VOLUMETRICA MAXIMA $\left(\frac{V \text{ oil}}{V \text{ PU}}\right) \max = \frac{1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}}{\frac{\rho_f}{\rho_s}}$
PU	0.0246	97.95	47.81
2A-H10-3.2	0.0256	97.87	45.85
2A-H10-6	0.0265	97.79	44.29
2A-H10-9	0.0263	97.81	44.71
2A-H20-3.2	0.0262	97.82	44.79
2A-H20-6	0.0253	97.89	46.48
2A-H20-9	0.0245	97.89	46.48

2A-H20-12	0.0249	97.84	45.23
2A-H30-3.2	0.0257	97.86	45.76
3A-H1-3.2	0.0265	97.79	45.76
3A-H10-3.2	0.0265	97.79	44.29
3A-H20-3.2	0.0271	97.74	43.22
3A-H20-9	0.0271	97.74	43.79
3A-H30-3.2	0.0270	97.87	46.48
2B-H1-3.2	0.0254	97.82	45.85
2B-H10-3.2	0.0250	97.35	43.50
2B-H20-3.2	0.0258	97.85	45.58
2B-H20-9	0.0279	97.67	41.98
2B-H30-3.2	0.0270	97.75	47.81

La esponja de PU tiene una densidad aproximadamente de 0.025 g/cm³, porosidad 98.0 vol%, y la relación máxima de adsorción volumétrica es de 47.81. La esponja rGO@PU presenta una densidad de 0.03 g/cm³, porosidad 97.9 vol% y la relación máxima de adsorción volumétrica aproximadamente de 46.9.

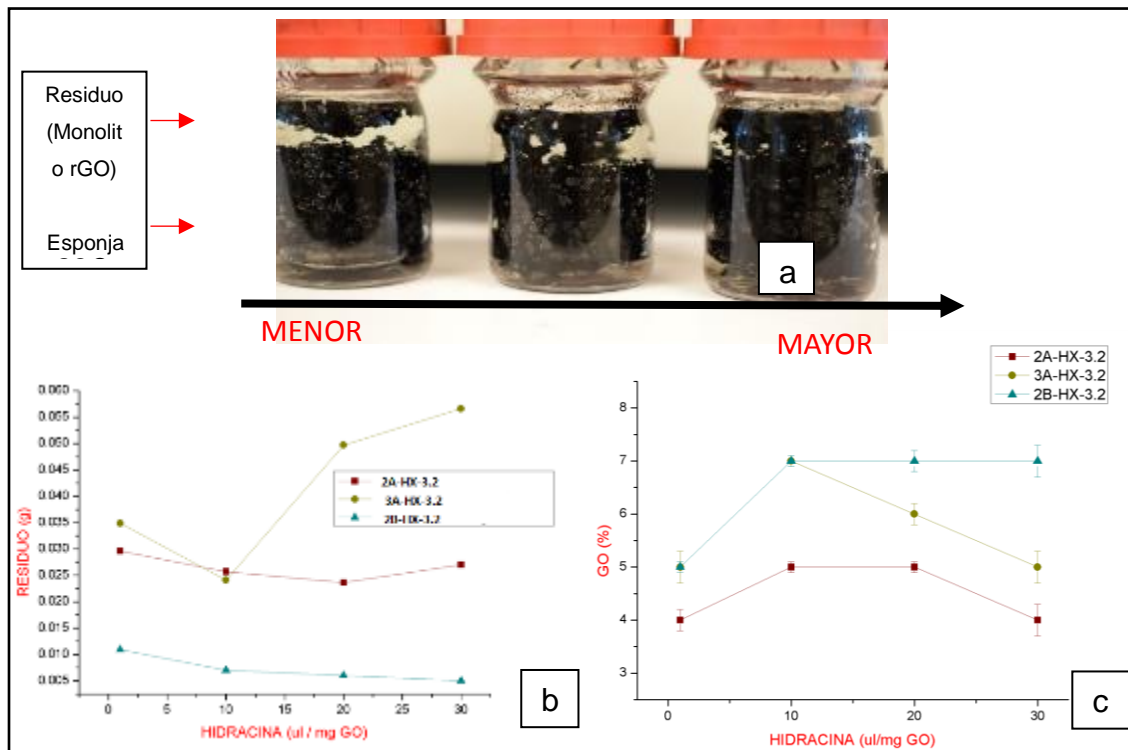
Como se puede observar en la tabla 5, La adsorción volumétrica máxima, porosidad o densidad, son independiente en función al cambio de la variable que yo mueva. Se observa que los valores son muy parecidos y esto hace pensar que la capacidad de adsorción de las muestras, es más una propiedad volumétrica, que una propiedad química, dado que las muestras presentan estructuras de poros

similares. Así que se evidencia que el recubrimiento de rGO por inmersión no cambia ninguna de las tres propiedades de la esponja de PU.

4.1.2 EFECTO DEL TIPO DE GO Y AGENTE REDUCTOR EN LAS MUESTRAS rGO@PU.

4.1.2.1 Residuo De La Reacción Y %GO

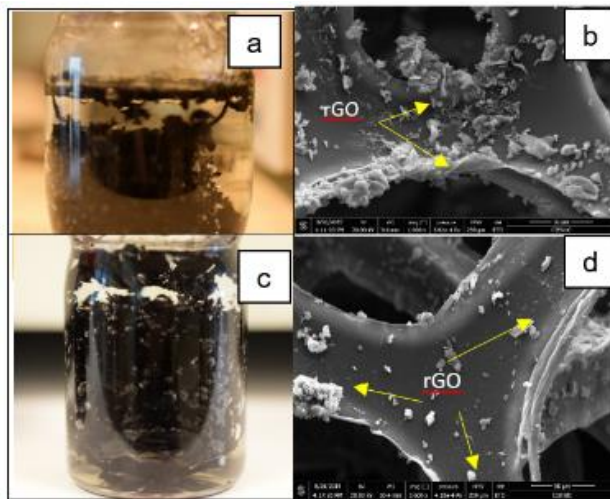
Figura 45. Efecto de la concentración de hidracina en las muestras 2A-HX-3.2 (a), grafica Residuo (g) VS Hidracina (μ l) (b), grafica GO% VS Hidracina, (μ l) (c).



En este enfoque se sintetizaron dos tipos de GO a partir de grafito por el método de Hummers mejorado (A), y Hummers (B). El hidrato de hidracina se usó para reducir el GO en rGO, como se describió anteriormente en el procedimiento 1 de la esponja rGO@PU (figura 31). Se logró una solución de dispersión estable y uniforme de GO e hidrato de hidracina y se ensambló directamente durante el proceso de inmersión

por la reducción del GO a los esqueletos de las espumas de PU, mediante apilamiento π - π ^{223 224}.

Figura 46. Resultado final del proceso de inmersión para la muestra 2B-H2O-3.2 (a), SEM de la muestra 2B-H2O-3.2 (b), Resultado final del proceso de inmersión para la muestra 2A-H2O-3.2 (a), SEM de la muestra 2A-H2O-3.2 (b).



Como se observa por ejemplo en la muestra 2A-HX-3.2 hay una diferencia específica en la cantidad de residuo que se forma, en comparación con las muestras 2B-HX-3.2. Se descubre que, a una mayor concentración de hidrato de hidracina y GOA constante, las láminas de rGOA que no se unen firmemente a los esqueletos del PU se trataron de unir entre ellas formando monolitos inestables de rGOA en la superficie de la reacción (figura 45, a). Dejando así un mayor residuo en el proceso (figura 46, b). A diferencia del GOB que el aumento de concentración de hidracina no genera la formación de monolitos (figura 46, a), el residuo dejado por el proceso no es significativo (figura 45, b).

²²³ C. R. MINITHA, M. LALITHA, Y. L. JEYACHANDRAN, L. SENTHILKUMAR AND R. T. RAJENDRA KUMAR, Adsorption Behaviour 1488 of Reduced Graphene Oxide Towards Cationic and Anionic Dyes: Co-action of Electrostatic and π - π Interactions, 1489 Materials Chemistry and Physics, 2017, 194, 243-252

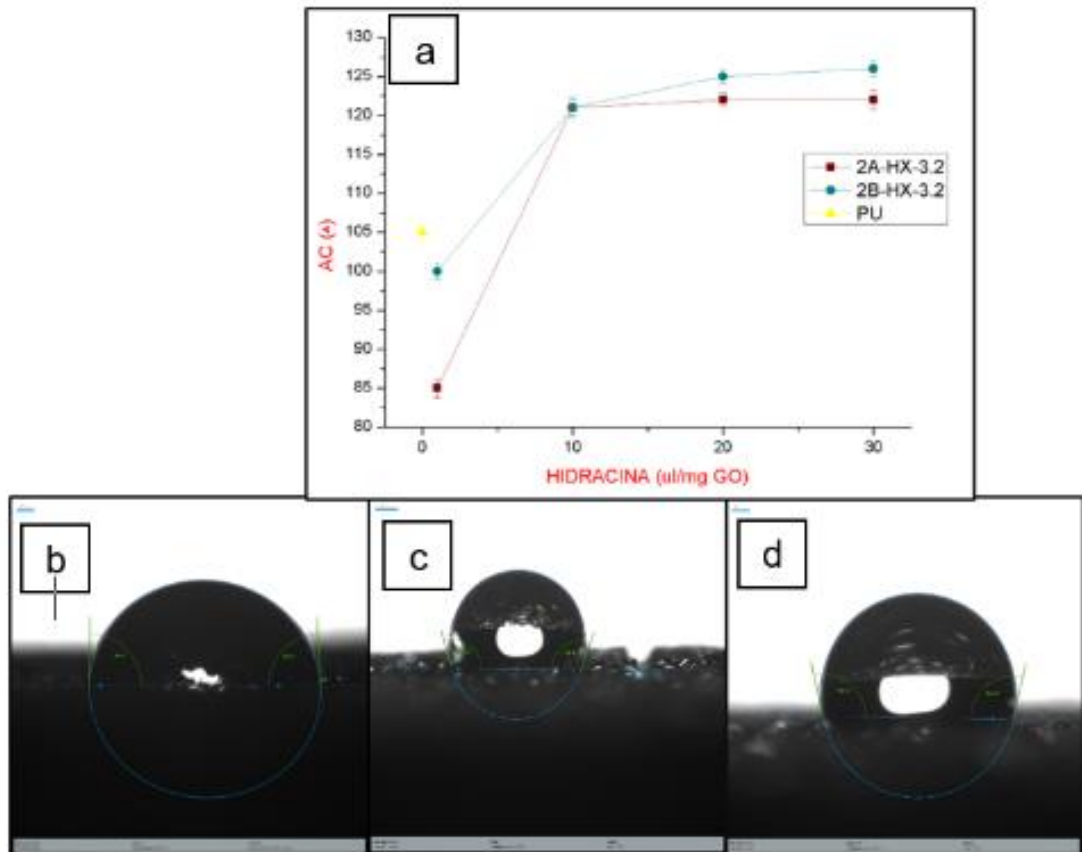
²²⁴ W. KONICKI, M. ALEKSANDRZAK, D. MOSZYNSKI AND E. MIJOWSKA, Adsorption of Anionic Azo-dyes from Aqueous 1491 Solutions onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Journal Colloid Interface Science, 1492 2017, 496, 188-200

Con lo anterior y a partir de la gráfica %GO vs hidracina figura 46 (c), se evidencia que la esponja de PU fue cubierta en mayor proporción en la muestra 2B-HX-3.2 por láminas de rGOB que en la muestra 2A-HX-3.2 por láminas rGOA. Se observa un cambio significativo en la disminución del %GO al aumentar la hidracina, esto puede deberse a que, al haber una mayor concentración de hidracina, reacciona rápidamente con el GO reduciéndolo antes de que se ensamble con el PU.

Esto igual se corrobora mediante la observación de la estructura interna y la morfología de la superficie de las espumas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) donde la mayoría de las láminas rGOB se distribuyen dispersamente en la plantilla de la espuma de PU.

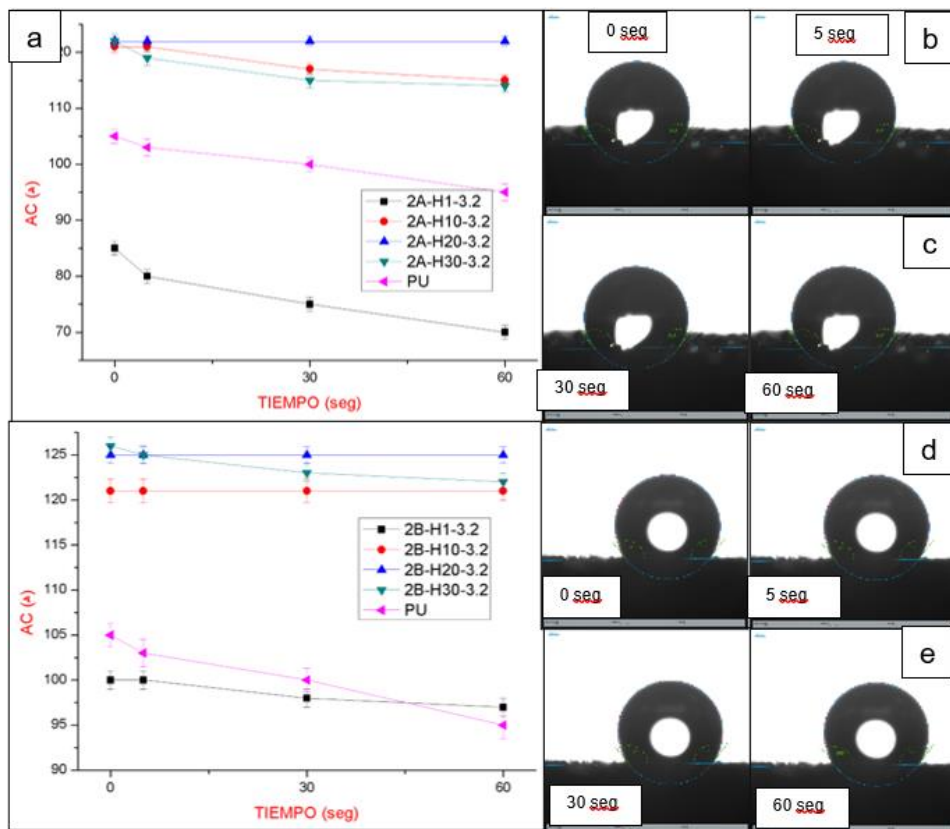
4.1.2.2 Ángulo De Contacto. La hidrofobicidad y oleofilicidad de las muestras, puede cambiar con el aumento de la rugosidad de la superficie o la eliminación de los grupos funcionales de las láminas hidrofílicas de GO que contienen oxígeno, reduciéndose en láminas hidrófobas de rGO. Para determinar este cambio de humectabilidad en relación con los tipos de GO y cantidad de hidracina, se midió el ángulo de contacto con el método de caída sésil para evaluar el grado de atracción del líquido y el aceite en relación con la esponja rGO@PU (figura 36).

Figura 47. Grafica AC VS Hidracina (a), AC de muestra 2A-H1-3.2 (b), AC de muestra PU (b), AC de muestra 2B-H1-3.2 (b).



Como se observa en la Figura 47, (a). Las muestras preparadas por los dos tipos de GO, 2A-H1-3.2 y 2B-H1-3.2 resultaron con un menor ACW en comparación con la esponja de PU. A pesar del cambio de rugosidad de las muestras por el proceso de inmersión, la concentración de hidracina no redujo las láminas de GO.

Figura 48. AC ($^{\circ}$) VS Tiempo para las muestras 2A-HX-3.2 (a), Imágenes de AC en tiempos 0,5, 30 y 60 seg de la muestra 2A-H20-3.2 (b), AC ($^{\circ}$) VS Tiempo para las muestras 2B-HX-3.2, Imágenes de AC en tiempos 0,5, 30 y 60 seg de la muestra 2B-H20-3.2

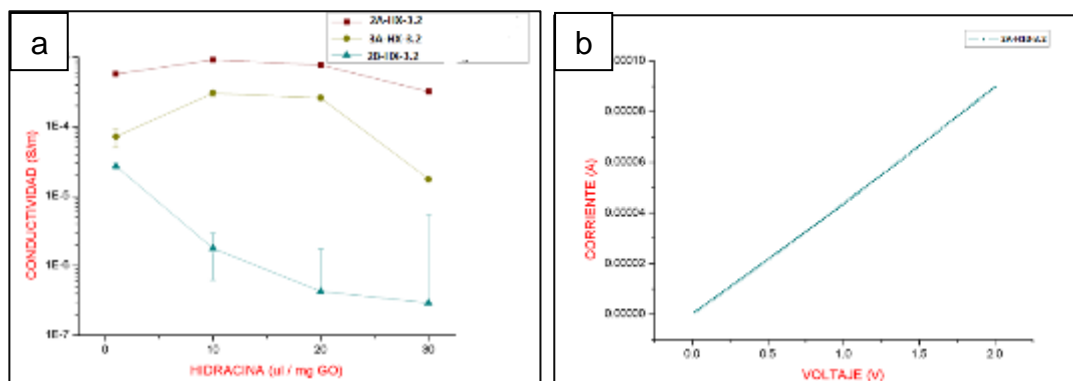


Después de realizar el proceso con 10, 20 y 30 $\mu\text{l}/\text{mg}$ GO de hidrato de hidracina, el AC de PU aumento de 105 ± 1 a 122 ± 0.8 en muestras con rGOA y 105 ± 1 a 125 ± 1 en muestras con rGOB mostrando buena hidrofobicidad. No presento variaciones entre estas concentraciones, pero se observó que, a mayor tiempo, el cambio del ACW disminuía para la mayoría de las muestras incluyendo el PU. Sin embargo, permaneció constante para las muestras, 2A-H20-3.2 Y 2B-H2-3.2 como se observa en la figura 48, (b). De forma adicional se observó en la figura 74 y 73, un cambio el ACW que va en sintonía con la hidrofobicidad de la esponja independiente del GO y en relación con el aumento de hidracina. Esto se podrá relacionar con que las

características superficiales de la esponja rGO@PU se volvieron más hidrofóbicas debido a la reducción de las láminas de GO.

4.1.2.3 *Conductividad.* La conductividad eléctrica se calculó de acuerdo a sección 3.3.6, se indicó que los materiales presentan un comportamiento Ohmico, es decir que existe una relación lineal entre el voltaje y la corriente, cuya pendiente es la resistencia (figura 49,b).

Figura 49. Variación de la conductividad en relación con la hidracina (a), Curva característica de un material Ohmico (b).



En la figura 46a, se observar que la conductividad de las muestras 2B-HX-3.2 es baja en comparación con las muestras 2A-HX-3.2. Disminuye al aumento de hidracina en mayor proporción. Este comportamiento se debe a las propiedades electrónicas de rGO, el grado de oxidación del GOB y GOA, a los átomos de oxígeno que se eliminan de manera efectiva mediante la reducción química, y a los grupos funcionales introducidos que provocan la dispersión de electrones que aumenta la resistencia de las láminas²²⁵.

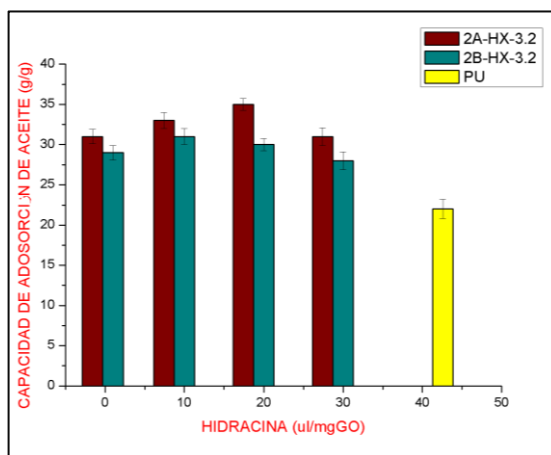
²²⁵ PEI, SONGFENG & CHENG, HUI-MING. (2012). The reduction of graphene oxide. Carbon. 50. 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

Debido al alto error de las muestras 2B-HX-3.2, podría no haber una variación significativa en la conductividad de las muestras 2B-HX-3.2. Para mejorar este error, es necesario perfeccionar la técnica y aumentar el orden de las mediciones.

La mayor conductividad se evidenció en las muestras 2A-H10-3.2 y 2B-H20-3.2, $4.2E-05$ S/m y 0.001 S/m respectivamente.

4.1.2.4 Capacidad De Adsorción estática.

Figura 50. Comparación entre las capacidades de adsorción de aceite lubricante entre las muestras 2A-HX-3.2 Y 2B-HX-3.2.



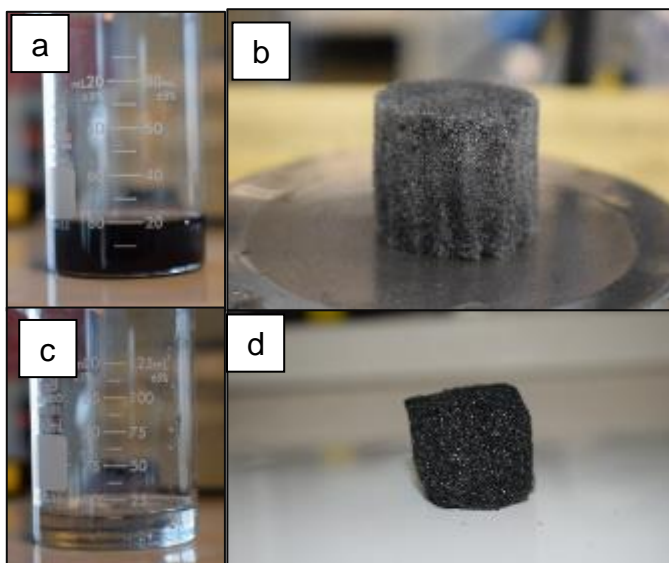
En la figura 50 muestra la comparación entre los resultados de las muestras. Se puede ver que las muestras 2A-H20-3.2 y 2B-H10-3.2, superan la capacidad de adsorción en comparación con las muestras 35 g/g y 31 g/g respectivamente.

Se esperaría que, al haber una mayor concentración de hidracina, las muestras alcanzarían su capacidad adsorción en menos tiempo debido a la reducción del GO, sin embargo, como se evidencio en la sección 4.2.1, este aumento de hidracina reacciona con el GO tratando de formar monolitos inestables (figura 42a). Así que

este fenómeno puede ser debido a la unión inestable entre rGO y la esponja de PU debido a la reacción apresurada de la hidracina con las láminas de GO.

4.1.2.5 Reciclabilidad. La reciclabilidad de las muestras es un indicador importante para los procedimientos de limpieza en los derrames de petróleo.

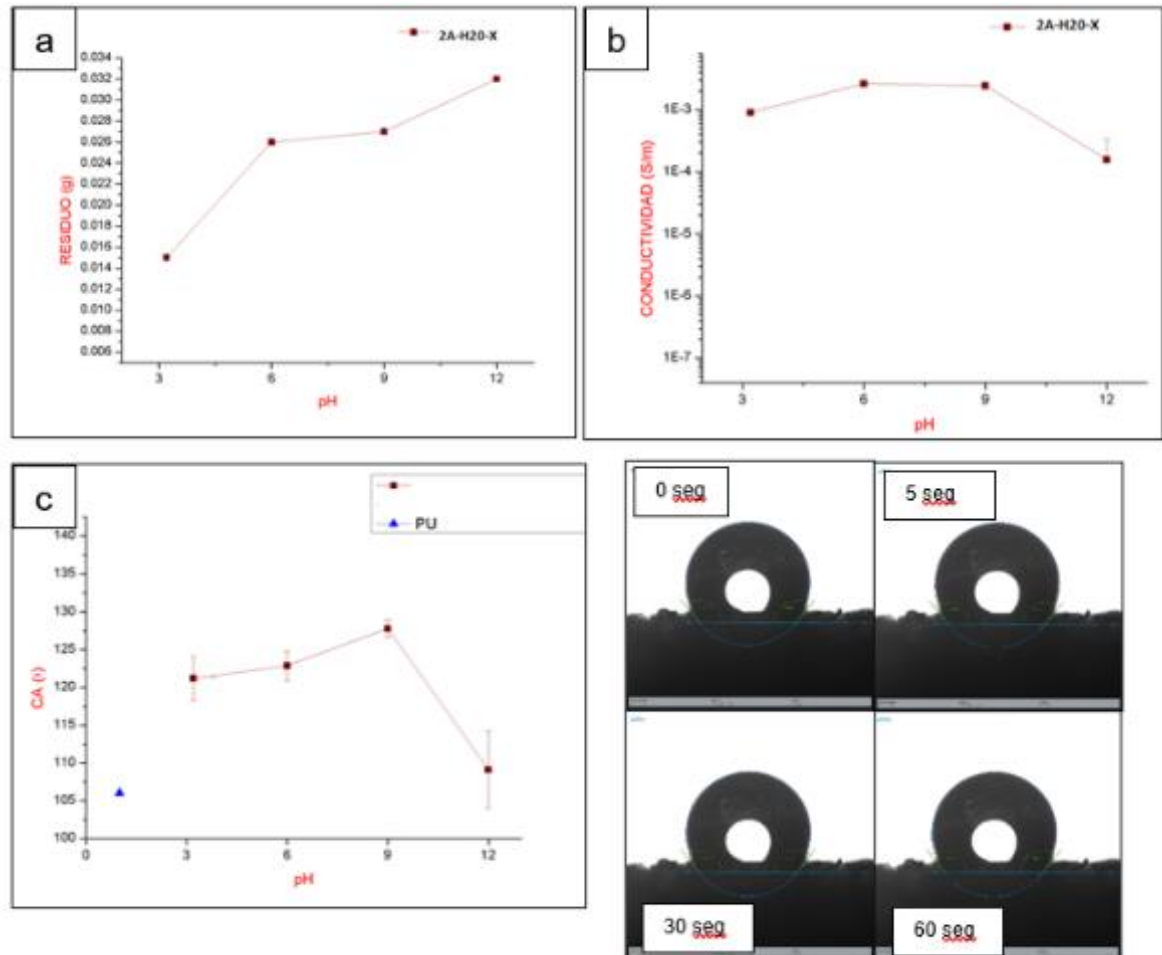
Figura 51. Desorción de muestra 2B-H2O-3.2 (a), Muestra 2B-H2O-3.2 seca después el primer ciclo (b), desorción de muestra 2A-H2O-3.2 (c), Muestra 2A-H2O-3.2 seca después el primer ciclo (d).



La degradación de rendimiento de las muestras con GOA es mínima, lo que demuestra una reciclabilidad estable. Sin embargo, las muestras recubiertas con el GOB sintetizado presentaron fuerzas débiles en las láminas de grafeno, lo que confirma su baja capacidad de adsorción como resultado de un revestimiento inestable figura 51 (a) y (b). Esto puede resultar debido a que las láminas de GO no se hayan adherido al PU, producto de que ya tenían una carga superficial muy baja para estabilizarse en la solución y eso dificulta que se una las láminas a la esponja de PU.

4.1.2.6 Efecto del pH

Figura 52. Comparación de la influencia del pH en el proceso de inmersión, residuo (a), conductividad, (b), AC (c), Tiempo (d).



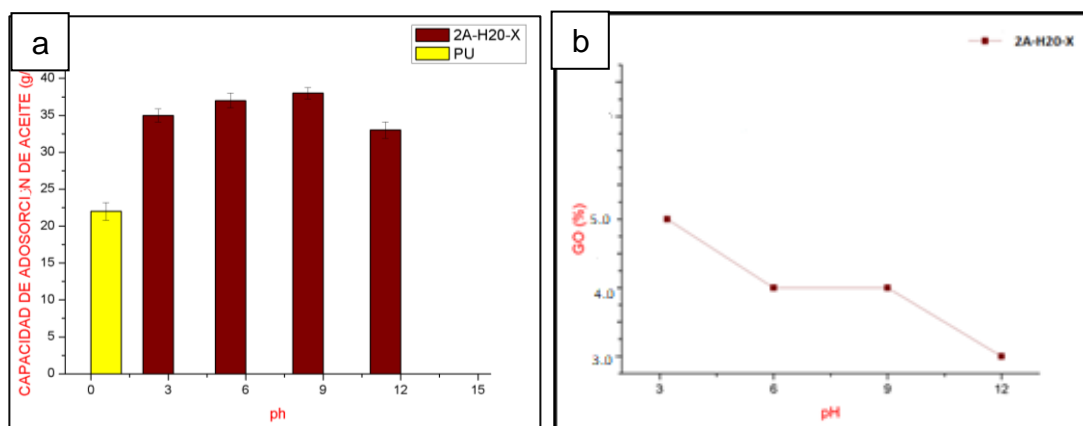
El pH del medio de reacción, ejerce una influencia drástica en la morfología del material resultante con la aparición de capas de grafeno de tamaño variable (micrométrico o submicrométrico)²²⁶. Aquí se realiza un estudio significativo de la importancia del pH (6, 9 y 12) en proceso de síntesis de la muestra 2A-H20-3.2.

²²⁶ KRISHNA, R., FERNANDES, D. M., VENKATARAMANA, E., DIAS, C., VENTURA, J., FREIRE, C., & TITUS, E. (2015). Improved Reduction of Graphene Oxide. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 423–430. doi:10.1016/j.matpr.2015.04.049

El efecto del pH en la cantidad de residuo es muy importante, ya que a medida que aumenta el pH cambia la carga superficial y esa carga hace que se formen aglomerados de GO que se van uniendo formando monolitos inestables lo que hace que haya un aumento en el residuo de la reacción. En cambio, en condiciones acidas (pH bajos), se van acercando juntas las láminas de GO sin reaccionar entre ellas lo que les da más tiempo para adherirse al PU²²⁷.

Como se evidencia en el la figura 52. Entre un ph 6 y 9 se han obtenido valores comparables de alta conductividad eléctrica tras la reducción, lo que demuestra la restauración de la estructura electrónica sp². La selectividad de la muestra 2A-H20-X para la adsorción de aceite también se atribuye al alto grado de sistema conjugado de deslocalización de electrones π en la superficie del grafeno, debido a la hibridación sp² de los átomos de carbono después de la reducción de GOA²²⁸, lo que logra un aumento en la capacidad de adsorción de 35±0.4 a 38±0.75 g/g y el aumento del ACWde 122±0.8 a 129±0.3, en el tiempo de adsorción máxima.

Figura 53. Comparacion de la influencia del ph en el proceso de inmersión, capacidad de adsorción (a), %GO (b)



²²⁷ D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil Spill Conf. Proc. 2001 (2013) 591-596.

²²⁸ CHUA, CK Y PUMERA, M. (2014). Reducción química del óxido de grafeno: un punto de vista químico sintético. Chem Soc. Rev., 43 (1), 291–312. doi: 10.1039 / c3cs60303b

Para el valor del AC de aceite, se tomaron las muestras y se dejó caer una gota de lubricante. Una vez la gota de aceite toca la superficie de las muestras, se extendió completamente y se infundió en los poros de las esponjas rGO@PU dentro de un segundo, por lo que no se pudo medir el ángulo de contacto. Sin embargo, esto no ocurrió con la esponja de PU que se obtuvo un valor 90 ± 1.5 .

Los resultados del estudio de la reciclabilidad se encuentran en la tabla 6, La capacidad de adsorción de 10 ciclos se mantiene por encima del 99% de la capacidad inicial de adsorción.

Tabla 6. La tabla de datos de rendimiento reciclabilidad, capacidades potenciales y reales de adsorción, capacidades reales de adsorción volumétricos, eficiencias adsorción volumétricas de aceite lubricante, tasa de retención de aceite, y degradaciones de 10 ciclos de adsorción-desorción.

CICLOS	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (POTENCIAL)	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (ACTUAL)	Q(V/V) (ACTUAL)	EFICIENCIA DE ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA	DRENAJE (%)	ORR (%)	DEGRADACION DEL RENDIMIENTO (%)
1	41.33	38.50	53.20	77.69%	9.04%	90.64%	
2	42.67	39.00	53.90	79.05%	11.22%	88.78%	101.75%
3	41.33	38.33	52.90	77.23%	9.57%	90.43%	99.42%
4	45.33	39.00	53.90	79.05%	17.92%	82.08%	101.75%
5	44.00	38.83	53.60	78.60%	15.20%	84.80%	101.17%
6	44.33	38.17	52.70	76.78%	17.96%	82.04%	98.83%
7	45.00	39.50	54.50	80.41%	15.71%	84.29%	103.51%
8	44.17	39.00	53.90	79.05%	15.12%	84.88%	101.75%
9	45.50	37.83	52.20	75.87%	21.60%	78.40%	97.66%
10	45.00	38.33	52.90	77.23%	19.05%	80.95%	99.42%

Cabe señalar que las degradaciones del rendimiento por encima de 100% fueron causadas fluctuaciones por errores humanos y medición. Estos errores muy probablemente son el resultado de inexactitudes durante la compresión mecánica

de las esponjas, y la incapacidad para capturar todo el aceite drenado. Una observación interesante fue que, a partir de las mediciones de drenaje de aceite, que aumentaron a lo largo de los ciclos, no hubo ningún cambio perceptible para la capacidad total de adsorción.

Esto demuestra que las esponjas 2A-H2O-9 se pueden reciclar y reutilizar para la eliminación de aceites y productos orgánicos para aplicaciones prácticas.

4.1.2.7 Estudio experimental de la adsorción y separación de aceites para la muestra 2A-H2O-9. Como resultado del recubrimiento de laminas de rGO a la esponja PU (figura 55), los materiales rGO@PU mejoraron notablemente su capacidad de adsorción (figura 53,(a)). Durante el estudio de la cinética de adsorción para la muestra 2A-H2O-9, se observó que aumento rápidamente dentro los primeros 20 segundos, y luego llegó a un equilibrio en el tiempo de 70 seg, (figura 54).

A partir de esto, se realizó una comparación de la capacidad de adsorción y separación de aceite en diferentes condiciones entre la muestra ideal 2A-H2O-9 y la muestra de PU.

Figura 54. Cinética de adsorción de aceite lubricante para muestra 2A-H2O-9

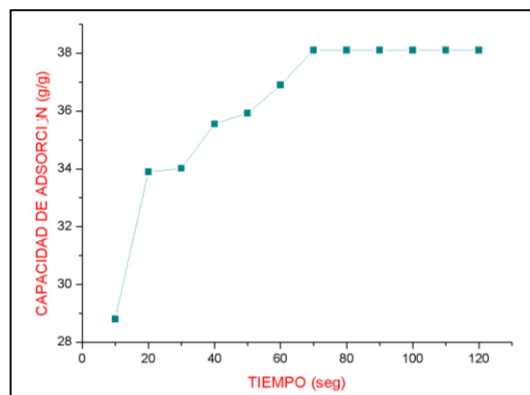


Figura 55. Imágenes SEM de las muestras PU (a) y 2A-H20-9 (b).

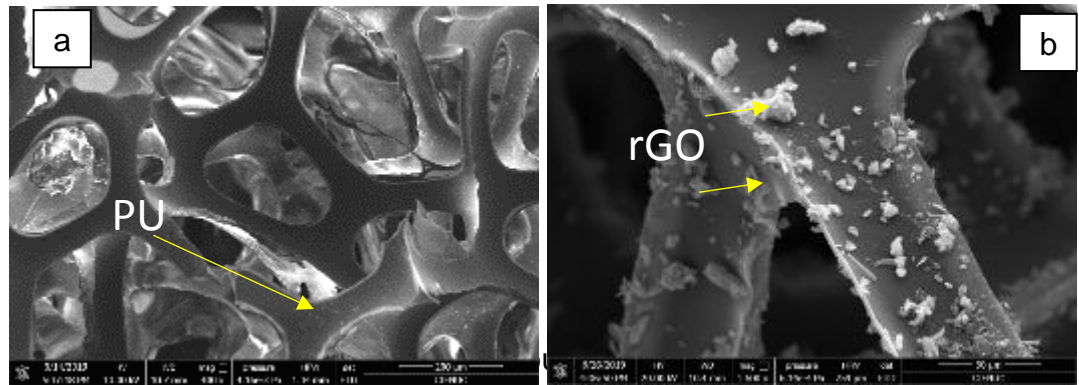
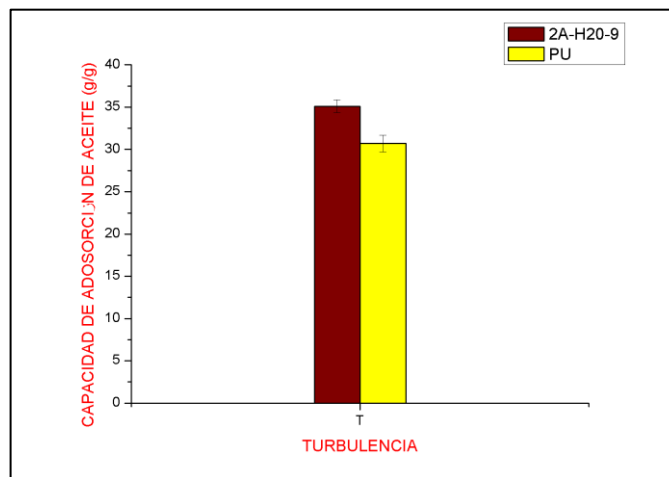
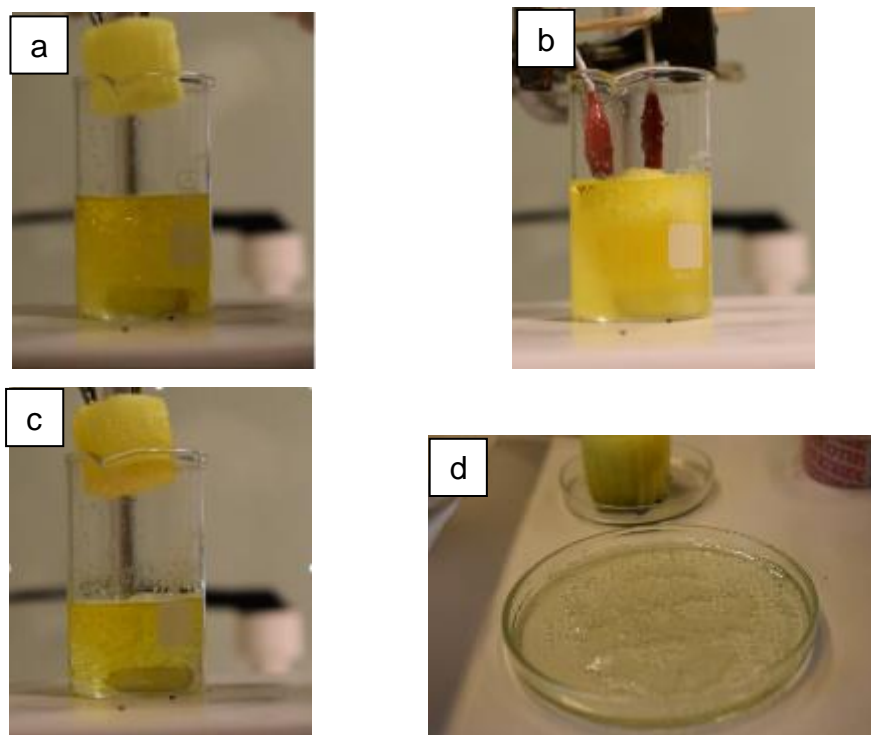


Figura 56. Comparación de la capacidad de adsorción en condiciones turbulentas para las muestras 2A-H20-9 Y PU



Para obtener las condiciones turbulentas se realizó el procedimiento de la sección 3.3.6.3. Las gotas de aceite lubricante pudieron ser eliminadas por la muestra 2A-H20-9 continuamente del agua en menos de 30 seg como se muestra en la figura 39. Su capacidad de adsorción se midió en el tiempo de su equilibrio cinético (figura 55). El agua en el sistema no fue absorbida por la muestra, sin embargo, para la muestra de PU debido a su baja hidrofobicidad adsorbieron gran cantidad de agua (figura 57, (d)). Eso igual explica su aumento en la capacidad de adsorción.

Figura 57. Fotografía de proceso de adsorción de muestra de PU en condiciones turbulentas, desorción de esponja de PU (d).



4.1.2.7.2 Capacidad de adsorción con campo eléctrico y turbulencia.

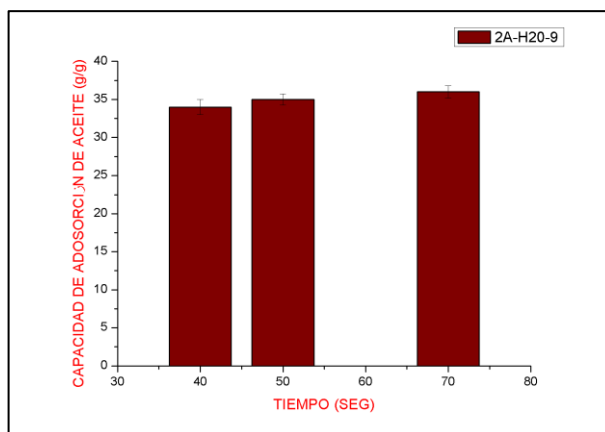
Un problema crucial que dificulta la aplicación práctica de estos materiales absorbentes avanzados, es que muestran un bajo rendimiento de captura para el petróleo crudo viscoso²²⁹. La difusión de dicho petróleo crudo viscoso en los poros internos de los sorbentes usados es muy lenta, lo que resulta en una baja velocidad de absorción de aceite y un uso ineficiente del material²³⁰.

²²⁹ SANTOS, RG, LOH, W., BANNWART, AC Y TREVISAN, OV (2014). Una descripción general de las propiedades del petróleo pesado y sus métodos de recuperación y transporte. *Revista Brasileña de Ingeniería Química*, 31 (3), 571–590. doi: 10.1590 / 0104-6632.20140313s00001853

²³⁰ SONGSAENG, S., THAMYONGKIT, P. Y POOMPRADUB, S. (2019). *Materiales compuestos de caucho natural / óxido de grafeno reducido: propiedades morfológicas y de adsorción de aceite para el tratamiento de derrames de petróleo*. *Revista de Investigación Avanzada*. doi: 10.1016 / j.jare.2019.05.007

La función de la aplicación de un campo eléctrico al material, es calentar su superficie y disminuir la viscosidad del aceite lo que aumenta el coeficiente de difusión del aceite y facilita los procesos posteriores de recuperación y transporte de aceite²³¹.

Figura 58. Comparación de la capacidad de adsorción en presencia de un campo eléctrico, para la muestra 2A-H20-9 en tiempos de 40, 50 y 60 seg



Para el desarrollo de este estudio, se realizó los procedimientos de las secciones 3.3.6.3 y 3.3.6.4 Se aplicaron voltajes de 30 a 40 V y se registró la temperatura de la superficie entre 61 y 74.6°C. Se midió su capacidad de adsorción para tiempos de 40, 50 y 70 seg. Sin embargo, su máxima adsorción continuó siendo para los tiempos de 70 seg (figura 54).

4.1.2.7.3 Separación de aceites.

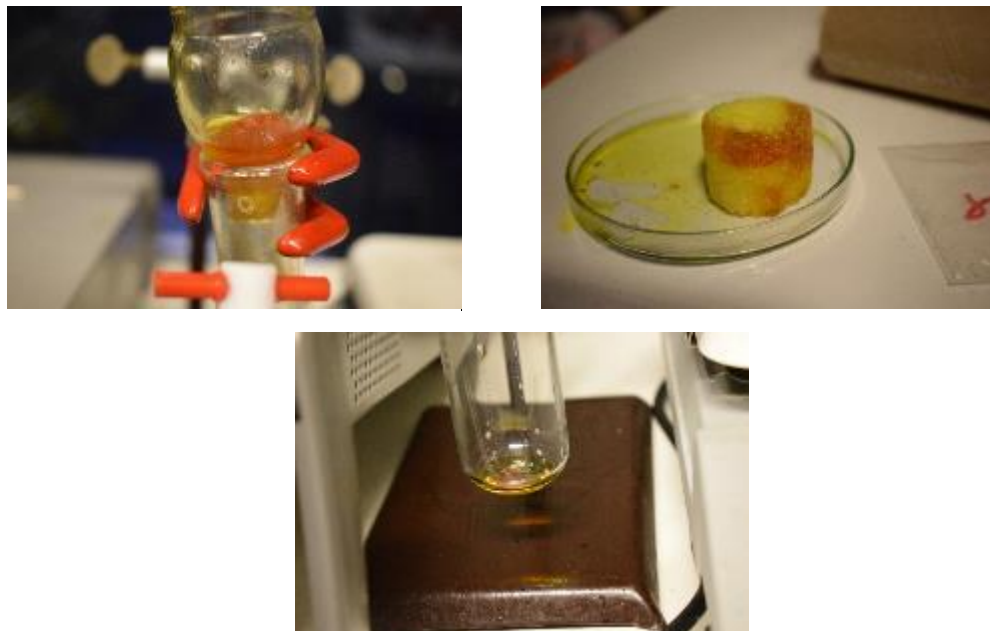
El estudio de separación de aceites de las muestras se realizó a partir del procedimiento de la sección 3.3.7, como se observa en la figura 44. La muestra 2A-

²³¹ ZHANG, C., WU, M.-B., WU, B.-H., YANG, J. Y XU, Z.-K. (2018) Esponjas de autocalentamiento accionadas por energía solar para la remediación de derrames de petróleo crudo altamente eficiente. Revista de Química de Materiales A, 6 (19), 8880–8885. doi: 10.1039 / c8ta02336k

-H20-9 tuvo una buena separación del aceite lubricante como un filtro impulsado por la gravedad.

En la figura 59, se puede ver el proceso de separación de aceite de la esponja de PU, para tener una mejor observación se tiñó el agua de rojo. Se puede ver como la esponja de PU se moja con agua y deja pasar la mezcla de aceite y agua.

Figura 59. Fotografía de proceso de separación de aceite para esponja de PU

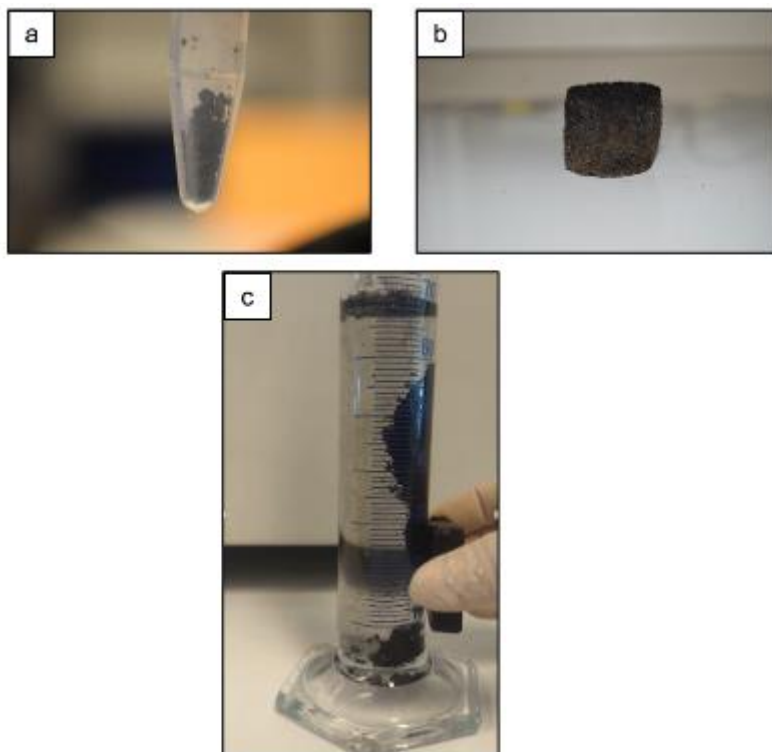


4.2 MODIFICACIÓN MAGNÉTICA DE LA ESPONJA RGO@PU

Para el desarrollo de estos materiales se realizaron dos procesos de síntesis (figura 31 y 32). A partir de proceso de síntesis 1, se desarrolló una espuma donde su esqueleto se decoró con nanopartículas magnéticas de rGO-CoFe₂O₄ a través del proceso de inmersión. Se obtuvo un material poco magnético, dado a que las nanopartículas no tuvieron un buen anclaje en la esponja de PU.

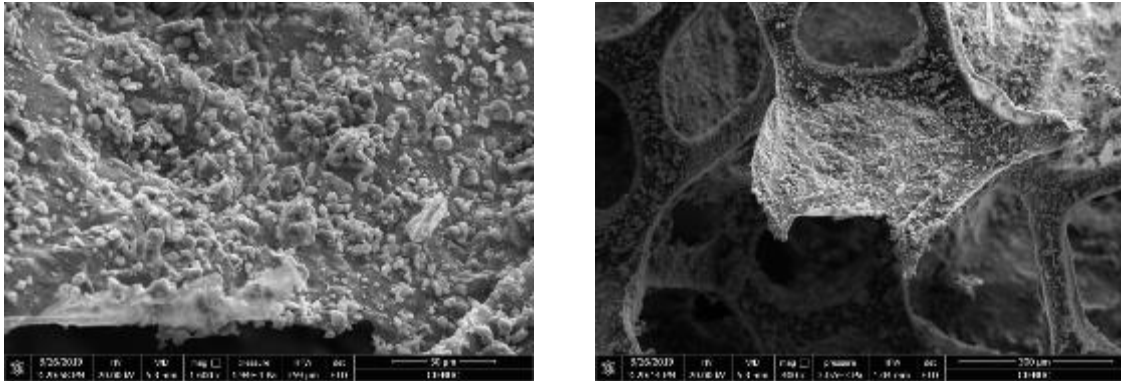
En el proceso de síntesis 2 para la formación de materiales magnéticos. La esponja comercial de PU se sumergió en la solución GOA/FeSO₄ (figura 31). Se estudiaron concentraciones de 1, 3 y 5 mmol/ml sol de FeSO₄.

Figura 60. Fotografía de nanopartículas magnéticas rGO-CoFe₂O₄ (a) y (b), muestra A-H20-9-F(c).



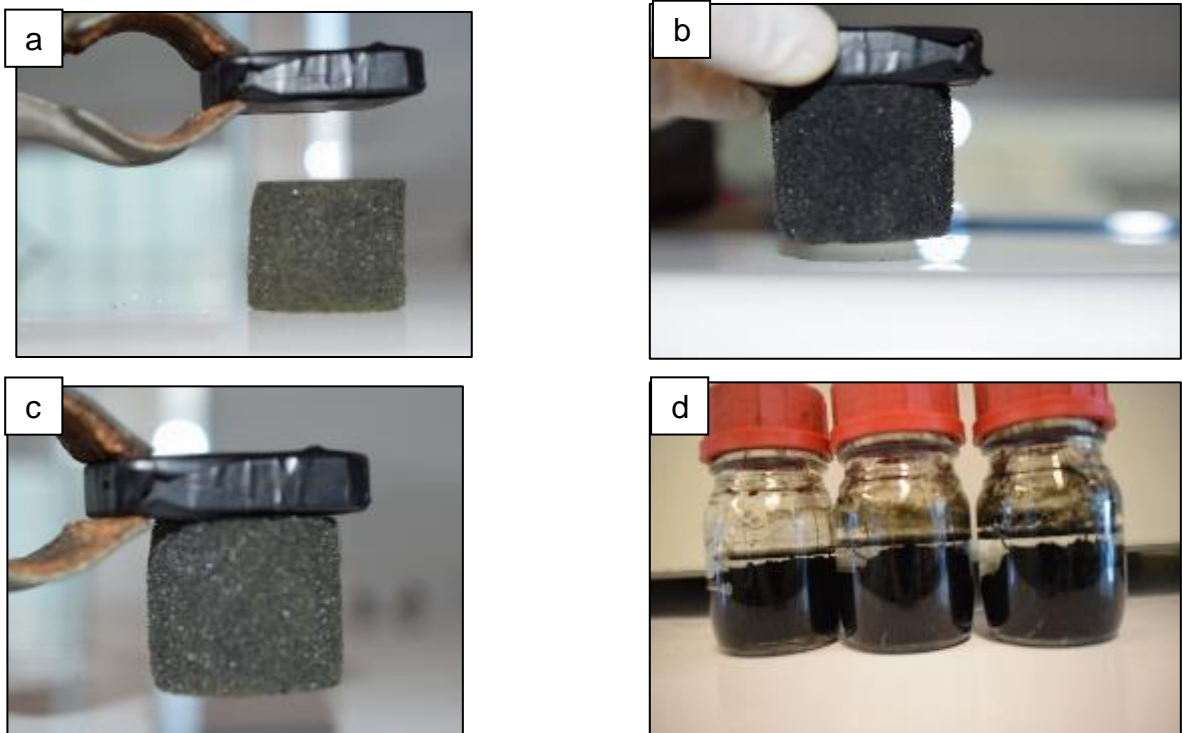
Las láminas de GOA se ensamblaron en la superficie de los esqueletos de PU usando iones ferrosos e hidracina como agentes reductores. Las nanopartículas magnéticas FeSO₄ se generaron en gran medida de la reacción oxido - reducción y la reacción de coprecipitación. Los iones ferrosos Fe²⁺ tendieron a dispersarse a las láminas GO por interacciones electrostáticas, que pueden ser oxidadas en iones férricos Fe³⁺ de manera efectiva por los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie GOA. A un valor de pH alto, los iones Fe³⁺ oxidados y los iones Fe²⁺ precipitaron para formar nanopartículas de Fe₃O₄. Lo que mejoro la adhesión del grafeno en los esqueletos del PU, en relación a la síntesis 1.

Figura 61. Imágenes SEM de esponja 2A-H20-9-S2-O.



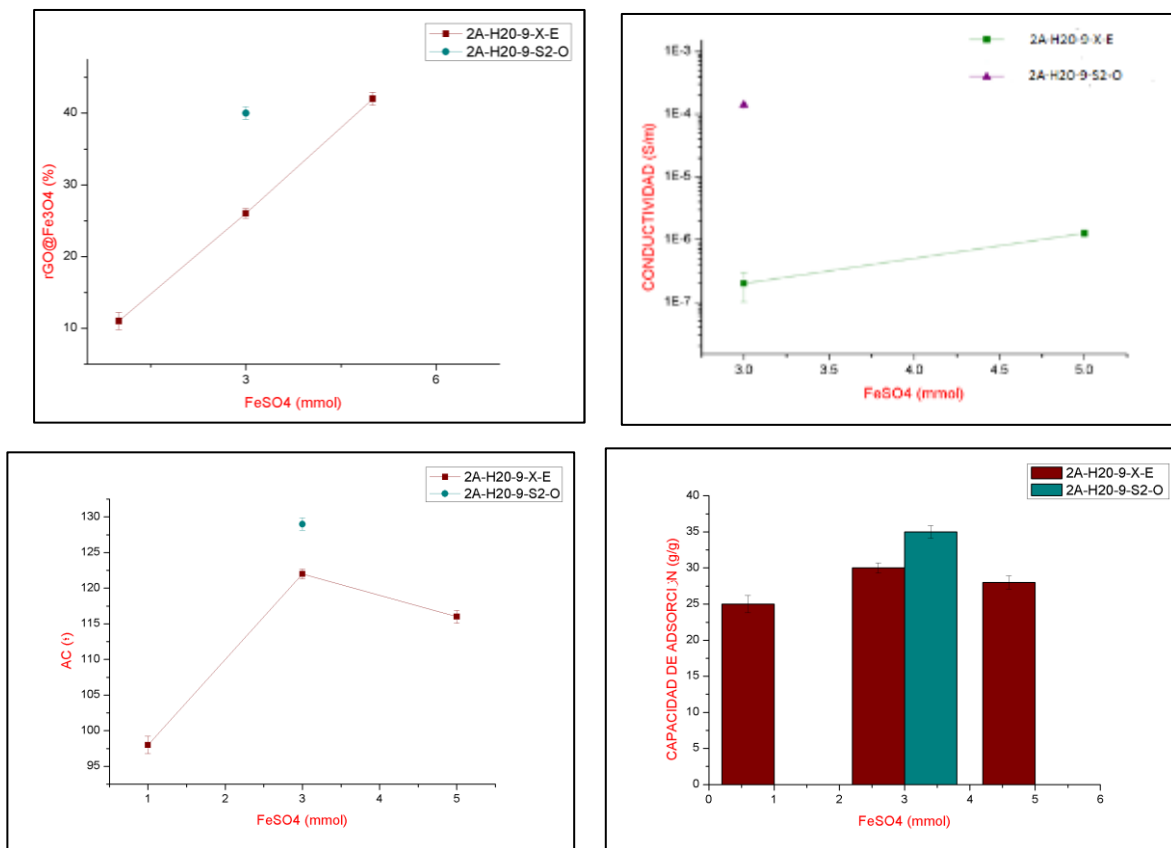
Después de ensamblar grafeno y nanopartículas de Fe_3O_4 en el esqueleto de la esponja de PU, la morfología es similar a la de las esponjas de PU, pero los esqueletos de la esponja rGO@PU magnética exhiben una textura rugosa (figura 61).

Figura 62. Fotografías del proceso de magnetismo para las muestras 2A-H20-9-S1-E (a) 2A-H20-9-S2-E (b) y 2A-H20-9-S3-E (c)



Se impartió magnetismo sobre estos adsorbentes como se observa en la figura 62. Y se observó que las esponjas tenían superficies donde la fuerza magnética era débil. Esto se evidencio debido a la coprecipitación Fe_3O_4 por la reducción con hidracina antes del proceso de inmersión. Para mejorar esto, se realizó el proceso de inmersión en un baño de aceite, lo que mejoro el recubrimiento magnético a la muestra, la conductividad, su ángulo de contacto y su capacidad de adsorción de aceite, figura 63.

Figura 63. Comparación entre $FeSO_4$ y la concentración de $rGOA@FeSO_4$ (a), la conductividad eléctrica (b) en la esponja de $rGOA@PU$ magnética(c) y capacidad de adsorción.

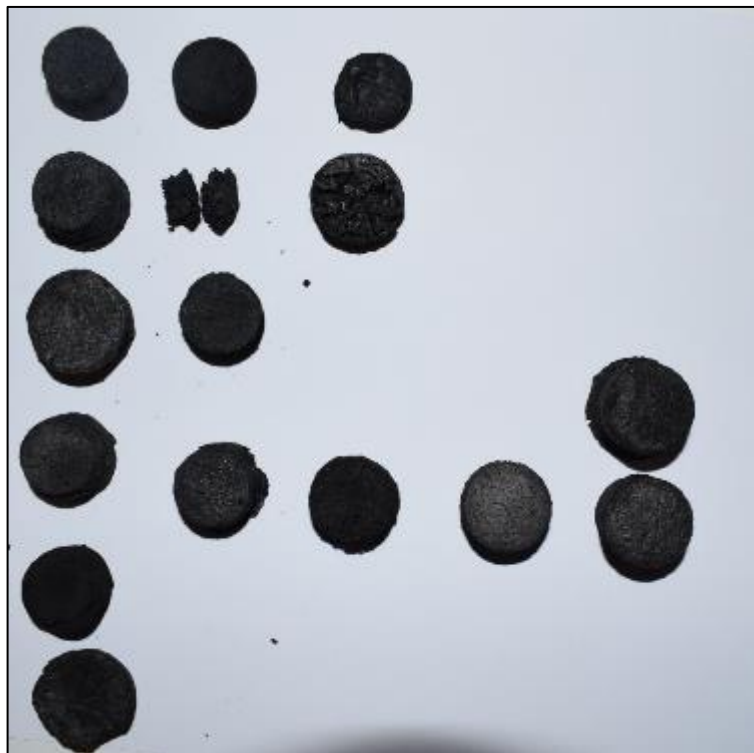


En relación con la concentración de FeSO_4 el peso y conductividad de las esponjas aumentaron. A diferencia del ángulo de contacto y su capacidad de adsorción que disminuyeron después de la concentración de 3 mmol /sol.

Para estudiar la aplicación de la práctica en el proceso de recolección de sustratos saturados con aceite y contaminantes. Se realizó el procedimiento de la sección 3.3.6.2. Se pudo observar que el imán pudo mover con gran fuerza la muestra, sin embargo, no fue suficiente la potencia del imán para levantarla.

4.3 ESPONJAS DE rGO/CNFs AUTOENSAMBLADAS POR UREA.

Figura 64. Fotografía de los resultados de la formación de esponjas poliméricas por el autoensamblaje por urea.

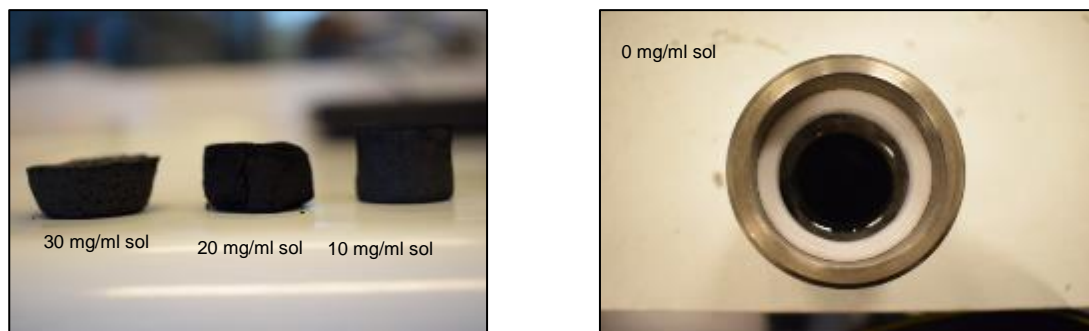


En este estudio se desarrolló estructuras porosas tridimensionales (3D), en el que las nanofibras de CEL TEMPO se integraron con la matriz de rGO por el método de autoensamblaje por urea (figura 34). Los resultados se atribuyen al estudio de los

dos tipos de GO sintetizados con concentración constante (3 mg/ml) y diversas proporciones de CEL, urea e hidracina; la variación del tiempo y del pH para la formación de esponjas rGO/CNFs estables y eficientes para la adsorción y separación de aceites (figura 64).

4.3.1 Efecto de la concentración de UREA. El estudio de la UREA vario en concentraciones de 10 mg/ml sol, 20 mg/ml sol y 30 mg /ml sol. A partir de la figura 65, se puede observar que el aumento de la concentración de UREA da como resultados la formación de híbridos cilíndricos con diámetros distintos. Este fenómeno sugiere que la presencia de UREA es importante para el autoensamblaje de las esponjas y promueve la fuerza de interacción química, presumiblemente a través de una reacción de enlaces amida o hidrógeno entre las láminas GO y las cadenas de nanofibras de CNFs²³², ya que no se pudo obtener una estructura 3D en ausencia de UREA (figura 60).

Figura 65. Fotografías del estudio de concentración de UREA para la formación de rGO/CNFs

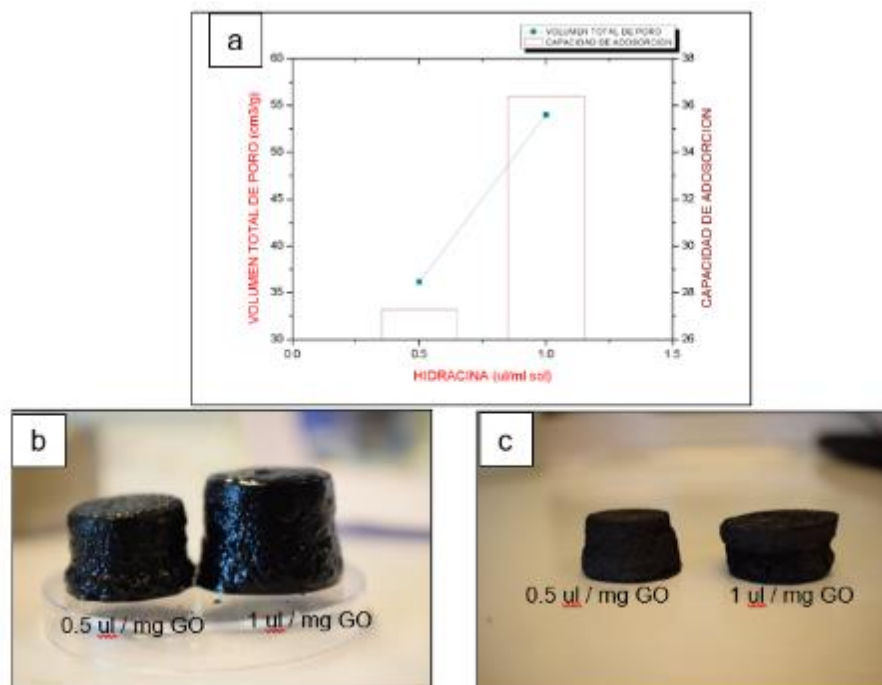


Por otra parte, las muestras rGOB/CNFs4 y rGOB/CNFs5 con concentraciones de 20 mg/ ml sol y 30 mg/ml sol respectivamente, mostraron inestabilidad después del proceso de liofilización por lo que no fueron estudiadas. Así que para el resto de la investigación se usó una concentración de UREA de 10 mg/ml.

²³² D. HAN, L. YAN, W. CHEN, W. LI, AND P. R. Bangal, Carbohyd. polym., 2011, 83, 966-972

4.3.2 Concentración de HIDRACINA.

Figura 66. Comparación del volumen de poro específico y capacidad de adsorción en relación al aumento de hidracina (a), Fotografías del resultado final de estudio de la hidracina para las muestras rGO/CNFs7 y rGO/CNFs8 (b) y (c).

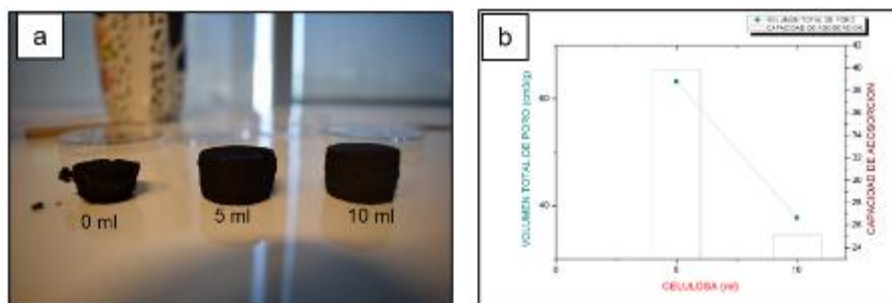


En la figura 66, se puede observar los resultados del estudio de hidracina y su influencia en la estructura de los poros y la interacción entre el GOB. Dado la formación de enlaces covalentes por la reducción del GOB y la eliminación de los grupos de oxígeno que restaura eficientemente la conjugación de las regiones sp^2 y la interacción π - π en los sitios de reticulación. Se logró la unión firmemente de las láminas de rGOB, lo que dio una mejor estabilidad a las muestras. Su ausencia dio a la formación de híbridos que perdieron su forma después del proceso de liofilización.

El aumento de hidracina trajo consigo un cambio significativo en el volumen de la esponja, el volumen de poro específico y su capacidad de adsorción de aceite que aumento de 27.3 g/g a 36.4 g/g (figura 60, a). La densidad, porosidad y conductividad se mantuvieron en rangos 0.027 g/cm³-0.018 g/cm³, 98.76% - 99.17%, y 0.29 S/m - 0.18 S/m respectivamente, lo que indica que el aumento de hidracina tuvo poco efecto en estas variables.

4.3.3 Efecto del volumen de celulosa tempo.

Figura 67. Fotografía del resultado final del estudio de la CEL (a), Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al volumen de CEL.



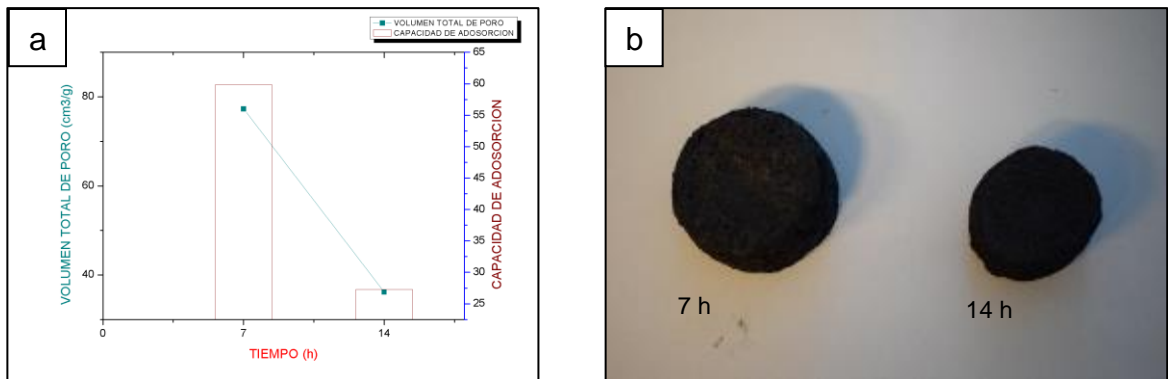
Para el estudio Del volumen de CEL, se tomaron volúmenes de 0 ml 5 ml y 10 ml, con una concentración de hidracina de 1 ul/ mg de GOB. A un volumen de 0 ml la esponja presento una estructura inestable, lo que no pudo ser estudiada (figura 62 a).

Las densidades, porosidades y el volumen aparente no presentaron variación en los resultados para 5 ml y 10 ml y sus valores fueron muy cercanos a las esponjas anteriores. Sin embargo, la capacidad de adsorción y volumen del poro específico disminuyo al aumentar la concentración de la nanocelulosa, de 39.9 g/g a 25.16 cg/g y 63.2 cm³/g a 37.7 cm³/g respectivamente.

El cambio de la capacidad de adsorción en relación al volumen de CEL, puede verse debido a los enlaces fuertes de amida / hidrógeno entre CNF con láminas de GOB, lo que influye mucho en la morfología de la microestructura. Así mismo, al no ser la nanocelulosa conductora y al presentar mayor volumen en la reacción, los resultados de la conductividad de las muestras rGO/CNFs17 disminuyeron a 0.00029 S/m.

4.3.4 Tiempo en la reacción. El proceso de formación de las esponjas rGO/CNFs, se realizó a una temperatura de reacción de 180°C y se estudiaron los tiempos de reacción para 7 h y 14 h en las muestras rGOB/CNFs12 y rGOB/CNFs13 (figura 68).

Figura 68. Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al tiempo(a), Fotografías del resultado final de estudio del tiempo en la formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs.



Los valores de densidad y porosidad se mantuvieron en el rango de 0.013 g/cm³ - 0.027 g/cm³ y 99.42% -98.76%. En comparación con los datos anteriormente expuestos, no presentaron algún cambio significativo con las nuevas condiciones de reacción. En la conductividad se registraron valores de medición de 0.24 S/m y 0.29 S/m para tiempos de 7h y 14 h respectivamente. El volumen aparente para un tiempo de 7 h fue de 6.38 cm³ lo que disminuyó casi a un 50% al tiempo de 14 h

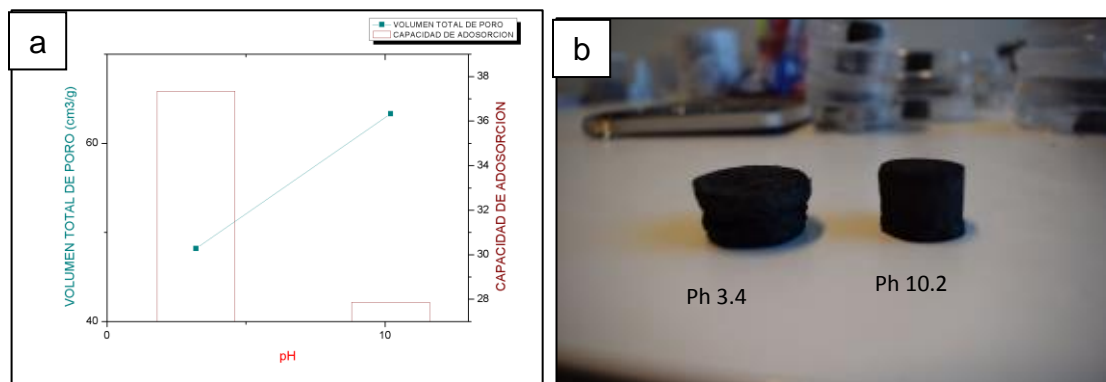
(3.43 cm³). Al igual que la capacidad de adsorción y el volumen de poro que proporciona esponjas con volumen de poro más bajo (figura 68, a).

La estructura del híbrido está formada por nanohojas onduladas de rGOB y CNFs que se orientan aleatoriamente dejando macroporos entre ellos. A medida que avanza el tratamiento hidrotérmico, es evidente que los vacíos entre nanohojas son estrechas, lo que se refleja en la disminución del volumen de poro.

Para tiempos cortos el resultado de la esponja es compresible y elástica, es decir, se deforman al aplicar una presión y recuperan su forma inicial después de liberar esta presión. Para duraciones más largas, las esponjas se vuelven rígidas manteniendo la forma después de la resistencia a la compresión.

4.3.5 Efecto del pH.

Figura 69. Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción en relación al pH(a), Fotografías del resultado final de estudio del pH en formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs.



Para el estudio del pH, el procedimiento de la figura 34 se realizó a dos valores diferentes, de 3.2 y 10.2 que corresponden a la usencia y presencia de NH₃ en la solución. Este valor de pH es el valor inicial de solución GO/CNFS/UREA antes de adicionar hidracina. Después de este proceso el pH de la solución sube a valores

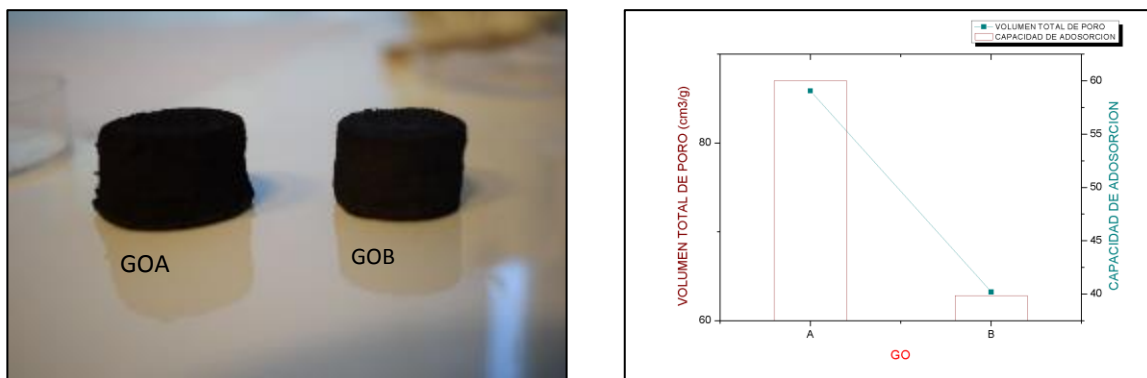
de 9.8 y 10.6. En la Figura 64b, se observa el cambio de las dimensiones de los híbridos al cambio del pH.

La densidad, porosidad y volumen aparente presentaron valores entre 0.016 g/cm³-0.020 g/cm³, 99.29%-99.06% y 7.06 cm³ - 8.18 cm³. Al haber un pH inicial mayor la capacidad de adsorción disminuye de 37.34 g/g a 27.28 g/g. Sin embargo, el volumen del poro específico aumenta de 48.2 cm³/g a 63.3 cm³/g y la conductividad de 0.09 S/m a 0.23 S/m para las muestras rGOB/CNFs12 y rGOB/CNFs13 (figura 64a).

A pH básico las nanoesferas de grafeno se desprotonan (cargan negativamente) y se repelen entre sí, mientras que a pH ácido no hay repulsión porque los grupos de superficie oxigenados son protonados (neutros) y por lo tanto, las nanopartículas se apilan más fácilmente lo que conduce a un mayor volumen de poros. En contraste, las nanohojas de grafeno más planas obtenidas bajo pH ácido implican más apilamiento. Así mismo se ha comprobado que a un pH el grado de reducción es mayor lo que se relaciona el aumento de la conductividad.

4.3.6 Tipo de GO. A partir del estudio del tipo de GO para la formación de síntesis de estructuras tridimensionales porosas de rGO/CNFs. Se observó que para las esponjas sintetizadas con GOA presentó un aumento en el volumen de poro específico, y con ello una mayor capacidad de adsorción de aceite (figura 70). Sus densidades, porosidades y volumen aparente no variaron en relación al tipo de GO, sin embargo, la conductividad para la esponja rGOA/CNFs10 fue mayor que para la esponja rGOB/CNFs15, 0.02 S/m y 0.25 S/m respectivamente.

Figura 70. Fotografías del resultado final de estudio del tipo de GO en formación de esponjas híbridas rGOB/CNFs (a) y la Comparación de volumen total de poro específico y capacidad de adsorción al tipo de GO (b).



Generalmente mediante el método de síntesis de GOA, donde los componentes clave son ácido sulfúrico y permanganato de potasio^{233 234 235}, para formar una especie fuertemente oxidante, conocido como heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7)²³⁶. Mejora el grado de oxidación del GOA, lo que equivale al aumento de conductividad en el proceso de reducción con hidracina.

Así mismo, la alta afinidad por la superficie rGOA debido a la interacción hidrófoba o π - π , lo que favoreció la penetración del líquido orgánico en todo el volumen de poros del aerogel, que se utiliza para almacenarlo

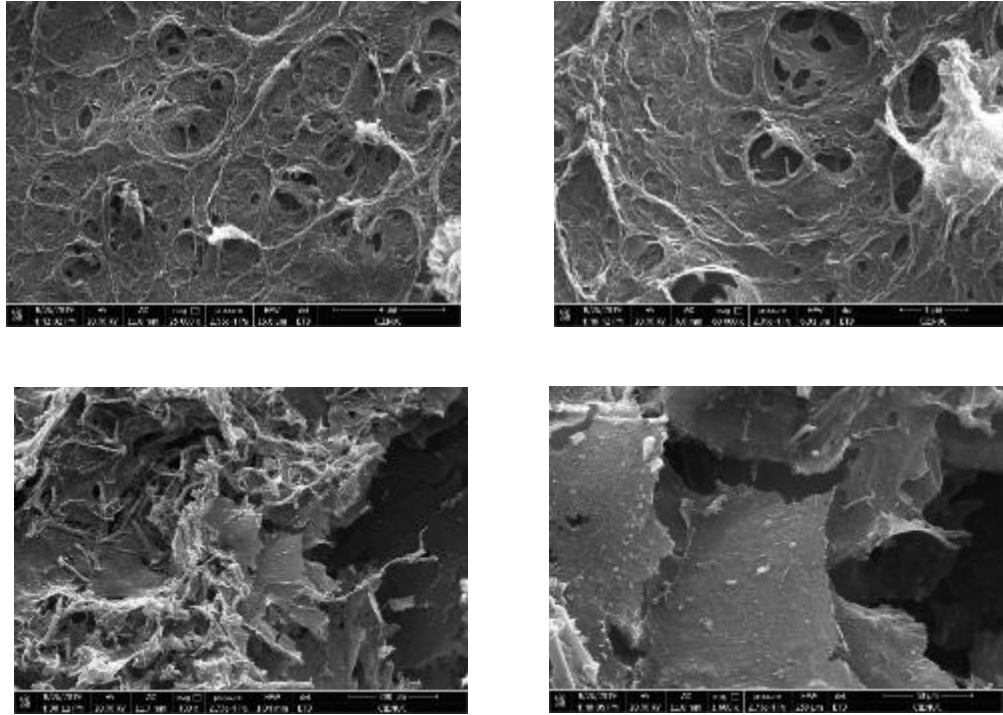
²³³ D. C. MARCANO, D. V. KOSYNKIN, J. M. BERLIN, A. SINITSKII, Z. SUN, A. SLESAREV, L. B. ALEMANY, W. LU AND J. M. Tour, 2010.

²³⁴ S. Stankovich, D. Dikin, R. D. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen AND R. S. RUOFF, Carbon, 2007, 45, 1558–1565.

²³⁵ H.-B. ZHANG, J.-W. WANG, Q. YAN, W.-G. ZHENG, C. CHEN AND Z.-Z. YU, J. Mater. Chem., 2011, 21, 5392–5397

²³⁶ K. R. KOCH, J. Chem. Educ., 1982, 59, 973–974.

Figura 71. Imágenes SEM de esponja rGOA/CNFs10

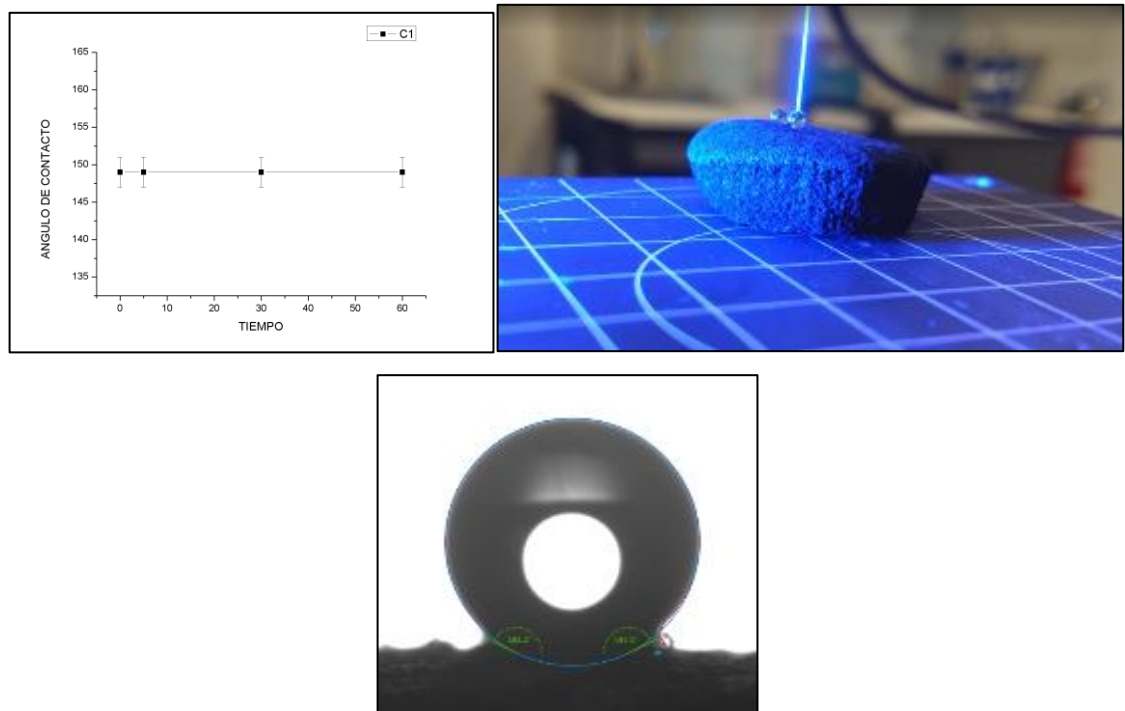


Para estudiar la estructura porosa interna, se realizó un escaneo por microscopia electronica de barrio (SEM) a esponja rGOA/CNFs10. La figura 71 muestra 4 imagenes de aumento diferentes para permitir una observacion clara de la estructura del material. La estructura de la esponja, está formada por nanohojas casi planas con algunas nano arrugas rGOA que se orientan aleatoriamente dejando macroporos entre ellos. Todas estas observaciones SEM explican que los poros no son rectos o continuos, lo que lleva a aberturas aleatorias en ambas direcciones, confirmando que la CNFs imparte un cambio notable en la superficie desarrollada.

A partir de esto, se realizo el estudio de la humectabilidad mediante el proceso de la seccion 3.3.5. Este procedimiento se aplico en todas las muestras (tabla 4) sin embargo la gota de agua al tener contacto con la superficie fue adsorbida. Exceptuando la muestra con GOA (rGOA/CNFs10) que registro un AC de 150 ± 0.8

lo que lo hace un material superhidrofóbico²³⁷. La humectabilidad del material podría evidenciarse debido a la incorporación adecuada de CNFs con GOA, que ajusta la propiedad de la superficie y la naturaleza hidrófoba del grafeno reducido (figura 71).

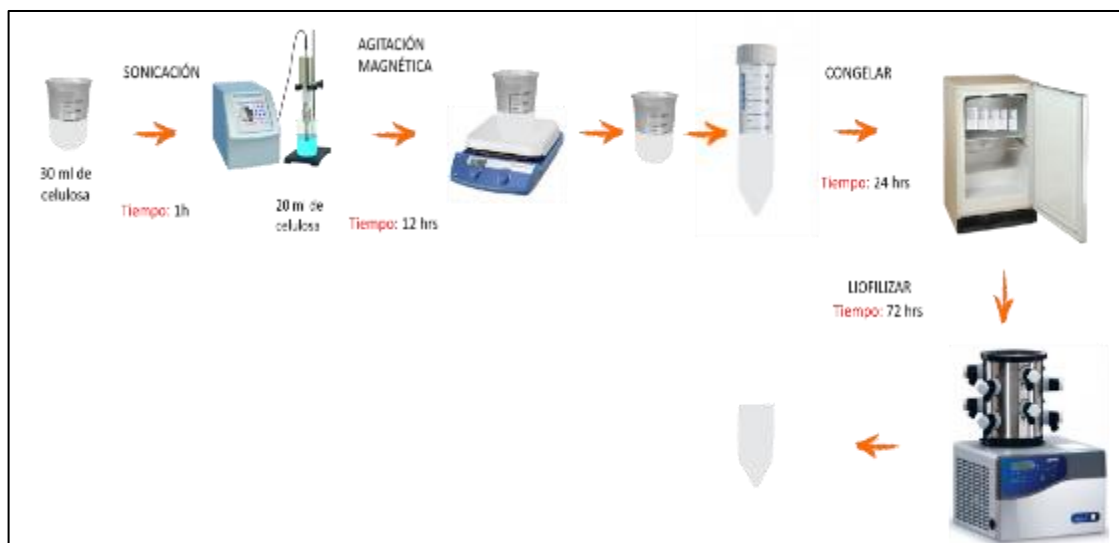
Figura 72. Estudio del ángulo de contacto a la muestra rGOA/CNFs10



Se realizó un estudio comparativo de la reciclabilidad de la esponja rGOA/CNFs10 con un aerogel de CNFs. El proceso de síntesis del aerogel de CNFs se desarrolló mediante el procedimiento de la figura 73.

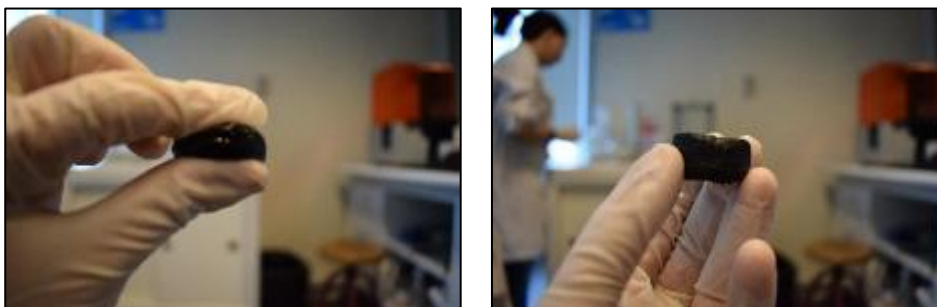
²³⁷ L. AI AND J. JIANG, "Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 156–163, 2012.

Figura 73. Síntesis de esponja de celulosa TEMPO



A partir del estudio, se observó que el aerogel de CNFs presentó una capacidad de adsorción de 113.6 g/g. Sin embargo, como se observa en la figura 68c. En el proceso de desorción el aerogel, perdió su estructura y no fue posible su uso para más estudios de adsorción. En la muestra rGOA/CNFs10 se puede ver la estabilidad al momento de comprimirla para realizar la desorción de aceite que vuelve a su estado natural después de la descompresión (figura 68 (a) y (b).) Vale la pena señalar que se logró una eliminación del 100.

Figura 74. Fotografías compartivas de la estabilidad de areogles de CNFs y rGOA/CNFs10





Basado en excelentes rendimientos de adsorción-desorción, estabilidad estructural, alta conductividad y su superhidrofobicidad, la esponja rGOA/CNFs10 puede ser un candidato prometedor para la aplicación de limpieza por derrames de petróleo.

5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.

- Como consecuencia de lo expuesto en el trabajo de investigación, se desarrollaron esponjas poliméricas con GO mediante un proceso simple de recubrimiento por inmersión. La caracterización mediante SEM, permitió ver que el rGO pudo ser recubierto en el PU poroso unido fuertemente a su superficie. El aumento de concentración de reductor en el proceso de síntesis, dio a la formación de monilitos inestables de rGO dando como resultado esponjas con baja estabilidad de recubrimiento, su concentración ideal fue de 20 ul/ mg GO. Así mismo, en función al pH mejoró la superficie química de la esponja obteniendo una esponja hidrofóbica con ACW 129 ± 0.3^a . El método de síntesis del GOA presentó ventajas importantes como la formación de esponjas con mayor conductividad y mejor estabilidad de recubrimiento. Para otra investigación se recomienda el estudio de síntesis con diferentes esponjas de PU.
- El adsorbente de esponja rGO/CNFs, desarrollado con el método de autoensamblaje asistido por urea, se sintetiza con éxito en este estudio. La incorporación de celulosa e hidracina en el proceso, mejoraron la química superficial y estabilidad formando un híbrido superhidrofóbico con ACW 150 ± 0.3 . La UREA fue un elemento importante en el autoensamblaje de las esponjas, además promovió la fuerza de interacción química entre los enlaces de hidrógeno, pues esta fue la principal fuerza impulsora para la formación de las esponjas. El volumen de poro fue influenciado por la concentración de hidracina, celulosa, tiempo de reacción y el tipo de GO, relacionándose con la capacidad de adsorción de aceites.

- Se estudiaron dos metodologías de síntesis de nanopartículas para la formación de esponjas rGO/PU magnéticas. La síntesis in situ de nanopartículas magnéticas por la oxidación de iones metálicos con GO presentó una mejor incorporación de nanopartículas en nuestra esponja. El estudio de la capacidad de adsorción bajo un campo magnético demostró que impartir magnetismo sobre estos adsorbentes, se elige como método prometedor para la práctica de recolección y reutilización de sustratos saturados con aceite y contaminantes. Se experimentaron metodologías para la formación de esponjas rGO/CNFs magnéticas, sin embargo, no se presentaron resultados dado que aún se encuentra en investigación.
- Los experimentos de adsorción, demostraron que la esponja desarrollada por el método de recubrimiento por inmersión exhibieron una alta capacidad de absorción de aceite de 38 ± 0.75 g/g y una capacidad de reutilización por encima del 99%. La estructura de grandes volúmenes de poros, área de superficie e hidrofobicidad de la esponja 2A-H20-3.9, fueron útiles para atrapar y separar aceites en distintas condiciones. La esponja rGO/CNFs tuvo un aumento en su capacidad de adsorción del 37% en comparación con la esponja sintetizada por el método de recubrimiento por inmersión. Así mismo, el proceso de separación de aceite frente a un campo eléctrico no presentó cambio en el tiempo de adsorción para las esponjas 2A-H20-3.9. Se sugiere para futuras investigaciones, la aplicación de un mayor voltaje durante más tiempo y la medición de la viscosidad del aceite. De igual manera el estudio de estos experimentos para las esponjas rGO/CNFs. La superhidrofobicidad y conductividad deberían dar una buena capacidad de separación de agua/aceite, y un cambio en la viscosidad del aceite a estudiar.

BIBLIOGRAFÍA

AFE BABALOGA UNIVERSITY, Impact of Oil Spill on The Ecology/Eco-System, 2019. PTE 518 Lecture Note 3. Recuperado de: https://portal.abuad.edu.ng/lecturer/documents/1521194088PTE_518_LN_3.pdf

A.K. MISHRA, G.S. KUMAR, Aquat. Procedia 4 (2015) 435-442.

ALEMANY, W. LU, J.M. Tour, ACS Nano 4 (2010) 4806-4814.

AMMOCO PRODUCTION COMPANY, (1994).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for sorbent performance of adsorbents. . 2012. [https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?gid=LLJEVEAAAAAAAAAAAA&input_doc_number=ASTM F726](https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?gid=LLJEVEAAAAAAAAAAAA&input_doc_number=ASTM_F726)

ASTM D1622-03. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. 2010. Se encuentra en: <https://www.aenor.com/normas-y-libros/buscador-de-normas/astm?c=031638>

BARRY E, MANE AU, Libera JA, Elam JW, Darling SB. Advanced oil sorbents using sequential infiltration synthesis. J. Mater. Chem. A. 2017;5(6):2929-2935. doi: 10.1039/C6TA09014A

C.S.T. DE ARAÚJO, M.M. HOSHINA, M.T.P. SILVA, M.M. ROBERTO, R. VAZ HARA, M.P. MARIN-MORALES, Oil spills: Environmental consequences and recovery strategies, 2014.

COMPANY, H. THE AMERICAN HERITAGE DICTIONARY ENTRY: PETROLEUM.
RETRIEVED FROM. obtenido en
<https://www.ahdictionary.com/word/search.html?q=petroleum>

C. WANG, C. ZHANG, S. Chen, Carbon N. Y. 148 (2019) 267-276.

CHUA, CK Y PUMERA, M. (2014). Reducción química del óxido de grafeno: un punto de vista químico sintético. Chem Soc. Rev., 43 (1), 291–312. doi: 10.1039 / c3cs60303b

CHOW PANGTAY, S. (2019). II. ORIGEN Y COMPOSICION DEL PETR LEO.
Obtenido de
http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html

D. BROMAN, B. GANNING, C. LINDBLAD, MAR. ENVIRON. Res. 10 (1983) 173-187.

D.C. MARCANO, D.V. KOSYNKIN, J.M. BERLIN, A. SINITSKII, Z.Z. SUN, A. SLESAREV, L.B.

D. GUO, Q. SHI, B. HE, X. YUAN, J. HAZARD. Mater. 186 (2011) 1788-1793.

DOSHI, Bhairavi; SILLANPAA, Mika; KALLIOLA, Simo. A review of bio-based materials for oil spill treatment. 2018. Water Research Journal, El Sevier.

D. V. ANSELL, B. DICKS, C.C. GUENETTE, T.H. MOLLER, R.S. SANTNER, I.C. WHITE, Int. Oil Spill Conf. Proc. 2001 (2013) 591-596.

E. GARCÍA-BORDEJÉ, S. VÍCTOR-ROMÁN, O. SANAHUJA-PAREJO, A.M. BENITO, W.K. Maser, *Nanoscale* 10 (2018) 3526-3539.

F. KANG, Y. LENG, T.Y. ZHANG, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 889-892.

G. GAO, M. PAN, C.D. VECITIS, J. MATEr. Chem. A *Mater. energy Sustain.* 3 (2015) 7575-7582.

GULF Of MEXICO Restoration, disponible en: http://www.bp.com/en_us/bp-us/commitment-to-the-gulf-of-mexico/gulf-mexico-restoration.html

HAN, L. YAN, W. CHEN, W. LI, and P. R. Bangal, *Carbohydr. polym.*, 2011, 83, 966-972

H. BI, K. YIN, X. XIE, Y. ZHOU, N. WAN, F. XU, F. BANHART, L. SUN, R.S. RUOFF, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5124-5129.

H.P. CONG, X.C. REN, P. WANG, S.H. YU, *ACS Nano* 6 (2012) 2693-2703.

H. YANG, T. ZHANG, M. JIANG, Y. DUAN, J. ZHANG, *J. MATER. Chem. A* 3 (2015) 19268-19272.

HUICONG, J. QIN, P. XIAO, Y. YANG, T. ZHANG, Y. MA, Y. HUANG, Y. CHEN, *ADV. MATER.* 28 (2016) 3504-3509.

I.A. of O.& G. Producers, (2015).

IPIECA-IOGP, (2016) 1-52.

IPIECA, IOGP, IPIECA/IOGP Oil Spill Response JIP (2015) 1-70.

ITOPF, Impact Public Relat. Des. Ltd. 4 (2011) 12.

ITOPF, I.P.R.& D. Limited, (2019) 12.

ITOPF, ITOPF TECH. Inf. Pap. (2012).

ITOPF, Technical Information, (2011).

J. CAO, G.Q. QI, K. KE, Y. LUO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, J. MATER. Sci. 47 (2012) 5097-5105.

J. CAO, J. ZHANG, Y. ZHU, S. WANG, X. WANG, K. LV, (2018).

J. HUANG, X. LIU, Z. YANG, X. WU, J. WANG, S. YANG, Nanoscale 11 (2019) 1159-1168.

J.D. SHARPE, J.A. KAUFMAN, Z.E. GOLDMAN, A. WOLKIN, M.O. GRIBBLE, ENVIRON. Res. 170 (2019) 472-480.

J. LI, G. ZHANG, C. FU, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. Power Sources 345 (2017) 146-155.

J. LI, S. ZHAO, G. ZHANG, Y. GAO, L. DENG, R. SUN, C.P. WONG, J. MATER. Chem. A 3 (2015) 15482-15488.

J. ZHOU, Y. CHEN, H. LI, R. DUGNANI, Q. DU, H. URREHMAN, H. KANG, H. LIU, J. Mater. Sci. 53 (2018) 4067-4077.

KAUSAR, Ayesha. Emerging Research Trends in Polyurethane/Graphene Nanocomposite: A Review. *Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2017. Volume 56, 2017 - Issue 13.

K. C. KEMP, H. SEEMA, M. SALEH, N. H. LE, K. MAHESH, V. CHANDRA AND K. S. KIM, *Nanoscale*, 2013, 5, 3149–3171

KING, H. (2019). World's Largest Oil Spills Map. Retrieved from <https://geology.com/articles/largest-oil-spills-map/>

KRISHNA, R., FERNANDES, D. M., VENKATARAMANA, E., DIAS, C., VENTURA, J., FREIRE, C., & TITUS, E. (2015). Improved Reduction of Graphene Oxide. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 423–430. doi:10.1016/j.matpr.2015.04.049

LI, J., ZHAO, S., ZHANG, G., GAO, Y., DENG, L., SUN, R., & WONG, C.-P. (2015). A facile method to prepare highly compressible three-dimensional graphene-only sponge. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(30), 15482–15488. doi:10.1039/c5ta03595c The International Tanker Owners Federation, Itofp (1981) 0-4.

L. QIU, W. WAN, Z. TONG, R. ZHANG, L. LI, Y. ZHOU, *NEW J. Chem.* 42 (2018) 1003-1009.

MINITHA, M. LALITHA, Y. L. JEYACHANDRAN, L. SENTHILKUMAR AND RAJENDRA KUMAR, Adsorption Behaviour 1488 of Reduced Graphene Oxide Towards Cationic and Anionic Dyes: Co-action of Electrostatic and π - π Interactions, 1489 *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 194, 243-252

M. M. KHIN, A. S. NAIR, V. J. BABU, R. MURUGAN and S. RAMAKRISHNA, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8075–8109

M. PAN, C. SHAN, X. ZHANG, Y. ZHANG, C. ZHU, G. GAO, B. PAN, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 739-746.

M. PAN, J. WANG, M. HUA, G. GAO, X. WANG, J. WEI, Carbon N. Y. 154 (2019) 384-390.

M.O. OMOROGIE, J.O. BABALOLA, E.I. UNUABONAH, DESALIN. Water Treat. (2014) 37-41.

M. SHEINTUCH, Y.I. MATATOV-MEYTAL, 53 (1999) 73-80.

N. DAS, P. CHANDRAN, BIOTECHNOL. Res. Int. 2011 (2011) 941810.

N.J. MABILE, Oil Gas Facil. 2 (2015) 72-84.

NOAA. (2019). Largest Oil Spills Affecting U.S. Waters Since 1969 | response.restoration.noaa.gov. Retrieved from <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/largest-oil-spills-affecting-us-waters-1969.html>

NOAA. (2019). Tipos de aceite | response.restoration.noaa.gov. Obtenido de <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/oil-types.html>

N.R. Team, S.T. Committee, (2007) 1-6.

PEI, SONGFENG & CHENG, HUI-MING. (2012). The reduction of graphene oxide. Carbon. 50. 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

PETROPEdia (2019). What is Pour Point? - Definition from Petropedia. [online] Petropedia.com. Available at: <https://www.petropedia.com/definition/2987/pour-point> [Accessed 9 May 2019].

PINTO J, ATHANASSIOU A, FRAGOULI D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills. *J Phys D: Appl Phys.* 2016;49(14):145601

Q. ZHANG, X. XU, D. LIN, W. CHEN, G. XIONG, Y. YU, T.S. FISHER, H. LI, *ADV. Mater.* 28 (2016) 2229-2237.

RINKESH. (2019). Oil Spill: How Does it Happen and Various Causes of Oil Spill. Retrieved from <https://www.conserve-energy-future.com/various-causes-of-oil-spill.php>

R.M. Atlas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52 (1991) 149-156.

R. SANTOS, *LO*, 31 (2014) 571-590.

STATISTICS - ITOPF. (2019). Retrieved from <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>

SANTOS, RG, LOH, W., BANNWART, AC Y TREVISAN, OV (2014). Una descripción general de las propiedades del petróleo pesado y sus métodos de recuperación y transporte. *Revista Brasileña de Ingeniería Química*, 31 (3), 571–590. doi: 10.1590 / 0104-6632.20140313s00001853

S. DONG, L. XIA, T. GUO, F. ZHANG, L. CUI, X. SU, D. WANG, W. GUO, J. SUN, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 30-38.

S.Á. TORRELLAS, R. GARCÍA LOVERA, N. ESCALONA, C. SEPÚLVEDA, J.L. SOTELO, J. GARCÍA, Chem. Eng. J. 279 (2015) 788-798.

S.E. Chang, J. Stone, K. DEMES, M. PISCITELLI, Ecol. Soc. 19 (2014) 26.

S. KABIRI, D.N.H. TRAN, M.A. COLE, D. Losic, Environ. Sci. Water Res. Technol. 2 (2016) 390-402.

S. KABIRI, D.N.H. TRAN, S. AZARI, D. LOSIC, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 11815-11823.

S. SIHAG, H. PATHAK, Int. J. pure Appl. Biosci. 2 (2014) 185-202.

S. YAN, G. ZHANG, F. LI, L. ZHANG, S. WANG, H. ZHAO, Q. GE, H. LI, Nanoscale 11 (2019) 10372-10380.

SONGSAENG, S., THAMYONGKIT, P. Y POOMPRADUB, S. (2019). Materiales compuestos de caucho natural / óxido de grafeno reducido: propiedades morfológicas y de adsorción de aceite para el tratamiento de derrames de petróleo. Revista de Investigación Avanzada. doi: 10.1016 / j.jare.2019.05.007

T.H.E. International, T. Owners, P. Federation, (2017).

T. LIU, M. HUANG, X. LI, C. WANG, C.X. GUI, Z.Z. YU, Carbon N. Y. 100 (2016) 456-464.

V. AIZENBURG, S. BOWER, R. HAYWARD, A. STEEN, (2008) 1-320. S. Citation, Spills of Diluted Bitumen from Pipelines, 2015

V. CHABOT, D. HIGGINS, A. YU, X. XIAO, Z. CHEN, J. ZHANG, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1564-1596.

V.C. TUNG, M.J. ALLEN, Y. YANG, R.B. Kaner, Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 25-29.

V. RODRÍGUEZ-MATA, J.M. GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, A.M. BENITO, W.K. MASER, E. GARCÍA-BORDEJÉ, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 1210-1222.

V.C. TUNG, M.J. ALLEN, Y. YANG, R.B. Kaner, Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 25-29.

W. CHEN, L. YAN, Nanoscale 3 (2011) 3132-3137.

WASTEWATER Engineering; METCALF & EDDY; Tercera edición; 1991; página 317 Recuperado de: <https://www.lenntech.es/adso>

WITUCKI GL. A silane primer: Chemistry and applications of alkoxy silanes. The Journal of Coatings Technology. 1993;65(822):57.

W.D. PHILLIPS, J. SYNTH. Lubr. 23 (2006) 39-70.

W. KONICKI, M. ALEKSANDRZAK, D. MOSZYNSKI AND E. MIJOWSKA, Adsorption of Anionic Azo-dyes from Aqueous 1491 Solutions onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Journal Colloid Interface Science, 1492 2017, 496, 188-200

W. WAN, F. ZHANG, S. YU, R. ZHANG, Y. ZHOU, NEW J. Chem. 40 (2016) 3040-3046.

WU, R. FU, J. Porous Mater. 15 (2008) 29-34.

X. He, Q. Liu, W. Zhong, J. Chen, D. Sun, H. Jiang, K. Liu, W. Wang, Y. Wang, Z. Lu, M. Li, X. Liu, X. Wang, G. Sun, D. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 19350-19362.

XIE, Y. ZHOU, H. BI, K. YIN, S. WAN, L. X. control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene Sun, Sci. Rep. 3 (2013) 1-6.

Y. LIU, C.L. LIANG, J.J. WU, R.Y. BAO, G.Q. QI, Y. WANG, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, RSC Adv. 6 (2016) 27267-27271.

Y. LIU, C.L. LIANG, R.Y. BAO, G.Q. QI, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, RSC Adv. 5 (2015) 10-15.

Y. LIU, G.Q. QI, C.L. LIANG, R.Y. BAO, W. YANG, B.H. XIE, M.B. YANG, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 3846-3854.

Y.X. PAN, Z.Z. YU, Y.C. OU, G.H. HU, J. POLYM. SCI. PART B POLYM. Phys. 38 (2000) 1626-1633.

Y. XU, K. SHENG, C. LI, G. SHI, ACS Nano 4 (2010) 4324-4330.

Z. FAN, D.Z.Y. TNG, C.X.T. LIM, P. LIU, S.T. NGUYEN, P. XIAO, A. MARCONNET, C.Y.H. LIM, H.M. Duong, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 445 (2014) 48-53.

ZHANG, C., WU, M.-B., WU, B.-H., YANG, J. Y XU, Z.-K. (2018) Esponjas de autocalentamiento accionadas por energía solar para la remediación de derrames de petróleo crudo altamente eficiente. Revista de Química de Materiales A, 6 (19), 8880–8885. doi: 10.1039 / c8ta02336k

Z. WANG, X. SHEN, N.M. HAN, X. LIU, Y. WU, W. YE, J.K. KIM, Chem. Mater. 28 (2016) 6731-6741.

Z. SUI, X. ZHANG, Y. LEI, Y. LUO, Carbon N. Y. 49 (2011) 4314-4321.