



# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



## FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

### “DISEÑO DE AEROGEL DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA ABSORCIÓN DE ACEITES DE MOTOR”

TRABAJO DE TESIS PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGISTER  
EN MATERIALES

**CARLOS VINICIO CARGUA LÓPEZ**  
carlos.cargua01@epn.edu.ec

**DIRECTORA: Nelly María Rosas Laverde Ph.D.**  
nelly.rosas@epn.edu.ec

**CO-DIRECTORA: Alina Iuliana Pruna Ph.D.**  
ai.pruna@gmail.com

OCTUBRE, 2023

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por **Carlos Vinicio Cargua López**, bajo nuestra supervisión.

---

Nelly María Rosas Laverde Ph.D.

**DIRECTORA DE PROYECTO**

---

Alina Iuliana Pruna Ph.D.

**CO-DIRECTORA DE PROYECTO**

## DECLARACIÓN

Yo, **Carlos Vinicio Cargua López**, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Carlos Vinicio Cargua López

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>Objetivo general</b> .....	4
<b>Objetivos específicos</b> .....	4
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	5
1.1. Aerogeles de óxido de grafeno .....	6
1.1.1. Grafeno.....	6
1.1.2. Óxido de grafeno .....	7
1.1.3. Óxido de grafeno reducido .....	9
1.1.4. Aerogeles de óxido de grafeno reducido .....	10
1.2. Métodos de síntesis de aerogeles de óxido de grafeno .....	12
1.2.1. Auto–ensamblaje mediante reducción hidrotérmal.....	12
1.2.2. Auto–ensamblaje mediante reducción química .....	13
1.2.3. Reducción térmica.....	13
1.3. Absorción de aceites de motor.....	14
1.4. Técnicas de caracterización .....	16
1.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	16
1.4.2. Espectroscopia Raman.....	18
1.4.3. Microscopía electrónica de barrido .....	19
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	20
2.1. Materiales .....	20
2.2. Síntesis de aerogeles de óxido de grafeno reducido .....	21
2.2.1. Síntesis a través de reducción hidrotérmal.....	21

2.2.2.	Síntesis a través de reducción química .....	21
2.2.3.	Síntesis a través de reducción combinada hidrotermal y química .....	22
2.2.4.	Congelación y liofilización.....	22
2.3.	Tratamiento post-síntesis.....	22
2.4.	Caracterización.....	23
2.5.	Pruebas de absorción .....	23
3.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	26
3.1.	<b>Resultados de la síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....</b>	<b>26</b>
3.1.1.	Características del precursor de óxido de grafeno .....	26
3.1.2.	Efecto del precursor en la síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	29
3.1.3.	Efecto del proceso de congelación en los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	36
3.1.4.	Efectos del tipo de síntesis sobre las características de los aerogeles de óxido de grafeno reducido. ....	39
3.1.5.	Efecto del tipo tratamiento de post-síntesis en los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	42
3.2.	<b>Resultados de las pruebas de absorción de aceite de motor utilizando aerogeles de óxido de grafeno reducido .....</b>	<b>49</b>
3.2.1.	Comportamiento de los aerogeles de óxido de grafeno reducido en el agua.....	49
3.2.2.	Efecto del tipo de reducción en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	50
3.2.3.	Efecto del precursor y del proceso de congelación en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	53
3.2.4.	Efecto del tratamiento térmico post-síntesis en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.....	56
4.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>60</b>

Referencias bibliográficas.....	62
Anexos .....	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Auto–ensamblaje vía reducción hidrotermal del óxido de grafeno.....	13
Figura 1.2. Proceso de absorción del aceite en los aerogeles .....	15
Figura 1.3. Espectro FT–IR de óxido de grafeno (i), óxido de grafeno reducido (ii).....	17
Figura 2.1. Metodología utilizada para el diseño de un aerogel de óxido de grafeno reducido para la absorción de aceite de motor. ....	20
Figura 3.1. Esquema de síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido. ....	26
Figura 3.2. Espectro Raman de GO y GO <sub>b</sub> .....	27
Figura 3.3. Espectros FT–IR de los nanomateriales de óxido de grafeno. ....	28
Figura 3.4. Espectros FT–IR de los aerogeles r <sub>1</sub> GO (a) y r <sub>1</sub> GO <sub>b</sub> (b) con un proceso de congelación a –196 °C.....	31
Figura 3.5. Espectros Raman de los aerogeles r <sub>1</sub> GO y r <sub>1</sub> GO <sub>b</sub> con un proceso de congelación a –196 °C.....	32
Figura 3.6. Micrografías SEM de los aerogeles r <sub>1</sub> GO (a) y r <sub>1</sub> GO <sub>b</sub> (b) con un proceso de congelación a –196 °C.....	34
Figura 3.7. Espectros EDS de los aerogeles r <sub>3</sub> GO <sub>b</sub> (a) y r <sub>3</sub> GO (b) con un proceso de congelación a –5 °C.....	35
Figura 3.8. Micrografías SEM de los aerogeles r <sub>1</sub> GO (a) y r <sub>1</sub> GO <sub>b</sub> con un proceso de congelación a –5 °C.....	36
Figura 3.9. Espectros EDS de los aerogeles r <sub>3T</sub> GO <sub>b</sub> con un proceso de congelación a –5 °C y –196 °C.....	37
Figura 3.10. Espectros Raman de los aerogeles r <sub>1</sub> GO y r <sub>1</sub> GO <sub>b</sub> con un proceso de congelación a –5 °C. ....	38

Figura 3.11. Micrografías SEM de los aerogeles $r_2GO$ (a) y $r_3GO$ (b) con un proceso de congelación a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	39
Figura 3.12. Micrografía SEM del aerogel $r_3GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	40
Figura 3.13. Espectros EDS de los aerogeles $r_3GO$ (a) y $r_2GO$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	42
Figura 3.14. Micrografías SEM de los aerogeles $r_{2T}GO$ (a) y $r_{3T}GO$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	43
Figura 3.15. Micrografía SEM del aerogel $r_{3T}GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	44
Figura 3.16. Micrografías SEM de los aerogeles $r_3GO_b$ (a) y $r_{3T}GO_b$ (b) con un proceso de congelación a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	45
Figura 3.17. Espectros FT-IR de los aerogeles $r_{2T}GO$ (a) y $r_{3T}GO$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	46
Figura 3.18. Espectros FT-IR de los aerogeles $r_3GO_b$ (a) y $r_{3T}GO_b$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	47
Figura 3.19. Espectros EDS de los aerogeles $r_{2T}GO$ (a) y $r_{3T}GO$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	48
Figura 3.20. Espectros EDS de los aerogeles $r_{3T}GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	48
Figura 3.21. Imágenes de los aerogeles $r_1GO$ (a, b) y $r_1GO_b$ (c, d) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en contacto con agua. ....	50
Figura 3.22. Capacidad de absorción y porcentaje de llenado de los aerogeles de GO (valores indicados en el gráfico) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . ..	51
Figura 3.23. Capacidad de absorción y porcentaje de llenado de los aerogeles de $GO_b$ (valores indicados en el gráfico) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . ..	52



Figura 3.24. Capacidad de absorción de los aerogeles $r_1GO_b$ (a) y $r_3GO_b$ (b) con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	55
Figura 3.25. Capacidad de absorción de loa aerogeles $r_{3T}GO$ y $r_{3T}GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	57
Figura 3.26. Capacidad de absorción de los aerogeles $r_{3T}GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	57
Figura 3.27. Curvas de cinética de absorción de los aerogeles de $GO$ y $GO_b$ con un proceso de congelación a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	58
Figura A.1. Micrografías SEM de los aerogeles $r_1GO$ (a) y $r_1GO_b$ (b) con un proceso de congelación a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . .....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1. Familia de materiales de grafeno .....	7
Tabla I.2. Detalle de los parámetros de síntesis de óxido de grafeno en función de su método de fabricación .....	8
Tabla I.3. Ventajas y desventajas de los aerogeles basados en GO.....	11
Tabla III.1. Propiedades de absorción de algunos aerogeles según los parámetros de síntesis en donde: HT= Hidrotermal, CR= Reducción química, FD= Liofilizado, FC= Moldeo por congelación, TT= Tratamiento térmico. ....	58
Tabla A.1. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades físicas de los aerogeles de GO.....	80
Tabla A.2. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades físicas de los aerogeles de GO <sub>b</sub> .....	80

## RESUMEN

En la actualidad, la contaminación del agua por derrames de aceite y solventes orgánicos es un tema de gran importancia. La absorción física, utilizando aerogeles de óxido de grafeno reducido como materiales absorbentes, se ha convertido en un método eficaz, ecológico y de fácil uso para eliminar estos contaminantes del agua. Esto se debe a que los aerogeles son materiales con una gran área superficial, red de poros y robustez, que facilitan la absorción de las moléculas contaminantes. Aunque los métodos de síntesis hidrotérmal y química han sido empleados para la fabricación de aerogeles de óxido de grafeno reducido, se han encontrado resultados deficientes en cuanto a la capacidad de absorción de aceites de motor. Por tanto, en esta investigación se fabricó, mediante una síntesis de reducción combinada, un aerogel de óxido de grafeno reducido ligero con propiedades a medida para la absorción de aceite de motor. Para ello, se consideraron variables como el tipo de óxido de grafeno, el tipo de reducción (hidrotérmal, química y combinada) y el proceso de congelación del hidrogel a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Además, se realizó un tratamiento térmico post-síntesis a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Una vez sintetizado el aerogel se evaluaron las características de morfología, estructura, porosidad y grado de reducción de los aerogeles utilizando técnicas de espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier, Raman y microscopía electrónica de barrido. Los resultados de la caracterización indicaron que el tipo de precursor (óxido de grafeno), tipo de reducción en la síntesis del hidrogel y la temperatura de congelación, tienen influencia en la morfología, porosidad y grado de reducción del aerogel, así como en el porcentaje de llenado, velocidad y capacidad de absorción de aceite de motor. Finalmente, los resultados de la caracterización de la etapa de post-síntesis sugirieron que el aerogel resultante con mejores propiedades fue obtenido usando como precursor un óxido de grafeno con grado de oxidación mayor mediante la síntesis por reducción combinada con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y tratamiento térmico a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h presentando una estructura tridimensional robusta y de baja densidad, con una capacidad de absorción superior a  $270\text{ g g}^{-1}$  y un llenado de poro del 94 %.

**Palabras clave:** aerogeles, óxido de grafeno reducido, síntesis hidrotérmal, síntesis química, aceite de motor, absorción.

## **ABSTRACT**

Nowadays, water pollution due to oil spills and organic solvents is a matter of great importance. Physical absorption using reduced graphene oxide aerogels as absorbent materials has become an effective, environmentally friendly, and user-friendly method for removing these contaminants from water. This is because aerogels are materials with a large surface area, a network of pores, and robustness, facilitating the absorption of contaminant molecules. Although hydrothermal and chemical synthesis methods have been used to manufacture reduced graphene oxide aerogels, poor results have been found in terms of motor oil absorption capacity. Therefore, in this research, a lightweight reduced graphene oxide aerogel with tailored properties for motor oil absorption was fabricated using a combined reduction synthesis. Variables such as the type of graphene oxide, the type of reduction (hydrothermal, chemical, and combined), and the freezing process of the hydrogel at  $-5^{\circ}\text{C}$  and  $-196^{\circ}\text{C}$  were considered. In addition, a post-synthesis heat treatment at  $600^{\circ}\text{C}$  was performed. Once the aerogel was synthesized, the morphology, structure, porosity, and degree of reduction of the aerogels were evaluated using Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy techniques. The characterization results indicated that the type of precursor (graphene oxide), the reduction type in the hydrogel synthesis, and the freezing temperature influence the morphology, porosity, and degree of reduction of the aerogel, as well as the motor oil absorption percentage, speed, and capacity. Finally, the characterization results of the post-synthesis stage suggested that the resulting aerogel with improved properties was obtained using a graphene oxide precursor with a higher degree of oxidation through combined reduction synthesis with a freezing process at  $-5^{\circ}\text{C}$  and a heat treatment at  $600^{\circ}\text{C}$  for 1 hour, presenting a robust three-dimensional structure with low density, a superior absorption capacity of over  $270\text{ g g}^{-1}$ , and a 94% pore filling.

**Keywords:** aerogels, reduced graphene oxide, hydrothermal synthesis, chemical synthesis, engine oil, adsorption.

## INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento económico y el aumento de la población han generado una creciente industrialización y expansión territorial en los últimos años [1,2]. Este rápido crecimiento en la industria implica una alta demanda de recursos energéticos [3,4]. En consecuencia, la generación de los subproductos generados de las actividades industriales y de los centros poblados ha producido la degradación del medio ambiente [1,5].

Algunas industrias como la petroquímica, minera, farmacéutica, alimentaria, automotriz, pinturas y de bebidas generan aguas residuales con alto contenido de aceites y/o grasas, a estas fuentes también se pueden sumar las aguas residuales producto de las actividades domésticas cotidianas [6–9]. Estas aguas residuales se componen de ciertos hidrocarburos derivados del petróleo como son los aceites de motor, lubricantes, hidráulicos, de dirección, alquitranes, kerosene y algunos aceites comestibles [7,10].

El aceite de motor y los lubricantes son los componentes que presentan mayor concentración en este tipo de aguas residuales. Esto se debe a que la mayoría de las instalaciones industriales contienen máquinas impulsadas por motores y elementos de máquina que son indispensables para los procesos industriales [11]. Estos aceites se encuentran en las aguas residuales en forma de dispersiones mecánicas, emulsiones, disueltos y en forma libre [12]. De este modo, pueden adherirse a las superficies vegetales, marinas y/o animales formando una capa sobre estas. La formación de esta capa superficial afecta en la fotosíntesis de las plantas acuáticas, terrestres y a su ecología [13,14]. Además de esto, los aceites de motor contienen componentes como el benceno, tolueno, hidrocarburos aromáticos policíclicos y polinucleares, y algunos metales pesados como plomo, estaño, zinc, cromo, níquel y cadmio, que también son perjudiciales para la vida humana, vegetal, animal y marina [5,15–17].

Por estas razones, el aceite de motor, al ser desechado o reutilizado inadecuadamente, se considera como un agente peligroso para el ecosistema [18,19]. Por ello, es necesario remover este tipo de contaminante de las aguas residuales antes de su descarga. Los métodos más usados para la remoción del aceite de motor de medios acuosos son: los procesos de membrana, combustión in-situ, tratamiento químico, oxidación biológica o con microorganismos, procesos mecánicos y la sorción [9,18–23]. De estos métodos la sorción, al utilizar materiales porosos, es el método más utilizado para la separación aceite/agua debido al bajo coste, alta efectividad en remoción, fácil manejo y a la menor

contaminación secundaria que esto genera [24]. El proceso de sorción involucra fenómenos de absorción, adsorción o los dos simultáneamente [25].

Los materiales absorbentes deben poseer excelentes propiedades oleofílicas e hidrofóbicas, elevada superficie específica y tamaños de poro adecuados [26]. En la mayoría de los casos se los utilizaba para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes [27,28], metales pesados [29] y solventes orgánicos [30]. Para remover o separar aceite de agua el material absorbente debe poseer buena porosidad, baja densidad y alta capacidad de sorción [31]. Por lo tanto, el diseño de un material absorbente con alta capacidad de sorción de aceite sigue siendo un reto en la actualidad [16]. Los materiales más utilizados son zeolitas, espumas de poliuretano, carbón activado, resinas olefinas, biomasa y algunas fibras de madera [12,32,33]. Sin embargo, la eficiencia de absorción de aceite de estos materiales absorbentes es pobre y poco amigables con el medioambiente [9].

El grafeno es un material bidimensional de una sola capa de átomos de carbono hexagonal con enlaces  $sp^2$ , excelentes propiedades eléctricas, elevada área superficial, estabilidad química y medioambiental [34,35]. Sin embargo, el óxido de grafeno carece de porosidad por lo que la capacidad de sorción se ve afectada [36]. Por ende, para aprovechar las propiedades en su forma 2D y mejorar dicha desventaja se fabrican estructuras tridimensionales [36,37]. Dichas estructuras se clasifican en hidrogeles, aerogeles, espumas y esponjas de óxido de grafeno [23].

Los aerogeles de óxido de grafeno han despertado un interés reciente en la separación de agua y aceite [33] gracias a sus elevadas propiedades específicas y alta hidrofobicidad, propiedades que son atractivas también para aplicaciones como catálisis, sensores, supercondensadores, baterías, biomedicina y materiales compuestos [38–40]. Para fabricar los aerogeles de grafeno a menudo se utiliza óxido de grafeno como material precursor. Esto se debe a que posee grupos funcionales con oxígeno que le permiten ser más dispersables que el grafeno puro [41].

El método más común de síntesis de aerogeles de óxido de grafeno es mediante reducción hidrotermal de una dispersión de óxido de grafeno, seguido de un secado por liofilización o secado supercrítico [37,42,43]. La síntesis por reducción química es otro método reportado para fabricar aerogeles de óxido de grafeno [44]. Por ejemplo, en los aerogeles de óxido de grafeno obtenidos mediante síntesis química se reporta una capacidad sorción

para aceites de  $118 \pm 4 \text{ g g}^{-1}$  [44], mientras que los aerogeles obtenidos mediante procesos hidrotermales registraron valores entre  $170 - 210 \text{ g g}^{-1}$  [45].

El control de los parámetros de síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno es muy importante para conseguir una microestructura favorable para la absorción [46]. Los parámetros más reportados para este fin son el tamaño de partícula del carbón para la síntesis del óxido de grafeno, concentración de óxido de grafeno, la dosificación del agente reductor y el pH de la solución [47]. Adicionalmente, se ha observado un efecto importante de la técnica de moldeo por congelación del hidrogel, la cual afecta la microestructura porosa del aerogel de óxido de grafeno correspondientes [48].

Los resultados reportados demostraron que a medida que aumenta la temperatura de congelación se tiene un mayor crecimiento de cristales y poros relativamente grandes. Mientras que, al disminuir la temperatura de congelación el crecimiento de los cristales de hielo es baja o casi nula, disminuyendo así el número de poros [47–49]. En consecuencia, se estableció que la capacidad de absorción de un material también depende de la cantidad y tamaño de poro del sorbente; así como, de la densidad del sorbato [20], es decir, de su estructura porosa [50]. En este sentido, el proceso de congelación del hidrogel permite un control del tamaño de poro [50] y del crecimiento de los cristales de hielo para orientar la formación de poros en los aerogeles [51]. Por ejemplo, al realizar un proceso de congelación a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  los aerogeles de óxido de grafeno presentaron una estructura reticular única con tamaños de poro de  $30 - 100 \text{ }\mu\text{m}$  y unas capacidades de sorción para solventes orgánicos y aceites de  $138 - 328$  veces su peso [47].

En otros estudios se ha analizado el efecto de tratamientos post-síntesis en ciertas propiedades específicas, estructurales y fisicoquímicas de los aerogeles. Por ejemplo, Carrera et al. prepararon aerogeles de óxido de grafeno reducido mediante reducción hidrotermal con un tratamiento térmico (como post-síntesis) a distintas temperaturas ( $300 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Como resultado obtuvieron aerogeles con densidades de  $7,5 \text{ mg cm}^{-3}$  y establecieron que a medida que se aumenta la temperatura se eliminan mayor cantidad de los grupos oxígeno superficiales, es decir que el grado de reducción y la hidrofobicidad aumentan al igual que el volumen total de poros [52]. Por lo tanto, se considera que la capacidad de absorción todavía puede mejorarse mediante una técnica combinada de moldeo por congelación y tratamientos térmicos post-síntesis.

En este trabajo se presenta un estudio sistemático de métodos de síntesis y post-síntesis para fabricar aerogeles de óxido de grafeno reducido. Para ello, se estudiaron los cambios morfológicos y químicos de los aerogeles generados por el tipo de óxido de grafeno, tipo de síntesis, adición de agentes reductores, temperatura de congelación y tratamientos térmicos aplicados. Con este enfoque se diseñaron aerogeles de óxido de grafeno reducido con potencial para remediación ambiental para el tratamiento de derrame de aceite.

## **Objetivo general**

Diseñar aerogeles de óxido de grafeno reducido para la absorción de aceite de motor.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar aerogeles de óxido de grafeno reducido usando precursores de óxido de grafeno comercial y óxido de grafeno mejorado sintetizado a partir de grafito expandido utilizando varios métodos de reducción.
- Aplicar tratamiento térmico en post-síntesis.
- Caracterizar los aerogeles fabricados mediante espectroscopias infrarroja y Raman y microscopia electrónica de barrido.
- Determinar la capacidad de absorción de los aerogeles fabricados mediante pruebas de absorción de aceite de motor.



# 1. MARCO TEÓRICO

En 1931 Kistler sintetizó un nuevo material y lo nombró como aerogel. El aerogel sintetizado fue a base de sílice y presentó densidades bajas y una estructura transparente [53]. El método que usó Kistler para sintetizar aerogeles se denominó secado supercrítico y consistió en colocar un gel con exceso de líquido dentro de un autoclave y superar la temperatura crítica del líquido. Cuando dicha temperatura es rebasada el líquido se convierte en un gas y es evaporado dejando a su paso una estructura porosa con volumen invariable [53]. En otras palabras, el líquido dentro de la matriz del gel se reemplaza por un gas sin colapsar su red [54]. Fricke y Emmerling, describen el secado supercrítico como un método, en el cual el fluido que está ocupando los poros del gel es evacuado transformándose en un fluido supercrítico en estado gaseoso [55]. Dicho proceso impide la formación de meniscos en las interfases a la salida de los poros del gel, este proceso puede generar estructuras porosas con un tamaño de poro de 1 a 100 nm [55,56].

En la actualidad, el término aerogel se utiliza para los materiales de baja densidad, alta porosidad y gran superficie específica. Además, a este tipo de materiales no se les denomina únicamente por su forma estructural si no también por sus características de índice de refracción, conductividad térmica y capacidad de sorción [57,58]. En este sentido, no todos los materiales porosos son aerogeles y no todos los materiales porosos que parten de un gel se denominan aerogeles [57]. El término aerogel también depende del grado de contracción que experimenta el gel al secarse, en este caso al evaporarse el disolvente que se encuentra alojado en los poros del gel húmedo a condiciones normales (presión atmosférica) se obtienen los denominados xerogeles y ambigeles [59].

Normalmente, los aerogeles convencionales se fabrican por procesos sol-gel, seguido de un envejecimiento (opcional) y procesos de secado [32,56,59,60]. Los procesos de secado se dividen en secado supercrítico (aerogeles), liofilizado (aerogeles, criogeles) y secado a presión ambiental (xerogeles, ambigeles) [32,61,62].

Los materiales precursores para fabricar aerogeles pueden ser polímeros orgánicos, materiales inorgánicos y materiales híbridos. Los materiales inorgánicos típicos para aerogeles son todos los óxidos, incluidos el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de hierro, titanatos, óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), mullita (óxido mixto), tántalos, calcógenos ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ) y niobatos. Además, pueden existir algunos carburos como carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) y nitrilos ( $\text{SiCN}$ ) [32,60,63–65]. Los

aerogeles de origen orgánico consisten en la mezcla de materiales poliméricos y basados en carbono. Algunos de estos materiales son celulosa, quitosano, almidones y proteínas [30,32,59]. El más común de los aerogeles sigue siendo el de sílice debido a sus extraordinarias propiedades como son baja densidad ( $< 0,3 \text{ g cm}^{-3}$ ), alta porosidad ( $> 90 \%$ ), alta superficie específica ( $>500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y baja conductividad térmica ( $< 0,02 \text{ W mK}^{-1}$ ) [62]. De la misma manera, se tienen aerogeles con precursores de óxido de grafeno denominados aerogeles de grafeno [40,66].

Los aerogeles pueden ser aplicados en diferentes sectores tales como aeroespacial, construcción, remediación ambiental, almacenamiento de energía e incluso ciencias de la vida gracias a sus excelentes propiedades ópticas, conductividad térmica, excelente relación peso/resistencia y conductividad eléctrica [55,59,63,65,67].

## **1.1. Aerogeles de óxido de grafeno**

### **1.1.1. Grafeno**

El grafeno es un nanomaterial del carbono que está compuesto por una sola capa de átomos de carbono, con orbitales híbridos  $sp^2$ , en forma de una red hexagonal [68,69]. Es un material a partir del cual se pueden obtener estructuras como el grafito tridimensional, nanotubos de carbono unidimensionales y fullerenos de dimensión cero [70]. Desde su descubrimiento, en 2004, ha acaparado mucha atención debido a sus excelentes propiedades como son elevada superficie específica ( $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  teórica) [71], conductividad térmica ( $3000\text{--}5000 \text{ W mK}^{-1}$ ) [72,73], buena cinética en el transporte de electrones ( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim 2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  límite teórico) [74,75], alto módulo de elasticidad ( $\sim 1 \text{ TPa}$ ) [76,77], resistencia intrínseca ( $130 \text{ GPa}$ ) [76] y transmitancia óptica ( $\sim 97,7 \%$ ) [78,79]. El grafeno se utiliza en sensores, supercondensadores [80], catálisis [81], materiales compuestos [82] y remediación ambiental [83].

El grafeno puede ser sintetizado por dos vías de aproximación que son top-down (arriba-abajo) y bottom-up (abajo-arriba). Las típicas rutas top-down son la reducción del óxido de grafeno por exfoliación mecánica, exfoliación química y a partir del carburo de silicio (SiC) [69]. En la aproximación bottom-up se incluyen las técnicas de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), pirólisis y crecimiento epitaxial [84]. En la Tabla

I.1. se enlista una nomenclatura para la familia de materiales de grafeno según el número de hojas apiladas.

Tabla I.1. Familia de materiales de grafeno

Nombre	Siglas	N° de hojas
Grafeno nano hoja	GN	1
Grafeno de pocas hojas	FLG	2–5
Grafeno multi hojas	MLG	2–10
Óxido de grafeno	GO	1
Óxido de grafeno reducido	rGO	1

(Fuente: [85])

### 1.1.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno, es un nanomaterial de fácil fabricación a gran escala y de bajo coste [86]. El óxido de grafeno es una estructura pseudo bidimensional fabricada a partir de óxido de grafito. Posee grupos funcionales oxígeno como son epoxi (C–O–C), carbonilo (C=O), carboxilo (C–OOH) e hidroxilos (C–OH) distribuidos en sus bordes y en el plano basal [87,88]. De manera más precisa, los grupos epoxi e hidroxilo se encuentran en el nivel basal y los grupos carboxílicos en los bordes [89,90].

La presencia de estos grupos funcionales está acompañado de hibridaciones de carbono del tipo  $sp^2$  y  $sp^3$  [87]. La presencia de hibridaciones  $sp^3$  (defectos) se debe a que los átomos de oxígeno se adhieren de forma aleatoria a los sitios de grafeno convirtiendo los enlaces  $sp^2$  en enlaces  $sp^3$  [91]. Además, la presencia de estos grupos funcionales ocasiona que las hojas sean hidrofílicas y que exista una mayor separación entre las mismas. Por esta razón, el óxido de grafeno se puede dispersar en un disolvente como el agua [92].

Brodie sintetizó por primera vez el óxido de grafeno a partir de la oxidación de grafito [93]. Al oxidar el grafito los apilamientos de hibridación  $sp^2$  se rompen y la distancia entre las hojas pasa de 0,335 nm (separación entre hojas del grafito) a 0,68 nm (separación entre las hojas de óxido de grafeno) [94]. Esta distancia de separación entre hojas aumenta de acuerdo a la humedad en la etapa de la exfoliación y está dentro del rango de 0,6 a 1,2 nm [95]. La estructura del óxido de grafeno se produce al introducir grupos funcionales hidroxilo

y epoxi-carboxilo en el plano basal de las capas de grafito durante el proceso de oxidación [96]. La presencia de estos grupos funcionales brinda propiedades hidrofílicas al óxido de grafeno, por lo cual se pueden formar soluciones estables de óxido de grafeno en medios acuosos o en disolventes polares. Además, se pueden formar enlaces con otros grupos funcionales para mejorar sus propiedades y así formar materiales compuestos [97].

La ruta principal para la síntesis del óxido de grafeno consiste en oxidar las hojas de polvo de grafito sintético o natural usando agentes químicos [96]. Este tipo de ruta fue utilizada por Brodie, Hofmann y Staudenmaier con diferentes agentes oxidantes [98]. Estos investigadores utilizaron la ruta de los cloratos con algunas modificaciones. Staudenmaier usó ácido sulfúrico para reducir los tiempos de reacción y obtuvo óxido de grafeno con relaciones de C:O entre 2,16 – 2,28 [94,99]. Por otra parte, Hofmann utilizó ácido nítrico para aumentar el grado de oxidación [94,100]. Sin embargo, estos métodos al contener ácido nítrico pueden producir gases como NO<sub>2</sub> o NO<sub>4</sub> [92,101]. Para prevenir la producción de estos gases se ha incluido recientemente el ácido fosfórico [96]. En la Tabla I.2 se enuncian algunos parámetros y características generales sobre los métodos de síntesis de óxido de grafeno.

Tabla I.2. Detalle de los parámetros de síntesis de óxido de grafeno en función de su método de fabricación.

Método	Oxidante Solvente	Ventajas	Desventajas	Ref.
Brodie 1859	KClO <sub>3</sub> : HNO <sub>3</sub>	Alta relación C:O	Genera gas tóxico (ClO <sub>2</sub> ) y es altamente explosivo.	[93,102]
Staudenmaier 1898	KClO <sub>3</sub> (o NaClO <sub>3</sub> ) HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			[102]
Hummers 1958-2010	KMnO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.5 NaNO <sub>3</sub>	Alta relación C:O, con buena oxidación.	Producción de gas contaminante NO <sub>x</sub> Reacción exotérmica. Cantidad de defectos considerable en las hojas de óxido de grafeno.	[98]
	KMnO <sub>4</sub> : 9H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Baja reacción exotérmica. No se generan gases tóxicos.	Alto número de grupos funcionales. Requiere procesos adicionales para retirar los grupos funcionales.	[96]

Hummers también sintetizó óxido de grafeno mediante la oxidación de grafito utilizando permanganatos y obtuvo óxido de grafeno con una relación de C:O de 1,8 a 2,5 [96,98]. Siendo este método el de mayor efectividad y uso gracias a su rapidez y bajo coste de producción.

### **1.1.3. Óxido de grafeno reducido**

El óxido de grafeno es un nanomaterial altamente hidrofílico, esto se debe a su alto contenido de grupos funcionales oxígeno, y estable en medios acuosos. Por lo tanto, es necesario eliminar los grupos oxigenados del óxido de grafeno para obtener una buena porosidad. Durante el proceso de reducción, se produce reapilamiento entre las láminas, lo que puede ocasionar cierta inestabilidad al formar estructuras tridimensionales [86]. A este proceso se le denomina reducción y al final se obtiene un material con propiedades hidrofóbicas similares al grafeno prístino (pocos grupos funcionales), denominado óxido de grafeno reducido [83].

El óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) contiene grupos funcionales residuales como hidroxilo, carboxilo y epóxido [103]. Aunque el rGO contiene menos grupos funcionales oxigenados que el óxido de grafeno, el rGO contiene más defectos estructurales con relación al grafeno, de ahí que el rGO es considerado como una estructura intermedia entre el grafeno y el óxido de grafeno [104]. Por otra parte, los grupos funcionales residuales después de la reducción pueden generar regiones desordenadas en la estructura del rGO [105].

El rGO posee buenas propiedades mecánicas, optoelectrónicas y conductoras, dichas propiedades lo hacen susceptible a modificaciones superficiales (funcionalizables) por medio de enlaces hidrógeno o apilamientos  $\pi$ - $\pi$  [103]. Además, es un material de bajo coste y alta escalabilidad [106] que puede ser utilizado en varias aplicaciones como la fabricación de dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía [107], biosensores [108], supercondensadores [109], catálisis [110,111], membranas y purificadores de agua [112]. La reducción del óxido de grafeno se logra a través de procesos químicos, electroquímicos, térmicos, biológicos y fotoquímicos [86]. A parte de las estrategias mencionadas, también se pueden utilizar métodos de reducción térmica asistida por láser [113], fotoreducción, solvotérmicos [114] e hidrotérmicos [115], siendo los métodos más comunes la reducción química y térmica.

El método de reducción química para obtener rGO consiste en introducir agentes reductores a la disolución coloide de óxido de grafeno sintetizado por el método de Hummers [96,98] para remover los grupos oxigenados. Los agentes reductores pueden ser vitamina C ( $C_6H_8O_6$ ) [109], boro hidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) [112], hidrato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ ) [116], hidroquinona ( $C_6H_6O_2$ ), sulfato de hidrógeno ( $HSO_4^-$ ), etilendiamina ( $C_2H_8N_2$ ) [66], hierro II ( $FeO$ ), bisulfito sódico ( $NaHSO_3$ ), sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ), albúmina de suero bovino y yoduro de hidrógeno ( $HI$ ) [81]. Los agentes de uso más frecuente son la hidracina, hidroquinona y el boro hidruro de sodio. Sin embargo, estos compuestos son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente, por lo que se prefiere el uso de otros agentes como la vitamina C, la cual se considera un sustituto ideal de la hidrazina [100,117–119]. Los resultados reportados indican una baja relación de carbono y oxígeno para el rGO obtenido con vitamina C [117].

La reducción térmica consiste en eliminar los grupos funcionales ( $CO$ ,  $CO_2$  y vapor de agua) elevando la temperatura en atmósferas inertes o controladas con presión de vacío [100]. La reducción térmica mejora y restaura los dominios de la hibridación  $sp^2$ . Por lo tanto, mejora las propiedades eléctricas y estructurales del rGO y las vuelve algo similares a las del grafeno prístino [86,117]. Este tipo de reducción se utiliza más en aplicaciones de nanoelectrónica debido a la alta calidad del óxido de grafeno reducido fabricado [86,117].

En general, se pueden utilizar atmósferas de helio, argón, nitrógeno y aire, y las temperaturas pueden estar en el rango de 200 °C hasta 1050 °C o superiores dependiendo de la aplicación. Si el tratamiento térmico se hace en temperaturas elevadas puede afectar a la estructura de las láminas del rGO por el exceso de eliminación de carbono, lo que ocasionaría defectos superficiales (vacancias) [104,118]. Entre las desventajas que tiene este proceso son la baja escalabilidad, altas temperaturas de trabajo, elevados costes de producción, es altamente tóxico, lo que significa que una producción a gran escala puede tener consecuencias negativas en el medioambiente formando compuestos altamente cancerígenos [117,120].

#### **1.1.4. Aerogeles de óxido de grafeno reducido**

En general, los aerogeles de óxido de grafeno utilizan como material precursor una dispersión de óxido de grafeno. Las hojas de óxido de grafeno individuales tienen excelentes propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y eléctricas acompañadas de una alta superficie específica y estabilidad térmica [121]. Sin embargo, las hojas de óxido de

grafeno no pueden formar directamente estructuras tridimensionales debido a que presentan fuerzas de repulsión electrostática [122]. Además, las hojas de óxido de grafeno tienden a formar apilamientos durante el proceso de gelificación debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas Van der Waals, originando una pérdida de superficie específica y capacidad de sorción de aceites y disolventes orgánicos [18,68,122–124].

Recientemente, se ha determinado que los compuestos orgánicos del aceite interactúan con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del rGO, por lo que es una ventaja para la eliminación de aceites de medios acuosos [30,125]. Por lo tanto, en la fabricación de los aerogeles de rGO, el óxido de grafeno es reducido parcialmente para favorecer el ensamble de las hojas de rGO (parcialmente reducidas) y, en consecuencia, la formación del hidrogel [66,68,126].

Si la síntesis es por reducción hidrotermal, la hidrofobicidad y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  son responsables para la formación del hidrogel; mientras que, si la síntesis es por reducción química los responsables son las fuerzas de Van der Waals, las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , las interacciones H-H y la fuerza electrostática [66,68,123,126,127]. Sin embargo, un problema que suele presentarse en la formación del hidrogel es la formación de apilamientos. Para evitar este problema es necesario exfoliar las hojas de óxido de grafeno de reducido [127,128]. En la Tabla I.3 se detallan algunas ventajas y desventajas de los aerogeles de óxido de grafeno.

Tabla I.3. Ventajas y desventajas de los aerogeles basados en óxido de grafeno.

Ventajas	Desventajas
Son ligeros	Son frágiles y quebradizos
Sus propiedades pueden ser mejoradas con el uso de grupos funcionales o nanopartículas.	Elevado costo de producción
Alta superficie específica Buena relación resistencia mecánico-térmica. Alta conductividad eléctrica Potencial uso en supercondensadores.	Debido a su compleja estructura y a la distribución aleatoria de los grupos que contienen oxígeno en la superficie. Presentan inconvenientes.
Buena capacidad de sorción para colorantes, aceites y solventes orgánicos.	La tecnología actual necesita de actualizaciones para utilizarlos adecuadamente.

(Fuente:[129])

## **1.2. Métodos de síntesis de aerogeles de óxido de grafeno**

Existen dos enfoques para la síntesis de aerogeles basados en óxido de grafeno: método sin plantilla (auto–ensamblaje por reducción) y método con plantilla (ensamble en plantilla). El enfoque sin plantilla incluye los métodos de síntesis hidro/solvo térmica, química, electroquímica y reticulada, siendo los más utilizados la síntesis por reducción hidrotermal y la reducción química. Dentro del enfoque con plantilla se pueden considerar los métodos por deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y ensamble en plantilla dura/suave, en el cual se puede utilizar Ni, Cu, Co y Fe como materiales para la plantilla [130]. Adicionalmente, se tiene la impresión 3D que es un método emergente [131].

En general, la síntesis de un aerogel a base de óxido de grafeno tiene las siguientes etapas: (1) síntesis del óxido de grafeno y su exfoliación intermedia, (2) auto–ensamblaje o formación del hidrogel (gelificación) de óxido de grafeno, (3) proceso de congelación del hidrogel, secado del hidrogel y tratamiento térmico del aerogel obtenido (opcional). El secado puede ser a condiciones supercríticas, a baja presión y en estado de liofilización (temperatura inferior al punto de fusión) [32].

### **1.2.1. Auto–ensamblaje mediante reducción hidrotermal**

La síntesis por reducción hidrotermal es un método simple, de bajo coste y efectivo para la producción de aerogeles de óxido de grafeno [122,126]. Se caracteriza por la reducción de óxido de grafeno en dispersión a altas temperaturas (80 °C a 200 °C) y presión atmosférica o en un autoclave (superiores a 1 atm) [43,130,132,133]. Una ventaja que tiene este método de síntesis es que no requiere de ningún agente reductor para la formación del hidrogel, ya que los grupos oxigenados son eliminados mediante la acción de la temperatura y presión.

La síntesis hidrotermal necesita de altas temperaturas. Por lo tanto, durante el proceso de síntesis hidrotermal, la formación del hidrogel depende de la hidrofobicidad y las interacciones internas  $\pi$ – $\pi$  del óxido de grafeno [134]. Una desventaja que presenta este método de síntesis es la contracción volumétrica que se produce debido a las altas temperatura de síntesis y el aumento de la hidrofobicidad. Para solucionar dicha contracción volumétrica, frecuentemente se agregan reactivos modificadores de superficie como los silanos para obtener mejores resultados en la formación del hidrogel sin sacrificar la estructura del aerogel [45,127]. Por otro lado, se puede llevar un ajuste de la contracción



mediante las condiciones de síntesis como temperatura y la duración [134]. En la Figura 1.1 se esquematiza gráficamente el proceso típico de síntesis hidrotérmal para la fabricación de aerogeles de óxido de grafeno.

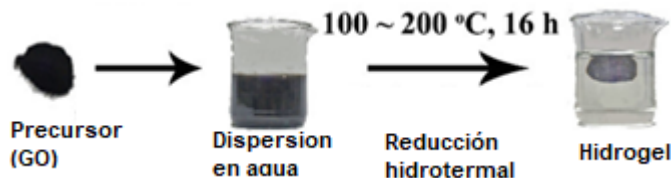


Figura 1.1. Auto-ensamblaje vía reducción hidrotérmal del óxido de grafeno.  
(Fuente: [134])

### 1.2.2. Auto-ensamblaje mediante reducción química

Este es un método de síntesis simple, de bajo coste y fácilmente escalable [126]. En este método se añaden agentes reductores para eliminar los grupos funcionales oxigenados del óxido de grafeno. Algunos de los agentes reductores son la vitamina C (ácido L-ascórbico), etilendiamina (EDA), amoníaco, hidracina, L-cisteína, ascorbato de sodio, entre otros [122,126–128]. Una ventaja de este método de síntesis es que no necesita de altas presiones o altas temperaturas para eliminar los grupos funcionales oxigenados, pero sí implica el uso de agentes reductores [126–128,130,133]. Otra ventaja, de este método de síntesis, es que las propiedades hidrofóbicas son mejores en comparación a las del método de síntesis hidrotérmal.

En este método de síntesis la formación del hidrogel se produce de forma espontánea por efecto de las fuerzas de Van der Waals, las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , las interacciones H-H y la electrostática [66,68,123,126,127]. Sin embargo, una desventaja de este método de síntesis es el balance de la remoción eficiente de los grupos oxigenados con la contaminación medioambiental de varios agentes [66,126,127].

### 1.2.3. Reducción térmica

La reducción térmica no es un método de síntesis de aerogeles, sino un método de post-síntesis, un segundo paso de reducción, que a menudo se utiliza con los métodos hidrotérmal y químico [126]. Este tipo de reducción se utiliza para eliminar los grupos funcionales oxigenados residuales; que no son eliminados en la primera etapa de reducción, y así mejorar la hidrofobicidad del aerogel [120,135].

El tratamiento térmico post-síntesis promueve la restauración de las hibridaciones  $sp^2$ , la estabilidad térmica, mejora la distribución de las hojas de grafeno y las propiedades mecánicas, así como la estructura porosa estocástica del aerogel [52,136]. Usualmente, se utiliza después de la etapa de secado, de la síntesis del aerogel, para eliminar o disminuir la pared que se forma en el exterior del aerogel y así promover una mejor difusión del fluido en sus poros (percolación) [52,127,135–137]. Los aerogeles tratados térmicamente suelen presentar buenas propiedades oleofílicas, afinidad para absorber aceites/solventes orgánicos, buena reciclabilidad y estabilidad térmica [138].

### **1.3. Absorción de aceites de motor**

Los aceites de motor son formulaciones que contienen aditivos y aceites base, predominando los hidrocarburos [139]. Estos aceites contienen alcanos (15 %), ciclo parafinas (54 %) y compuestos aromáticos (31 %). Asimismo, contienen aditivos de alto rendimiento como antioxidantes, agentes anti desgaste, inhibidores de la corrosión, detergentes (Ca, Mg), dispersantes y algunos metales pesados (Fe, Cd, Pb, Ni, Cr, Zn) [139–142].

Estos aceites lubrican, reducen el desgaste por fricción y por arranques en temperaturas extremas. Además, reducen el consumo de combustible y prolongan la vida útil del motor [141,142]. Usualmente, los aceites lubricantes están clasificados en categorías de acuerdo a la maquinaria como aceites de automoción y aceites industriales [140]. A nivel comercial se tienen tres tipos: convencionales o de base mineral, semisintéticos y sintéticos [139]. El uso no regulado de los aceites de automoción e industriales ha permitido que sean derramados con mayor frecuencia al medio ambiente [11,143].

Los componentes propios del aceite al entrar en contacto con el agua se convierten en dañinos para la salud humana y vegetal debido a su comportamiento cancerígeno y mutagénico [15,17,144,145]. Por lo tanto, es necesario una adecuada descontaminación de estas aguas para así mitigar el impacto ambiental y reducir efectos en la vida marina y terrestre [6].

La contaminación por aceites es un problema medioambiental grave [17]. Esto se debe a que los aceites se esparcen en la superficie de los medios acuáticos e impiden que entren los rayos del sol, ocasionando así un incremento en la temperatura del agua que afecta al ecosistema acuático [142] y causa impactos económicos y ecológicos irreversibles

[7,146,147]. Otro problema que se origina por el derrame de los aceites en medios acuosos se debe a la modificación de las propiedades físicas del aceite cuando se evapora el medio acuoso [147] porque causa la pérdida de sus componentes volátiles, los cuales se dispersan al medio circundante [147].

En la actualidad, existen algunos métodos de remoción de contaminantes de medios acuosos que se pueden clasificar en métodos físicos, químicos y biológicos [21,145,148], siendo el método más fácil y menos costoso la absorción [5,145].

La absorción es un método físico-químico que permite la difusión de la masa sobre el absorbente y sorbato. Es un proceso económico y ecológico para la remoción de aceites presentes en medios acuosos [6,149,150]. La sorción es gobernada por la hidrofobicidad que presenta el material, los enlaces de hidrógeno, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y la polaridad del mismo [145]. En los aerogeles de óxido de grafeno, el proceso de sorción de aceites y solventes orgánicos está gobernado por las interacciones hidrofóbicas del apilamiento  $\pi$ - $\pi$  [151].

La Figura 1.2 esquematiza el proceso de sorción en los aerogeles de óxido de grafeno. En este proceso el aceite asciende sobre la superficie del aerogel y es capturado por capilaridad. Durante el proceso de sorción las moléculas de agua pueden ser atrapadas en la red porosa del material, lo cual puede afectar a la capacidad de absorción volumétrica del aceite [51,145].

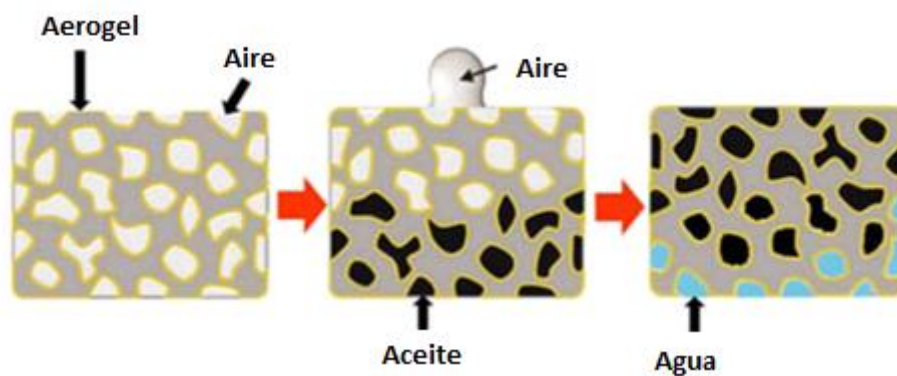


Figura 1.2. Proceso de absorción del aceite en los aerogeles.  
(Fuente:[51])

Otros factores como la hidrofobicidad y la densidad del sorbato también afectan a la capacidad de absorción del material absorbente [149,150]. La estrategia tradicional para remover aceite del agua en grandes o pequeñas cantidades es la flotación [5,6]. Sin embargo, la versatilidad en el uso de materiales absorbentes hace que la absorción también sea un buen candidato en el proceso de remoción de aceites [5,6].

## **1.4. Técnicas de caracterización**

Los aerogeles de óxido de grafeno son estructuras tridimensionales de óxido de grafeno parcialmente reducido con excelentes propiedades y diversas aplicaciones [152]. Por lo tanto, es necesario conocer sus propiedades para establecer su desempeño. Para ello, se deben evaluar características estructurales, químicas, mecánicas, electrónicas, físicas y magnéticas. Para evaluar las características de los aerogeles se han utilizado diversas técnicas [153]. Generalmente, las técnicas de caracterización se pueden dividir en caracterización química, térmica y física.

La caracterización química de los aerogeles engloba técnicas como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia Raman. Estas técnicas son encargadas de analizar las interacciones y disposiciones moleculares de los componentes químicos de los aerogeles de óxido de grafeno [153].

Las técnicas térmicas estudian la estabilidad y propiedades térmicas de los aerogeles [153]. Las técnicas más comunes son el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y termogravimetría de análisis diferencial (TG-DTA, por sus siglas en inglés) [153].

Las técnicas físicas incluyen a la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), método Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T) y difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) [153]. Las técnicas más utilizadas son la microscopía electrónica de barrido y las técnicas espectroscópicas infrarroja y Raman [153,154].

### **1.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopia por transformadas de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) permite identificar la estructura de las moléculas y los isómeros, determinar estructuras de

compuestos y examinar el cambio de banda espectral [155]. Esta técnica consiste en inducir un haz infrarrojo (IR) sobre la muestra. Una parte de la radiación IR es absorbida por la muestra mientras que la otra pasa a través de ella. La señal resultante de la interacción obedece la ley de Lambert – Beer y es procesada por transformadas de Fourier cuando llega al detector. Como resultado se obtiene un espectro que revela la huella molecular de la muestra [155]. La fuente de un espectrómetro de infrarrojo emite frecuencias en el rango de 14000 a 10  $\text{cm}^{-1}$  [156].

El espectro FT-IR del óxido de grafeno tiene las vibraciones características entre las bandas 3390–3440, 1719–1740, 1590–1650, 1383–1403, 1055–1280  $\text{cm}^{-1}$  para los grupos (–OH), (C=O), (C–C), (O–H) y (C–O), respectivamente [66,104,121]. Después de la reducción del óxido de grafeno, los picos que suelen desaparecer son los de los grupos carboxilos, epoxi, alcóxidos e hidroxilos y aumenta el contenido de carbono indicando la transformación de óxido de grafeno a rGO [157–159]. En la Figura 1.3 se muestra el cambio de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido cuando el pico 1723  $\text{cm}^{-1}$  desaparece y el pico 1622  $\text{cm}^{-1}$  aumenta en intensidad [158].

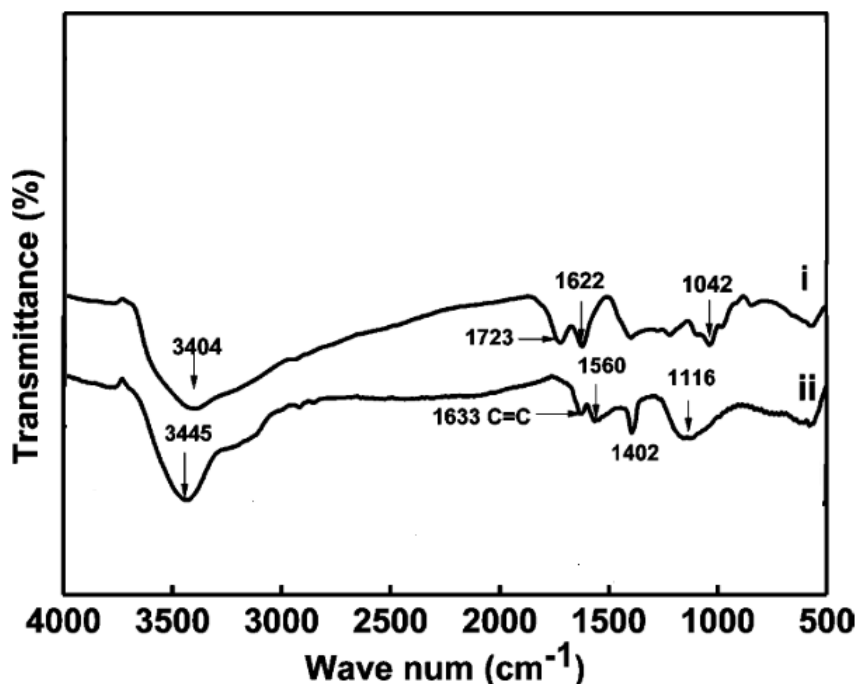


Figura 1.3. Espectro FT-IR de óxido de grafeno (i), óxido de grafeno reducido (ii)  
(Fuente: [158])

### 1.4.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular que se usa para la caracterización estructural de nanomateriales, a través de modos vibracionales y modos de baja frecuencia [155]. Esta técnica proporciona una huella dactilar que permite la identificación de las moléculas en el material [153,155,160].

La espectroscopia Raman es un evento de dispersión inelástica de dos fotones, en donde el fotón incidente colisiona sobre los dipolos eléctricos de una molécula y como resultado de la colisión se tiene un fotón dispersado con diferente energía y frecuencia que el fotón incidente [156]. Si los fotones inelásticamente dispersos emiten menor energía que los fotones incidentes, la dispersión se denomina Raman Stokes y si los fotones inelásticamente dispersos poseen mayor energía que los fotones incidentes la dispersión se denomina Raman Anti-Stokes [160].

Esta es una técnica muy versátil que permite analizar las estructuras amorfas y cristalinas de un sólido [155]. Un problema común que presenta la espectroscopia Raman es la fluorescencia causada por impurezas en la muestra [155]. Debido a esto la espectroscopia Raman se utiliza como técnica complementaria a la espectroscopia FT-IR. En este sentido, los modos vibracionales activos en Raman deberían ser inactivos en IR y viceversa [153]. La espectroscopia Raman permite caracterizar las propiedades químicas y estructurales de los aerogeles de óxido de grafeno y la espectroscopia FT-IR permite caracterizar aerogeles funcionalizados con moléculas que no son activas en Raman.

En general, la espectroscopia Raman es la técnica más usada para estudiar y caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas grafiticos con enlaces  $sp^2$ , como el grafito 3D, grafeno 2D, nanotubos de carbono 1D y fullerenos 0D [104,159,161,162]. El grafeno tiene dos bandas características, la banda G y la banda D. La banda G del espectro Raman, que está asociado al fonón doblemente degenerativo en el plano ( $iTO$  y  $LO$ ) (Simetría  $E_{2g}$ ) de los átomos de carbono  $sp^2$ , aparece a los  $\sim 1557\text{ cm}^{-1}$  [159,163,164].

La banda D surge de un proceso de segundo orden de retrodispersión entre un fonón  $iTO$  y un defecto cerca del punto  $\kappa$ , que está asociada al desorden y defectos en el plano hexagonal del grafeno, que aparece a los  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  [159,163]. Al aumentar el número de capas del grafeno, se producen modificaciones en los espectros Raman. Este fenómeno

se debe a que la estructura electrónica también experimenta cambios como resultado del incremento en el número de capas [154].

La relación de intensidades de la banda D y G ( $I_D/I_G$ ) se utiliza como método de determinación de la cantidad de hibridación  $sp^2$  en la estructura del grafeno o materiales de grafeno. Además, mediante la relación ( $I_D/I_G$ ) se puede determinar el grado de desorden en la estructura de la red de carbono y describir el contenido de grafitización [66,104,164]. Las bandas D, G y la relación  $I_D/I_G$  para el óxido de grafeno son  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1,01$ , respectivamente [26,66,164].

### **1.4.3. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se usa para determinar morfologías y distribución del tamaño de partícula [155,160]. En el estudio de los aerogeles, esta técnica proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la morfología del aerogel, distribución y espesor relativo de sus poros [153]. El haz de electrones barre una porción de la superficie de la muestra, los electrones retrodispersados y secundarios que se generan al chocar con la muestra son detectados y procesados para obtener una imagen de la misma [153,155,160]. Una desventaja inherente a esta técnica radica en su carácter destructivo, ya que en ciertos casos, la energía empleada puede propiciar la síntesis de las muestras [153].

La microscopía electrónica de barrido también permite realizar un microanálisis químico cualitativo de las muestras a través de espectrometría de rayos-X de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés) [165]. Los fotones de los rayos-X característicos se emiten cuando la energía del haz incidente, supera la energía de ionización crítica. Luego, los fotones entran en un detector semiconductor de deriva de silicio (SSD, por sus siglas en inglés) para ser absorbidos por efecto fotoeléctrico. Finalmente, la determinación de la energía de los fotones absorbidos proporciona la información necesaria para construir un espectro EDS [165]. .

Las muestras requieren una fácil preparación para ser observadas en el SEM. Se pueden analizar muestras en estado líquido o muestras orgánicas. Sin embargo, todas las muestras deben ser conductoras para ser visibles bajo este microscopio. En el caso de muestras poliméricas (orgánicas) se requiere colocar un recubrimiento conductor mediante pulverización (sputtering) [160].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el siguiente diagrama de bloques se representa la metodología a seguir para el desarrollo de este proyecto de tesis.

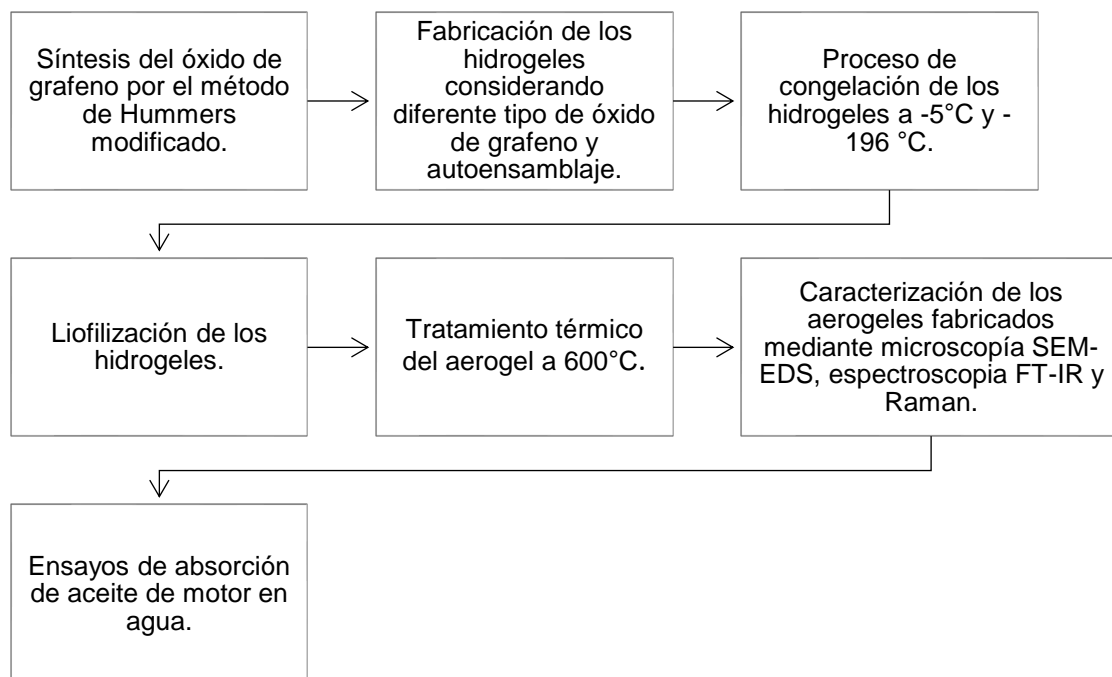


Figura 2.1. Metodología utilizada para el diseño de un aerogel de óxido de grafeno reducido para la absorción de aceite de motor.

### 2.1. Materiales

Para esta investigación se utilizaron dos tipos de óxido de grafeno: (1) una dispersión de óxido de grafeno comercial de  $2 \text{ mg ml}^{-1}$ , la cual fue proporcionada por la empresa Graphenea Tech Co (Donostia, España) y (2) una dispersión de óxido de grafeno mejorado. La dispersión de óxido de grafeno mejorado se obtuvo a partir de la oxidación del grafito expandido térmicamente mediante el método Hummers modificado [166]. El grafito fue proporcionado por la empresa Avanzare S.L (La Rioja, España).

Los reactivos utilizados fueron vitamina C (ácido ascórbico), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), ácido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), los cuales fueron de grado reactivo proporcionados por la empresa Sigma Aldrich (Madrid, España). El aceite de motor utilizado fue Castrol EDGE turbo diésel SAE 5W-40, el cual fue proporcionado por la



empresa Castrol España. Para colorear el aceite se utilizó el colorante para aceite de color rojo tipo SudanRed proporcionado por la empresa Sigma Aldrich (Madrid, España). El agua utilizada en esta investigación fue agua tipo 1.

Con el propósito de estudiar el efecto de la relación C/O del aerogel sobre sus propiedades de absorción, se fabricaron aerogeles a partir de óxido de grafeno comercial (GO) y óxido de grafeno mejorado (GO<sub>b</sub>). Las técnicas que se utilizaron para la síntesis fueron síntesis hidrotérmica, síntesis química y la síntesis combinada.

## **2.2. Síntesis de aerogeles de óxido de grafeno reducido**

### **2.2.1. Síntesis a través de reducción hidrotérmica**

Los aerogeles fueron preparados a partir de una dispersión de 2 mg ml<sup>-1</sup> de óxido de grafeno, tanto comercial como mejorado. Las dispersiones fueron exfoliadas en un baño de ultrasonido durante 1 h para obtener una dispersión acuosa de hojas de óxido de grafeno. Luego, cada hidrogel obtenido se sintetizó a través de un proceso hidrotérmico durante 4 h a 140 °C dentro de un reactor hidrotérmico de teflón [167]. A continuación, se realizó un proceso de congelación y liofilización que se describe en el acápite 2.1.4. La nomenclatura que se utilizó para designar estos aerogeles fue r<sub>1</sub>, que significa reducción hidrotérmica.

### **2.2.2. Síntesis a través de reducción química**

La síntesis mediante reducción química consistió en agitar mecánicamente las dispersiones de óxido de grafeno, tanto comercial como mejorado, durante 8 h a temperatura ambiente utilizando vitamina C (VC); como agente reductor, en una proporción de 1:2,5 en peso de GO:VC. Los hidrogel de óxido de grafeno obtenidos fueron congelados a -5 °C y -196 °C [168]. Las condiciones de congelación y liofilización están descritas en el acápite 2.1.4. Los aerogeles fabricados mediante reducción química fueron nombrados con el subíndice r<sub>2</sub>.

### **2.2.3. Síntesis a través de reducción combinada hidrotermal y química**

La síntesis combinada hidrotermal y química consistió en combinar las condiciones de síntesis hidrotermal con el uso de un agente reductor. Por lo tanto, los hidrogeles de óxido de grafeno comercial y mejorado (GO y GO<sub>b</sub>, respectivamente) se sintetizaron en condiciones hidrotermales-químicas durante 4 h a 85 °C, usando temperatura como vía de reducción y vitamina C como agente reductor en una proporción de 1:2,5 en peso de GO:VC [31]. Los hidrogeles obtenidos a través de este método también fueron congelados y liofilizados de acuerdo con el procedimiento descrito en el acápite 2.1.4.

La nomenclatura utilizada para designar los aerogeles obtenidos con esta síntesis fue r<sub>3</sub>, que significa reducción combinada hidrotermal y química.

### **2.2.4. Congelación y liofilización**

El proceso de congelación (freeze-casting, por sus siglas en inglés) modela la estructura porosa de los aerogeles de óxido de grafeno reducido [169,170]. Por lo tanto, la temperatura y el tiempo de congelación juegan un papel importante en el crecimiento de los cristales de hielo, solidificación y la estructura final del aerogel [169].

Los hidrogeles obtenidos fueron congelados a -5 °C y -196 °C. Para llegar a las temperaturas deseadas se utilizó, una mezcla de refrigerante agua/etilenglicol dentro de un congelador para llegar a la temperatura de -5 °C, y nitrógeno líquido para llegar a -196 °C, este último para alcanzar la temperatura de congelación más baja [170]. El tiempo de permanecía de las muestras en congelación a -5 °C fue de 48 h y a -196 °C la congelación de los aerogeles fue instantánea. Finalmente, las muestras fueron liofilizadas para remover los cristales de hielo a una temperatura de 20 °C durante 48 h con una presión de vacío de 0,0015 mbar [168].

## **2.3. Tratamiento post-síntesis**

El tratamiento térmico aplicado como tratamiento de post-síntesis, consistió en colocar los aerogeles en un horno de vacío durante 1 h a 600 °C, con una rampa de calentamiento de 300 °C h<sup>-1</sup> en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> [135,137]. Los aerogeles tratados térmicamente se nombraron con el subíndice "T".

## 2.4. Caracterización

Para evaluar la morfología y determinar la composición elemental de los aerogeles sintetizados se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés), Gemini SEM 500 ZEISS (Jena, Alemania) equipado con un espectrómetro de rayos-X de energía dispersa. No se realizó ningún tipo de recubrimiento a las muestras.

El efecto del tratamiento térmico en la reducción de los aerogeles fabricados se evaluó mediante espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR) en modo ATR, con un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con un espectroscopio FT-IR-62000 (Jasco, Madrid, España).

El grado de grafitización, oxidación y defectos del óxido de grafeno y los aerogeles fabricados se evaluó a través de espectroscopia Raman utilizando un espectroscopio Xplora con una fuente láser de 532 nm de la marca Horiba (Villeneuve d'Ascq, Francia).

## 2.5. Pruebas de absorción

El ensayo de absorción se ha realizado mediante la medición del tiempo de sorción de dosis consecutivas de aceite de motor sobre el aerogel inmerso en agua destilada, con el fin de eliminar el efecto de la absorción del agua [167]. Los ensayos se realizaron en condiciones ambientales (25 °C y 1 atm).

Siendo el formato cilíndrico de los aerogeles fabricados, con el fin de evitar los efectos del gradiente de distribución de los poros, se empleó solamente la parte central del aerogel sintetizado, descartando los extremos superior e inferior [171,172], ya que esta sección del aerogel se considera más homogénea. Por lo tanto, después de haber separado la sección de los aerogeles de óxido de grafeno, se realizaron las pruebas de absorción utilizando aceite de motor como sorbato. Durante los ensayos de absorción, la masa del aerogel ( $m_o$ ) se mantuvo constante.

El volumen teórico de poro total ( $V_p$ ) se calculó usando la densidad del aerogel cilíndrico ( $\rho_{rGOA}$ ) y la densidad del grafito ( $\rho_{gf}$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación (1) [52,173]. Se considera que la  $\rho_{gf}$  es igual a 2,2  $\text{g cm}^{-3}$  [174].

$$V_p = m_o \left( \frac{1}{\rho_{rGOA}} - \frac{1}{\rho_{gf}} \right) [\mu L] \quad (1)$$

La densidad del aerogel ( $\rho_{rGOA}$ ) se calculó dividiendo la masa ( $m_o$ ) para el volumen ( $V_c$ ) según la ecuación (2) [52].

$$\rho_{rGOA} = \frac{m_o}{V_c} [g \text{ cm}^{-3}] \quad (2)$$

El volumen del aerogel, siendo de forma cilíndrica, se calculó con las dimensiones de diámetro (D) y longitud (L). Para la medición se utilizó un calibrador pie de rey con una precisión de 0,05 mm y el cálculo fue realizado usando la ecuación (3) [19,52].

$$V_c = \frac{\pi D^2 L}{4} [cm^3] \quad (3)$$

Antes de iniciar la prueba de absorción se colocó el aerogel sobre la superficie del agua destilada dejándolo en reposo durante 10 min, con el fin de descartar el efecto de la sorción del agua en el cálculo de la absorción del aceite de motor [175]. El pH del agua utilizada fue neutro.

La densidad y viscosidad del aceite de motor (sorbato) fueron calculadas utilizando la curva generada por la viscosidad de operación a 100 °C y 40 °C según WIDMAN INTERNATIONAL SRL [176]. Para mayor visibilidad del proceso de sorción, el aceite de motor fue coloreado de rojo con el colorante SudanRed antes de iniciar con las pruebas de absorción [167].

La sorción del sorbato se ensayó aplicando dosis consecutivas de volumen entre 10 y 20  $\mu$ l con una micropipeta. El volumen total absorbido fue contabilizado según el número de dosis añadidas.

Para cada dosis de aceite absorbida, se calculó la masa del aceite ( $m_a$ ), multiplicando la densidad del aceite ( $\rho_a$ ), por el volumen de la dosis ( $V_a$ ) de acuerdo con la ecuación (4). La masa total ( $m_{aT}$ ) de aceite de motor absorbida al ensayar un número de dosis. Se calculó según la ecuación (5), sumando el valor de todas las dosis absorbidas [52,168].

$$m_a = \rho_a \times V_a \quad [g] \quad (4)$$

$$m_{aT} = \sum \rho_a \times V_a \quad [g] \quad (5)$$

Se ha considerado que el aerogel ha llegado a la capacidad máxima de absorción de aceite cuando el aceite queda visiblemente (por la coloración en rojo) alrededor del aerogel, sin ser absorbido. La capacidad absorción gravimétrica del aceite sobre el aerogel viene dada por ecuación (6) [124].

$$Q_g = \frac{m_a}{m_o} \quad [g \ g^{-1}] \quad (6)$$

La cinética de absorción se ha construido a partir de los datos experimentales de aceite absorbido  $Q_g$  y el tiempo necesario para la absorción del número de dosis ensayadas. La capacidad de absorción volumétrica se calculó con la capacidad de absorción gravimétrica ( $Q_g$ ), la densidad del aerogel ( $\rho_{rGOA}$ ) y la densidad del aceite ( $\rho_a$ ) usando la ecuación (7) [168].

$$Q_V = Q_g \frac{\rho_{rGOA}}{\rho_a} \quad [\mu L \ cm^{-3}] \quad (7)$$

La velocidad de absorción (VA) se calculó dividiendo la masa del aceite ( $m_a$ ) entre la masa del aerogel ( $m_o$ ) y el tiempo de absorción (t) como se muestra en la ecuación (8) [52]. El porcentaje de ocupación volumétrica ( $O_V$ ) del volumen de poros abiertos con el aceite absorbido viene dada por la ecuación (9) [168].

$$VA = \frac{m_a}{m_o} \times \frac{1}{t} \quad \left[ \frac{g \ g^{-1}}{s} \right] \quad (8)$$

$$O_V = \frac{V_a}{V_p} \times 100 \quad [\%] \quad (9)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Resultados de la síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido

La síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el acápite 2.1. El procedimiento de síntesis se esquematiza en la Figura 3.1, en este proceso de síntesis se investigó el efecto del a) tipo de óxido de grafeno (comercial y mejorado), b) tipo de reducción (química, hidrotermal y combinada), c) proceso de congelación ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y d) tratamiento térmico post-síntesis aplicadas a los hidrogeles, para establecer su afectación en la capacidad de absorción de aceite de motor.

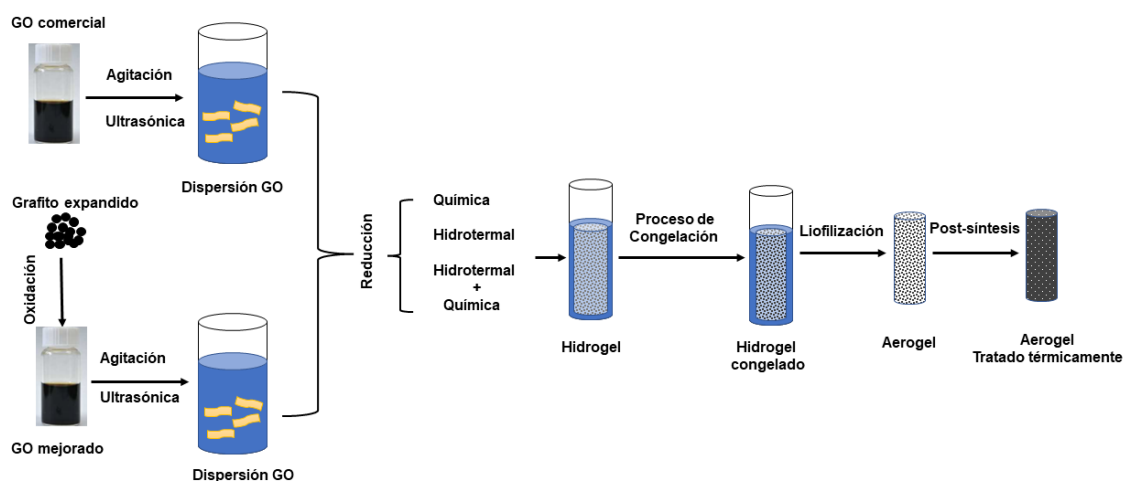


Figura 3.1. Esquema de síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.

##### 3.1.1. Características del precursor de óxido de grafeno

En este estudio se fabricaron aerogeles de óxido de grafeno reducido para la remoción de aceite de motor utilizando dos tipos de dispersiones de a) óxido de grafeno comercial (GO) y b) óxido de grafeno mejorado ( $\text{GO}_b$ ). Una vez sintetizados los aerogeles de óxido de grafeno reducido y con el fin de establecer los efectos producidos por el tipo de óxido de grafeno utilizado, se procedió con la caracterización inicial de las dispersiones mediante espectroscopia Raman y FT-IR.

La espectroscopia Raman permite evaluar el desorden y el grado de grafitización en los nanomateriales de óxido de grafeno [161]. De acuerdo con los espectros Raman que se muestran en la Figura 3.2, las dispersiones de GO y GO<sub>b</sub> presentan las bandas G y D características de este tipo de materiales [161,164]. Los picos en 1589 cm<sup>-1</sup> y 1591 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la banda G, respectivamente, la cual está relacionada con las hibridaciones sp<sup>2</sup> de los átomos de carbono [26,177]. Mientras que los picos para la banda D aparecen en 1349 cm<sup>-1</sup> y 1352 cm<sup>-1</sup> para GO y GO<sub>b</sub>, respectivamente [106,167].

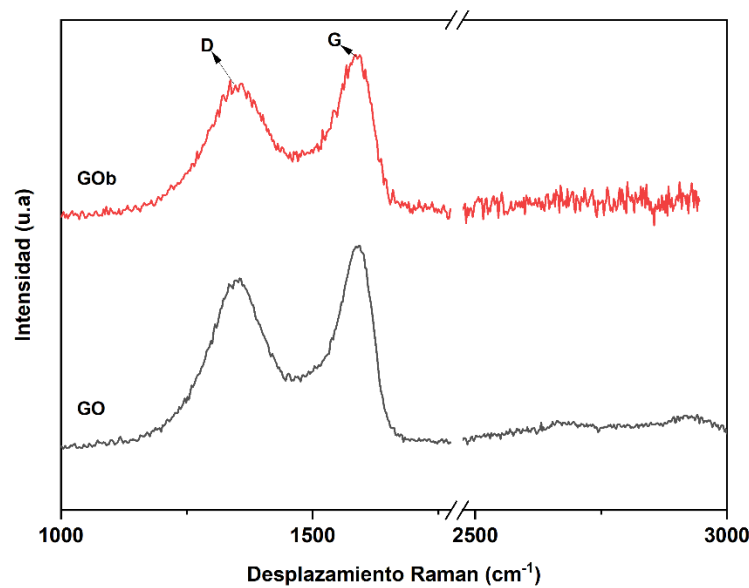


Figura 3.2. Espectro Raman de GO y GO<sub>b</sub>

La banda D del espectro Raman aparece a consecuencia de los defectos en la red del óxido de grafeno causados por la destrucción de los enlaces sp<sup>2</sup> del grafito o de los grupos funcionales oxigenados [106,178,179]. Se observa en la Figura 3.2 que la banda D del GO<sub>b</sub> es más ancha debido a un leve incremento del desorden en su estructura [180]. Otra característica, que se observó, es una pequeña excentricidad entre las bandas D y G de los óxidos de grafeno como efecto de la presencia de grupos oxígeno [181].

La relación de intensidad  $I_D/I_G$  expresa el grado de oxidación y grafitización de los nanomateriales de óxido de grafeno [179,182–184]. Se ha observado que el valor de la relación para GO es 0,83 y para GO<sub>b</sub> es 0,85, este decremento en la relación de intensidades se debe a la disminución de los defectos en el GO en comparación con el GO<sub>b</sub>, es decir, que existen menos grupos funcionales ricos en oxígeno [181,182]. Se observó que la relación de intensidades en el caso de GO<sub>b</sub> es superior a la reportada para

el GO. Este incremento en la relación  $I_D/I_G$  sugiere la presencia de una mayor cantidad de defectos, posiblemente ocasionados por la presencia de grupos funcionales en las capas de óxido de grafeno [185–187].

La espectroscopia FT-IR fue utilizada para evaluar la presencia de los grupos funcionales oxigenados [188]. Como se observa en la Figura 3.3 los espectros FT-IR para nanomateriales de óxido de grafeno muestran bandas de absorción en la posición  $3585\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H) [26,183]. La banda a  $2960\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de grupos alcanos (C–H) [158,179,183,189]. Las bandas  $1725$ ,  $1619$ ,  $1415$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos de los grupos carboxilo (C=O), al modo de estiramiento de los grupos (C=C), la deformación de O–H de los grupos C–OH y al estiramiento alcóxido (C–O), respectivamente [158,181]. Las vibraciones de estiramiento de grupos alcanos (C–H) se ubican desde la banda  $607$  hasta  $866\text{ cm}^{-1}$  [181,190]. Como se puede observar el GO<sub>b</sub> presenta un pico de mayor intensidad para los estiramientos carboxilo e hidroxilo, mientras que el GO presenta un pequeño pico en la banda  $1216\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo epoxi (C–O–C) [158].

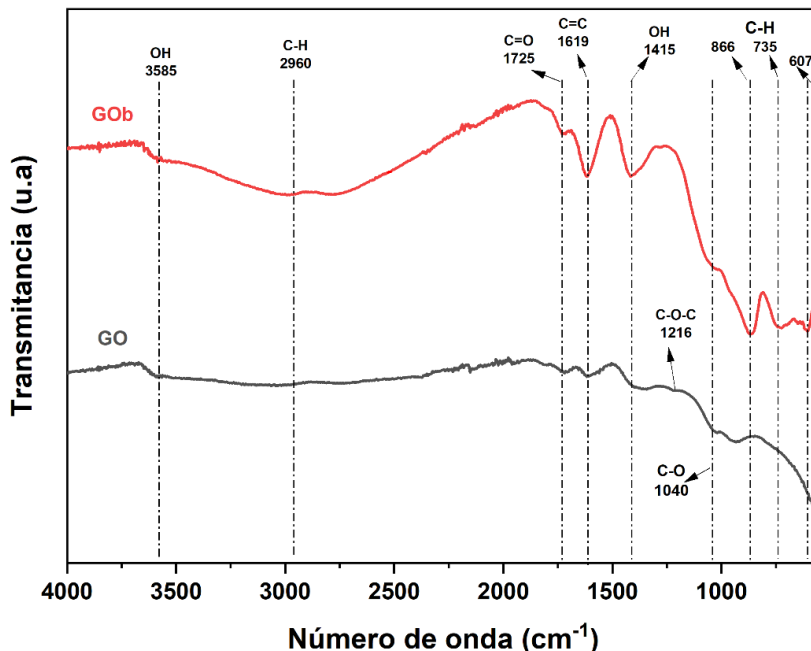


Figura 3.3. Espectros FT-IR de los nanomateriales de óxido de grafeno.



Como se observó en la espectroscopia Raman, el GO<sub>b</sub> contiene más grupos funcionales que el GO [191], indicados por los picos del espectro FT-IR y sus intensidades. Esta diferencia en la cantidad de grupos funcionales oxigenados se debe al uso de un grafito expandido mediante tratamiento térmico para producir el GO<sub>b</sub> [192]. El tratamiento térmico crea más espacios entre las capas intermedias y mayor disponibilidad de sitios de reacción, es decir, una mayor exposición de átomos de carbono en el grafito expandido [193–195] para la futura inclusión de grupos funcionales de oxígeno. Una mayor cantidad de sitios disponibles, produce más enlaces entre los átomos de carbono y los grupos funcionales durante la oxidación del grafito expandido que la oxidación del grafito normal [193,194,196]. En este sentido, el grafito expandido produce óxido de grafeno con mayor grado de oxidación [197].

De acuerdo con lo anterior, el GO<sub>b</sub> empleado en este trabajo presenta una estructura con mayor grado de oxidación y mayor cantidad de defectos, reflejados en una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados como hidroxilos, carboxilos o epóxidos presentes en las hojas del GO<sub>b</sub>.

### **3.1.2. Efecto del precursor en la síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido**

Una vez determinada la diferencia que existe en los óxidos de grafeno comercial y mejorado, se procedió con el estudio del efecto del tipo de reducción en la síntesis de los aerogeles de óxido de grafeno reducido utilizando espectroscopia Raman, FT-IR y EDS. Para ello, se inició con el estudio de los aerogeles obtenidos mediante síntesis hidrotermal empleando la espectroscopia FT-IR y Raman. A continuación, se estudiaron los aerogeles fabricados por métodos químicos donde se ha empleado la técnica de espectroscopia EDS para determinar el efecto sobre el grado de reducción del aerogel de rGO.

Para el análisis de este efecto, se ha considerado los aerogeles obtenidos mediante síntesis hidrotermal ( $r_1$ ), mientras que para el moldeo por congelación se ha considerado el nitrógeno líquido, ya que la congelación es instantánea e indica el modo en el que se reducen y ensamblan las hojas de óxido de grafeno para formar el hidrogel en las condiciones de síntesis aplicadas. En este sentido, la estructura final del aerogel, es similar a la del hidrogel ya que al ser congelado instantáneamente no se inducen modificaciones o defectos en la estructura del aerogel [198].

La espectroscopia FT-IR fue utilizada para evaluar la presencia de grupos funcionales oxigenados remanentes en los aerogeles de rGO. Como se observa en la Figura 3.4 los espectros FT-IR de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  presentan bandas más intensas que las del precursor correspondiente (Figura 3.3).

Los aerogeles muestran las bandas de absorción en la posición de  $3240\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H) [199]. Esta banda se extiende en el rango de  $2800$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Además, se observa que la banda a  $2960\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-H, se ha desplazado a  $2920\text{ cm}^{-1}$  con relación a la del óxido de grafeno y presenta mayor vibración para el caso de los aerogeles. Esto se debe a la reducción de los grupos carbonilo (C=O) a grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ) durante la reducción hidrotermal [200].

Durante la síntesis hidrotermal las fuerzas impulsoras para el auto-ensamblaje de las hojas óxido de grafeno y posterior formación del hidrogel son la fuerza de Van der Waals, los apilamientos  $\pi$ - $\pi$  y la interacción de grupos funcionales de oxígeno, así como los defectos de la red [46,126]. Por lo tanto, la disminución de los grupos oxigenados (hidrofobicidad [20,201]) de las hojas de óxido de grafeno después del proceso de síntesis indican una mejora en la reticulación y formación del hidrogel del  $GO_b$  [46,134].

Los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  presentan las bandas a  $1720$ ,  $1607$ ,  $1381$  y  $1046\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos de los grupos carboxilo (C=O), al modo de estiramiento de los grupos (C=C), la deformación de (O-H) de los grupos (C-OH) y al estiramiento alcóxido (C-O), respectivamente [158,181,202,203]. Las bandas  $866$ ,  $735$  y  $607\text{ cm}^{-1}$  que aparecieron en el espectro FT-IR de los precursores GO y  $GO_b$ , desaparecen en los espectros de los aerogeles y, en cambio, aparecen dos bandas nuevas en  $1607$ ,  $1046\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración estructural del aerogel [199]. La banda a  $1415\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del grupo hidroxilo (O-H) presente en los óxidos de grafeno GO y  $GO_b$  desaparecieron en el espectro FT-IR del aerogel, pero en su lugar aparece una banda a  $1382\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1246\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de los grupos epoxi (C-O-C) aparece en ambos espectros FT-IR de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  [204,205]. La amplia banda de vibración de los grupos hidroxilo (O-H) ubicada desde  $2800$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$  son generadas por los grupos hidroxilos del óxido de grafeno o por la absorción de moléculas de agua [193].

Al observar los espectros FT-IR del aerogel  $r_1GO$  los picos de intensidad se mostraron bajos en comparación con el aerogel  $r_1GO_b$ . En general, esta diferencia en los picos de intensidad se atribuye a las vibraciones aromáticas y moléculas de agua absorbidas durante la ruta de síntesis hidrotérmal [106,206]. Sin embargo, también hubo bandas del óxido de grafeno que desaparecieron en el aerogel como las correspondientes a la vibración de estiramiento de los grupos alcanos (C-H), esto puede deberse a la interacción de estos grupos con las moléculas de agua [193].

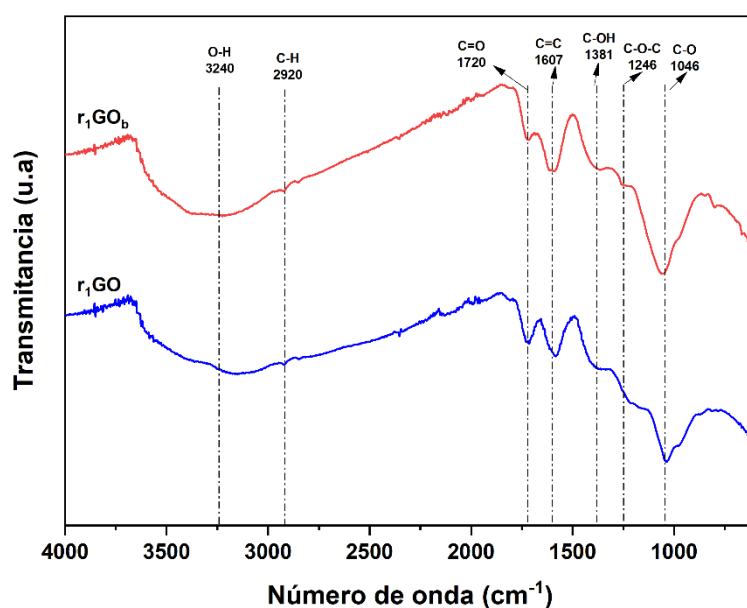


Figura 3.4. Espectros FT-IR de los aerogeles  $r_1GO$  (a) y  $r_1GO_b$  (b) con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para completar la caracterización de los aerogeles obtenidos mediante síntesis hidrotérmal en la Figura 3.5 se muestran los espectros Raman. La banda D se asigna al desorden estructural localizado en los bordes de las hojas de grafeno (presencia de enlaces  $sp^3$  de átomos de carbono) por defectos ocasionados por la presencia grupos funcionales, vacancias y límites de grano [26,207–209]. La banda D se ubica a los  $1344\text{ cm}^{-1}$  para los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$ .

La banda G se asigna a la dispersión de primer orden del fonón E2g de los enlaces de todos los pares de átomos  $sp^2$  (hibridaciones) de carbono [106,207,208]. Normalmente, la banda G se ubica alrededor de  $1590\text{ cm}^{-1}$  aunque, como se observa en la Figura 3.5, esta banda se desplazó a  $1585$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$  para los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$ , respectivamente.

El desplazamiento puede ser causado por la restauración de la red de átomos sin defectos después de la síntesis hidrotérmal [186].

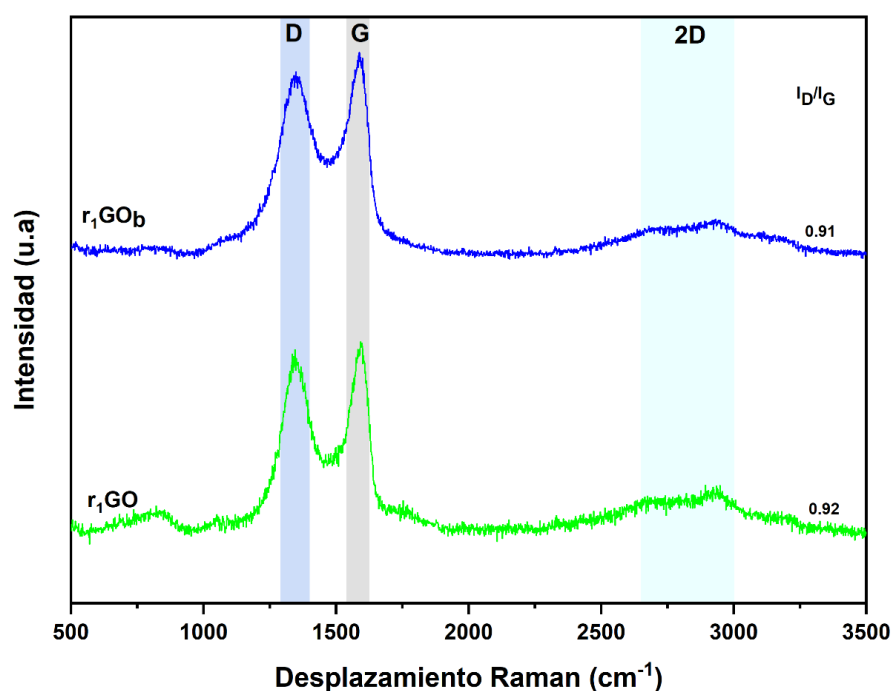


Figura 3.5. Espectros Raman de los aerogels  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como se observa en los espectros, la banda 2D aparece a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada a la dispersión de fonones de segundo orden por el aumento del número de modos de vibración y se utiliza como indicador del número de hojas de óxido de grafeno reducido [26,185,209]. La aparición de esta banda se debe a la reducción del óxido de grafeno, cuando forma el aerogel y al apilamiento de las láminas de óxido de grafeno reducido en la formación de la estructura 3D [185]. El número de hojas de apiladas de óxido de grafeno se puede estimar con la relación de intensidades de  $I_{2D}/I_G$ . Esta relación hace referencia al número de hojas que tiene la muestra de aerogel caracterizada, mas no al número de hojas totales en el aerogel. El valor de la relación de intensidades para 1, 2, 3 y mayor a 4 hojas es de  $\sim 1.6$ , 0.8, 0.3 y 0.07, respectivamente [106,187]. La relación  $I_{2D}/I_G$  de los aerogels analizados fue  $\sim 0,07$ , es decir, tienen una estructura multi-hoja (mayor a 4).

La relación de intensidades de estas dos bandas  $I_D/I_G$  indican la calidad del producto [209]. La relación de intensidades  $I_D/I_G$  de los aerogels de  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  aumenta de 0,83 y 0,85 a 0,92 y 0,91, al pasar del óxido de grafeno a aerogels de óxido de grafeno reducido por el método hidrotérmal. Este aumento en la relación  $I_D/I_G$  puede otorgarse al aumento del

desorden de las hojas de óxido de grafeno reducido y a la disminución en la dimensión media del dominio  $sp^2$ , es decir, ocurre una auto reparación de la hibridación  $sp^2$  de carbono [185–187]. En cambio, el aumento del desorden puede deberse a los defectos generados por la remoción de los grupos funcionales oxigenados que deja huecos en la red de las hojas de óxido de grafeno reducido [187]. Según estos resultados los aerogeles  $r_1GO_b$  contienen menos defectos que los aerogeles  $r_1GO$ .

A continuación, se realizó la caracterización de la morfología de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$ . Esta caracterización se llevó a cabo utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Para este análisis, se consideraron los aerogeles de GO y  $GO_b$  obtenidos mediante el método de síntesis hidrotérmal ( $r_1$ ). Este método implica el autoensamblaje de las laminillas del precursor de GO en ausencia de otros reactivos, permitiendo así eliminar los efectos combinados. En este proceso, se optó por congelar la muestra a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta elección se basa en la similitud estructural entre el aerogel final y el hidrogel, ya que la congelación es instantánea durante este procedimiento. Por lo tanto, es posible observar con mayor detalle las laminillas del precursor en la estructura del aerogel, lo que nos permite analizar cómo afecta el precursor a esta propiedad específica.

En la Figura 3.6 se muestra la estructura de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$ . La estructura del aerogel  $r_1GO$  (Figura 3.6a) se muestra con poros abiertos formados por hojas de óxido de grafeno reducido rizadas, reticuladas y apiladas. Por otro lado, en la Figura 3.8b muestra una estructura del aerogel  $r_1GO_b$  con poros de menor tamaño formados por hojas de óxido de grafeno reducido extendidas. Ambas estructuras muestran hojas con dobleces y reticuladas entre sí, sin embargo, la estructura del aerogel  $r_1GO_b$  tiene una estructura porosa con hojas aparentemente de menor espesor (menos opacidad). Esta diferencia en la estructura puede atribuirse al tratamiento de expansión del grafito, promoviendo más porosidad en la estructura y menos apilamiento entre las hojas de óxido de grafeno [192,194]. Por lo tanto, estos resultados observados son un indicativo de que el precursor influye en la morfología final del aerogel y, por lo tanto, en sus características.

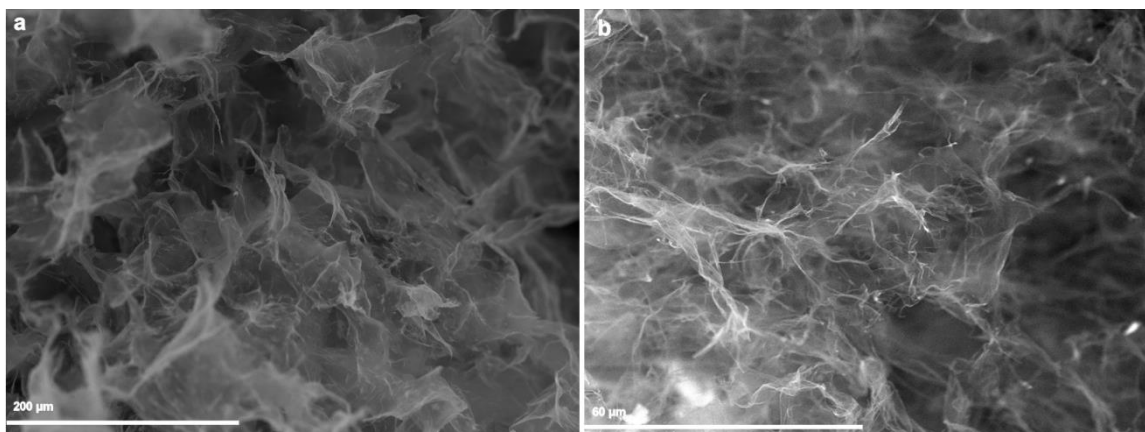


Figura 3.6. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_1GO$  (a) y  $r_1GO_b$  (b) con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para analizar el efecto sobre el grado de reducción de los aerogeles en función del precursor, se ha empleado la técnica de espectroscopia EDS. Los datos de composición se han procesado para obtener la relación C/O de los aerogeles. Para este fin, se han considerado los métodos de síntesis y temperaturas de congelación que llevan al grado máximo de reducción y así, obtener la relación directa con el tipo de precursor. Por ello, se han empleado los aerogeles obtenidos a través de la síntesis combinada ( $r_3$ ) debido a que utiliza un agente reductor; como la vitamina C, el cual permite eliminar los grupos funcionales del óxido de grafeno [46,203], y hace uso de temperatura; reducción hidrotermal, para completar la eliminación de los grupos funcionales.

Por tanto, con este método se elimina una mayor cantidad de grupos oxigenados [210,211]. De este modo, los grupos funcionales de oxígeno remanentes en el aerogel  $r_3$  (indicado por la relación C/O) pueden dar una relación directa del tipo de precursor utilizado [167]. Además, en este análisis se han considerado los aerogeles congelados a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que la eliminación del solvente (agua) es mayor debido a los cristales de hielo más grandes que se forman a la temperatura de congelación correspondiente [168,210]. La Figura 3.7 se presenta la comparación de los espectros EDS para los aerogeles considerados.

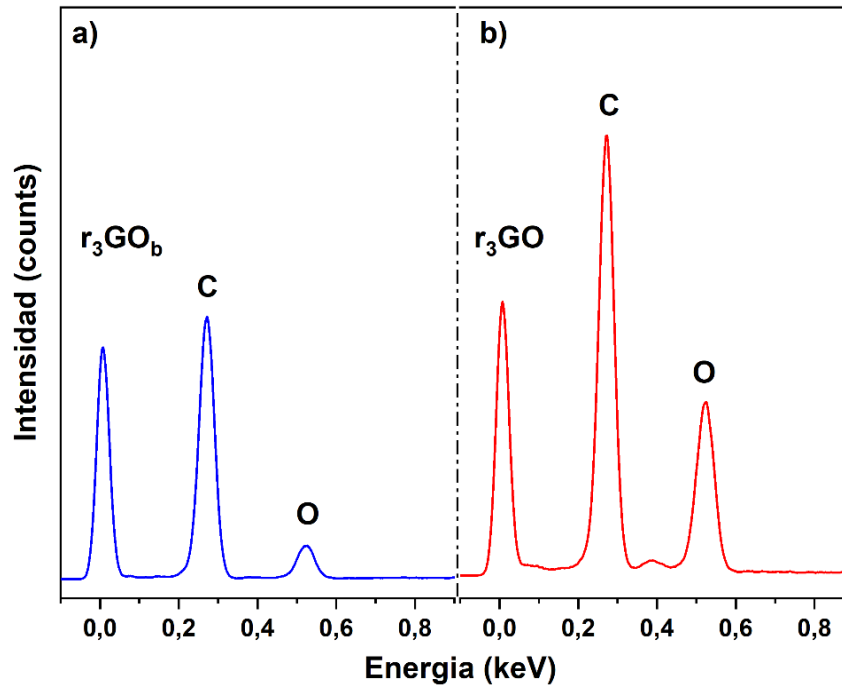


Figura 3.7. Espectros EDS de los aerogeles  $r_3GO_b$  (a) y  $r_3GO$  (b) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

El espectro EDS de la Figura 3.7a muestra que la relación de C/O para el aerogel  $r_3GO_b$  es de 8,8, mientras que para el aerogel  $r_3GO$ , mostrado en la Figura 3.7b, se tiene un valor de 2,9. Con estos resultados se puede establecer que el precursor tiene un efecto considerable sobre el grado de reducción del aerogel resultante. En este caso, el uso de  $GO_b$  o  $GO$ , producen aerogeles con mayor o menor grado de reducción, respectivamente, indicando así su influencia en las características finales del aerogel.

En este caso, el aerogel que tuvo menor número de grupos funcionales de oxígeno, fue el aerogel sintetizado a partir  $GO_b$ . Este comportamiento del  $GO_b$  se debe a que proviene de un grafito expandido y la oxidación de los sitios de reacción disponibles es mayor a la del  $GO$  [192,193]. En este sentido, también existen más espacios disponibles en donde el agente reductor y la temperatura puedan actuar para eliminar eficazmente los grupos funcionales oxigenados del óxido de grafeno [191,193,195]. Por lo tanto, se puede establecer que el método de síntesis y el tipo de precursor influyen en la reducción del óxido de grafeno y por defecto en las propiedades finales del aerogel.

### 3.1.3. Efecto del proceso de congelación en los aerogeles de óxido de grafeno reducido

A continuación, se muestra el efecto de la congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre los aerogeles obtenidos mediante reducción hidrotérmica, en ausencia de otro reactivo, denominados como  $r_1\text{GO}$  y  $r_1\text{GO}_b$ . En la Figura 3.8 se muestran las micrografías de los aerogeles de óxido de grafeno reducido producidos por síntesis hidrotérmica con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La estructura del aerogel  $r_1\text{GO}$  (Figura 3.8a) presenta una red macroporosa. Los poros están conformados por hojas de óxido de grafeno rizadas. En la Figura 3.9b se observa la morfología del aerogel  $r_1\text{GO}_b$ , la estructura de este aerogel está formada por hojas de óxido de grafeno reducido con dobleces reticuladas, ligeramente largas y de apariencia transparente lo que indican hojas de óxido de grafeno reducido más delgadas y que dan forma a poros grandes. Los poros de los aerogeles no tienen una forma geométrica definida y son grandes ( $\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ ).

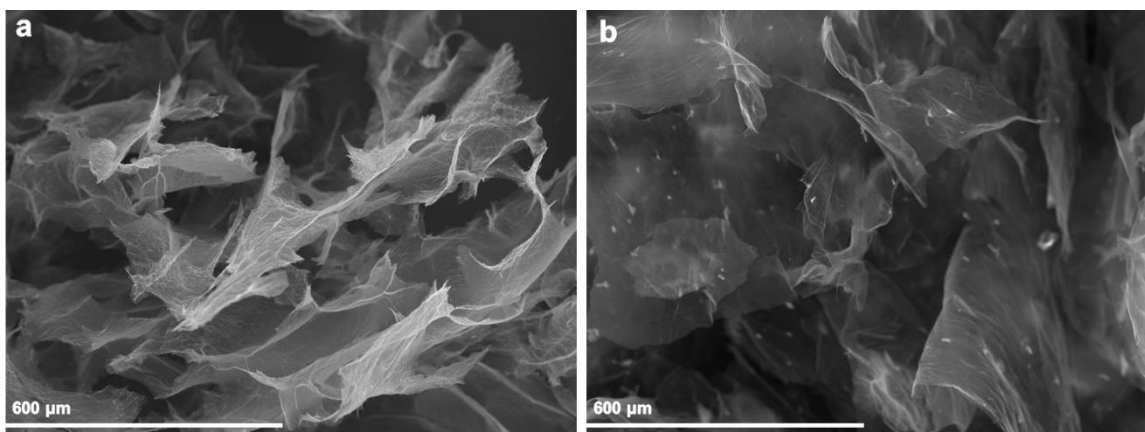


Figura 3.8. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_1\text{GO}$  (a) y  $r_1\text{GO}_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Al comparar las micrografías de los aerogeles obtenidos con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 3.8) con los obtenidos en  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ver Figura A.1) se puede apreciar la diferencia en el tamaño y la cantidad de poros. Esto se puede deber a que cuando los hidrogeles son congelados a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  la congelación es instantánea formando así muchos núcleos y limitando el crecimiento de los cristales de hielo [49,169,198]. Por tanto, los cristales de hielo desalojados dejarán poros más pequeños y abundantes formando una estructura tridimensional compacta [51,198]. Se podría establecer que los poros son el reflejo del tamaño de los cristales de hielo que se forman al congelar el hidrogel, es decir, los cristales de hielo grandes dan origen a poros grandes y viceversa [49,171,198].



En cuanto al efecto de la congelación sobre el grado de reducción indicado por la relación C/O obtenida mediante el análisis espectroscópico EDS, se han considerado los aerogeles obtenidos mediante el método combinado ya que existe mayor eliminación de los grupos funcionales oxigenados del óxido de grafeno. Del mismo modo, se ha seleccionado el precursor ya que tiene mayor grado de oxidación ( $\text{GO}_b$ ) para que el efecto sea más visible o evidente. En la Figura 3.9 se presentan los espectros EDS para los aerogeles  $r_{3T}\text{GO}_b$  con procesos de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. La relación C/O es de 82 y 55 para el proceso de congelación de a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. La relación C/O expresa el grado de eliminación de los grupos funcionales de oxígeno, por lo tanto, puede expresar la influencia de la temperatura de congelación en el grado de reducción de dichos grupos funcionales [48,50,87,212]. De este modo, según los resultados obtenidos el proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  eliminaría en mayor proporción los grupos funcionales oxigenados que la temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento puede deberse a que los cristales de hielo de gran tamaño son eliminados en el proceso de secado, es decir, hay una eliminación mayor de las moléculas de agua [168,171,172,210].

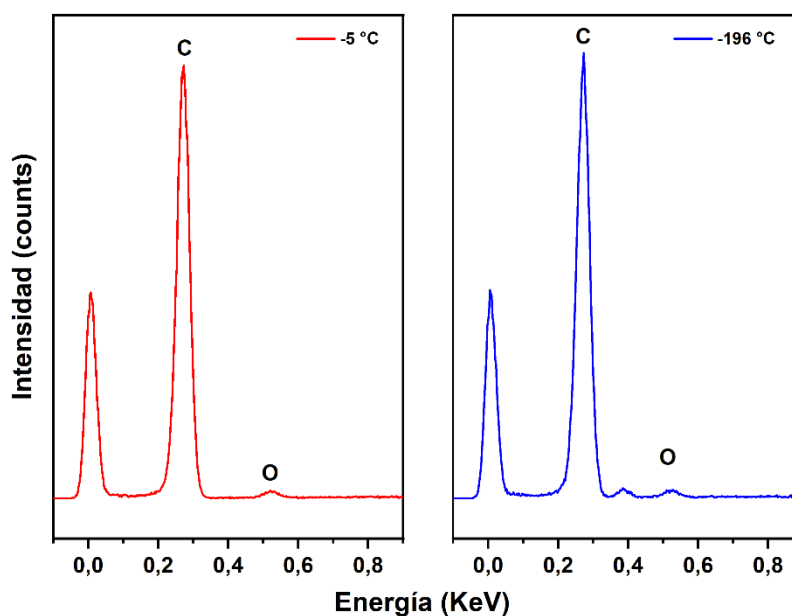


Figura 3.9. Espectros EDS de los aerogeles  $r_{3T}\text{GO}_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los espectros Raman permiten conocer la calidad del estructural del material en función a la relación de intensidades  $I_D/I_G$  [213]. Este estudio se enfocó en investigar los efectos del proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  sobre los aerogeles obtenidos mediante reducción hidrotermal ( $r_1$ ). Como se observa en la Figura 3.10, la relación  $I_D/I_G$  tiene un valor de 0,93

y 0,97 para los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  congelados en nevera ( $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ), respectivamente. Estos resultados son mayores a los que de los aerogeles congelados a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento se puede explicar con el hecho de que la congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  produce cristales de hielo de gran tamaño que al sublimar se eliminan y dejan poros grandes e incluso pueden arrastran material del aerogel modificando así su grado de defectos [49,204]. Por lo tanto, el incremento en la relación de intensidad puede atribuirse al incremento de defectos.

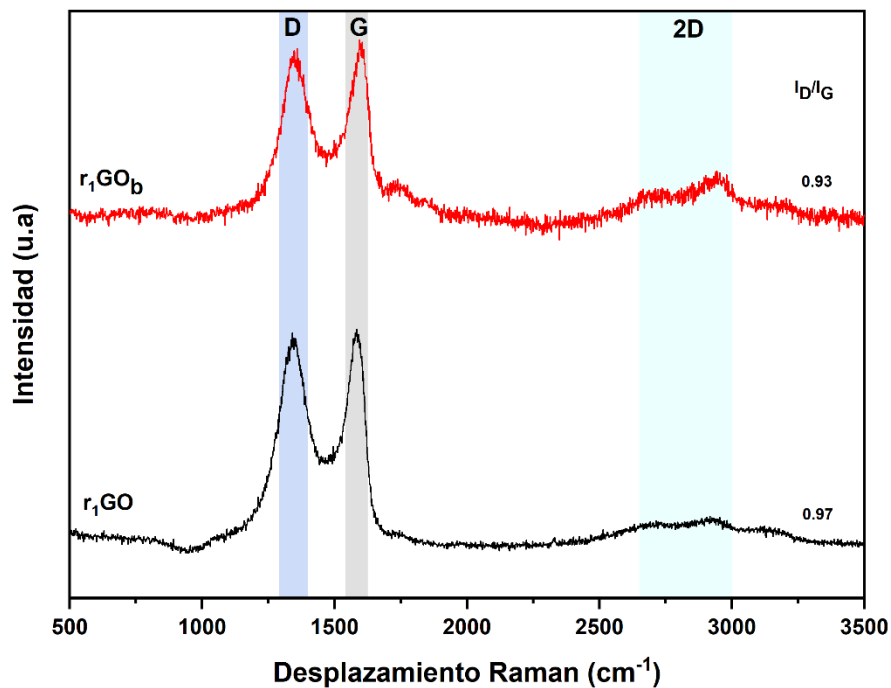


Figura 3.10. Espectros Raman de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

De acuerdo, con los resultados reportados proceso de congelación tiene influencia en la morfología, grado de defectos y eliminación del solvente (indicados por la relación C/O). Además, un correcto proceso de congelación permitirá un adecuado transporte del contaminante (aceite de motor) dentro de la red de poros del aerogel. El proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  otorga mejores propiedades a los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$ , en comparación al proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, los aerogeles que son sintetizados a partir de  $GO_b$ , presentan mejores propiedades debido a la influencia que tiene el tipo precursor durante la síntesis [47,51,204].

### 3.1.4. Efectos del tipo de síntesis sobre las características de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.

Para evaluar el impacto del método de síntesis, se llevó a cabo un análisis utilizando microscopía SEM, que permitió estudiar la morfología de los aerogeles. Además, se analizó el grado de carbono y oxígeno (C/O) utilizando espectroscopía EDS. Para este fin, y para completar los resultados presentados anteriormente, se han considerado los aerogeles obtenidos a través de la síntesis química ( $r_2$ ) y combinada ( $r_3$ ) a partir del precursor GO, ya que está disponible en el mercado y se puede utilizar fácilmente para hacer comparaciones con la literatura existente. Considerando los resultados anteriores, donde se evidencia que el proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  se puede emplear para mejorar el grado de reducción del aerogel y que los poros son más grandes, se ha considerado para el análisis de este efecto el proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  de los aerogeles de GO.

En la Figura 3.11 se muestran las micrografías SEM de los aerogeles  $r_2\text{GO}$  y  $r_3\text{GO}$ . El aerogel  $r_2\text{GO}$  (Figura 3.11a) presenta una estructura con poros grandes formados por hojas de óxido de grafeno reducido con pliegues y arrugas, la mayoría de las hojas se encuentran sueltas (baja reticulación) y distribuidas aleatoriamente [214]. En la Figura 3.11b, se observa la estructura porosa de los aerogeles  $r_3\text{GO}$  compuesta por hojas de óxido de grafeno reducido onduladas y con arrugas en su superficie que forman poros de gran tamaño [66,214].

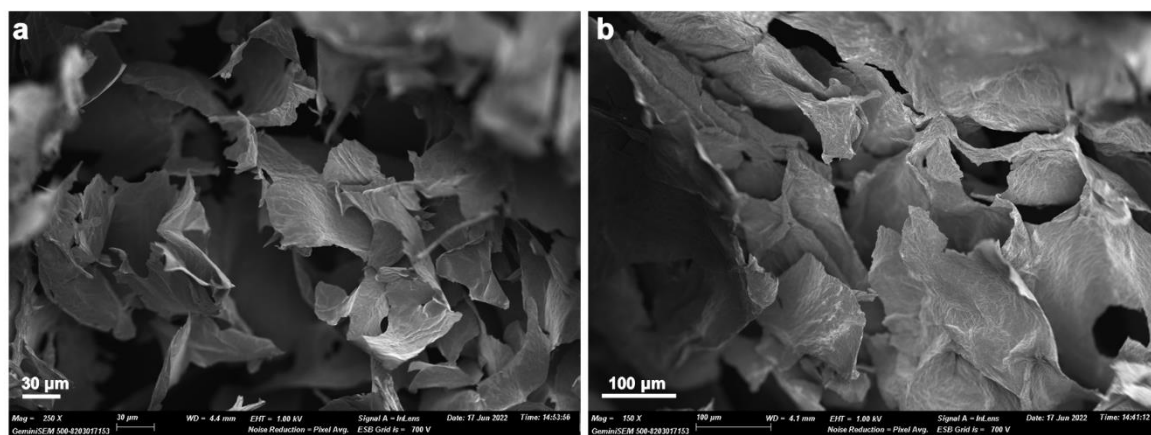


Figura 3.11. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_2\text{GO}$  (a) y  $r_3\text{GO}$  (b) con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como se observó en las micrografías SEM de la Figura 3.11, los aerogeles  $r_2\text{GO}$  y  $r_3\text{GO}$  tienen apariencia más robusta que los aerogeles  $r_1\text{GO}$  correspondiente a la Figura 3.8a,

que puede deberse al uso de la vitamina C, para eliminar los grupos funcionales oxigenados del precursor [47]. Al observar los aerogeles  $r_3GO$  las hojas que forman los poros se encuentran reticuladas y ligeramente apiladas, esto puede deberse a la reducción combinada de los dos métodos de reducción en la síntesis, ya que la reducción es más rápida y la reticulación es mejor [204,215]. Por lo tanto, el método de síntesis (manifestando por el tipo de reducción) tiene un rol importante en la formación de la estructura porosa y en las propiedades de absorción de aceite de motor de los aerogeles de óxido de grafeno reducido [167].

Para analizar el efecto del tipo de precursor se han considerado la comparación de los aerogeles  $r_3GO$  (Figura 3.11b) y  $r_3GO_b$  (Figura 3.12). En la Figura 3.12 se presenta la microestructura del aerogel  $r_3GO_b$  el cual presenta una estructura porosa con hojas reticuladas, rizadas en los bordes, ligeramente apiladas y de apariencia rígida [203]. Los poros son de mayor tamaño con paredes cerradas, a diferencia de que los aerogeles  $r_3GO$  que tienen una estructura más abierta [215]. Esta diferencia entre los aerogeles  $r_3GO$  y  $r_3GO_b$  puede deberse al tipo de precursor de óxido de grafeno. Debido a que el aerogel  $r_3GO$  tiene más grupos funcionales de oxígeno que el aerogel  $r_3GO_b$  (indicados por la relación C/O). Esto ocasiona que exista menos reticulación entre las hojas de óxido de grafeno [4,39,204,213].

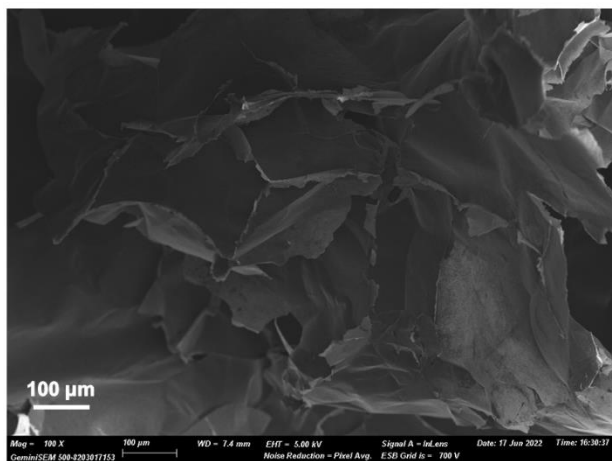


Figura 3.12. Micrografía SEM del aerogel  $r_3GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}C$ .

A continuación, se analiza el grado de reducción de los aerogeles obtenidos a partir del precursor de óxido de grafeno (GO) mediante el proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}C$ . La elección de este precursor comercial se basó en su disponibilidad en el mercado y en la facilidad de comparación con la literatura científica. El proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}C$  se

considera especialmente relevante ya que induce un mayor grado de defectos, permitiendo así aislar los efectos específicos del análisis.

Se observó que simplemente aplicar temperatura durante la síntesis a través del método hidrotermal no es suficiente para eliminar todos los grupos funcionales de oxígeno presentes [168]. Sin embargo, al utilizar un agente reductor durante el proceso, es posible eliminar una distribución distinta de los grupos funcionales presentes en el precursor [216]. Debido a la persistencia de grupos funcionales residuales en la estructura del rGO, es posible mejorar la reducción mediante la combinación de temperatura y un agente reductor, es decir, emplear un método de síntesis combinado para eliminar estos grupos oxigenados de manera más efectiva [39]. Por lo tanto, al analizar la relación C/O de los aerogeles obtenidos a partir del precursor GO con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se puede evidenciar claramente el efecto del método de reducción.

El grado de reducción viene manifestado por la relación C/O proporcionada por los espectros EDS de la Figura 3.13 y es un indicador de la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno en los aerogeles en función del método de reducción [87,212]. El espectro correspondiente al aerogel  $r_3\text{GO}$  tienen una relación C/O de 2,9 que es ligeramente mayor a la relación observada en el aerogel  $r_2\text{GO}$ . Aunque la diferencia en el valor de C/O es mínimo, el valor se sobrepone al efecto del proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y, entonces, presenta una evidencia del efecto del método de síntesis en la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno [217]. De acuerdo, con estos resultados es evidente que, el método de síntesis combinada elimina los grupos funcionales oxigenados más que el método de síntesis químico [124,218], lo que resulta en un aumento en la hidrofobicidad [48,219].

Por otro lado, al comparar la relación C/O de los aerogeles obtenidos por el método combinado con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , procedentes de precursores diferentes (ver datos presentados en el apartado anterior), la máxima remoción de los grupos de oxígeno se logró en el aerogel  $r_3\text{GO}_b$ , debido a la influencia del tipo de precursor como se ha observado en el apartado anterior [204,215].

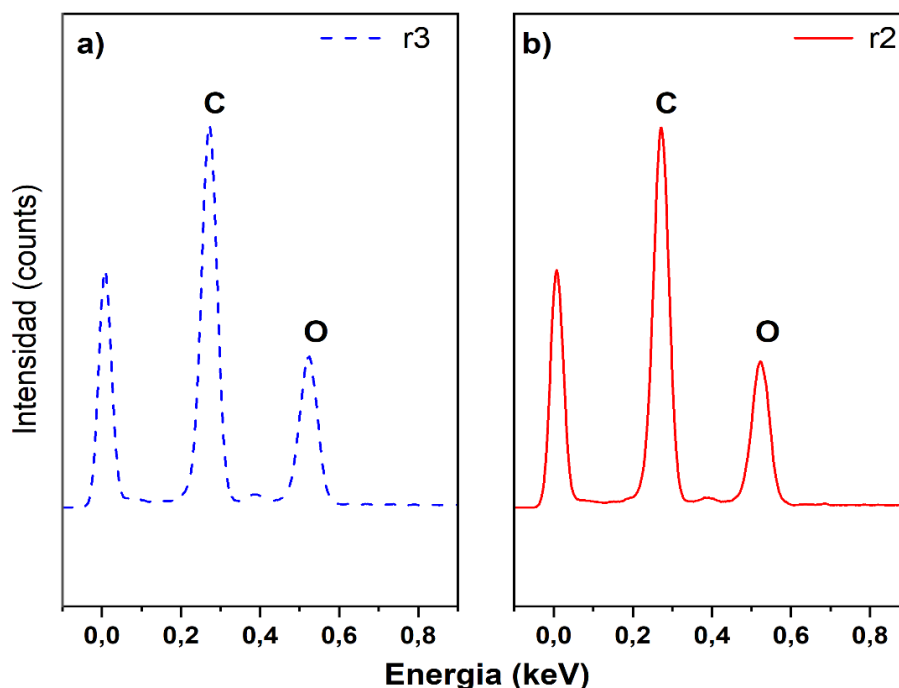


Figura 3.13. Espectros EDS de los aerogeles  $r_3GO$  (a) y  $r_2GO$  (b) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Finalmente, se determinó que los aerogeles fabricados a partir de GO, obtenidos mediante el método hidrotérmal, químico y combinado con procesos de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  obtuvieron densidades menores a  $12,62\text{ mg cm}^{-3}$ ; mientras que, los aerogeles fabricados a partir de  $GO_b$  tuvieron densidades  $<18,46\text{ mg cm}^{-3}$ . Estos valores de densidades son similares a los reportados en la literatura y algunos de estos se muestran en la Tabla III.1.

### 3.1.5. Efecto del tipo tratamiento de post-síntesis en los aerogeles de óxido de grafeno reducido

Como tratamiento post-síntesis se aplicaron tratamientos térmicos de acuerdo a las condiciones descritas en el acápite 2.2 a los aerogeles después del proceso de liofilización. Este proceso se realizó con el fin de mejorar las características de los aerogeles como la porosidad, eliminación de grupos funcionales de oxígeno (descrita por la relación C/O) y capacidad de absorción.

De acuerdo, con los resultados obtenidos los métodos de síntesis combinada ( $r_3$ ) y síntesis química ( $r_2$ ) proporcionaron mejores características a los aerogeles en comparación al método de síntesis hidrotérmal ( $r_1$ ). Asimismo, el proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  proporcionó mejores características que el proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo tanto,

en este análisis se ha considerado el efecto del tratamiento térmico en los mismos aerogeles con el propósito de obtener una caracterización extensiva y completa de todos los parámetros de síntesis. El análisis se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), el grado de reducción se estudió mediante espectroscopia FT-IR y la relación C/O fue proporcionada a través de espectroscopia EDS. A continuación, en la Figura 3.14 se muestran las imágenes SEM de los aerogeles  $r_{2T}GO$  (Figura 3.14a) y  $r_{3T}GO$  (Figura 3.14b) con un proceso de congelación a  $-5^{\circ}C$ .

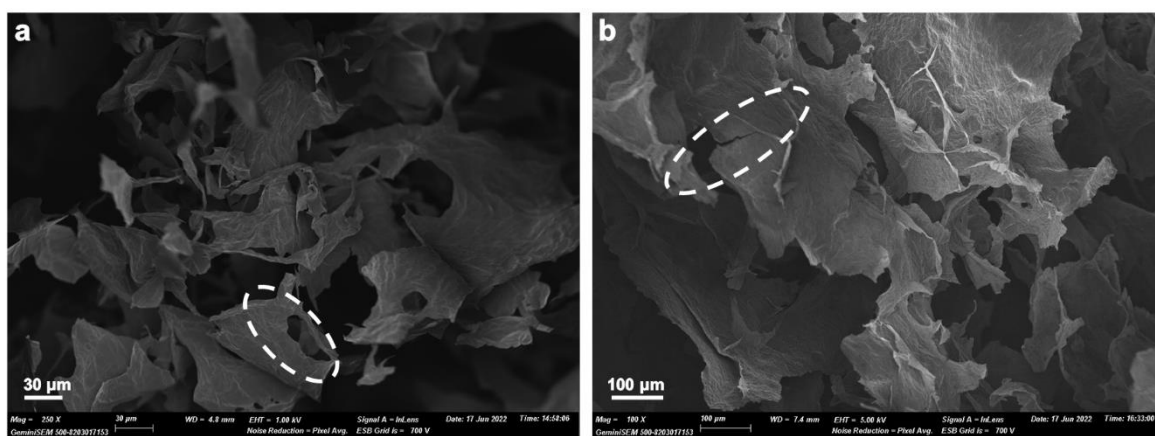


Figura 3.14. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_{2T}GO$  (a) y  $r_{3T}GO$  (b) con un proceso de congelación a  $-5^{\circ}C$ .

En la Figura 3.14a se muestran las hojas de óxido de grafeno reducido sueltas (baja reticulación), distribuidas aleatoriamente, rizadas con algunas arrugas y huecos en las caras que dan forma a una estructura porosa [45,52,137]. En la Figura 3.14b, se muestra una estructura porosa (cavidades porosas de  $\sim 200 \mu m$ ) con hojas de óxido de grafeno largas, rizadas, más unidas (reticuladas) y con algunas fisuras en los bordes [39,52,137]. La aparición de los huecos en las hojas de óxido de grafeno reducido puede deberse al desprendimiento de grupos funcionales de oxígeno en forma de moléculas de  $CO_2$  ó vapor de agua, por efecto de la temperatura de tratamiento térmico [220,221].

La principal diferencia en la morfología de la estructura porosa de los aerogeles  $r_{2T}GO$  y  $r_{3T}GO$  entre sus correspondientes, pero sin tratamiento térmico (presentado en el apartado anterior) es que, se muestran más rizadas, con algunos huecos y fisuras. Esto puede incrementar la porosidad en los aerogeles y por lo tanto, su capacidad de absorción de aceite de motor [135,220,221].

En lo que se refiere a los aerogeles obtenidos a partir de varios precursores de óxido de grafeno, se analizaron los aerogeles  $r_{3T}GO$  y  $r_{3T}GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5$  °C. En la Figura 3.15 se muestra la morfología del aerogel  $r_{3T}GO_b$  con una estructura porosa con poros de  $\sim 400$   $\mu m$  formada por hojas de óxido de grafeno reducido reticuladas de apariencia rígida (no rizadas), levemente onduladas y apiladas [133]. En comparación con el aerogel  $r_3GO_b$ , las ondulaciones en los bordes de reticulación han disminuido y los poros están mejor definidos después del tratamiento térmico [135,221].

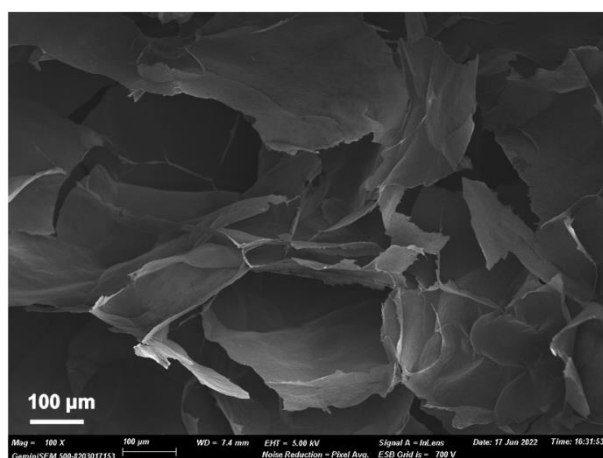


Figura 3.15. Micrografía SEM del aerogel  $r_{3T}GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5$  °C.

En lo que respecta a los aerogeles derivados del precursor  $GO_b$  se llevó a cabo un análisis de la morfología de estos en relación con el proceso de congelación. Esto se debe a que el  $GO_b$  se caracteriza por un grado de oxidación más elevado, de acuerdo con lo observado en la caracterización espectroscópica FT-IR. A continuación, en la Figura 3.16 se presentan para completar el análisis las micrografías SEM de los aerogeles ( $r_3GO_b$  y  $r_{3T}GO_b$ ) con un proceso de congelación a  $-196$  °C. En la Figura 16a se presenta la morfología de la estructura porosa del aerogel  $r_3GO_b$  antes del tratamiento térmico. La estructura porosa está compuesta por hojas que están levemente apiladas y reticuladas con descamaciones [31], formando poros de distribución aleatoria de unas cuantas micras (menores a 50  $\mu m$ ). Los aerogeles de la Figura 3.16b ( $r_{3T}GO_b$ ) muestran una estructura con poros más limpios, algunos de gran tamaño (menores a 80  $\mu m$ ) [207].



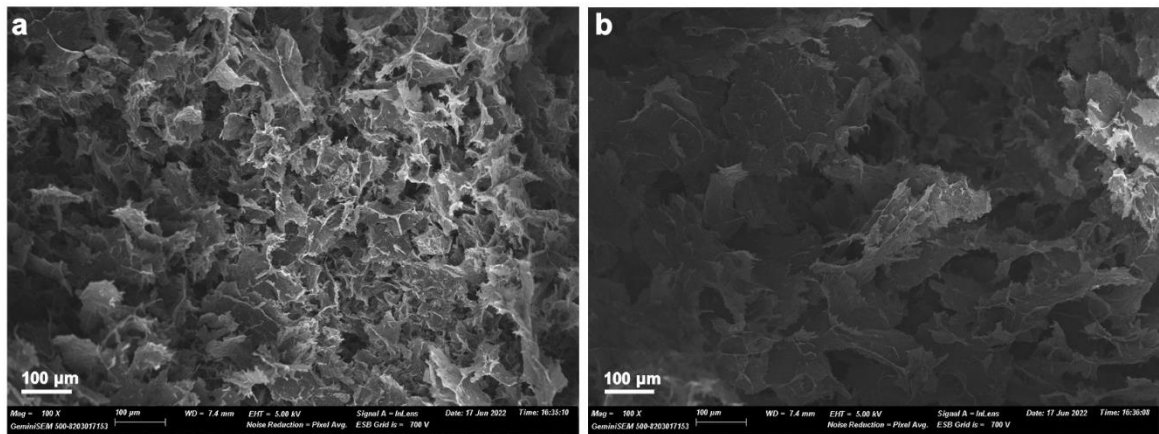


Figura 3.16. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_3GO_b$  (a) y  $r_{3T}GO_b$  (b) con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Al comparar con las estructuras porosas de los aerogeles con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , estas estructuras se muestran más compactas con poros de menor tamaño. Este comportamiento, se puede deber a la temperatura de congelación. Se recalca nuevamente que la temperatura de congelación tiene un impacto en la estructura porosa del aerogel, lo que, a su vez, afecta la presencia de micro-canales y, por ende, la difusión de un fluido cuando se utiliza como material sorbente en una aplicación específica [50,222].

La espectroscopia FT-IR se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en los aerogeles sintetizados. De acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento, el método de síntesis, el tipo de precursor y el proceso de congelación influyen en la cantidad de grupos funcionales de oxígeno presentes en los aerogeles. Por lo cual, de este modo, es posible explicar la influencia que tiene el método de síntesis sobre los aerogeles de óxido de grafeno reducido después de haber aplicado el tratamiento térmico. Para esto, se utilizaron  $r_{2T}GO$ ,  $r_{3T}GO$  y  $r_{3T}GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  después del tratamiento térmico.

En la Figura 3.17a se presenta el espectro Raman correspondiente al aerogel  $r_{2T}GO$  (curva a). Las bandas presentes en este espectro corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $C=C$ , a las vibraciones de flexión del grupo  $C-H$  ( $CH_2$  y  $CH_3$ ) y epoxi ( $C-O-C$ ) [188,190] y se encuentran a  $1615$ ,  $1460$ ,  $1240$  y  $1155\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de los aerogeles  $r_{3T}GO$  (Figura 3.17b, curva b) estas bandas vibracionales para los grupos epoxi ( $C-O-C$ ) bajan en intensidad y la región vibracional de los grupos hidroxilo ( $O-H$ ) es recta, lo que indica una correcta reducción de los grupos funcionales oxigenados [207,221]. De acuerdo con esto, gran parte de los grupos funcionales de oxígeno han desaparecido

al aplicar el tratamiento térmico. Sin embargo, algunos de estos continúan presentes en los aerogeles  $r_{2T}GO$ . Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que la síntesis combinada junto con el post-tratamiento térmico resultan en mayor grado de eliminación de grupos funcionales oxigenados.

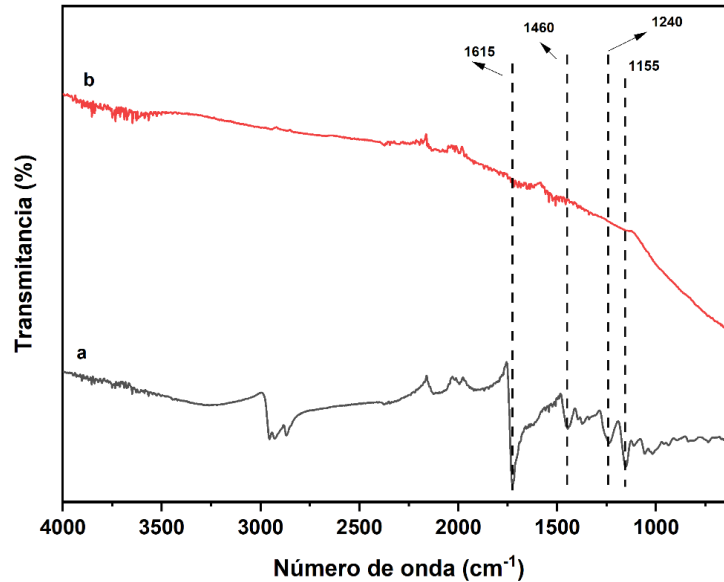


Figura 3.17. Espectros FT-IR de los aerogeles  $r_{2T}GO$  (a) y  $r_{3T}GO$  (b) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En lo que se refiere al efecto del tratamiento térmico sobre los aerogeles obtenidos a partir del precursor  $GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los espectros FT-IR se muestran en la Figura 3.18. Los espectros muestran las tres bandas  $1615$ ,  $1290$  y  $870\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento vibracional de los grupos  $C=C$ ,  $C-O-C$  y los aromáticos fuera del plano  $C-H$ , respectivamente [200,202,203]. La región vibracional de los grupos hidroxilo ( $O-H$ ) del espectro del  $r_{3T}GO_b$  es totalmente recta, este comportamiento también se observó en los aerogeles de  $GO$  después del tratamiento térmico. Por lo tanto, esto indica una correcta reducción de los grupos funcionales de oxígeno [207,221].

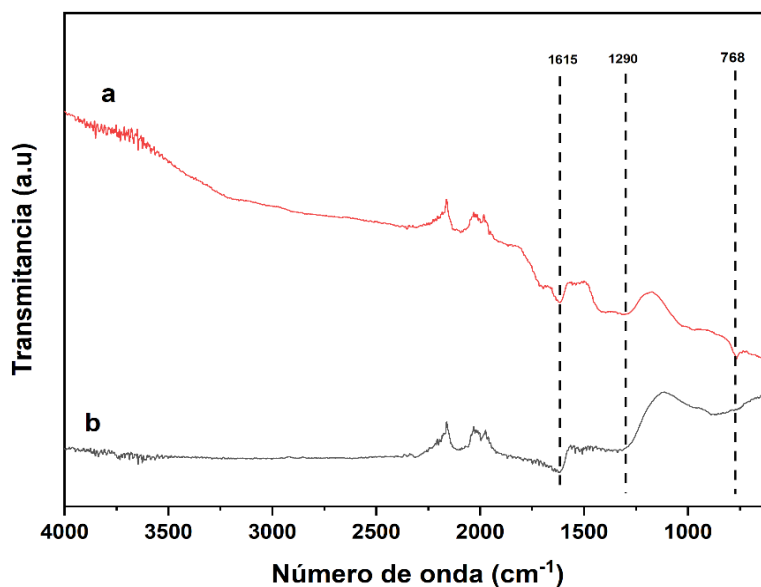


Figura 3.18. Espectros FT-IR de los aerogeles  $r_3\text{GO}_b$  (a) y  $r_{3T}\text{GO}_b$  (b) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para cuantificar el grado de eliminación de los grupos funcionales de oxígeno (descrito por la relación C/O) y el efecto del tipo de síntesis se utilizó la espectroscopia EDS. Para esto, se observaron los aerogeles provenientes del precursor comercial denominado GO, obtenido mediante reducción  $r_2$  y  $r_3$ ,  $r_{2T}\text{GO}$  (Figura 3.19a) y  $r_{3T}\text{GO}$  (Figura 3.19b). Se observa una relación C/O de 21 y 35,8 para los aerogeles  $r_{2T}\text{GO}$  y  $r_{3T}\text{GO}$ , respectivamente. Este resultado corrobora que los aerogeles redujeron su contenido de grupos funcionales oxigenados, ya que pasaron de 2,86 a 21 y de 2,9 a 35,8 este comportamiento es similar al reportado en la literatura [87,203]. El mejor resultado se presenta para el aerogel fabricado por síntesis combinada, por lo que la tendencia de mejora se mantiene.

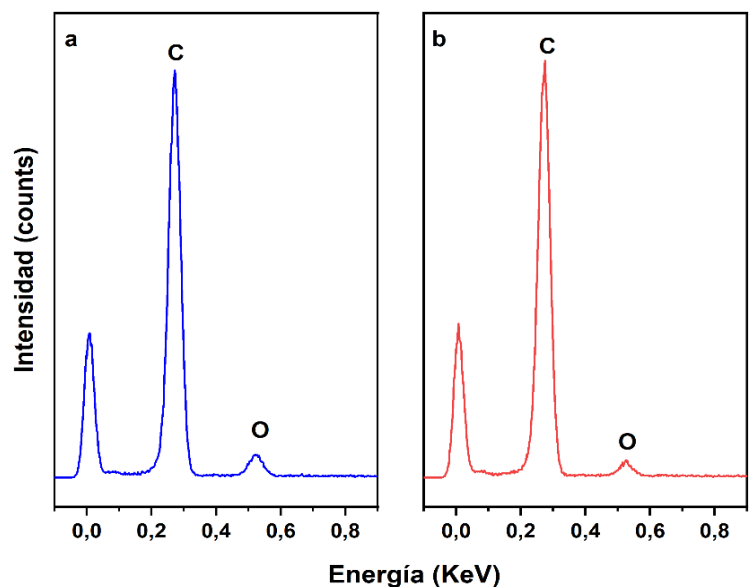


Figura 3.19. Espectros EDS de los aerogeles  $r_{2T}GO$  (a) y  $r_{3T}GO$  (b) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}C$ .

Para el aerogel  $r_{3T}GO_b$  el espectro EDS se muestra en la Figura 3.20. La relación de C/O es de 82 lo que implica, que al igual que en los aerogeles provenientes de GO ( $r_{3T}GO$ ), que existe una reducción de los grupos funcionales oxigenados. Al comparar con el resultado observado en los aerogeles  $r_{3T}GO$ , la reducción fue mayor y se la puede atribuir al tipo de precursor utilizado [193]. Este resultado, nuevamente, corrobora que el tipo de material tiene influencia en la remoción de grupos funcionales.

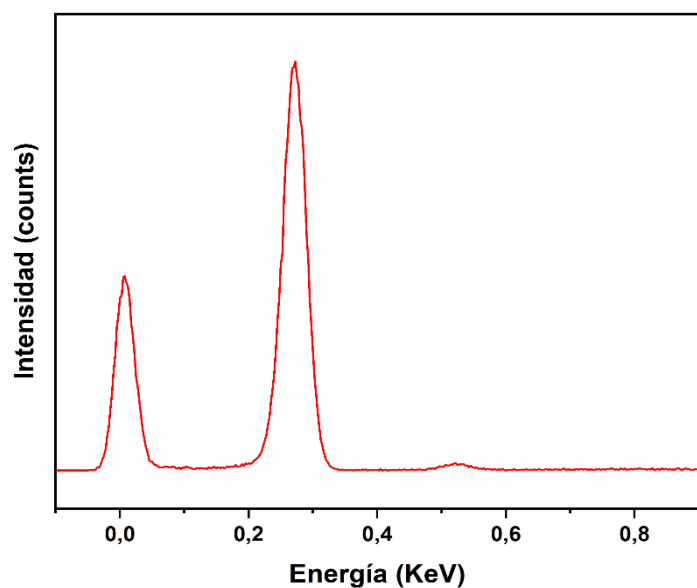


Figura 3.20. Espectros EDS de los aerogeles  $r_{3T}GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^{\circ}C$ .

De acuerdo con los resultados de la caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia FT-IR y EDS se puede establecer que el tratamiento térmico es eficaz y mejora ciertas propiedades específicas en los aerogeles de óxido de grafeno reducido, ya que se eliminaron los grupos funcionales ricos en oxígeno que quedaron retenidos en las hojas de óxido de grafeno reducido de los aerogeles después de la síntesis. Además, se ha reportado que a medida que el óxido de grafeno se reduce, la hidrofobicidad y los enlaces  $sp^2$  de los átomos de carbono aumentan y las interacciones de apilamiento  $\pi-\pi$  se auto-recuperan [52,207,223,224]. Tal como lo describe Cheng et al. el tratamiento térmico puede mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los aerogeles [221]. Por lo tanto, se corrobora que el tratamiento térmico mejora las propiedades específicas en los aerogeles de óxido de grafeno reducido necesarias en la aplicación como material sorbente.

## **3.2. Resultados de las pruebas de absorción de aceite de motor utilizando aerogeles de óxido de grafeno reducido**

### **3.2.1. Comportamiento de los aerogeles de óxido de grafeno reducido en el agua**

Con el fin de observar el comportamiento que presentan los aerogeles de óxido de grafeno reducido en agua, estos fueron colocados en un recipiente con agua durante 10 min antes de iniciar el proceso de absorción de aceite de motor. A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 3.21 el comportamiento en agua de los aerogeles  $r_1GO$  y  $r_1GO_b$  sometidos a un proceso de congelación de  $-5^\circ C$  y  $-196^\circ C$ .

En la Figura 3.21a se puede observar que un tercio de la estructura del aerogel  $r_1GO$  congelado a  $-5^\circ C$  está sumergido dentro del agua, mientras que el aerogel  $r_1GO$  congelado a  $-196^\circ C$  está completamente sumergido en el agua, tal como se aprecia en la Figura 3.21b. Este comportamiento que presenta el aerogel  $r_1GO$  obtenido a  $-5^\circ C$  puede deberse a la hidrofobicidad generada por la pérdida de mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados, tal como se determinó en el análisis por espectroscopia FT-IR y EDS. Los aerogeles que fueron congelados a  $-5^\circ C$  se redujeron más en comparación congelados a  $-196^\circ C$ . En este mismo sentido, de acuerdo con las micrografías SEM mostradas en las Figuras 3.6 y 3.8 se observa que los poros disminuyen en tamaño al ser congelados a menor de temperatura.

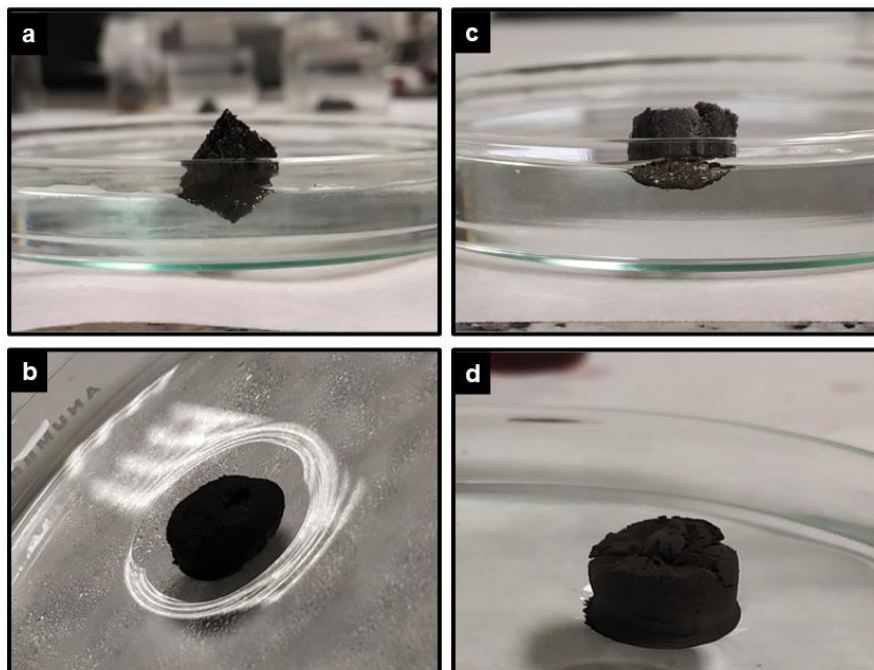


Figura 3.21. Imágenes de los aerogeles  $r_1GO$  (a, b) y  $r_1GO_b$  (c, d) con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en contacto con agua.

Por otra parte, al observar el aerogel  $r_1GO_b$  con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.21c) se puede notar que se formó una película de burbujas de aire en la parte del aerogel que está sumergida en el agua. En cambio, el aerogel con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.22d) al entrar en contacto con el agua no perdió su forma volumétrica ni absorbió agua. Según este comportamiento se corrobora que los aerogeles provenientes de  $GO_b$  se comportan mejor en contacto con el agua, en sentido que son más hidrofóbicos y retienen menos solvente (agua).

Por tanto, al analizar el tipo de material precursor se establece que este si influye en la reducción de los grupos funcionales de oxígeno, por lo que, los aerogeles provenientes de GO se redujeron menos que los aerogeles de  $GO_b$  y presentan menor hidrofobicidad.

### **3.2.2. Efecto del tipo de reducción en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido**

A continuación, se realiza la discusión de resultados sobre el efecto del método de reducción (hidrotermal, químico y combinado) sobre la capacidad de absorción de los aerogeles. Además, se ha analizado el efecto en la velocidad de absorción y porcentaje de llenado de poro.

En la Figura 3.22 se muestra la evolución de la capacidad de absorción de los aerogeles, provenientes de GO en función del método de reducción. La capacidad de absorción de los aerogeles provenientes del precursor comercial denominado GO y obtenidos mediante reducción variada es de  $36,4 \text{ g g}^{-1}$ ,  $37,1 \text{ g g}^{-1}$  y  $56,37 \text{ g g}^{-1}$  correspondiente a los aerogeles  $r_1\text{GO}$ ,  $r_2\text{GO}$  y  $r_3\text{GO}$ . Como se observa en la Figura 3.22, la capacidad de absorción y porcentaje de llenado se mejoran para los aerogeles obtenidos en el siguiente orden:  $r_1\text{GO} < r_2\text{GO} < r_3\text{GO}$ , indicando el método de síntesis combinada como la óptima para la aplicación. En cambio, cuando los aerogeles son fabricados por síntesis hidrotermal la capacidad de absorción disminuye.

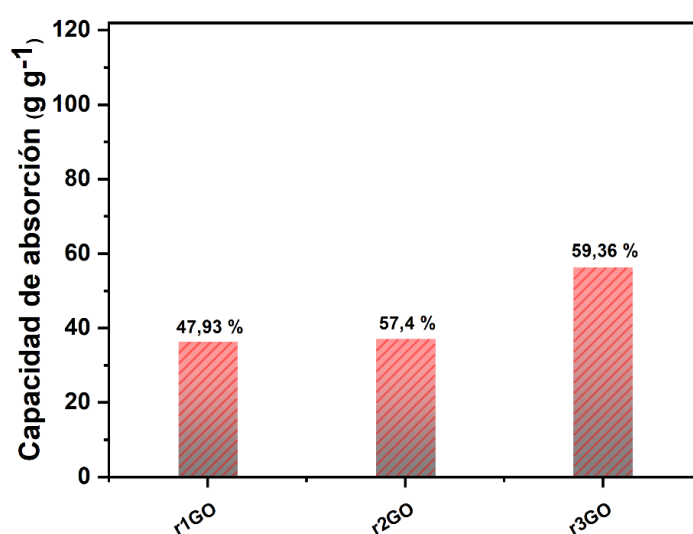


Figura 3.22. Capacidad de absorción y porcentaje de llenado de los aerogeles de GO (valores indicados en el gráfico) con un proceso de congelación a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El incremento en la capacidad de la absorción se explica con el grado de reducción (hidrofobicidad) y a la temperatura de congelación (morfología de poros) aplicada en la síntesis de los aerogeles [135]. Los resultados obtenidos indican al aerogel  $r_3\text{GO}$  con la mayor capacidad de absorción, es decir, se tiene mayor absorción con síntesis combinada ya que se tiene una doble reducción de grupos funcionales de oxígeno y por tanto se incrementa la hidrofobicidad de los aerogeles [135].

Considerando los resultados reportados de los aerogeles de GO (Figura 3.22), la tendencia de mejora en las características para los aerogeles  $r_3\text{GO}$  se mantiene. Por lo tanto, en este caso, para los aerogeles de  $\text{GO}_b$  se procede con el análisis entre los aerogeles obtenidos mediante síntesis sin agente reductor ( $r_1$ ) y síntesis combinada ( $r_3$ ) de los aerogeles  $r_1\text{GO}_b$  y  $r_3\text{GO}_b$ , respectivamente.

A continuación, en la Figura 3.23 se muestran las capacidades de absorción de los aerogeles  $r_1GO_b$  y  $r_3GO_b$ . De acuerdo con lo que se observa la capacidad de absorción tiene un valor de  $104 \text{ g g}^{-1}$  y  $106,67 \text{ g g}^{-1}$  para los aerogeles  $r_1GO_b$  y  $r_3GO_b$ , respectivamente. Este comportamiento en la capacidad de absorción se debe a la estructura porosa y al grado de reducción obtenido después de la síntesis combinada [48,167,198,210]. Los resultados de la morfología (ver Figuras 3.11 y 3.12) y grado de reducción (ver Figura 3.13), características que fueron evaluadas mediante microscopía SEM y espectroscopias FT-IR y Raman, concuerdan con los resultados observados en la capacidad de absorción.

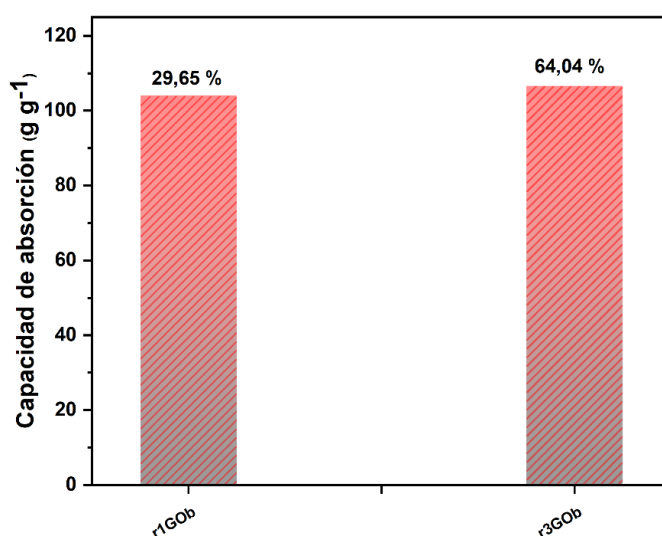


Figura 3.23. Capacidad de absorción y porcentaje de llenado de los aerogeles de  $GO_b$  (valores indicados en el gráfico) con un proceso de congelación a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Al comparar los resultados de absorción de los aerogeles obtenidos a partir del precursor comercial denominado GO y el sintetizado  $GO_b$ , se puede observar que el empleo del precursor con mayor grado de oxidación resulta en capacidades mejores, de acuerdo con los resultados de caracterización (morfología, grado de reducción) [31,47,191].

En lo que respecta al porcentaje de llenado de poro (indicados en las Figuras 3.22 y 3.23), también aumenta en función del tipo de reducción, en el orden  $r_1GO < r_2GO < r_3GO$ , independientemente del precursor empleado. El mejor resultado se presentó para los aerogeles fabricados por reducción combinada. Esto puede deberse a la estructura porosa que presentan los aerogeles por su método de síntesis, conforme con los resultados observados en las micrografías SEM de las Figuras 3.9, 3.12 y 3.13. En general, los métodos de síntesis intervienen en la formación del hidrogel y aportan textura al aerogel



[201]. Además, el llenado de poro se mejora aún más al emplear un precursor con mayor grado de oxidación, ya que los aerogeles obtenidos a partir del precursor  $\text{GO}_b$  presentaron mayor valor que los obtenidos de GO. Este resultado se puede atribuir a la separación mejorada de las hojas de óxido de grafeno del precursor en el aerogel  $r_3\text{GO}_b$ .

### **3.2.3. Efecto del precursor y del proceso de congelación en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido**

De acuerdo con los resultados mostrados se puede establecer que la capacidad de absorción se ve influenciada por el método de síntesis. A continuación, se analiza si los parámetros como la temperatura de congelación y tipo de óxido de grafeno influyen en la capacidad de absorción de aceite de motor. Para esto se analizan los aerogeles de GO y  $\text{GO}_b$  sintetizados por el método hidrotérmal y combinado. La reducción química no fue analizada, ya que los mejores resultados se observaron en la síntesis por reducción combinada.

En las Figura 3.22 y 3.23, se presentan las capacidades de absorción para los aerogeles de  $r_1\text{GO}$  y  $r_3\text{GO}$ , las cuales son iguales a 36,4 y 56,37, respectivamente. En cambio, la capacidad de absorción de los aerogeles  $r_1\text{GO}_b$  y  $r_3\text{GO}_b$  son de 104 y 106,67, respectivamente. Como se observa los aerogeles provenientes de  $\text{GO}_b$  tienen mayor capacidad de absorción que los aerogeles provenientes de GO. De acuerdo, con esto se establece que el material precursor influye en el proceso de absorción de aceite de motor y que los aerogeles provenientes de  $\text{GO}_b$  presentan un mejor desempeño.

La influencia del material de partida puede deberse a que, según los espectros FT-IR, presentados en la Figura 3.3, el  $\text{GO}_b$  posee mayor grado de oxidación que el GO, ya que el grafito expandido tiene más sitios disponibles para la reacción con los agentes oxidantes [191,192,196]. Estos sitios disponibles se producen cuando se aplica un tratamiento térmico para expandir al grafito, por lo tanto, estos sitios disponibles generan una mayor reducción de los grupos funcionales al momento de la síntesis de los aerogeles ya que, existe más interacción con el agente reductor. [191,192,196]. Esto se corrobora con los espectros FT-IR mostrados en la Figura 3.4, los aerogeles de GO se reducen menos, por lo tanto, tienen más grupos funcionales de oxígeno que le otorgan propiedades hidrofílicas [41,225]. Además, con los espectros EDS, de la Figuras 3.6, se verificó que la reducción de los grupos funcionales de oxígeno (descritos por la relación C/O) fue mayor para los aerogeles de  $\text{GO}_b$ .

En consecuencia, cuando se utiliza el  $\text{GO}_b$ , el cual presenta un mayor grado de oxidación (contiene más grupos funcionales de oxígeno y hojas más separadas), el aerogel correspondiente muestra una red tridimensional más homogénea, las hojas mejor separadas y los poros tienen dimensiones regulares tal como se observó en las micrografías SEM (Figuras 3.6 y 3.8, respectivamente). Por lo tanto, su capacidad de absorción es mayor a la del aerogel obtenido a partir de GO, ya que estos tienen menos reducción de grupos funcionales oxigenados y la capacidad de absorción de aceite disminuye, dado que estos aerogeles podrían absorber agua y esta ocupar cierto volumen de poros impidiendo así la absorción de aceite de motor [124,226].

A continuación, se ha analizado la influencia del proceso de congelación. Según los resultados obtenidos y reportados en los apartados anteriores, los aerogeles de  $\text{GO}_b$  presentan las mejores capacidades de absorción debido a la morfología de sus estructuras porosas. En cambio, los aerogeles obtenidos a partir del precursor comercial (GO) presentan apilamientos (ver Figuras 3.8 y 3.11), por lo cual disminuye la porosidad y en su efecto la capacidad de absorción y llenado de poro. Al analizar el efecto de la congelación, este es más visible y representativo en los aerogeles obtenidos a partir del precursor de óxido de grafeno con mayor grado de oxidación ( $\text{GO}_b$ ) en comparación con los del precursor comercial (GO) ya que este último presenta más apilamientos de las hojas de óxido de grafeno.

En la Figura 3.24, se exhibe la capacidad de absorción y el llenado de poro de los aerogeles derivados del precursor  $\text{GO}_b$ , los cuales fueron sometidos a congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , en comparación con los aerogeles congelados a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que la capacidad de absorción ( $110\text{ g g}^{-1}$ ) del aerogel  $r_1\text{GO}_b$  con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  es similar a la del aerogel congelado a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto sugiere un menor impacto de la temperatura de congelación en los aerogeles obtenidos con un grado de reducción más elevado mediante la síntesis hidrotermal. Para verificar esta observación, se evaluó el llenado de poro (47.37%) del aerogel  $r_1\text{GO}_b$  con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , junto con su velocidad de absorción. Se notó un incremento en el llenado de poro, posiblemente debido a la presencia de un mayor número de poros [48]. Sin embargo, la velocidad de absorción es menor (aproximadamente  $3,6\text{ g g}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ) para los aerogeles  $r_1\text{GO}_b$  con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  en comparación con aquellos con un proceso de congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  ( $6,5\text{ g g}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ), indicando un límite en la absorción debido a las dimensiones reducidas de los poros.

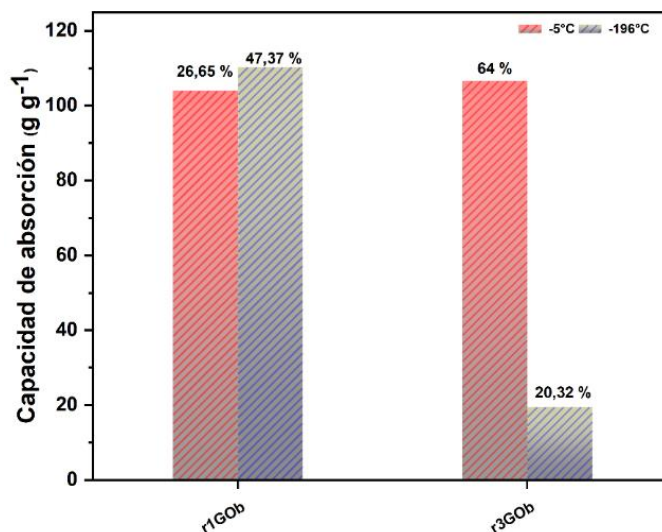


Figura 3.24. Capacidad de absorción de los aerogeles r<sub>1</sub>GO<sub>b</sub> (a) y r<sub>3</sub>GO<sub>b</sub> (b) con un proceso de congelación a -5 °C y -196 °C.

Por otro lado, los aerogeles r<sub>3</sub>GO<sub>b</sub> con un proceso de congelación a -196 °C mostraron una capacidad de absorción mucho menor en comparación con los sometidos a un proceso de congelación de -5 °C, siendo la capacidad de absorción de los aerogeles r<sub>3</sub>GO<sub>b</sub> de 19 g g<sup>-1</sup>. Este resultado se puede explicar por un efecto combinado de los poros obtenidos mediante un proceso de congelación a -196 °C y mayor apilamiento de las hojas de óxido de grafeno reducido mediante reducción combinada (química e hidrotermal). Aunque el grado de reducción es mayor con la síntesis combinada, las hojas de rGO más separadas del GO<sub>b</sub> permiten mayor formación de cristales de hielo pequeños mediante el proceso de congelación a -196 °C que llevan a la formación de poros muy pequeños, posiblemente cerrados y limitando la absorción del aceite de motor. Estos resultados se apoyan en los resultados de microscopía SEM en la Figura 3.7 y Figura 3.16.

De acuerdo con estos resultados, una modificación en la temperatura de congelación influye en la capacidad de absorción, el porcentaje de llenado y también en la velocidad de absorción. Considerando estos resultados, los aerogeles r<sub>1</sub>GO<sub>b</sub> con un proceso de congelación a -5 °C presentan mejores características de capacidad/velocidad (8,38 g g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) de absorción y porcentaje de llenado (64 %). Por lo tanto, el proceso de congelación (freeze-casting) influye sobre ciertas propiedades como la porosidad y densidad. Este proceso puede modelar la estructura porosa considerando algunas variables como el tipo de muestra, volumen, forma y la temperatura [169].

### 3.2.4. Efecto del tratamiento térmico post-síntesis en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido

El tratamiento térmico post-síntesis se utilizó con el fin de mejorar la capacidad de absorción en los aerogeles  $r_3GO$  y  $r_3GO_b$  con congelación a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Por ello, se analizaron los aerogeles después del tratamiento térmico  $r_{3T}GO$  y  $r_{3T}GO_b$ . La capacidad de absorción de los aerogeles  $r_{3T}GO$  y  $r_{3T}GO_b$  (Figura 3.25) tiene un valor de  $91\text{ g g}^{-1}$  y  $270\text{ g g}^{-1}$ , respectivamente. Este resultado muestra un incremento de  $160\%$  y  $253\%$  con respecto a los aerogeles sin tratamiento térmico,  $r_3GO$  y  $r_3GO_b$ , respectivamente.

El incremento en la capacidad de absorción puede deberse a la reducción térmica ya que, a medida que incrementa la reducción se restauran los enlaces  $C=C$ , la hidrofobicidad y las interacciones hidrofóbicas  $\pi-\pi$ . Se ha indicado que el mecanismo de absorción está dominado por la acción capilar, las hibridaciones  $sp^2$  y las interacciones hidrofóbicas de apilamiento  $\pi-\pi$  [4,48,51,151]. Además, según varios autores las interacciones  $\pi-\pi$  pueden formar acoplamiento  $\sigma-\pi$  o  $\pi-\pi$  con los hidrocarburos del aceite y así promover la absorción por efectos de acoplamiento [177,225,227,228].

Además, el porcentaje de llenado de poro paso de  $59\%$  a  $68\%$  y de  $64\%$  a  $94\%$  para los aerogeles  $r_{3T}GO$  y  $r_{3T}GO_b$ , respectivamente. De acuerdo con estos resultados los aerogeles mejoran la capacidad de absorción ( $\sim 2.5$  veces), lo que implica que el tratamiento térmico influye en la capacidad de absorción ya que elimina los grupos funcionales hidrofílicos (hidrofobicidad) y mejora la porosidad, conforme con los resultados de las espectroscopias EDS (Figuras 3.19 y 3.20) y las microscopias SEM (Figura 3.12, 3.15 y 3.16).

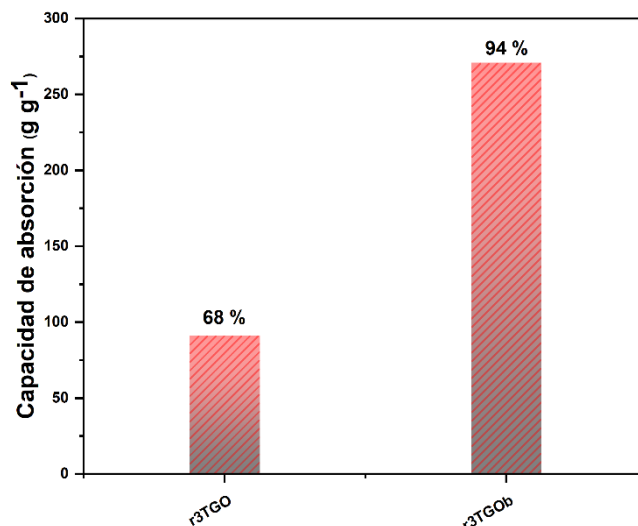


Figura 3.25. Capacidad de absorción de los aerogeles r<sub>3TGO</sub> y r<sub>3TGO<sub>b</sub></sub> con un proceso de congelación a -5 °C.

Para comprobar la mejora que produce el tratamiento térmico, se analizó el aerogel con un proceso de congelación a -196 °C, ya que este registro un valor de capacidad de absorción muy bajo. En la Figura 3.26, se presenta la capacidad de absorción del aerogel r<sub>3TGO<sub>b</sub></sub> con un proceso de congelación a -196 °C después del tratamiento térmico. Al igual que los aerogeles r<sub>3TGO<sub>b</sub></sub> congelados a -5 °C, la capacidad de absorción ha aumentado de 19 g g<sup>-1</sup> a 50 g g<sup>-1</sup>. Este incremento equivale al 258 % de la capacidad de absorción antes del tratamiento térmico.

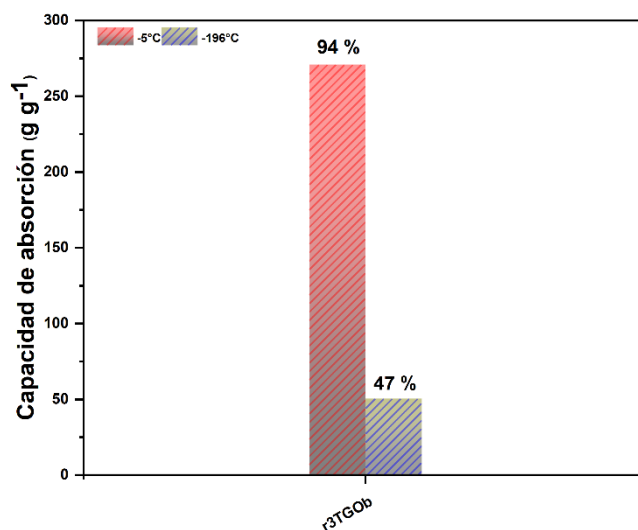


Figura 3.26. Capacidad de absorción de los aerogeles r<sub>3TGO<sub>b</sub></sub> con un proceso de congelación a -5 °C y -196 °C.

En términos generales, al comparar los resultados de los aerogeles derivados de GO y GO<sub>b</sub>, se observa que el aerogel que arroja los mejores resultados es el r<sub>3T</sub>GO<sub>b</sub> con un proceso de congelación a -5 °C. Por lo tanto, se centra el análisis en las curvas de absorción representativas de estos aerogeles (previo y posterior al tratamiento térmico). Además, para una comparación adecuada, también se incluyen las curvas de absorción de los aerogeles r<sub>3T</sub>GO.

En la Figura 3.27 se presentan las curvas de absorción de los r<sub>3T</sub>GO y r<sub>3T</sub>GO<sub>b</sub> antes y después del tratamiento térmico. Según lo mostrado en las curvas de absorción, se confirma el efecto positivo del tratamiento térmico post-síntesis en la velocidad de absorción ya que para los aerogeles r<sub>3</sub>GO aumenta desde 9 g g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> hasta 20 g g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> y para los aerogeles r<sub>3</sub>GO<sub>b</sub> en cambio aumentan desde 8 g g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> hasta 30 g g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Por lo tanto, el post-tratamiento térmico a 600 °C aporta mejores características de absorción, porosidad e hidrofobicidad en los aerogeles conforme con los resultados de los espectros EDS (Figuras 3.19 y 3.20), FT-IR (Figuras 3.17 y 3.18) y las imágenes SEM (Figura 3.14 y 3.16).

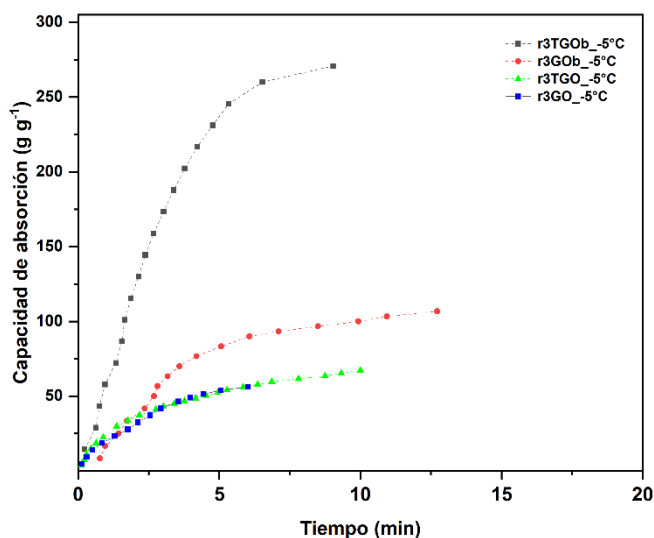


Figura 3.27. Curvas de cinética de absorción de los aerogeles de GO y GO<sub>b</sub> con un proceso de congelación a -5 °C.

El aerogel que adquirió mejores propiedades morfológicas, hidrófobas, porosidad y estructurales es el aerogel obtenido a partir del precursor con mayor grado de oxidación mediante síntesis combinada (química e hidrotermal) con un proceso de congelación a -5 °C, r<sub>3T</sub>GO<sub>b</sub>. Por lo tanto, es un candidato idóneo para la absorción de aceite de motor.

A continuación, se presenta una comparativa con aerogeles empleados en el campo y reportados por otros autores (Tabla III.1).

Tabla III.1. Propiedades de absorción de algunos aerogeles según los parámetros de síntesis en donde: HT= Hidrotermal, CR= Reducción química, FD= Liofilizado, FC= Moldeo por congelación, TT= Tratamiento térmico.

Aerogel	Sorbato	Síntesis	Densidad (mg cm <sup>-3</sup> )	Capacidad de absorción (q q <sup>-1</sup> )	Referencia
Grafeno modificado con nitrógeno.	Petróleo	HT+FD+TT (800°C – N <sub>2</sub> )	2,9	210	[26]
Grafeno/CNT	Aceite bomba	HT+CR(VC)+FD+TT (500°C – Ar)	3	190	[37]
Grafeno modificado con Enteromorpha.	Aceite de motor	HT+FC (-50°C; -20°C) +FD	5,19	125	[222]
Grafeno	Aceite de bomba	TP+HT+CR(VC)+FC (-20°C) +FD	4	-	[47]
Grafeno modificado con polímero.	Aceite de motor	HT+FD	11,4	130	[18]
Esponja AC/C/SiO <sub>2</sub>	Aceite comestible	Deposición química de vapor	19	36,78	[19]
Grafeno superhidrofóbico	Aceite de motor	HT+FD+Deposición líquido-vapor	9,6	180	[218]
Con un proceso de congelación Bi-direccional de grafeno	Aceite de bomba	HT+CR(VC)+FC +FD	8	221,3	[223]
Fibra-rGO	Aceite de motor	HT+CR(VC) +FD	5,3	45	[177]
rGO@algodón	Aceite de motor	HT	-	57,01	[229]
Grafeno modificado con lignina.	Aceite de motor	HT+FD	3	220	[33]
rGO	Aceite de motor	TP+HT+CR(VC)+FD+T T (600°C – N <sub>2</sub> )	3,02	270,8	En este trabajo

## 4. CONCLUSIONES

Se diseñó un aerogel de óxido de grafeno reducido ultraligero ( $\rho_{GA} < 10 \text{ mg cm}^{-3}$ ) y con un alto grado de reducción a través de varios métodos de reducción, a diferentes temperaturas de congelación a partir de dos precursores de óxido de grafeno. Las condiciones de síntesis que se utilizaron para diseñar este aerogel fueron; el método de síntesis de reducción combinada con un proceso de congelación a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  y tratamiento térmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  a partir de óxido de grafeno con mayor grado de oxidación. Este aerogel se ha empleado como absorbente de aceite de motor en sistemas aceite/agua.

El método de reducción que ha mejorado la mayor capacidad de absorción fue el método combinado – reducción química e hidrotermal. En la etapa de congelación previa al secado del hidrogel se demostró que se puede modificar la distribución y tamaño de los poros en la red tridimensional del aerogel. La temperatura de congelación que tuvo mejores resultados fue a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ , modelando una estructura con poros grandes.

El material precursor tiene un rol importante en la capacidad de absorción ya que puede otorgar más sitios disponibles para la reacción de oxidación y, seguidamente para la reducción. Por lo tanto, en la etapa de oxidación se obtendrán más grupos funcionales en el óxido de grafeno y en la etapa de reducción se obtendrá un óxido de grafeno con menos grupos funcionales de oxígeno.

El tratamiento térmico como tratamiento post-síntesis resultó efectivo para la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno retenidos en las hojas de óxido de grafeno. Además, mejoró la morfología y porosidad características que incrementan la capacidad de absorción.

La caracterización de los aerogeles fue fundamental para evaluar y descubrir las propiedades que se ven influenciadas por las estrategias de síntesis empleadas en el diseño de aerogeles con óptimas capacidades de absorción de aceite de motor. Entre estas propiedades se consideraron la morfología, porosidad, defectos y grado de reducción. Cada una de estas características evaluadas tuvo un impacto directo en las propiedades de absorción de los aerogeles de óxido de grafeno reducido.

Se determinó que los efectos sinérgicos agente reductor y el tratamiento térmico proporcionan propiedades hidrofóbicas de selectividad para la correcta separación del



aceite de motor del agua. Por otro lado, la sinergia de las técnicas de síntesis y post-síntesis térmica promueven un aerogel con propiedades como: baja densidad ( $3,02 \text{ mg cm}^{-3}$ ), alta capacidad de absorción ( $270 \text{ g g}^{-1}$ ), alto porcentaje de llenado de poro (94 %) y buena estabilidad estructural.

En comparación con otros absorbentes, el aerogel diseñado ha presentado una capacidad de absorción excelente y sin necesidad de incluir agentes dopantes en la síntesis para mejorar sus propiedades. Por lo tanto, el aerogel diseñado es un buen candidato como absorbente de aceite de motor.

## Referencias bibliográficas

- [1] V.H. Nguyen, S.M. Smith, K. Wantala, P. Kajitvichyanukul, Arab. J. Chem. 13 (2020) 8309–8337.
- [2] E. Amaterz, A. Tara, A. Bouddouch, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, O. Jbara, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19 (2020) 843–872.
- [3] A.A. Basheer, J. Mol. Liq. 261 (2018) 583–593.
- [4] L.Y. Wong, S.Y. Lau, S. Pan, M.K. Lam, Chemosphere 287 (2022) 132129.
- [5] A.A. Olajire, Chem. Eng. J. Adv. 4 (2020) 100049.
- [6] K. Abuhasel, M. Kchaou, M. Alquraish, Y.M. Munusamy, Y. Tzyy Jeng, Water 13 (2021).
- [7] T.F. Guerin, J. Environ. Manage. 66 (2002) 185–199.
- [8] L. Yu, M. Han, F. He, Arab. J. Chem. 10 (2017) S1913–S1922.
- [9] X. Guo, L. Qu, S. Zhu, M. Tian, X. Zhang, K. Sun, X. Tang, Water Environ. Res. 88 (2016) 768–778.
- [10] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Bioresour. Technol. 99 (2008) 8217–8220.
- [11] K. Seneesrisakul, P. Kanokkarn, A. Charoensaeng, S. Chavadej, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 618 (2021) 126499.
- [12] A. Srinivasan, T. Viraraghavan, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 695–702.
- [13] I. Zinicovscaia, L. Cepoi, Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters (2016) 1–124.
- [14] V. Srivastava, E.N. Zare, P. Makvandi, X. qi Zheng, S. Iftekhar, A. Wu, V.V.T. Padil, B. Mokhtari, R.S. Varma, F.R. Tay, M. Sillanpaa, Chemosphere 258

(2020) 127324.

- [15] D. Paliulis, *Arch. Environ. Prot.* 47 (2021) 30–39.
- [16] W. Kang, Y. Cui, L. Qin, Y. Yang, Z. Zhao, X. Wang, X. Liu, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122499.
- [17] R. Vazquez-Duhalt, *Sci. Total Environ.* 79 (1989) 1–23.
- [18] S. Zhang, G. Liu, Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, X. Xu, W. Kong, N. Li, W. Jiang, *Sci. Total Environ.* 694 (2019) 133671.
- [19] M. Yang, Z. Chen, T. Liu, Q. Wu, L. Yang, *J. Porous Mater.* 29 (2022) 523–530.
- [20] S.V. Thakkar, A. Pinna, C.M. Carbonaro, L. Malfatti, P. Guardia, A. Cabot, M.F. Casula, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103632.
- [21] B. Kareem, S.O. Balogun, *Int. J. Energy Environ. Eng.* 5 (2014) 1–13.
- [22] X. Gui, Z. Zeng, Z. Lin, Q. Gan, R. Xiang, Y. Zhu, A. Cao, Z. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5845–5850.
- [23] S. Gupta, N.H. Tai, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 1550–1565.
- [24] Z. Li, B. Wang, X. Qin, Y. Wang, C. Liu, Q. Shao, N. Wang, J. Zhang, Z. Wang, C. Shen, Z. Guo, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 13747–13755.
- [25] M. Patowary, R. Ananthakrishnan, K. Pathak, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2078–2084.
- [26] Z. Rahmani, A.M. Rashidi, A. kazemi, M.T. Samadi, A.R. Rahmani, *J. Ind. Eng. Chem.* 61 (2018) 416–426.
- [27] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 298–303.
- [28] W. Xiao, X. Jiang, X. Liu, W. Zhou, Z.N. Garba, I. Lawan, L. Wang, Z. Yuan,

- J. Clean. Prod. 284 (2021) 124773.
- [29] N.S. Alharbi, B. Hu, T. Hayat, S.O. Rabah, A. Alsaedi, L. Zhuang, X. Wang, Front. Chem. Sci. Eng. 14 (2020) 1124–1135.
- [30] C. Xiang, C. Wang, R. Guo, J. Lan, S. Lin, S. Jiang, X. Lai, Y. Zhang, H. Xiao, J. Mater. Sci. 54 (2019) 1872–1883.
- [31] W. Wan, F. Zhang, S. Yu, R. Zhang, Y. Zhou, New J. Chem. 40 (2016) 3040–3046.
- [32] P.T.T. Nguyen, N.H.N. Do, X.Y. Goh, C.J. Goh, R.H. Ong, P.K. Le, N. Phan-Thien, H.M. Duong, Waste and Biomass Valorization 13 (2022) 1825–1847.
- [33] C. Chen, F. Li, Y. Zhang, B. Wang, Y. Fan, X. Wang, R. Sun, Chem. Eng. J. 350 (2018) 173–180.
- [34] Z.S. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 9082–9085.
- [35] T. Wu, M. Chen, L. Zhang, X. Xu, Y. Liu, J. Yan, W. Wang, J. Gao, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 7612–7621.
- [36] S. Kabiri, D.N.H. Tran, T. Altalhi, D. Losic, Carbon N. Y. 80 (2014) 523–533.
- [37] D. Zhao, L. Yu, D. Liu, Materials (Basel). 11 (2018) 1–11.
- [38] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.M. Cheng, Nat. Mater. 10 (2011) 424–428.
- [39] W. Chen, L. Yan, Nanoscale 3 (2011) 3132–3137.
- [40] Z. Qin, G.S. Jung, M.J. Kang, M.J. Buehler, Sci. Adv. 3 (2017) 1–9.
- [41] J. Cai, J. Tian, H. Gu, Z. Guo, ES Mater. Manuf. (2019).
- [42] X. Liu, S. Zou, K. Liu, C. Lv, Z. Wu, Y. Yin, T. Liang, Z. Xie, J. Power Sources

- 384 (2018) 214–222.
- [43] F. Zhao, B. Dong, R. Gao, G. Su, W. Liu, L. Shi, C. Xia, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 303–308.
- [44] S. Ye, Y. Liu, J. Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 22456–22464.
- [45] L. Li, B. Li, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 4 (2015) 512–518.
- [46] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, *ACS Nano* 4 (2010) 4324–4330.
- [47] 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.
- [48] V. Rodríguez-Mata, J.M. González-Domínguez, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 1210–1222.
- [49] L. Quan, C. Wang, Y. Xu, J. Qiu, H. Zhang, B. Cunning, M. Huang, H. Wei, W.K. Seong, J. Seo, H. Wang, F. Qin, J. Zhu, H.X. Peng, R.S. Ruoff, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 131337.
- [50] Z. Wang, X. Shen, N.M. Han, X. Liu, Y. Wu, W. Ye, J.K. Kim, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6731–6741.
- [51] J. Huang, Z. Yan, *Langmuir* 34 (2018) 1890–1898.
- [52] C. Carrera, J.M. González-Domínguez, F.J. Pascual, A. Ansón-Casaos, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 13739–13752.
- [53] 127 (1931) 3211.
- [54] A.V. Rao, G.M. Pajonk, D.Y. Nadargi, M.M. Koebel, *Superhydrophobic and Flexible Aerogels*, 2011.
- [55] J. Fricke, A. Emmerling, *Journul Thr Ainericun Cercirnic Soc.* 75 (1992) 2027–

2037.

- [56] J. Fricke, T. Tillotson, *Thin Solid Films* 297 (1997) 212–223.
- [57] J.P. Vareda, A. Lamy-Mendes, L. Durães, *Microporous Mesoporous Mater.* 258 (2018) 211–216.
- [58] P.X.T. Nguyen, K.H. Ho, C.T.X. Nguyen, N.H.N. Do, A.P.N. Pham, T.C. Do, K.A. Le, P.K. Le, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 947 (2021).
- [59] N. Leventis, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 969.
- [60] L. Ratke, P. Gurikov, *The Chemistry and Physics of Aerogels: Synthesis, Processing, and Properties*, Cambridge University Press, 2021.
- [61] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4243–4265.
- [62] N. Gizli, S.S. Çok, F. Koç, *Aerogel, Xerogel, and Cryogel: Synthesis, Surface Chemistry, and Properties—Practical Environmental Applications and the Future Developments*, 2022.
- [63] R. Ganesamoorthy, V.K. Vadivel, R. Kumar, O.S. Kushwaha, H. Mamane, J. *Clean. Prod.* 329 (2021).
- [64] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Today* 35 (1997) 339–365.
- [65] Z. Ulker, C. Erkey, *J. Control. Release* 177 (2014) 51–63.
- [66] T.T.P.N.X. Trinh, D.T. Quang, T.H. Tu, N.M. Dat, V.N.P. Linh, L. Van Cuong, L.T.T. Nghia, T.T. Loan, P.T. Hang, N.T.L. Phuong, M.T. Phong, H.M. Nam, N.H. Hieu, *Synth. Met.* 247 (2019) 116–123.
- [67] L.W. Hrubesh, *J. Non. Cryst. Solids* 225 (1998) 335–342.
- [68] Z. Liu, B. Gao, H. Fu, L. Hu, P. Xing, *Diam. Relat. Mater.* 119 (2021) 108545.
- [69] M.S.A. Bhuyan, M.N. Uddin, M.M. Islam, F.A. Bipasha, S.S. Hossain, *Int.*

- Nano Lett. 6 (2016) 65–83.
- [70] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, Chem. Rev. 113 (2013) 3766–3798.
- [71] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Carbon N. Y. 39 (2001) 507–514.
- [72] A.A. Balandin, Nat. Mater. 10 (2011) 569–581.
- [73] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Nano Lett. 8 (2008) 902–907.
- [74] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Solid State Commun. 146 (2008) 351–355.
- [75] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 11–14.
- [76] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Science (80-. ). 321 (2008) 385–388.
- [77] F. Liu, P. Ming, J. Li, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 76 (2007) 1–7.
- [78] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Science (80-. ). 320 (2008) 1308.
- [79] J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 1–4.
- [80] Z. Weng, Y. Su, D.W. Wang, F. Li, J. Du, H.M. Cheng, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 917–922.
- [81] C. Prasad, Q. Liu, H. Tang, G. Yuvaraja, J. Long, A. Rammohan, G. V. Zyryanov, J. Mol. Liq. 297 (2020) 111826.
- [82] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 17615–17624.

- [83] R. Das, C.D. Vecitis, A. Schulze, B. Cao, A.F. Ismail, X. Lu, J. Chen, S. Ramakrishna, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 6946–7020.
- [84] C. (John) Zhang, V. Nicolosi, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 102–125.
- [85] A. Bianco, H.M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 1–6.
- [86] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 127018.
- [87] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 195 (2014) 145–154.
- [88] D.S. Shin, H.G. Kim, H.S. Ahn, H.Y. Jeong, Y.J. Kim, D. Odkhuu, N. Tsogbadrakh, H.B.R. Lee, B.H. Kim, *RSC Adv.* 7 (2017) 13979–13984.
- [89] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4477–4482.
- [90] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 53–56.
- [91] J. Kotakoski, *Graphene Prop. Prep. Charact. Appl. Second Ed.* (2021) 15–26.
- [92] Z.U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, W.U. Khan, *J. Plast. Film Sheeting* 32 (2016) 336–379.
- [93] B.C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 303 (1983) 1–62.
- [94] O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small* 6 (2010) 711–723.
- [95] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22328–22338.
- [96] D.C. Marcano, D. V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814.



- [97] Z. Wu, W. Huang, X. Shan, Z. Li, *Int. J. Biol. Macromol.* 143 (2020) 325–333.
- [98] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [99] H.L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale* 4 (2012) 3515–3522.
- [100] A. Jiříčková, O. Jankovský, Z. Sofer, D. Sedmidubský, *Materials (Basel)*. 15 (2022).
- [101] O. Jankovský, M. Nováček, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Boháčová, M. Pumera, Z. Sofer, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 6432–6440.
- [102] L. Staudenmaier, *Eur. J. Inorg. Chem.* 31 (1898) 1481–1487.
- [103] H. Yu, W. Guo, X. Lu, H. Xu, Q. Yang, J. Tan, W. Zhang, *Food Control* 127 (2021) 108117.
- [104] M. Samancı, A. Bayrakçeken Yurtcan, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 19669–19689.
- [105] A. Zhou, J. Bai, W. Hong, H. Bai, *Carbon N. Y.* 191 (2022) 301–332.
- [106] H.J. Trinity Rabecca, A.J. Clement Lourduraj, *Mater. Today Proc.* (2022).
- [107] D.A.L. Almeida, A.B. Couto, N.G. Ferreira, *J. Alloys Compd.* 788 (2019) 453–460.
- [108] Z. Xu, H. Sun, X. Zhao, C. Gao, *Adv. Mater.* 25 (2013) 188–193.
- [109] D. Liu, H. Wang, P. Du, W. Wei, Q. Wang, P. Liu, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 161–169.
- [110] X. Sun, S. Ji, M. Wang, J. Dou, Z. Yang, H. Qiu, S. Kou, Y. Ji, H. Wang, *J. Alloys Compd.* 819 (2020) 153033.
- [111] P. Kumbhakar, A. Pramanik, S. Biswas, A.K. Kole, R. Sarkar, P. Kumbhakar,

- J. Hazard. Mater. 360 (2018) 193–203.
- [112] T. Naseem, Zain-ul-Abdin, M. Waseem, M. Hafeez, S.U. Din, S. Haq, Mahfozur-Rehman, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 30 (2020) 3907–3919.
- [113] S.S. Naik, S.J. Lee, T. Begildayeva, Y. Yu, H. Lee, M.Y. Choi, Environ. Pollut. 266 (2020) 115247.
- [114] S.K. Mandal, K. Dutta, S. Pal, S. Mandal, A. Naskar, P.K. Pal, T.S. Bhattacharya, A. Singha, R. Saikh, S. De, D. Jana, Mater. Chem. Phys. 223 (2019) 456–465.
- [115] M.A. Nazhif Mohd Nohan, C.H. Chia, A.S. Hashimi, S.X. Chin, P.S. Khiew, S. Zakaria, A. Azmi, K.S. Lau, N.F. Razali, RSC Adv. 9 (2019) 16472–16478.
- [116] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Solid State Sci. 98 (2019) 106039.
- [117] A. Raslan, L. Saenz del Burgo, J. Ciriza, J. Luis Pedraz, Int. J. Pharm. 580 (2020) 119226.
- [118] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 228–240.
- [119] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S.H.M. Jafri, H. Li, Materials (Basel). 15 (2022).
- [120] Z. Sofer, O. Jankovský, P. Šimek, D. Sedmidubský, J. Šturala, J. Kosina, R. Mikšová, A. Macková, M. Mikulics, M. Pumera, ACS Nano 9 (2015) 5478–5485.
- [121] L. Lentz, D.A. Mayer, M. Dogenski, S.R.S. Ferreira, Mater. Chem. Phys. 283 (2022) 125981.
- [122] J. Jing, X. Qian, Y. Si, G. Liu, C. Shi, Molecules 27 (2022) 1–21.

- [123] H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, Y. Wu, Y. Liu, Q. Jiang, S. Gu, *Adv. Colloid Interface Sci.* 221 (2015) 41–59.
- [124] L. Liu, G. Kong, Y. Zhu, D. Lai, S. Zhang, C. Che, *Appl. Surf. Sci.* 598 (2022) 153694.
- [125] R. Allgayer, N. Yousefi, N. Tufenkji, *Environ. Sci. Nano* 7 (2020) 2669–2680.
- [126] H. Liu, H. Qiu, *Chem. Eng. J.* 393 (2020) 124691.
- [127] D. Zhi, T. Li, J. Li, H. Ren, F. Meng, *Compos. Part B Eng.* 211 (2021) 108642.
- [128] X. Zhang, J. Zhou, Y. Zheng, H. Wei, Z. Su, *Chem. Eng. J.* 420 (2021) 129700.
- [129] S. Korkmaz, A. Kariper, *J. Energy Storage* 27 (2020).
- [130] J. Mao, J. Iocozzia, J. Huang, K. Meng, Y. Lai, Z. Lin, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 772–799.
- [131] C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T.Y.J. Han, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, Y. Li, *Nano Lett.* 16 (2016) 3448–3456.
- [132] J.Y. Mei, P. Qi, X.N. Wei, X.C. Zheng, Q. Wang, X.X. Guan, *Mater. Res. Bull.* 109 (2019) 141–148.
- [133] E. Garcia-Bordejé, A.M. Benito, W.K. Maser, *Adv. Colloid Interface Sci.* 292 (2021).
- [134] J. Cai, W. Liu, Z. Li, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 146–151.
- [135] R.P. Ren, W. Li, Y.K. Lv, *J. Colloid Interface Sci.* 500 (2017) 63–68.
- [136] T. Kim, V.G. Parale, H.N.R. Jung, Y. Kim, Z. Driss, D. Driss, A. Bouabidi, S. Euchy, H.H. Park, *Nanomaterials* 9 (2019).
- [137] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Carbon N. Y.* 147 (2019) 27–34.

- [138] A. Khan, A. Aslam Parwaz Khan, M. Omaish Ansari, I. Khan, M. Mujahid Ali Khan, A.M. Asiri, A. Evhenovych Kolosov, P. SenthamaraiKannan, Functionalized Graphene Aerogel: Structural and Morphological Properties and Applications, Elsevier Inc., 2018.
- [139] P. Gr, Encyclopedia of Lubricants and Lubrication, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [140] C.S.H. Chen, J.J. Delfino, P.S.C. Rao, Chemosphere 28 (1994) 1385–1400.
- [141] S.T. Lu, I.R. Kaplan, Environ. Forensics 9 (2008) 295–309.
- [142] P. Nowak, K. Kucharska, M. Kamiński, Int. J. Environ. Res. Public Health 16 (2019) 1–13.
- [143] K.G. Akpomie, J. Conradie, Biomass Convers. Biorefinery (2021).
- [144] H. Boleydei, N. Mirghaffari, O. Farhadian, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 21024–21035.
- [145] S. Sabir, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 45 (2015) 1916–1945.
- [146] A.T. Abdulhussein, G.K. Kannarpady, A.S. Biris, Npj Clean Water 2 (2019) 1–11.
- [147] G. Alaa El-Din, A.A. Amer, G. Malsh, M. Hussein, Alexandria Eng. J. 57 (2018) 2061–2068.
- [148] S. Putatunda, S. Bhattacharya, D. Sen, C. Bhattacharjee, Int. J. Environ. Sci. Technol. 16 (2019) 2525–2536.
- [149] Z. Razavi, N. Mirghaffari, B. Rezaei, Water Sci. Technol. 69 (2014) 947–952.
- [150] V.R. Olga, V.I. Darina, A.I. Alexandr, A.O. Alexandra, Procedia Chem. 10 (2014) 145–150.

- [151] Y. Shen, Q. Fang, B. Chen, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 67–84.
- [152] Y. Tan, D. Wu, T. Wang, P. Liu, J. Guo, D. Jia, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 683–695.
- [153] L. Keshavarz, M.R. Ghaani, J.M.D. MacElroy, N.J. English, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 128604.
- [154] S. Trivedi, K. Lobo, H.S.S. Ramakrishna Matte, *Synthesis, Properties, and Applications of Graphene*, 2019.
- [155] L.S. Anthony, V. Perumal, N.M. Mohamed, S.R. Balakrishnan, S.C.B. Gopinath, *Characterization of Synthesized Nanoparticles for Medical Devices: Current Techniques and Recent Advances*, INC, 2021.
- [156] P.J. Larkin, in: *Infrared Raman Spectrosc.*, Elsevier, 2018, pp. 7–28.
- [157] C. Gao, Z. Dong, X. Hao, Y. Yao, S. Guo, *ACS Omega* 5 (2020) 9903–9911.
- [158] Y. Liu, J. Ma, T. Wu, X. Wang, G. Huang, Y. Liu, H. Qiu, Y. Li, W. Wang, J. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 10018–10026.
- [159] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, *ACS Nano* 4 (2010) 2429–2437.
- [160] P.C. Lin, S. Lin, P.C. Wang, R. Sridhar, *Biotechnol. Adv.* 32 (2014) 711–726.
- [161] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1 (2010) 89–108.
- [162] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 5355–5377.
- [163] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87.
- [164] A. Romero, M.P. Lavin-Lopez, L. Sanchez-Silva, J.L. Valverde, A. Paton-

- Carrero, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 284–292.
- [165] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2018.
- [166] K. Qu, J. Ren, X. Qu, *Mol. Biosyst.* 7 (2011) 2681–2687.
- [167] A. Pruna, A.C. Cárcel, A. Barjola, A. Benedito, E. Giménez, *Nanomaterials* 9 (2019) 1–11.
- [168] A. Pruna, A. Cárcel, A. Benedito, E. Giménez, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 9333.
- [169] W.L. Li, K. Lu, J.Y. Walz, *Int. Mater. Rev.* 57 (2012) 37–60.
- [170] S.M. Jung, D.L. Mafra, C. Te Lin, H.Y. Jung, J. Kong, *Nanoscale* 7 (2015) 4386–4393.
- [171] M.C. Gutiérrez, M.L. Ferrer, F. Del Monte, *Chem. Mater.* 20 (2008) 634–648.
- [172] Q. Cheng, C. Huang, A.P. Tomsia, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–11.
- [173] H. Ha, K. Shanmuganathan, C.J. Ellison, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 6220–6229.
- [174] V.N. Senchenko, R.S. Belikov, *J. Phys. Conf. Ser.* 946 (2018).
- [175] F. Wang, Y. Wang, W. Zhan, S. Yu, W. Zhong, G. Sui, X. Yang, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 539–548.
- [176] (n.d.).
- [177] Z. Luo, D. Li, S. Tan, L. Huang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 639–648.
- [178] J. Oh, J.H. Lee, J.C. Koo, H.R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N.D. Luong, J. Do Nam, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9200–9204.

- [179] S. Ruiz, J.A. Tamayo, J.D. Ospina, D.P.N. Porras, M.E.V. Zapata, J.H.M. Hernandez, C.H. Valencia, F. Zuluaga, C.D.G. Tovar, *Biomolecules* 9 (2019).
- [180] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, *A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: From Graphene to Amorphous Carbons*, 2017.
- [181] N. Sharma, R. Vyas, V. Sharma, H. Rahman, S.K. Sharma, K. Sachdev, *Appl. Nanosci.* 10 (2020) 517–528.
- [182] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 20489–20497.
- [183] A. Bazán, L. Akashi, M. Quintana, A. Champi, *Rev. Investig. Física* 22 (2019) 8–16.
- [184] A.A.K. King, B.R. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, T.L. Church, A.T. Harris, J.M. Razal, A.I. Minett, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–6.
- [185] N.M.S. Hidayah, W.W. Liu, C.W. Lai, N.Z. Noriman, C.S. Khe, U. Hashim, H.C. Lee, *AIP Conf. Proc.* 1892 (2017).
- [186] G.T.S. How, A. Pandikumar, H.N. Ming, L.H. Ngee, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [187] P. Chamoli, M.K. Das, K.K. Kar, *Curr. Graphene Sci.* 1 (2017).
- [188] D. Prodan, M. Moldovan, G. Furtos, C. Saroși, M. Filip, I. Perhaița, R. Carpa, M. Popa, S. Cuc, S. Varvara, D. Popa, *Appl. Sci.* 11 (2021).
- [189] Q. Zhang, B. Sun, J. Sun, N. Wang, W. Hu, *J. Electroanal. Chem.* 839 (2019) 39–47.
- [190] N.A. Daud, B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Z.A. Talib, E.N. Muhamad, Z.Z. Abidin, *Nanomaterials* 7 (2017).
- [191] A.D. Ugale, L.L. Chi, M.K. Kim, S. Chae, J.Y. Choi, J.B. Yoo, *RSC Adv.* 9

(2019) 4198–4202.

- [192] M.J. Mcallister, J. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A. a Abdala, J. Liu, O.M. Herrera-alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud, I. a Aksay, *Society* 19 (2007) 4396–4404.
- [193] Z. Benzait, L. Trabzon, *ACS Omega* 7 (2022) 37885–37895.
- [194] D.A. Jasim, N. Lozano, K. Kostarelos, *2D Mater.* 3 (2016).
- [195] L. Sun, B. Fugetsu, *Mater. Lett.* 109 (2013) 207–210.
- [196] I. Berktas, A.N. Ghafar, P. Fontana, A. Caputcu, Y. Menciloglu, B.S. Okan, *Energies* 13 (2020).
- [197] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3666–3673.
- [198] W. Liao, H.B. Zhao, Z. Liu, S. Xu, Y.Z. Wang, *Compos. Part B Eng.* 173 (2019) 107036.
- [199] J. Wang, X. Duan, Q. Dong, F. Meng, X. Tan, S. Liu, S. Wang, *Carbon N. Y.* 144 (2019) 781–790.
- [200] F.P. Du, N.N. Cao, Y.F. Zhang, P. Fu, Y.G. Wu, Z.D. Lin, R. Shi, A. Amini, C. Cheng, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–12.
- [201] X. Hou, Y. Zheng, X. Ma, Y. Liu, Z. Ma, *Molecules* 26 (2021).
- [202] Y. Lin, J. Chen, S. Dong, G. Wu, P. Jiang, X. Huang, *J. Mater. Sci. Technol.* 83 (2021) 219–227.
- [203] L. Xu, G. Xiao, C. Chen, R. Li, Y. Mai, G. Sun, D. Yan, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 7498–7504.
- [204] L.M. Huong, D.B. Thinh, T.H. Tu, N.M. Dat, T.T. Hong, P.T.N. Cam, D.N. Trinh, H.M. Nam, M.T. Phong, N.H. Hieu, *Surfaces and Interfaces* 26 (2021)



101309.

- [205] X. Wang, S. Nie, P. Zhang, L. Song, Y. Hu, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 667–674.
- [206] S. Tan, J. Li, L. Zhou, P. Chen, D. Xu, Z. Xu, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 11648–11658.
- [207] P.C. Mahakul, P. Gayathri, T. Remyamol, H. Sreemoolanadhan, M.R. Ajith, M. Jaiswal, *Mater. Res. Express* 7 (2020).
- [208] M. Nováček, O. Jankovský, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Pumera, V. Fila, M. Lhotka, K. Klímová, S. Matějková, Z. Sofer, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 2739–2748.
- [209] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887.
- [210] A.I. Pruna, A.C. Cárcel, A. Benedito, E. Giménez, *Nanomaterials* 9 (2019).
- [211] C. Dai, W. Sun, Z. Xu, J. Liu, J. Chen, Z. Zhu, L. Li, H. Zeng, *Langmuir* 36 (2020) 13698–13707.
- [212] J. Ding, X. Wu, X. Shen, S. Cui, X. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 147612.
- [213] C. Androulidakis, M. Kotsidi, G. Gorgolis, C. Pavlou, L. Sygellou, G. Paterakis, N. Koutroumanis, C. Galiotis, *Sci. Rep.* 11 (2021) 13548.
- [214] M.A. Worsley, P.J. Pauzauskie, T.Y. Olson, J. Biener, J.H. Satcher, T.F. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14067–9.
- [215] L. Qiu, J.Z. Liu, S.L.Y. Chang, Y. Wu, D. Li, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1–7.
- [216] Y. Zheng, X. Hou, X. Ma, Z. Hao, Z. Ma, *Appl. Sci.* 11 (2021).
- [217] B. Zhang, J. Zhang, X. Sang, C. Liu, T. Luo, L. Peng, B. Han, X. Tan, X. Ma, D. Wang, N. Zhao, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10.

- [218] H. Wang, C. Wang, S. Liu, L. Chen, S. Yang, *RSC Adv.* 9 (2019) 8569–8574.
- [219] Y. Lu, H. Wang, Y. Lu, *Mater. Des.* 184 (2019) 108134.
- [220] Z. Fan, A. Marconnet, S.T. Nguyen, C.Y.H. Lim, H.M. Duong, *Int. J. Heat Mass Transf.* 76 (2014) 122–127.
- [221] Y. Cheng, S. Zhou, P. Hu, G. Zhao, Y. Li, X. Zhang, W. Han, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11.
- [222] K. Ji, Y. Gao, L. Zhang, S. Wang, Q. Yue, X. Xu, W. Kong, B. Gao, Z. Cai, Y. Chen, *Sci. Total Environ.* 763 (2021) 142958.
- [223] C. Wang, X. Chen, B. Wang, M. Huang, B. Wang, Y. Jiang, R.S. Ruoff, *ACS Nano* 12 (2018) 5816–5825.
- [224] X. Xu, Z. Sun, D.H.C. Chua, L. Pan, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9.
- [225] D. Li, J. Huang, L. Huang, S. Tan, T. Liu, *Langmuir* 37 (2021) 1521–1530.
- [226] Q. Wang, S. Wang, K. Yao, H. Li, *Ind. Crops Prod.* 187 (2022) 115372.
- [227] H. Yan, H. Wu, K. Li, Y. Wang, X. Tao, H. Yang, A. Li, R. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 6690–6697.
- [228] J. Zhao, Z. Wang, J.C. White, B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9995–10009.
- [229] L. Dashairya, M. Rout, P. Saha, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 1 (2018) 135–148.

## Anexos

### ANEXO I

#### MICROGRAFÍAS SEM DE LOS AEROGELÉS SINTETIZADOS POR REDUCCIÓN HIDROTÉRMAL.

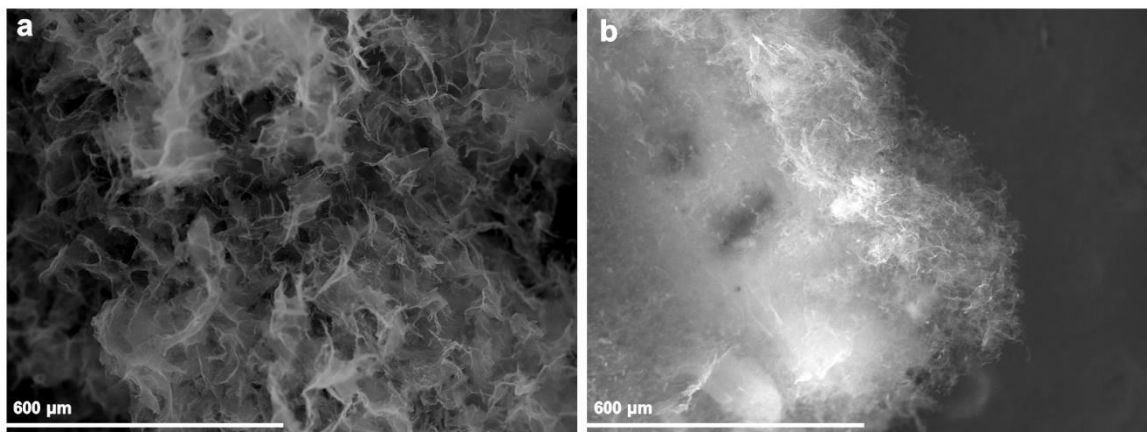


Figura A.1. Micrografías SEM de los aerogeles  $r_1GO$  (a) y  $r_1GO_b$  (b) con un proceso de congelación a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## ANEXO II

### TABLAS DE LAS PROPIEDADES DE LOS AEROGELAS TRATADOS TÉRMICAMENTE

Tabla A.1. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades físicas de los aerogel de GO.

Antes del tratamiento térmico					
Aerogel	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Masa (g)	Densidad (mg cm <sup>-3</sup> )	Volumen de poro por gramo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosidad (%)
r <sub>2</sub> GO -5°C	0,41	15,3	36,89	26,65	99,32
r <sub>2</sub> GO <sub>e</sub> -196°C	2,32	21,7	9,37	106,26	99,57
r <sub>3</sub> GO <sub>e</sub> -5°C	1,54	16,5	10,71	92,85	99,51
Después del tratamiento térmico					
r <sub>2</sub> GO -5°C	0,35	5	13,52	73,49	99,38
r <sub>2</sub> GO <sub>e</sub> -196°C	1,18	4,7	7,48	133,18	99,65
r <sub>3</sub> GO <sub>e</sub> -5°C	0,76	8,8	6,55	152,23	99,70

Tabla A.2. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades físicas de los aerogel de GO<sub>b</sub>.

Antes del tratamiento térmico					
Absorbente	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Masa (mg)	Densidad (mg cm <sup>-3</sup> )	Volumen de poro por gramo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosidad (%)
r <sub>3</sub> GO <sub>b</sub> -5°C	0,49	2,5	5	198	99,77
r <sub>3</sub> GO <sub>b</sub> -196°C	0,53	6,4	12,1	82,1	99,45
Después del tratamiento térmico					
r <sub>3</sub> GO <sub>b</sub> -5°C	0,49	1,5	3	330,37	99,86
r <sub>3</sub> GO <sub>b</sub> -196°C	0,53	4,7	8,8	112,05	99,59