



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

SÍNTESIS DE AEROGEL 3D DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON GRADIENTE DE POROSIDAD PARA REMOCIÓN DE ACEITES VEGETALES DE AGUAS ARTIFICIALES

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

ING. DANIEL HUMBERTO ORDÓÑEZ OVIEDO
daniel.ordonez@epn.edu.ec

DIRECTORA: NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE Ph.D.
nelly.rosas@epn.edu.ec

CODIRECTORA: ALINA IULIANA PRUNA Ph.D.
apruna@itm.upv.es

ABRIL, 2024

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por **DANIEL HUMBERTO ORDÓÑEZ OVIEDO**, bajo nuestra supervisión.

Nelly María Rosas Laverde Ph.D.
DIRECTORA DE PROYECTO

Alina Iuliana Pruna Ph.D.
CO-DIRECTORA DE PROYECTO

DECLARACIÓN

Yo, **Daniel Humberto Ordóñez Oviedo**, 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.

Autor Daniel Humberto Ordóñez Oviedo

DEDICATORIA

A mi familia, quienes han sido el soporte y motivación para llegar a conseguir todos los objetivos que me he trazado en la vida.

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que fueron parte del proceso, mis compañeros, el excelente grupo de profesores quienes con sus amplios conocimientos y su vocación de enseñanza compartieron con nosotros este fascinante mundo de los Materiales.

Especialmente quiero agradecer a la Dra. Nelly Rosas quien me dirigió en este trabajo de titulación, su ayuda, conocimientos y sus consejos han sido invaluable para plasmar el resultado de la Maestría en Materiales en esta tesis de grado y aportar al mundo de la ciencia con un trabajo de alta calidad.

A la Dra. Alina Pruna quien me acogió en la Universidad Politécnica de Valencia y me compartió sus conocimientos en el amplio mundo de los aerogeles de grafeno.

A mi querida Escuela Politécnica Nacional que ha sido el pilar fundamental en mi vida académica y me ha dado las herramientas necesarias para desempeñarme como un excelente profesional.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1. El carbono y sus alótropos naturales	5
1.2. Alótropos de carbono sintéticos	6
1.3. Aerogeles de óxido de grafeno	10
1.3.1. Síntesis de aerogeles de GO	11
1.3.2. Espaciadores para el control de porosidad en los aerogeles de GO	12
1.4. Aerogeles de óxido de grafeno como absorbentes de aceites	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS	16
2.1. Síntesis de aerogeles 3D de óxido de grafeno	18
2.2. Caracterización de los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido.....	20
2.3. Pruebas de absorción con aceites vegetales.....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Resultados de la síntesis y caracterización de los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido	36
3.1.1. Resultados obtenidos de la caracterización mediante SEM	27
3.1.2. Resultados obtenidos de la caracterización mediante EDX	30
3.1.3. Resultados obtenidos de la caracterización mediante FTIR.....	31
3.1.4. Análisis de los picos encontrados por FTIR para el aerogel sin espaciadores.....	32
3.1.5. Análisis de los picos encontrados por FTIR para el aerogel con EDA.....	33
3.1.6. Resultados obtenidos de la caracterización mediante espectroscopía Raman	35
3.2 Resultados de las pruebas de absorción de aceites vegetales	37
3.2.1. Resultados del efecto de <i>freeze casting</i> en el proceso de absorción.	37
3.2.2. Resultados de absorción para aerogeles de GO con espaciadores CNT.	39
3.2.3. Análisis del efecto de la viscosidad de los aceites sobre la capacidad de absorción en muestras de aerogeles híbridos de GO con CNT.....	41
3.2.4. Resultados de absorción para aerogeles híbridos de GO con EDA.	44
3.2.5. Análisis y comparación de resultados obtenidos para aerogeles de rGO con/sin espaciadores a temperatura ambiente.....	45
3.2.6. Análisis del efecto de la variación temperatura en el proceso de absorción	50
4. CONCLUSIONES	53
5. RECOMENDACIONES	55
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
7. ANEXOS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema de metodología para la síntesis de aerogeles de GO	12
Figura 2.1.	Metodología de síntesis Sol-Gel	16
Figura 3.1.	Micrografías SEM de la muestra GO_FC200 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT	28
Figura 3.2.	Micrografía SEM para muestra GO_FC20 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT.	29
Figura 3.3.	Micrografía SEM para muestra GO:CNT_FC200 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT.	29
Figura 3.4.	Espectros FTIR de la dispersión de GO y aerogel GO_FC20 por zonas TOP, MID y BOT	32
Figura 3.5.	Espectro FTIR del precursor de GO y aerogel GO:EDA_85	34
Figura 3.6.	Espectros Raman comparación de dispersión de GO, aerogel GO_FC20 GO_FC200.	36
Figura 3.7.	Espectros Raman para dispersión de GO y comparación con aerogeles modificados con EDA, en función de la temperatura de síntesis (85 °C y 140 °C).	37
Figura 3.8.	Resultados de absorción (Qg y porcentaje de ocupación con aceite) corroborados con el volumen de poro para aerogeles GO_F20 y GO_FC200 congelados a: a) -20°C y b) -200°C.	38
Figura 3.9.	Curvas cinéticas de absorción sobre la zona media de los aerogeles GO_FC20 y GO:CNT_FC20 con aceite de viscosidad cinemática 185 mm ² /s, para comparación de efecto de espaciadores añadidos.	40
Figura 3.10.	Resultados de absorción gravimétrica, volumétrica y volumen de poro para muestras con GO:CNT_FC20 y GO:CNT_FC200.	41
Figura 3.11.	Efectos de <i>freeze casting</i> en la absorción de aceites vegetales para el aerogel GO:CNT_FC20 y GO:CNT_FC200. Ambos ensayados en la zona superior con los aceites de oliva y canola a viscosidades 89 y 78 (mm ² /s) respectivamente.	43
Figura 3.12.	Comparación de valores de Qg máximo para muestras sintetizadas con GO:EDA, ensayadas a temperatura ambiente, para diferentes viscosidades de aceites vegetales.	44
Figura 3.13.	Comparación de absorción máxima para aerogeles con GO y GO:CNT.	45
Figura 3.14.	Comparación de absorción volumétrica para aerogeles con únicamente con concentración GO:CNT a diferentes métodos de <i>freeze casting</i> nevera convencional (FC20) y nitrógeno (FC200)	47
Figura 3.15.	Resultados de absorción máxima (barra) y velocidad (línea) para aceite de oliva con aerogeles GO:EDA, a la izquierda se tienen los resultados para la síntesis a 85 °C por 24 h y a la derecha la correspondiente a 140 °C por 12 h. Ensayo realizado a temperatura ambiente.	49

- Figura 3.16.** Resultados de absorción máxima (barra) y velocidad (línea) para aceite de Oliva con aerogeles híbridos GO:EDA, a la izquierda se tienen los resultados para la síntesis a 85 °C por 24 h y a la derecha la correspondiente a 140 °C por 12 h. Ensayo realizado a 60 °C..... 51
- Figura 3.17.** Comparación de valores de Qg máximo para muestras sintetizadas con GO:EDA, ensayadas a temperatura de 60 °C, para diferentes viscosidades de aceites vegetales..... 51

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Métodos de remoción de contaminantes, ventajas y desventajas.....	3
Tabla 2.1.	Nomenclatura de muestras sintetizadas	19
Tabla 2.2.	Fórmulas para el cálculo de propiedades del aerogel híbrido de óxido de grafeno.....	20
Tabla 3.1.	Resultados de caracterización física de los aerogeles fabricados	26
Tabla 3.2.	Resultados de EDX para muestras con diferente método congelación y con separadores.....	31
Tabla 3.3.	Capacidad de absorción gravimétrica máxima (Qg) en función del tipo de aceite utilizando aerogeles modificados con CNT obtenidos por congelación variable.....	42

INDICE DE ANEXOS

7.1. Anexo 1 Gráficos de absorción, densidad, volumen de poro y ocupación de aceite 70

7.2. Anexo 2 Gráficos de resultados de absorción en las zonas top, middle and bottom.....72

RESUMEN

En este proyecto se sintetizaron materiales absorbentes de aerogeles de óxido de grafeno reducido para la eliminación aceites vegetales en soluciones acuosas. Estos materiales presentan excelentes propiedades como son baja densidad, alta porosidad y área superficial específica, lo que los convierte en una excelente alternativa para aplicaciones de absorción. En esta investigación, se ha estudiado el gradiente de porosidad en los aerogeles obtenidos mediante reducción hidrotérmica, seguido de un proceso de congelación para formar la matriz y la adición de un espaciador, en este caso nanotubos de carbono (CNT) y etilendiamina (EDA), para finalmente obtener el aerogel por un proceso de liofilización. Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y un análisis elemental por rayos X (EDX). Se realizaron ensayos de absorción con aceites vegetales con diferentes viscosidades dinámicas. Los resultados mostraron que la porosidad de los monolitos de los aerogeles obtenidos, al ser divididos en tres partes (superior, media e inferior) disminuyó al pasar de la sección superior a la inferior. Además, los aerogeles tuvieron un mejor desempeño a medida que aumentaba la viscosidad dinámica del aceite y el gradiente de porosidad, especialmente de la sección inferior a la superior. Así, los aerogeles no modificados con espaciadores, alcanzaron la mejor capacidad de absorción de 66.44 g/g en la zona superior. Por otro lado, el rendimiento de absorción de aceite fue mejor para los aerogeles moldeados por congelación a una velocidad más baja (menor temperatura de congelación) que a una más alta. En cuanto a los espaciadores, se evidenció que la modificación con CNT resultó en un menor rendimiento de absorción de los aerogeles debido al contenido del agente dispersante, mientras que, la modificación con EDA mostró el mejor rendimiento de absorción, independientemente del gradiente de porosidad, alcanzando el valor máximo de 122 g/g a temperatura ambiente. Finalmente, se hicieron ensayos de absorción a 60 °C y se determinó que todos los aerogeles modificados con EDA mejoraron su rendimiento tanto en términos de capacidad de absorción (se registró un máximo de 156 g/g como en la tasa de absorción (se registró un máximo de 15 g/(g*s) en solo 10 s.

Palabras clave: aerogeles, óxido de grafeno reducido, EDA, CNT, absorción, aceite.

ABSTRACT

Reduced graphene oxide (rGO) aerogels have been studied for contaminants removal from water sources, namely vegetable oils, in aqueous solutions. These materials exhibit excellent properties such as low density, high porosity, and specific surface area, making them an excellent alternative for absorption applications. In this research, the pore gradient in the obtained aerogels was studied using hydrothermal reduction, followed by a *freeze casting* process to form the matrix and the addition of a spacer, in this case, carbon nanotubes (CNT) and ethylenediamine (EDA), to finally obtain the aerogel through a lyophilization process. The samples were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDX). Absorption tests were performed with vegetable oils of different dynamic viscosities. The results showed that the porosity of the aerogels monoliths obtained, which were divided in three sections (Top, middle and bottom) decreased from the upper section to the lower section. Furthermore, the aerogels performed better as the dynamic viscosity of the oil and the pore gradient increased, especially from the lower section to the upper section. The unmodified aerogels achieved the best absorption capacity of 66.44 g/g in its top section. On the other hand, the oil absorption performance was better for the freeze-molded aerogels at a lower rate (higher temperature) compared to a higher rate. Regarding the spacers, it was observed that modification with CNT resulted in lower absorption performance of the aerogels due to the dispersing agent content. Modification with EDA showed the best absorption performance regardless of the pore gradient, reaching a maximum value of 122 g/g at room temperature. Finally, absorption tests were conducted at 60 °C, and it was determined that all EDA-modified aerogels improved their performance in terms of absorption capacity (a maximum of 156 g/g was recorded) and absorption rate (a maximum of 15 g/(g*s) in just 10 s).

Keywords: aerogels, reduced graphene oxide, EDA, CNT, absorption, oil

SÍNTESIS DE AEROGEL 3D DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON GRADIENTE DE POROSIDAD PARA REMOCIÓN DE ACEITES VEGETALES DE AGUAS ARTIFICIALES

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los problemas que más se evidencia en la contaminación de agua son los derrames de aceite por uso comercial y doméstico [1]. Este tipo de fluidos pueden provenir de diferentes actividades humanas tales como descargas en los hogares, actividades industriales, del sector automotriz e incluso grandes derrames de buques petroleros en el océano [2]. Este tipo de contaminación representa un riesgo silencioso para el medio ambiente y la salud pública. En el primer caso por la fragilidad de los ecosistemas acuáticos, los cuales presentan una sensibilidad de parámetros físicos y químicos del agua que al ser modificados incentivan a la migración de especies marinas a otros ecosistemas, donde no siempre se pueden adaptar. En cuanto a la salud pública se ha demostrado que los aceites degradados son precursores de cáncer de piel y su ingesta puede provocar cáncer de estómago [3]. Por tales razones, se han llevado a cabo varias investigaciones relacionadas con la remediación del agua contaminada por diferentes tipos de aceites [4].

Este tipo de contaminación, agua con aceite de origen vegetal, es silenciosa, pero conlleva grandes problemas medio ambientales y sobre todo afecta directamente a los ecosistemas acuáticos [5] debido al cambio de las condiciones propias del ecosistema. Los parámetros afectados son el cambio del pH, salinidad, cantidad de oxígeno, entre otros. Provocando que las especies de fauna marina migren a otros sitios, poniendo así en peligro su subsistencia [6]. Por otra parte, cuando los aceites vegetales llegan a suelos agrícolas causan degradación y contaminación de los nutrientes naturales del suelo. El nitrógeno, fósforo, potasio, calcio y magnesio, nutrientes propios del suelo, pueden ser encapsulados al contacto con los aceites y las plantas no pueden absorberlos de manera natural y hacen que las tierras sean menos productivas [7]. Además, cuando estos aceites están presentes en el agua de consumo pueden causar problemas de irritación en la piel, infecciones gástricas o incluso cáncer en caso de ingesta [8].

Estudios previos han utilizado materiales orgánicos para remover aceites como el caso de Radetic M et al., quienes reportan el uso de fibras de lana reciclada y no tejida para la

absorción de diferentes aceites. Uno de ellos es el aceite base ligero de grado I, usado para la producción de lubricantes y aditivos denominado genéricamente como SN 150, con una absorción de 14 g/g; y aceite crudo de petróleo, con una capacidad de absorción de 13 g/g [9]. Otra de las formas de remoción de aceites es la electroquímica, en el estudio realizado por Abdelwahab et al. se removieron aceites de agua residual de plantas de refinería de petróleo. En este caso, se llegó a una eficiencia de remoción mayor al 80 % del volumen de aceite en el agua [10]. Una opción que también se ha explorado es el método de flotación de aire, el cual ha llegado a remover aceite de motor hasta en un 60 % en volumen, estudio que fue reportado por Katz y Geinopolos [11]. En la Tabla 1.1 se resumen las ventajas y desventajas que presentan varios métodos de remoción de contaminantes.

Debido a los inconvenientes que presentan estos métodos y por las ventajas que ofrecen los materiales porosos. Recientemente, se han investigado materiales porosos sintéticos y se ha generado un especial interés en los aerogeles de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) para el tratamiento de aguas [12]. El GO posee excelentes propiedades como son elevada conductividad térmica, alta hidrofobicidad, gran resistencia mecánica y una alta área superficial [13]. Estas propiedades se deben a que no posee enlaces secundarios en su estructura si no únicamente enlaces covalentes, con hibridación sp^2 conocidos como enlaces sigma, que dan paso a la forma hexagonal del grafeno [12].

Los materiales basados en GO se han obtenido por diferentes métodos tales como reducción química [14], reducción hidrotérmica [15], impresión 3D [16] y métodos de patrones direccionados basados en biomimetismo para su formación [17].

En este estudio, se sintetizaron aerogeles 3D de óxido de grafeno con gradiente de porosidad para analizar su influencia en la remoción de aceites vegetales. Para lograr la variación de la porosidad y densidad del aerogel 3D se agregaron nanotubos de carbono y aminas, como espaciadores de las capas de grafeno, aumentando así su porosidad [18]. Las dimensiones del aerogel se controlaron para obtener una relación longitud/diámetro alta [19] para evitar el colapso de la matriz del hidrogel durante la reacción de reducción. Finalmente, se aplicó el método de reducción dirigida por plantilla con cristales de hielo (freeze-casting) [20] en la síntesis del aerogel para dar estabilidad a la matriz del aerogel obtenido, seguido a esto se pasa por un proceso de liofilización para la obtención final del material.

En cuanto a la caracterización se utilizó microscopía electrónica de barrido, con el fin de analizar la morfología y el tamaño medio de los poros [21]. Por otra parte, se utilizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales del GO [22]. Estos resultados se completaron con un análisis elemental mediante la técnica de espectroscopía por Rayos X de energía dispersa [23]. Luego, se utilizó espectroscopía Raman para el análisis de las bandas D y G del material para determinar los defectos y la hibridación del aerogel obtenido [24].

Tabla 1.1. Métodos de remoción de contaminantes, ventajas y desventajas.

Método	Ventajas	Desventajas	Referencias
Absorción	Se consiguen altas tasas de rendimiento para la remoción de contaminantes. La ejecución del proceso es sencilla. Con los métodos tradicionales el costo no es elevado.	Se necesita de mano de obra para el proceso. No es eficiente para remoción de partículas más pequeñas a las micrométricas.	[25], [26]
Floculación	Buena eficiencia en la remoción de aceites.	Alto costo de instalación. Necesita mano de obra interviniente en el proceso. Genera otros contaminantes.	[27], [28], [29]
Flotación	Excelente desempeño para remoción de contaminantes oleosos de aguas residuales.	Alto costo de operación. Baja remoción de partículas submicrométricas. Envuelve la acción de elementos floculantes o flotantes.	[30], [31]
Filtración por membranas	Operación simple. Alta eficiencia en remoción de aceites.	Requiere de tratamiento previo del agua. El ciclo de vida de las membranas es corto. Alto costo de inversión y operación.	[32], [33]
Tratamiento con bacterias (biológico)	Buena remoción de aceites. Bajo costo de operación.	Muy sensible a factores endógenos como temperatura y acidez. Requiere mano de obra especializada.	[2], [34]

Para evaluar la absorción de los aerogeles de grafeno se utilizó agua destilada y aceite pigmentado siguiendo métodos probados en trabajos anteriores, tal es el caso de los estudios de Miran et al. y Nawaz et al. quienes determinaron tanto la capacidad máxima gravimétrica de absorción como la velocidad de este proceso, a temperatura ambiental y temperatura elevada (60 °C). Finalmente, se estudió el efecto del gradiente de porosidad sobre la absorción de aceites vegetales con diferente viscosidad [30,31].

Objetivo general

Sintetizar aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido con gradiente de porosidad para la remoción de aceites vegetales de aguas artificiales.

Objetivos específicos

- Sintetizar aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido mediante el método hidrotermal.
- Evaluar el efecto producido por el uso de espaciadores (aminas y nanotubos de carbono) y la aplicación de diferentes tratamientos de enfriamiento (nevera y nitrógeno líquido) en la síntesis del aerogel.
- Determinar las características del aerogel que resultan con la mejor capacidad de absorción usando para ello técnicas de microscopía, espectroscopía y pruebas de absorción.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. El carbono y sus alótropos naturales

El carbono es elemento químico dentro de la clasificación de los no metales. Su símbolo es la letra C y se encuentra en el puesto número diez de los elementos más abundantes de la Tierra [37]. El número atómico del carbono es 6 y su masa atómica es 12.01 uma. Tiene tres isótopos naturales, debido a su estabilidad, conocidos como ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C , este último es radioactivo con una vida aproximada en la naturaleza de 5700 ± 30 años y muy útil para estimar la edad arqueológica de hallazgos importantes en este campo de la ciencia [38].

A lo largo de los años se han encontrado distintos alótropos del carbono. Hasta el momento existen 8 alótropos que han sido ampliamente estudiados y se clasifican entre naturales (grafito, diamante, carbono amorfo y carbono vítreo) y sintéticos (nanotubos de carbono, fullerenos y grafeno) cada uno con propiedades específicas que los hacen únicos para diferentes aplicaciones [39]. Todo esto es debido a la gran capacidad del carbono para formar enlaces con elementos electropositivos y negativos, e incluso puede enlazarse entre sus átomos de forma simple, doble o triple, lo cual permite crear enlaces de forma infinita. Por este motivo, el 95 % de compuestos químicos conocidos son basados en el carbono [39].

El diamante es el compuesto más duro conocido hasta el día de hoy, forma parte de la escala de dureza de Mohs (escala basada en la capacidad de rayadura superficial de 10 elementos) siendo el comparativo más alto con un valor de 10. Existe en estructura cúbica o hexagonal, la primera más dura y comúnmente encontrada en la naturaleza [40]. Se ha usado el diamante a lo largo de la historia como piedra preciosa e industrialmente como un material abrasivo [41].

En cuanto al grafito, se puede decir que es un compuesto formado únicamente por átomos de carbono, el cual se arregla en capas apiladas de forma "infinita" unidas por enlaces secundarios van der Waals en un apilamiento del tipo ABABAB, con una separación de 3.35 \AA [42]. Los átomos de carbono en las capas presentan una hibridación sp^2 y se enlazan con otros 4 átomos en forma hexagonal. Esta organización de los átomos hace que el grafito sea anisotrópico, lo cual le permite tener en una buena conductividad térmica

y eléctrica en las capas hexagonales y una baja conductividad entre capas debido a los enlaces secundarios que las unen [43].

Estos enlaces secundarios hacen que el grafito tenga usos como auto lubricante ya que las capas de grafito pueden deslizarse entre sí, esto se debe a que los enlaces de van der Waals permiten el movimiento de las capas de grafeno. Por esta debilidad de los enlaces secundarios, no es necesaria mucha fuerza para separar las capas. Por esto, el grafito funciona en los lápices comunes, con la fuerza aplicada con la mano para escribir, se van rompiendo los enlaces entre capas y queda el grafito en las hojas de papel [44]. A partir de este concepto nace otra de las formas alotrópicas del carbono, conocida como grafeno, el cual consiste únicamente en las capas que forman al grafito sin tomar en cuenta los enlaces secundarios que las unen [45].

El carbono amorfo consiste en varias formas de carbono agrupadas, puede contener incluso formas sintéticas como los nanotubos de carbono, se encuentra de en la naturaleza en el carbón mineral o el carbón vegetal, sus usos son para la producción de energía. El carbono vítreo se obtiene al someter a altas temperaturas algunos precursores orgánicos del ato contenido de carbono, se obtiene un material resistente al ataque químico y suele ser impermeable a la mayoría de los gases.

1.2. Alótropos de carbono sintéticos

Otras formas importantes del carbono son las conocidas como los fullerenos, nanotubos de carbono y el grafeno. Estas sustancias, a diferencia del grafito y diamante que se las puede encontrar naturalmente, provienen de procesos sintéticos [46].

Los fullerenos son arreglos moleculares formados por átomos de carbono dispuestos en pentágonos y hexágonos que tienen un determinado número de carbonos (C_n), lo cual le otorga su forma final. La molécula de C_{60} , descubierta por Kroto H. et al. En el año de 1985, es una cadena de 60 átomos de carbono donde cada átomo se une a 3 de sus vecinos formando una estructura de 12 pentágonos que se unen internamente por 20 hexágonos y tienen forma esférica, algo parecido a un balón de fútbol tradicional [47].

El diámetro de la estructura del fullereno es de aproximadamente 10 Å [48] y por ser esférica ninguna de sus dimensiones superan la escala nanométrica, por lo que se los considera estructuras de dimensión cero (0D). Aunque dentro de este grupo existen otros

arreglos moleculares como el de forma elíptica que tiene 70 átomos de carbono (C_{70}), el más estable es el de geometría esférica [49]. En el año 1990 se reportó en el estudio de Kratschmer et al. Un método sencillo de síntesis, el cual consiste en la vaporización del carbón de una muestra de grafito mediante luz láser en una atmósfera de helio, lo que da el inicio del camino para la producción de esta molécula a gran escala [50].

Las propiedades más interesantes de estas moléculas son la capacidad de transporte térmico y eléctrico, logrado por la adición o dopaje con metales alcalinos que reducen la resistividad eléctrica y térmica convirtiéndolo en un súper conductor [51].

Por otra parte, los fullerenos, especialmente el C_{70} , se ha usado en celdas fotovoltaicas porque puede actuar como receptores de electrones (actúan como el semiconductor tipo n) [52]. Además, en los últimos años se ha investigado sobre sus propiedades antioxidantes, ya que son de gran interés para el campo de la medicina, porque estas moléculas evitan el envejecimiento de las células o su destrucción temprana, incluso se está estudiando como tratamiento para el Alzheimer por la rápida efectividad que tiene en procesos antioxidantes [53].

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), reportados por Sumio Iijima et al. En el año de 1991, son un arreglo tubular formado por átomos de carbono con diámetros menores a 1 nm hasta cientos de nanómetros y con una longitud que puede incluso llegar a los centímetros. Por tanto, se les considera como estructuras unidimensionales (1D), lo cual significa que la relación longitud/diámetro es alta [54]. Los principales métodos por los cuales se ha sintetizado este alótropo es la deposición química de vapor, la descarga por arco y la vaporización por medio de láser [55].

La pared que forma los nanotubos de esta estructura es una hoja de grafeno con hibridación sp^2 rolada en forma cilíndrica, cuando un nanotubo consta de una única hoja o una sola pared de grafeno se lo conoce como nanotubo de pared única (SWCNT, por sus siglas en inglés) [56]. Existe la posibilidad de obtener CNT de doble pared, es decir, dos hojas de grafeno concéntricas que forman el cilindro y se los conoce como CNT de pared doble (DWCNT, por sus siglas en inglés). Finalmente, se pueden sintetizar nanotubos con más de dos hojas de grafeno concéntricas que pueden tener diámetros desde 2 nm hasta casi 100 nm, con un espaciado entre capa y capa de 0.37 nm [57], a estos últimos se los conoce como CNT multi pared (MWCNT, por sus siglas en inglés).

Este alótropo del carbono ofrece propiedades muy importantes, entre ellas sobresalen las propiedades mecánicas, esto se debe a que su resistencia a la tensión es muy superior a la del acero en el eje axial, llegando a valores de 11-63 GPa [56]. Asimismo, su capacidad elástica es elevada, puede llegar a deformaciones realmente grandes y volver a su estado original una vez que se ha quitado la carga. Su módulo de Young tiene valores aproximados de 200-1000 GPa [55]. Otra propiedad a destacar es la conductividad eléctrica que presentan los CNT debido a que puede actuar como un conductor metálico o un semiconductor dependiendo de la distorsión que presenten los enlaces de los hexágonos del grafeno [58].

Las principales aplicaciones de los CNT son como refuerzos de polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas e incluso se han probado como materiales conductores para elaborar compuestos poliméricos [59]. En la industria aeroespacial se han fabricado compuestos de resina epóxica reforzados con MWCNT que, a más de las excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, se han usado como absorbedores de radiación y señales de radares [60].

En el área de la medicina, se han reportado trabajos en los cuales se han añadido aminoácidos y proteínas a los CNT para evitar el rechazo de implantes en pacientes. Además, se ha trabajado en la ingeniería de tejidos para reforzar las matrices de tejidos y que estas funcionen de la misma forma que lo hace el sistema natural [61]. En el campo de la ciencia de los materiales, se han investigado ciertos materiales porosos con adición de partículas o moléculas en su matriz, las cuales dan mayor resistencia al material, funcionan como espaciadores para aumentar el volumen de poro obtenido y mejoran la absorción de iones de metales pesados, como lo estudiado por Kaige et al en 2018 para la recuperación de $\text{Au}(\text{CN})_2$ [62].

El grafeno, uno de los alótropos de carbono más prometedores descubiertos hasta la fecha, fue mencionado por primera vez en el año 2004 en la investigación del profesor A. K. Geim et al. en donde el tema principal fue el estudio del efecto del campo eléctrico en películas delgadas de carbono [63]. En esta investigación, se utiliza por primera vez el término "Graphene" (La traducción de grafeno al inglés) para referirse a una única capa de átomos empaquetadas en forma de hexágonos similares al benceno. Cabe mencionar que dicho descubrimiento llevó al profesor Geim y Novosiólov a ganar el premio Nóbel de Física en el año 2010 [64].

A partir de este descubrimiento se pueden encontrar más de 2'120.000 resultados con el motor de búsqueda "Google Scholar" con la palabra "Graphene" [65]. El grafeno presenta alto interés debido a las excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas [66]. El grafeno es una capa de átomos de hibridación sp^2 arreglados en forma hexagonal (similar a un panal de abejas) con enlaces σ (fuerte) entre los átomos planares y un enlace π (débil) perpendicular al plano, que controla las interacciones entre capas de grafeno [67]. Al ser una capa de espesor de un solo átomo se considera una estructura de dos dimensiones (2D), pero puede ser precursora de otros tipos de alótopos. Por tanto, el grafeno se puede empacar de forma esférica como los fullerenos (0D), se puede arreglar de forma cilíndrica para obtener CNT (1D) o se pueden formar estructuras enlazadas (3D) tridimensionales como los aerogeles [68].

Hasta el momento, se han estudiado varias alternativas para obtener capas de grafeno, termodinámicamente estables, entre las cuales se pueden citar a la exfoliación mecánica; donde el objetivo es romper los enlaces secundarios del grafito y obtener las capas de grafeno, la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y otros intentos se han basado en el uso de técnicas combinadas como CVD y la segregación superficial, incluso se ha variado esta técnica de síntesis con la CVD térmica [69].

Se ha tratado de obtener una capa de grafeno única por un proceso de difracción electrónica de baja energía a partir de superficies de platino [70]. El primer estudio se reportó por Somani y sus colegas en el 2006 obteniendo grafeno con alrededor de 30 capas unidas [71]. En el estudio de Hernández et al. exfoliaron grafeno a partir de grafito en una solución líquida con N-metil-pirrolidona para obtener hojas de grafeno simples y hasta pocas capas de grafeno apiladas [72] y Lotya exfolió grafeno a partir de polvo de grafito con sulfonato de sodio dodecibenceno seguido de un proceso de ultrasonido para obtener hojas simples de grafeno [73].

Las aplicaciones que se le han dado al grafeno desde su descubrimiento son muy variadas y en campos de vital importancia para el desarrollo de la ciencia. Una de sus aplicaciones es en las pantallas de emisiones de campo, esto debido a la gran capacidad que presenta el grafeno para emitir electrones ante la aplicación de un campo eléctrico fuerte [74]. Otra aplicación, es la fabricación de sensores basados en grafeno. El grafeno cambia su conductividad eléctrica cuando absorbe en su superficie ciertas moléculas como son el resorcinol o el formaldehído con carbonato de sodio en una síntesis vía sol-gel [73, 74]. Además, el grafeno es utilizado como ánodo en las baterías de iones de litio por su

capacidad de almacenamiento de energía, su alta conductividad eléctrica, su gran área superficial y su tolerancia química [77].

A pesar de las grandes prestaciones que se podrían esperar de este material, tiene también ciertas limitaciones en cuanto a su baja solubilidad, lo cual dificulta su aplicación y procesamiento [78]. Por esta razón, se ha introducido el óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) como una alternativa viable para tener un mayor rango de aplicaciones.

El GO gracias a los grupos polares portadores de oxígeno, tales como hidroxilo, carboxilo, carbonilo, epoxi y su interacción con los defectos puntuales (vacancias) de las capas de GO lo vuelven un material más procesable [79]. El GO puede ser obtenido por el método de Hummers [80] o el método de Hummers modificado [81] que representan las opciones más económicas de síntesis [79]. Con el fin de obtener un material con características similares a las del grafeno puro se ha realizado la reducción del GO con agentes precursores. De esta manera, el óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) presenta propiedades similares a las del grafeno puro [82]

Con el fin de modificar el GO y llegar a propiedades similares a las del grafeno, como son la alta resistencia mecánica, la excelente conductividad eléctrica y térmica, se aprovecha la capacidad de funcionalización por los grupos portantes de oxígeno [83]. Gracias a estos se pueden aplicar métodos químicos y térmicos que eliminan los grupos funcionales, reduciendo el GO [84]. Los grupos funcionales presentes que permiten que las estructuras de óxido de grafeno se vuelvan más complejas y su superficie pueda ser modificada son: hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epoxi [70], que al ser sometidas a la reacción de reducción seguidas por un proceso de secado y liofilizado se logran obtener estructuras tridimensionales con alta porosidad conocidas como aerogeles de óxido de grafeno [85].

1.3. Aerogeles de óxido de grafeno

Los aerogeles de óxido de grafeno presentan excelentes propiedades tales como baja densidad (3 mg/cm^3) [86]; porosidades del orden de 90-99 % e hidrofobicidad que les permiten ser utilizados en diversas aplicaciones como supercapacitores, aislantes térmicos o acústicos y como materiales absorbentes [82]. Además, se ha verificado que mediante la adición de espaciadores a la estructura se mejora su capacidad de absorción porque se aumenta el tamaño de poro [87]. Los aerogeles de óxido de grafeno presentan altas áreas superficiales, de más de $280 \text{ m}^2/\text{g}$ [88], logrando capacidades gravimétricas

de absorción para iones de metales pesados de hasta 148.49 mg/g [89] y para aceite de vegetales en el orden de 48 a 112 g/g [75, 76].

1.3.1. Síntesis de aerogeles de GO

En cuanto a la síntesis de aerogeles de GO los métodos más comunes comprenden la reducción hidrotérmica [92], reducción química [80], reducción por plantilla [93] y de entrelazado [94]. Es importante mencionar que, para el método hidrotérmico el control de parámetros (tiempo y temperatura) en la síntesis del aerogel son determinantes en las propiedades finales del material. Cuando se emplean bajas concentraciones de GO (en órdenes de 2 mg/ml) y temperatura (menor a 100 °C) se obtienen materiales menos densos y de mejor porosidad, lo cual resulta en mayor capacidad de absorción [95].

Es importante señalar que este método es uno de los más usados en la obtención de aerogeles porque en la reducción del GO se produce un autoensamblaje de las hojas de grafeno mientras ocurre la reacción de reducción [96]. Por otra parte, se ha tratado con técnicas de autoensamblaje de GO reducido o parcialmente reducido a través de procesos hidrotérmicos o con agentes reductores [97], donde las nanohojas de grafeno se ensamblan de forma espontánea para formar una estructura en tres dimensiones que antes del proceso de secado se la conoce como hidrogel.

En las técnicas de entrelazado (*cross-link*) para la síntesis de aerogeles de GO se emplean agentes como polímeros solubles en agua, iones metálicos o aminas, los cuales promueven la creación de las estructuras 3D por interacciones físicas o químicas [94]. En trabajos previos, se ha probado la síntesis de aerogeles 3D con técnicas novedosas tales como el secado con aire a presión ambiental de una solución acuosa de GO parcialmente reducida [98], secado por congelación (*freeze casting*), por vacío y mediante aire a un flujo super crítico [99].

Es de especial interés la congelación por el método de *freeze casting* (plantilla con cristales de hielo) para evitar el colapso de la matriz del aerogel después del secado; y, finalmente se somete al hidrogel a un método de liofilización que es el paso directo del estado sólido al gaseoso del agua presente en el hidrogel [100]. En la Figura 1.1 se muestra la secuencia de las fases necesarias para la síntesis de un aerogel de GO.

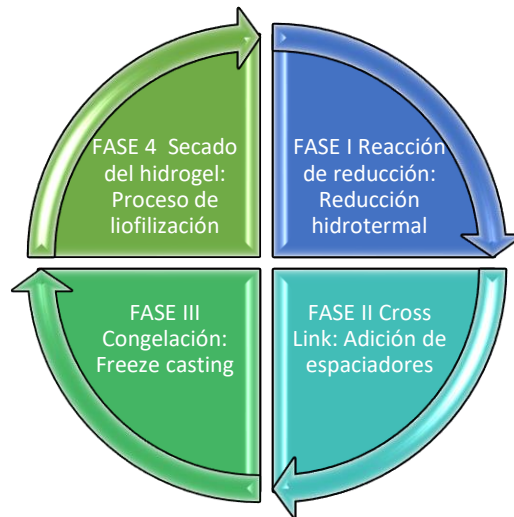


Figura 1.1. Esquema de metodología para la síntesis de aerogeles de GO

1.3.2. Espaciadores para el control de porosidad en los aerogeles de GO

Para el mejoramiento de propiedades de los aerogeles basados en carbono, se ha indagado sobre la adición de CNT y aminas para mejorar su capacidad de en la absorción de aceites vegetales [27, 97]. Los CNT funcionan como espaciadores entre las capas de grafeno, debido a que funcionan como puentes entre las nanocapas de grafeno y ayudan a mejorar las propiedades mecánicas del material debido a los enlaces sp^2 que se forman [102]. La adición de este material evita agregaciones de las hojas de óxido de grafeno reducido en el material final (aerogel), lo que es altamente deseado para mejorar su porosidad [102].

Además, los CNT mejoran la hidrofobicidad en tres dimensiones y aumentan las propiedades mecánicas de la matriz del aerogel [67, 102]. Con esta adición se ha logrado obtener una remoción de aceites en el orden de 150 a 250 g/g y una remoción de iones de metales pesados en el orden de 250 a 400 g/g [17, 103, 104]. Los CNT pueden unirse a los grupos polares (como el OH) del GO y formar una estructura en tres dimensiones. Además, por la característica de hidrofobicidad que presentan los CNT el material formado también presentará esta característica [106].

Finalmente, se puede establecer que dependiendo del tamaño y cantidad que se añadan de nanotubos es posible controlar el tamaño de poro del aerogel, el gradiente de porosidad y su influencia en la absorción de aceites vegetales. En concentraciones GO:CNT (1:25 a 1:100) se ha visto que ayudan a aumentar el volumen de poro obtenido, debido a que

forman enlaces entre las capas de GO sin quedar libres en la matriz del material [107]. Sumado a este efecto, la adición de un surfactante como la Polivinilpirrolidona (PVP) ayuda a dispersar los CNT para evitar aglomeraciones y que estos ocupen espacios en los poros del material [96].

Otra opción de espaciadores es la etilendiamina, que al contrario de los CNT no necesita de un surfactante para añadirse al material y por su aporte de grupos de aminas promueve la hidrofobicidad del compuesto junto con la reducción de los grupos funcionales portantes de oxígeno [108]. Ciertos estudios demuestran que la adición de grupos de aminas puede crear una fuerte unión entre estos y los grupos carboxílicos del GO. Lo cual resulta en un compuesto altamente hidrofóbico, lo cual posibilita la separación del aerogel de la solución acuosa luego de la absorción [18].

La etilendiamina (EDA) actúa como agente reductor de grupos funcionales del GO en la etapa de la reacción química de reducción. Además, es responsable de la reducción de grupos portantes de oxígeno, los cuales afectan a la hidrofobicidad del material y funciona como espaciador en la estructura del aerogel. Esto da como resultado poros más grandes; lo que se traduce en mayor capacidad de absorción [109].

Se han reportado casos en los que aerogeles obtenidos con EDA como agente reductor han llegado a capacidades de absorción de 28.81 g/g para aceites comestibles [110]. Esto se debe a que al introducir grupos amina (radicales $-NH^2$), los grupos epoxi y carboxilo de dos hojas de grafeno se juntan a estos para entrelazarse y formar una estructura de tres dimensiones con enlaces fuertes, evitando así el re-apilamiento de las nanohojas de grafeno [96].

1.4. Aerogeles de óxido de grafeno como absorbentes de aceites

En muchas partes del mundo, es de gran interés tratar las aguas residuales domésticas que se generan en hogares o restaurantes sin tratamiento [111]. Estas aguas grises se descargan directamente a ríos o quebradas y presentan un problema lento e imperceptible a corto plazo para el ecosistema [112]. El contenido de estas aguas se compone de una gran carga de materia orgánica que incluye aceites, residuos vegetales de frutas o legumbres, residuos animales como carnes o lácteos [113], entre otros. Los lípidos generados de los residuos de los hogares pueden llegar a representar el 20 o 25 % de la

materia orgánica en el agua y tener una concentración entre 40-100 mg/l [114]. De forma más específica, se ha encontrado que las aguas provenientes de las cocinas contienen entre el 14 y 36 % de lípidos, los cuales pueden ser aceites vegetales y/o grasas animales [115].

La creciente demanda de remediación de aguas contaminadas con aceites vegetales ha llevado a la búsqueda de métodos más eficientes para la remoción de contaminantes de agua. Uno de esos esfuerzos se centra en el proceso de absorción, en el cual se usan materiales fibrosos para la remoción de aceite en aguas contaminadas [116]. Este método consiste en la atracción superficial del material absorbido (aceite) al absorbente (material fibroso). Inicialmente, existe una acumulación de moléculas de aceite en la superficie del material fibroso. A continuación, por acción de capilaridad, el material absorbido empieza a ocupar espacios del material absorbente, estos espacios son conocidos como poros [117].

El carbón activado es un material que ha sido ampliamente utilizado por ser abundante, económico y de fácil obtención [118]. Otros ejemplos son los materiales minerales como la zeolita, la perlita y las arcillas absorbentes, que se han aprovechado por sus características porosas y que tienen la ventaja de estar presentes en la naturaleza. Además, su degradación es lenta, en contraste, la eficiencia de remoción de este tipo de materiales no es muy alta [119]. Por otra parte, se encuentran materiales denominados como orgánico-sintéticos como las espumas de poliuretano o polipropileno que son utilizadas hoy en día por su bajo coste, son hidrofóbicas, pero presentan una desventaja significativa en cuanto al rápido tiempo de degradación en medios acuosos [120].

En los últimos años, debido a las desventajas que presentan los materiales porosos tradicionales se han investigado otro tipo de materiales sintéticos, entre ellos se pueden citar a los aerogeles basados en carbono, silicio y polímeros debido a sus propiedades hidrofóbicas, oleofílicas, su gran área específica y porosidad [121]. Estas propiedades los hacen materiales con gran potencial para su aplicación en la remoción de varios tipos de contaminantes en soluciones acuosas [87].

De acuerdo con ciertas investigaciones sobre la absorción de aceites se tiene que uno de los materiales más utilizados es el carbón activado [122], el cual presenta una capacidad de absorción de hasta 0.277 g/g de aceite de palma comestible [123], mientras que la cascarilla de arroz, sometida a un tratamiento de carbonización, presenta una absorción

de aceites igual a 7.5 g/g. El uso de fibras de plantas (como el algodón, la totora y el roble) exhiben una capacidad de absorción de aceites vegetales del orden de 4 a 5 g/g [59]. En contraste a estos materiales, se tienen estudios en los que se utilizaron aerogeles de óxido de grafeno reducido con espaciadores para la remoción de aceites vegetales con capacidades de absorción de alrededor de 20 g/g [124].

De acuerdo con estudios previos, el uso de espaciadores (como CNT o aminas) modifican la estructura del aerogel de GO sintetizado y mejoran su capacidad de absorción, en el orden de 25-35 g/g sin el empleo de tratamientos térmicos [125]. Por ejemplo, Yugin et al. ha obtenido un aerogel de GO con EDA, como agente reductor y espaciador, con una absorción de aceites de 28.81 g/g comparados a los aerogeles que no tienen espaciadores, los cuales llegan a un máximo de 20 g/g [110]. Por otra parte, Han et al. han preparado aerogeles de grafeno con CNT, como espaciadores, de tamaño de poro aproximadamente de 30-50 nm, con una capacidad de absorción de aceites vegetales de hasta 90 g/g [126].

Con estos antecedentes, esta investigación se centrará en la fabricación y caracterización de un material absorbente 3D de aerogeles de óxido de grafeno reducido para el tratamiento de aguas contaminadas con aceites vegetales comestibles; así como, el estudio de la influencia del gradiente de porosidad del aerogel fabricado en el proceso de remoción.

Además, en este estudio se variarán las concentraciones de GO, CNT y EDA, ya que la adición de espaciadores cambia el tamaño de poro en el aerogel, y en conjunto con el contenido de GO, resultan en cambios de volumen y variación de la densidad del material. Finalmente, se considerará el método de enfriamiento en la fabricación del aerogel para evaluar su influencia en la capacidad de absorción, para esto se estudiará la relación entre la velocidad de enfriamiento y las propiedades del aerogel [127].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este proyecto se sintetizaron aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) con gradiente de porosidad para la remoción de aceites vegetales de soluciones acuosas artificiales. El proceso de síntesis del aerogel se realizó de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 2.1.

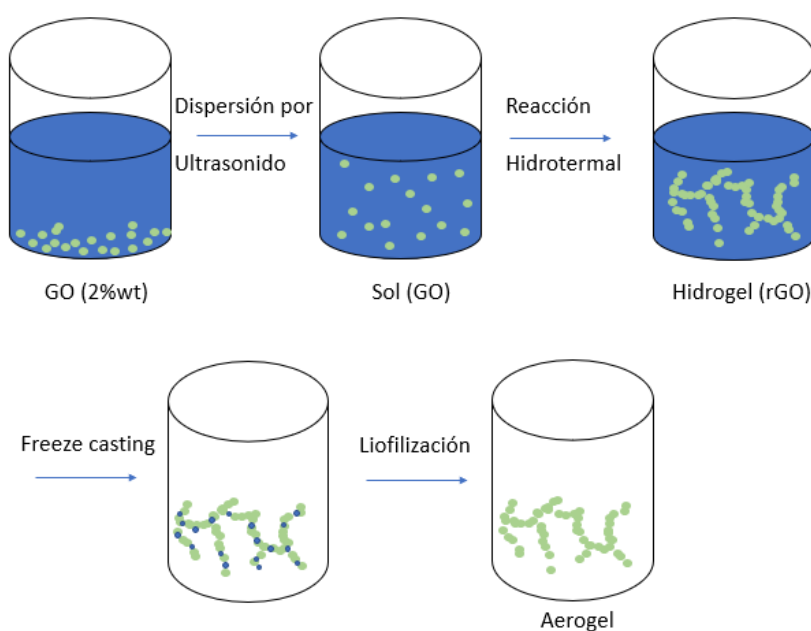


Figura 2.1. Metodología de síntesis Sol-Gel

Para la síntesis de los aerogeles 3D de óxido de grafeno se utilizaron químicos de grado reactivo sin ninguna modificación previa. Los concentrados acuosos de nanocapas de GO obtenidos de grafito expandido son provenientes de Graphenea (Donostia, España).

Para la preparación de los aerogeles se utilizó una dispersión acuosa comercial de GO de 2 mg/ml sonicada durante 30 min. Esta solución fue utilizada para fabricar todos los aerogeles. El agente reductor usado para los aerogeles sin espaciadores es la vitamina C (VC) (Distribuido por: Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Valencia, España).

El método escogido para la síntesis del aerogel fue la reducción hidrotermal. Este método consistió en colocar la solución acuosa de óxido de grafeno GO en sonicación durante 30 min para asegurar la buena dispersión del GO. Luego, se procedió a dar paso a la reacción de reducción y de esta manera se obtuvo un hidrogel de óxido de grafeno.

Con el fin de probar el efecto de espaciadores en la matriz del aerogel se utilizó la etilendiamina (EDA), la cual funciona como agente reductor y espaciador debido a que esta molécula tiene doble función por su afinidad con los grupos portantes de oxígeno y por el tamaño de la molécula, respectivamente [18]. Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) usados se dispersaron en una solución etanol junto con polivinilpirrolidona (PVP) y luego esta solución fue sometida a la reacción de reducción con el objetivo de obtener mayor espacio entre las capas de óxido de grafeno y reforzar mecánicamente a la matriz [90].

Una vez finalizada la reacción, se procedió a congelar las muestras mediante un proceso de congelación a velocidad variable (diferentes temperaturas de congelación, -20 °C y -200 °C), con el fin de obtener una matriz porosa, inducida por la temperatura del medio usado, este procedimiento es conocido como *freeze casting*. Para ello, en el primer caso se utilizó una nevera convencional por un tiempo de enfriamiento más largo a una mayor temperatura (-20 °C), de esta manera, los cristales de hielo obtenidos fueron más grandes y después del secado los poros resultantes tuvieron un mayor tamaño [128].

Adicionalmente, se usó como medio de congelación nitrógeno líquido (-200 °C), en este caso la congelación fue casi instantánea, lo que hizo que los poros sean muy pequeños y se distribuyan homogéneamente [129]. La porosidad inducida por el medio de congelación influye en la capilaridad del aerogel final debido a que cuando la porosidad aumenta, el tamaño de poro es menor, pero a su vez la capilaridad es baja y esto dificulta la absorción debido a que es más difícil para el fluido llenar todos los espacios. En cambio, si el poro es más grande, es más fácil que el fluido se mueva entre los espacios vacíos y las fuerzas de capilaridad ayudan a que se llenen más poros del material [89].

Una vez terminando el proceso de *freeze casting* se sometió al hidrogel a un proceso de liofilización, el cual consistió en someter al material a una presión, tiempo y temperatura determinados para pasar las moléculas de agua en estado sólido a gaseoso directamente sin pasar por el estado líquido. De esta manera, una vez completado el proceso se obtuvo el aerogel de óxido de grafeno. Finalmente, se prepararon soluciones acuosas con los aceites vegetales con diferente viscosidad para evaluar la capacidad de absorción de los aerogeles sintetizados [29, 91].

2.1. Síntesis de aerogeles 3D de óxido de grafeno

Se utilizó como precursor una dispersión acuosa comercial de GO de 2 mg/ml, homogeneizada previamente antes de su uso mediante sonicación durante 30 min. Esta solución se combinó con vitamina C (VC) en una concentración de GO:VC (1:2 en peso) y se procedió a sonicar, para obtener uniformidad de la solución, durante 30 min. Esta solución se colocó en un reactor hidrotérmico a una temperatura de 80 °C durante 12 h, para eliminar los grupos funcionales portantes de oxígeno y mejorar así la característica hidrofóbica del material [130].

Al finalizar el tiempo de reacción se sacó la muestra, se eliminó el exceso de agua y el hidrogel obtenido pasó al proceso de congelación o *freeze casting* en nevera convencional, a -20 °C durante 12 h [131].

Una vez que todo el material fue congelado se pasó al proceso de liofilización. Este proceso consistió en el control de presión (0.0015 mbar) y temperatura (20 °C) para pasar al agua del estado sólido a gaseoso directamente [13]. De esta manera, los espacios ocupados por los cristales de hielo ubicados entre las capas de grafeno reducido producto del *freeze casting* se subliman directamente y estos espacios ahora vacíos son la matriz porosa del aerogel. Este proceso se repitió para los aerogeles ensayados con espaciadores, con la diferencia de la adición del nuevo material al proceso de la reacción [75], como se describe a continuación.

En el caso de los aerogeles de GO modificados con CNT se han utilizado dispersiones de GO con contenido de CNT en relación variable de GO:CNT (1:25 y 1:100 mg/ml). Para ello, los CNT se dispersaron en etanol junto con PVP, en una relación CNT:PVP (1.5:1 en peso) y se sometieron a sonicación durante 1 h. Luego, se añadió la cantidad correspondiente de CNT para obtener las concentraciones de GO:CNT (1:25 y 1:100 mg/ml) para obtener los aerogeles híbridos GO-CNT. Una vez obtenidas las dispersiones, se procedió a la reducción hidrotérmica en un reactor a 85 °C por 24 h.

Los hidrogeles obtenidos se congelaron en condiciones variables (una muestra en nevera convencional durante 12 h a -20 °C, la muestra obtenida al finalizar este proceso fue nombrada como FC20 y otra muestra con nitrógeno líquido a -200 °C la cual se congeló de manera instantánea, para efectos de notación se nombró como FC200). Finalmente, se

procedió a liofilizar las muestras para que el agua pase del estado sólido a gas sin pasar por el líquido, con esto se evitó que partículas de agua queden retenidas en la matriz de la muestra afectando a la hidrofobicidad [132].

Para las muestras con EDA se añadió un contenido en relación GO:EDA de (1:2.5 en peso). Las dispersiones se sonicaron durante 30 min. Luego, la mezcla obtenida se llevó a un reactor hidrotermal en condiciones variables, a 85 °C durante 24 h y 140 °C durante 12 h. La temperatura de 140 °C (aerogel denominado como GO:EDA_140) se escogió debido a que en estas condiciones se propicia la separación de los grupos portantes de oxígeno. Esto se debe a la mayor cantidad de energía suministrada al proceso, de esta manera, la temperatura es suficiente para que estos radicales adquieran la energía necesaria y rompan los enlaces que les unen a las capas de grafeno [133]. El tiempo de 12 h fue suficiente para lograr que la distribución de temperatura sea uniforme y que logren desprenderse todos o la gran mayoría de los grupos mencionados. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente [134].

Se varió la reducción del aerogel a una temperatura inferior, de 85 °C por 24 h (aerogel denominado como GO:EDA_85), con el objetivo de analizar si es posible mejorar los resultados al aumentar el tiempo, pero suministrando menor energía térmica. Al finalizar este proceso se obtuvo un hidrogel de rGO al que luego se sometió a *freeze casting*. Finalmente, se sometieron las muestras de aerogeles obtenidos a un proceso de liofilizado (congelación a temperatura intermedia de -80 °C) y sublimación a 20 °C durante 48 h con un vacío de 0.0015 mbar, el cual dejará poros “en espejo”. Las muestras que se obtuvieron se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura de muestras sintetizadas

Muestra	Espaciador	Freeze casting	Concentración GO	GO:Espaciador mg/ml
GO_FC200	-	-200 °C	2 mg/ml	-
GO_FC20		-20 °C	2 mg/ml	-
GO: CNT_FC200	CNT	-200 °C	2 mg/ml	1:0.03
GO: CNT_FC20		-20 °C	2 mg/ml	1:0.03
GO: EDA_85	EDA	-80 °C	2 mg/ml	1:2.5
GO: EDA_140		-80 °C	2 mg/ml	1:2.5

2.2. Caracterización de los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido

Una vez fabricados los aerogeles de óxido de grafeno reducido con y sin espaciadores se inició la caracterización física de las muestras mediante la medición directa de peso y volumen de estos [24]. El cálculo de densidad, volumen de poro, porosidad, porcentaje de ocupación, capacidad gravimétrica y volumétrica de absorción se realizaron de acuerdo con las fórmulas mostradas en la Tabla 2.2 [110, 130, 131].

Tabla 2.2. Fórmulas para el cálculo de propiedades del aerogel híbrido de óxido de grafeno

Densidad	$\rho_a = m_a/v_a$
Volumen de poro	$Vp = \left(\frac{1}{\rho_a}\right) - \left(\frac{1}{\rho_g}\right)$
Porosidad	$P = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_g}$
Porcentaje de ocupación de aceite	$\%Oc = \frac{v_a}{v_p} \times 100$
Capacidad de absorción gravimétrica	$Qg = \frac{m_{ac}}{m_a}$
Capacidad de absorción volumétrica	$Qv = \frac{v_{ac}}{v_a}$

Donde: ρ_a es la densidad aparente del aerogel.

m_a es la masa del aerogel.

v_a es el volumen del aerogel.

v_{ac} es el volumen del aceite vegetal.

m_{ac} es la masa del aceite vegetal.

ρ_g es la densidad del grafito (2.26 g/cm³) [136].

- **Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Con el fin de analizar la morfología, el tamaño medio de los poros y determinar la composición elemental de los aerogeles de óxido de grafeno reducido se utilizó un

microscopio electrónico de barrido (SEM, marca JSM 6300 JEOL, Tokyo, Japón) equipado con un detector Energy Dispersive X-Ray (EDS, Oxford Instruments, Bristol, UK). Con esta caracterización además se pudo establecer el espaciamiento tridimensional de forma cualitativa de los aerogeles [137].

Actualmente, la microscopía SEM es una de las más versátiles porque brinda información de tipo cualitativo, cuantitativo e incluso un análisis elemental. Esto se debe al resultado de la interacción de la muestra con un haz de electrones, lo cual marca la diferencia con la microscopía óptica, la cual usa un haz de luz para actuar con el objeto de análisis [138]. La incorporación del haz de electrones hace posible que la resolución a la que se puede llegar mediante esta técnica sea muy alta (está en el orden de 100 Å) debido a la longitud de onda del haz incidente sobre la muestra [139].

El fundamento de la microscopía SEM está en la emisión de un haz de electrones a partir de una punta muy delgada, con alta cantidad de energía, conocida como cátodo de tungsteno. Este haz luego pasa por lentes condensadores electromagnéticos o electrostáticos y estos se encarga de enfocar los electrones primarios hacia la muestra. Este proceso limita la resolución del SEM debido a las aberraciones que presentan los lentes (esférica, cromática o astigmatismo). Luego de pasar por las lentes condensadores el haz pasa por bobinas que serán las encargadas de realizar el barrido punto a punto de los electrones sobre la muestra, casi al mismo tiempo se da la magnificación que puede ser modificada con el cambio de la distancia a la muestra [138].

A continuación, el haz pasa por un lente objetivo que lo re-enfoca directamente a la muestra y de esta interacción se generará distintos tipos de señales que serán luego recogidas por los diferentes detectores para la formación final de la imagen [139]. Es importante mencionar que producto de la excitación del haz principal, se pueden generar distintas señales que entregan distintos tipos de información y estos son:

- Electrones de Auger (composición de la superficie)
- Electrones Secundarios (información topográfica de la muestra)
- Electrones retro-dispersados (número atómico y fases presentes)
- Rayos x característicos (composición atómica de la muestra)
- Rayos X continuos
- Catodoluminiscencia (información de los estados electrónicos)

Para este estudio los electrones secundarios permitieron obtener una imagen de la muestra y dieron la idea 3D de cómo está formado el material. Para el caso de los aerogeles sintetizados la estructura debe ser en tres dimensiones [140].

- **Espectroscopía de Rayos X de energía dispersa (EDX)**

En esta técnica, típicamente se usa el mismo equipo de SEM para enviar el haz de electrones a la muestra, pero cambia el detector que en este caso es un sensor de Rayos X de energía dispersa (EDS). Este sensor capta esta radiación que es característica de cada elemento químico y permite caracterizar químicamente la muestra. Inclusive mediante EDX se puede crear un mapeo gráfico del resultado [141]. Para el caso de estudio, es de interés el análisis elemental para conocer la cantidad de carbono presente en el aerogel y tener una idea de la eficacia del método de reducción aplicado.

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Mediante un análisis FTIR se determinaron los grupos funcionales de los aerogeles de GO [142]. Para ello, se utilizó un espectrómetro FT/IR-6200 (marca Jasco) con una ventana de espectro $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ en modo ATR. Se ha completado con la caracterización elemental EDX para determinar la relación entre los elementos carbono y oxígeno.

La técnica FTIR entregó más información en cuanto a los grupos funcionales, debido a que esta técnica no solo permite el análisis elemental, si no también permite conocer de manera directa los grupos funcionales que están presentes en los materiales usados para la síntesis como en el mismo aerogel, con esto se comprobó el resultado de la reducción a la que han sido expuestas las muestras [143].

Este método consiste en el uso de un haz infrarrojo (IR) de la zona media que pasa a través de un interferómetro que modifica este haz para obtener resultados en forma de espectro. Este haz pasa por la muestra y llega a un detector, parte de la energía es absorbida por los enlaces covalentes presentes moléculas del material. De esta manera, se obtiene un espectro en donde se compara la transmitancia y el número de onda. Es importante notar que esta técnica es limitada para aquellas muestras que tienen moléculas activas para el espectro infrarrojo, lo cual significa que sus enlaces deben tener un momento dipolar, cuando esto ocurre [142].

La radiación IR y el enlace covalente interactúan haciéndolo vibrar, esa oscilación permite que haya un cambio en el momento dipolar de la molécula y así absorbe la radiación IR. Esto es característico para cada enlace molecular debido a que cada uno vibra de forma distinta y es por lo que el resultado obtenido en el espectro es escalable y preciso de tal manera que indica exactamente qué moléculas están presentes en la muestra [110].

- **Espectroscopía Raman**

Los aerogeles se evaluaron también con la espectroscopía Raman, realizada con el espectroscopio Xplora usando un láser a 532 nm (Horiba, Villeneuve d'Ascq, Francia). Mediante esta técnica se pueden observar las bandas características de los materiales. Con esta técnica se analizó el grado de reducción vía los grupos funcionales que hayan quedado después de la reducción del GO o modificación con aminas [62].

Esta espectroscopía busca el cambio de los enlaces polares de una molécula debidos a la interacción de esta con un haz de luz láser, el cual induce una deformación en su nube electrónica y esto es lo que se conoce como cambio de polaridad. De esta manera, cuando la luz incide en la molécula, la mayor cantidad de fotones serán dispersados con la misma energía del haz incidente [144]. Este fenómeno se conoce como dispersión de Raleigh y un muy pequeño número de fotones será dispersado con una energía diferente, a este fenómeno se lo conoce como dispersión Raman [145].

Así la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía del fotón dispersado es lo que se conoce como el cambio o diferencia Raman, esta diferencia es característica para cada molécula y de esos picos observados se podrá tener información sobre las moléculas presentes en el material. Cabe mencionar que, por el método de activación de este fenómeno, se vuelve complementario a la técnica de FTIR porque las moléculas que presentan bandas activas para Raman, no se pueden observar mediante la técnica de infrarrojos [111].

2.3. Pruebas de absorción con aceites vegetales

Una vez fabricados los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido y caracterizados se procedió a realizar las pruebas remoción de aceites vegetales en aguas artificiales. Para ello, se utilizaron aceites vegetales comestibles de distintas viscosidades cinemáticas como son: aceites de Canola (viscosidad cinemática: 78.2 mm²/s) y de Oliva (viscosidad

cinemática: $89 \text{ mm}^2/\text{s}$). Además, se usó un aceite de lubricación de motor a gasolina denominado SAE 20w50 (viscosidad cinemática: $185 \text{ mm}^2/\text{s}$) con el fin de corroborar tendencias y resultados.

Inicialmente, se pigmentó el aceite con un colorante comestible (colorante Oil Red) para poder observar con facilidad si este es o no absorbido por el aerogel. A continuación, se añadió una cantidad conocida del aceite pigmentado (0.1 ml) a 50 ml de agua destilada. Después se dejó al aerogel durante 30 s de equilibrio en el agua. Seguido de esto se empezó a añadir aceite y se procedió a medir el tiempo que tarda en absorberse todo el aceite. Este procedimiento se repitió hasta que el aerogel llegó a la capacidad máxima de absorción. Los datos de cantidad de aceite añadido y tiempo fueron tabulados para calcular la capacidad de absorción del aerogel siguiendo el procedimiento de R. Ganesamoorthy et al [87]. El proceso de remoción de aceite vegetal de aguas artificiales se realizó a temperatura ambiente.

En el proceso de absorción se utilizaron los aerogeles fabricados para determinar a) el efecto del uso de los espaciadores utilizados: CNT y EDA; así como, b) el tipo de congelación, nevera y nitrógeno, y c) la temperatura y tiempo de reacción, ya que estas variables influyen en las características finales del aerogel como son tamaño de poro y porosidad [101]. De esta manera, se puede establecer que existen aerogeles que presenten mejor capacidad de absorción que otros.

Con los datos obtenidos se elaboraron gráficos de la capacidad de absorción gravimétrica (Q_g) vs. tiempo (t), en los que se puede apreciar la cinética y la capacidad de absorción en función del tiempo. Por otra parte, se evaluó el gradiente de porosidad teórica mediante fórmulas empíricas descritas por C. E. Wen et Al. [146].

Para la absorción por gradiente de porosidad se evaluaron tres secciones del propio aerogel sintetizado. Para ello, se dividió la muestra de aerogel en tres partes: superior (TOP), mediana (MID) e inferior (BOT). A continuación, se tomaron medidas de la sección transversal y alto de cada sección para determinar el volumen. Asimismo, se pesaron todas las secciones para, posteriormente, calcular la densidad, porosidad y volumen de poro mediante fórmulas descritas en el apartado 2.2. Finalmente, se realizaron las pruebas de absorción de aceites vegetales en aguas artificiales.

Adicionalmente y con el fin de establecer el efecto de la temperatura en el proceso de absorción, se realizaron ensayos de remoción a una temperatura de 60 °C, tanto del agua como del aceite pigmentado. De esta manera, se pudo determinar una mejora en el proceso de absorción de los aceites con el cambio de la viscosidad del aceite [134].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados de la síntesis y caracterización de los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido

Los aerogeles 3D de óxido de grafeno reducido fabricados fueron caracterizados físicamente para determinar sus propiedades como son densidad, porosidad y tamaño de poro de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.2. En la tabla 3.1. se muestran los resultados de esta caracterización física.

Antes de caracterizar, los aerogeles fabricados fueron divididos en tres zonas para analizar el efecto del gradiente de porosidad conforme la altura del monolito. Para el caso de las muestras GO_FC20 y GO:EDA_85 esta división no fue posible debido a altura del aerogel y solo se lo cortó en dos piezas, de esta manera se analizaron la parte superior e inferior.

Tabla 3.1. Resultados de caracterización física de los aerogeles fabricados

Muestra	Región	Densidad	V _{poro}
		mg/cm ³	cm ³ /g
GO_FC20	TOP	3,900	256,108
	BOT	4,597	217,474
GO_FC200	TOP	3,922	247,241
	MID	3,2	225,893
	BOT	4,833	197,001
GO: CNT_FC20	TOP	2,974	335,724
	MID	3,008	331,938
	BOT	4,615	216,207
GO: CNT_FC200	TOP	2,864	348,633
	MID	3,107	321,348
	BOT	4,414	226,072
GO: EDA_85	TOP	3,218	310,286
	BOT	3,501	285,146
GO: EDA_140	TOP	2,420	412,649
	MID	2,504	398,753
	BOT	3,347	298,279

De acuerdo con los resultados mostrados se puede establecer que se ha obtenido una estructura en tres dimensiones de un aerogel de óxido de grafeno reducido. Además, se observa que numéricamente el valor del volumen de poro disminuye desde la región

superior hacia la inferior en cada una de las muestras. Este valor aumenta en función del contenido de separadores, del tipo de *freeze casting* e incluso a la viscosidad y temperatura del aceite absorbido, este resultado está de acuerdo con lo obtenido por C. Chi et al [147].

Con la caracterización física inicial de los aerogeles de óxido de grafeno, se tiene el primer antecedente que permite cuantificar un gradiente de porosidad en todas las secciones.

En estudios anteriores, como en el de Ran Du et al. [148], se verificó que el gradiente de porosidad de los aerogeles influye en las propiedades de absorción. Además, se plantean el control del gradiente de porosidad para la absorción de gases y aceites. Los autores de este estudio han demostrado que el gradiente de porosidad influye en gran medida en la absorción de aceites vegetales y en la retención de gases como el CO₂. En este caso, se determinó la influencia del volumen de poro en la absorción, es decir, a mayor volumen mayor absorción con tendencias muy claras en cuanto al volumen de poro obtenido ratificando mejor retención de CO₂ y aceites vegetales cuando el tamaño de poro es mayor

3.1.1. Resultados obtenidos de la caracterización mediante SEM

Con el objetivo de analizar la morfología de los aerogeles fabricados y relacionar la estructura obtenida con el método de síntesis seleccionado, se realizó un análisis con microscopía electrónica de barrido SEM.

Según las micrografías de SEM de la muestra GO_FC200 (congelación con nitrógeno líquido), mostradas en la Figura 3.1, se observa que el aerogel presenta una estructura tipo esponja en tres dimensiones independientemente de la zona analizada comprobando el objetivo de obtener una estructura en 3 dimensiones [107].

Además, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.1, se aprecia que existe una diferencia en el tamaño de poros en las distintas zonas del aerogel, es decir, se observa un gradiente de porosidad en función de su sección [110]. Como se ha mencionado, el tamaño de poro es menor en la zona inferior comparado con el de la zona superior.

Esta diferencia se puede corroborar con las micrografías mostradas en las Figuras 3.1 a, b y c. El volumen de poro promedio correspondiente para este aerogel según el tratamiento de imágenes, mediante el procedimiento seguido por M. A. Worsley et al. [149] es de a)

243 cm³/g; b) 220 cm³/g y c) 199 cm³/g. Estos valores obtenidos mantienen la tendencia y valores similares a los mostrados en la Tabla 3.1.

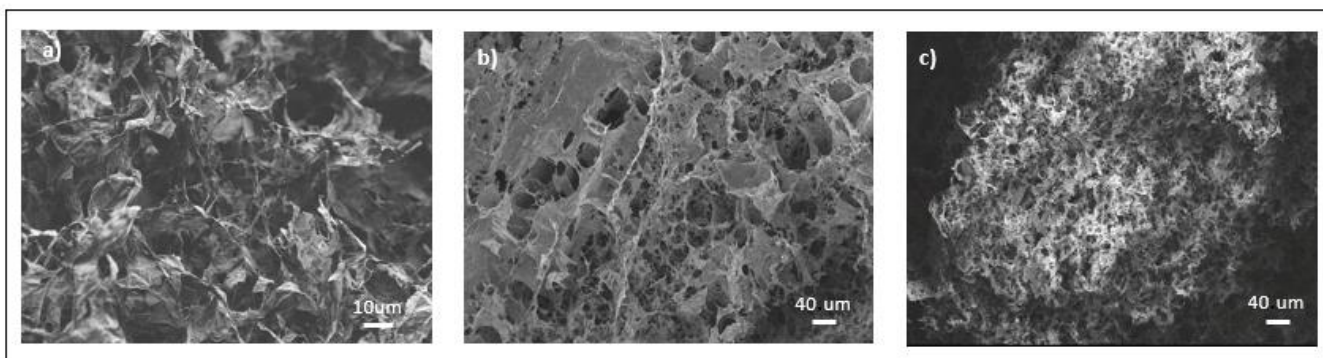


Figura 3.1. Micrografías SEM de la muestra GO_FC200 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT.

En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de la muestra GO_FC20 congelada en nevera convencional a -20°C, sintetizada únicamente con rGO. Para este caso, se puede apreciar la tridimensionalidad del aerogel obtenido ya que se observa que las capas se han ensamblado exitosamente en un aerogel de tres dimensiones.

Es importante mencionar que en la Figura 3.2, aunque se muestran tres zonas en las micrografías, solo se tuvieron dos monolitos para el análisis, esto se debe a que las micrografías de la zona MID se realizaron en la zona de corte. De acuerdo con el tratamiento de imágenes la parte superior del aerogel presenta un volumen de poro igual a 255 cm³/g, mientras que las partes media e inferior tienen valores de 240 cm³/g y 216 cm³/g, respectivamente.

De los valores obtenidos por análisis de imágenes, comparando las Figuras 3.1 y 3.2 se puede notar claramente que hay una diferencia en el volumen de poro dada por la temperatura de congelación a la que estos aerogeles fueron obtenidos. Comprobando que a menor temperatura de *freeze casting* se obtienen mayores tamaños de poro.

A seguir, se han caracterizado los aerogeles obtenidos usando espaciadores de CNT. La Figura 3.3. muestra las micrografías SEM del aerogel GO:CNT_FC200, obtenido mediante congelamiento con nitrógeno líquido a -200 °C. En estas micrografías se observa que se mantiene el gradiente de porosidad de la zona de arriba a la zona de abajo. Como era de esperarse, debido al proceso de *freeze casting* con nitrógeno líquido se puede observar en

la Figura 3.3c que el tamaño de poro es muy pequeño en comparación a las demás muestras de aerogeles.

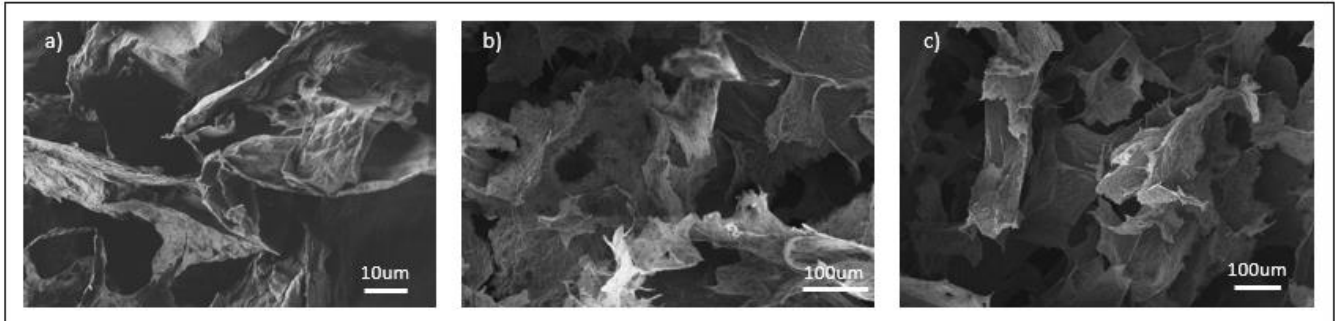


Figura 3.2. Micrografía SEM para muestra GO_FC20 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT.

De acuerdo con el tratamiento de imágenes, la parte superior del aerogel con CNT presenta un volumen de poro igual a $330 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que las partes media e inferior tienen valores de $228 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $212 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Estos valores coinciden y siguen la tendencia de la Tabla 3.1.

Existe una diferencia en cuanto a la estructura de los aerogeles mostrados en las Figuras 3.1 y 3.2 en comparación con los de la Figura 3.3. Se puede notar que para los aerogeles sin espaciadores el arreglo poroso del material se da por el apilamiento de las nano capas de grafeno. Además, se observa una estructura de capas agrupadas de forma tridimensional que en sus espacios da lugar a la formación de poros.

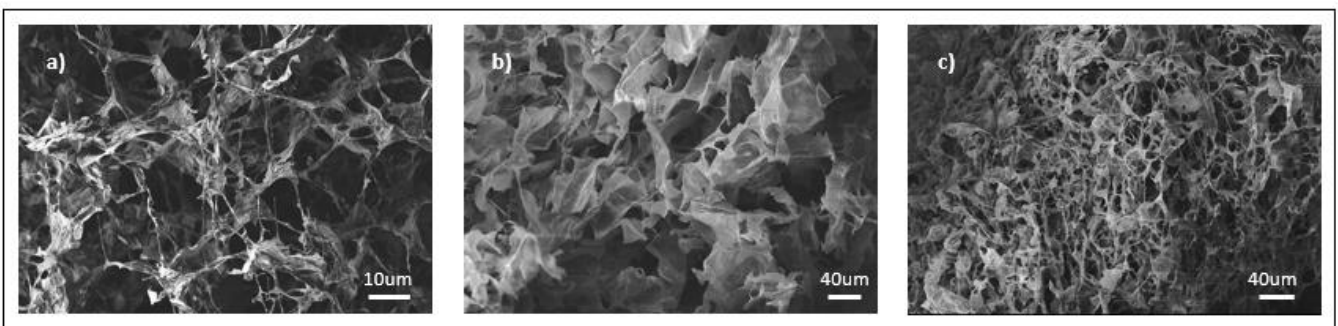


Figura 3.3. Micrografía SEM para muestra GO:CNT_FC200 para zonas a) TOP, b) MID, c) BOT.

En cuanto al aerogel con CNT se observa una estructura en donde los nanotubos conectan las capas de grafeno. Con el uso de los CNT se evidencia el arreglo poroso con espacios vacíos claramente marcados por estos. Además, se nota que las capas de grafeno se encuentran mejor dispersadas en este aerogel.

En las diferentes micrográficas mostradas se aprecia claramente el autoensamble de las nanocapas de grafeno, este proceso se produjo de forma espontánea debido a la hidrofobicidad del material y los enlaces que se forman durante la reacción hidrotermal sin considerar la presencia o no de espaciadores [137]. Además, se evidencia la presencia de poros y mediante el análisis de imágenes se ha comprobado el gradiente de porosidad en las diferentes secciones de los aerogeles. Se determina efectivamente que se trata de una estructura 3D dada la profundidad de campo para la obtención de las imágenes [150].

3.1.2. Resultados obtenidos de la caracterización mediante EDX

En complemento a la técnica SEM y para analizar la reducción de los grupos funcionales portantes de oxígeno se usó la técnica de EDX, la cual permite conocer la relación O/C que es proporcional a la presencia de los grupos funcionales en el material [151].

De esta manera se encontró una relación entre la técnica de *freeze casting*, la presencia de un espaciador (independientemente de CNT o EDA) y las regiones del aerogel con la cantidad de grupos funcionales presentes. Para esto se han escogido únicamente muestras con diferentes procesos de *freeze casting* y una muestra obtenida con espaciadores en su matriz. Además, se realizó el análisis en cada una de las regiones de estos materiales para comprobar este efecto.

El grado de reducción del rGO del aerogel se evaluó mediante un análisis EDX. A continuación, se presentan los resultados obtenidos del ensayo elemental por EDX para las muestras GO_FC20 y GO_FC200 que fueron sintetizadas sin agregar ningún tipo de espaciador, con variación de la temperatura de congelación; así como los resultados de la muestra GO:CNT_FC200 que fue sintetizada usando CNT como espaciadores. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de porcentaje en peso atómico para los elementos carbono y oxígeno y la relación en peso entre estos elementos.

En la Tabla 3.2 se muestra la relación atómica del oxígeno respecto al carbono y por secciones del aerogel. De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2.2, mientras mayor es la relación O/C calculada, mayor es el contenido de oxígeno en el aerogel y como se observa en la tabla aumenta primero con el tipo de *freeze casting*.

Tabla 3.2. Resultados de EDX para muestras con diferente método congelación y con separadores

	GO_FC20			GO_FC200			GO:CNT_FC200		
	BOT	MID	TOP	BOT	MID	TOP	BOT	MID	TOP
Elemento	Wt (%)			Wt (%)			Wt%		
C	74,38	75,17	78,38	70,76	69,74	76,64	61,17	62,09	63,09
O	25,62	24,83	21,62	29,24	30,26	23,36	38,83	37,91	36,91
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
O/C	0,345	0,330	0,275	0,453	0,433	0,305	0,634	0,611	0,585

Al analizar la temperatura de congelación, se puede decir que los aerogeles congelados en nevera convencional (-20 °C) tienen menor cantidad de oxígeno que aquellos sometidos a nitrógeno líquido (-200 °C), lo que indica que hay más grupos funcionales portantes de oxígeno en los aerogeles sintetizados a menor temperatura, debido a que el menor tiempo de congelación no permite que los cristales de hielo se agrupen.

En cambio, al analizar el efecto del uso de espaciadores de CNT se puede decir que existe más contenido de oxígeno para los aerogeles que contienen este espaciador, esto se debe al uso de PVP en su síntesis, lo cual resulta en un decremento de la hidrofobicidad del material y por ende de la capacidad de absorción. Por lo tanto, el mayor contenido de oxígeno se lo atribuye a los grupos funcionales presentes en el material [152].

3.1.3. Resultados obtenidos de la caracterización mediante FTIR

En la Figura 3.4, a manera de ejemplo, se muestran los espectros FTIR de una dispersión del precursor de GO (Graphenea) y del aerogel GO_FC20 por zonas sin espaciadores y con un *freeze casting* de -20°C en nevera convencional. De acuerdo con lo que se observa, el pico ubicado a 875 cm⁻¹ se atribuye a la presencia de iones carbonato en el GO, el cual desaparece en el aerogel debido al proceso de reducción que se requiere para su síntesis [153].

Continuando con la descripción de los picos encontrados, de izquierda a derecha de la Figura 3.4, el pico a 1027 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo fenólico C-O. Luego se observa un pico característico a 1227 cm⁻¹, el cual corresponde al grupo epoxi C-O-C y siguiendo hacia la derecha se encuentra el pico correspondiente a los grupos hidroxilo O-H a 1403 cm⁻¹ ambos con modo de vibración de estiramiento [154].

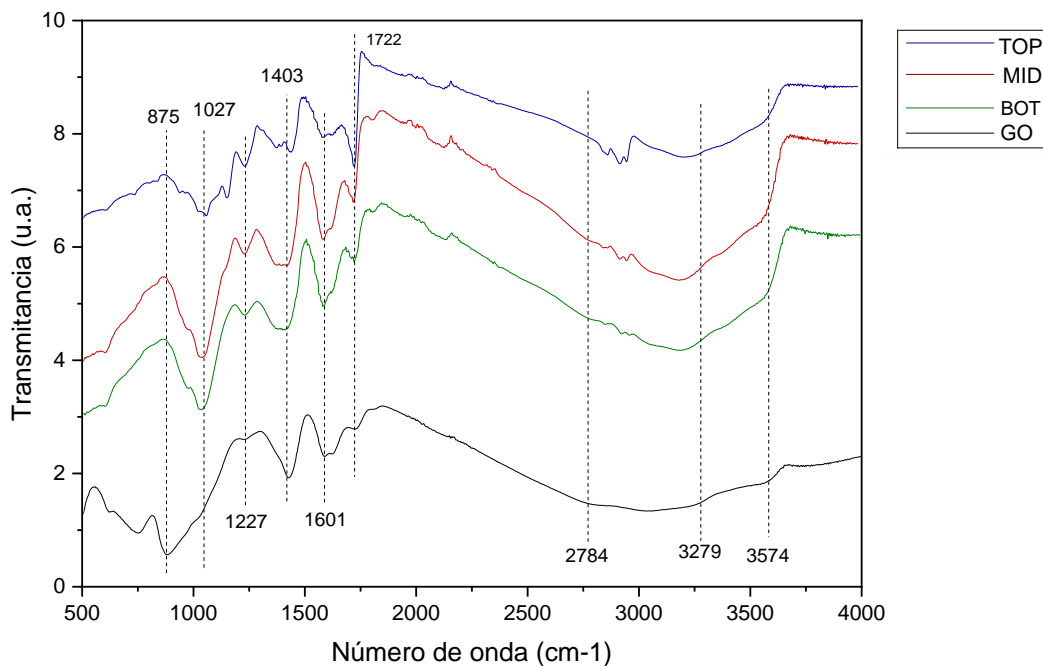


Figura 3.4. Espectros FTIR de la dispersión de GO y aerogel GO_FC20 por zonas TOP, MID y BOT

Mediante los espectros de FTIR obtenidos se ha podido comprobar que la reducción de los grupos funcionales oxigenados se realizó de manera exitosa a través del método de síntesis hidrotérmal y los agentes reductores escogidos. Los resultados obtenidos están alineados con la literatura, ya que se registran patrones similares en la reducción de picos correspondientes a los grupos oxigenados [36]. La reducción se evidenció con el decremento de los picos correspondientes a 1227 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} (epoxi, hidroxil, carboxil respectivamente) mostrados en la Figura 3.4.

Siguiendo hasta 1601 cm^{-1} se encuentra en enlace aromático del grafeno C=C, luego a 1722 cm^{-1} está el pico correspondiente al grupo carboxil C=O. Siguiendo hacia la derecha, se encuentra una banda desde 2785 a 3279 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces C-H y O-H, respectivamente. Este último enlace también está presente en las vibraciones de estiramiento visibles en el pico a 3574 cm^{-1} [132, 154].

3.1.4. Análisis de los picos encontrados por FTIR para el aerogel sin espaciadores.

El análisis de los picos relevantes se hará desde la izquierda a la derecha en la Figura 3.4. Para el primer pico ubicados a 875 cm^{-1} se observa una reducción total de los grupos funcionales carbonatos, pero aparecen grupos fenólicos en el aerogel a 1027 cm^{-1} . Luego, para uno de los grupos importantes como es el epoxi, comparando el aerogel con la

dispersión de GO, se ve que se ha reducido la intensidad del pico a 1127 cm^{-1} lo mismo que ha sucedido con el pico a 1403 cm^{-1} el cual es representativo de los grupos hidroxilo. El pico de 1722 cm^{-1} correspondiente al grupo carboxilo tiene un aumento de intensidad, esto puede deberse a que en la reacción unos grupos se reducen, pero tienden a formarse otros para llegar al equilibrio [154].

El pico a 1601 cm^{-1} , el cual pertenece al enlace aromático del grafeno, ha aumentado considerablemente en intensidad en el aerogel. Por lo tanto, la combinación del efecto de la reducción de grupos funcionales y el aumento de enlaces de grafeno indican una reducción exitosa del óxido de grafeno a grafeno únicamente. También, se nota en el espectro que los mejores resultados de reducción se dan en la zona TOP, esto se afirma porque en esta zona los picos de los grupos funcionales se han reducido considerablemente en cuanto su intensidad, es decir existe una mayor reducción de los grupos funcionales de interés. Esto contribuye a que la mejor zona para la absorción de aceites sea la zona TOP [156].

Existe un pico con alta intensidad que corresponde al grupo carboxilo a 1722 cm^{-1} . Este grupo funcional (-COOH) al contener oxígeno y carbono, causa que en los resultados de los ensayos de EDX se obtenga una alta relación O/C para la muestra FC_20, lo cual podría significar que no ha existido una buena reducción de los grupos funcionales portantes de oxígeno de interés en cuanto a la hidrofobicidad.

Con los resultados obtenidos por FTIR, se puede afirmar que la mayor cantidad de oxígeno presente en la muestra no se debe a los grupos funcionales que afectan a la hidrofobicidad, demostrado por la reducción de los picos de los grupos funcionales de interés (epoxi, hidroxilo, carbonilo). Este mayor contenido de oxígeno mostrado en los resultados de EDX se debe al pico más intenso correspondiente al grupo carboxilo, el cual no afecta en gran medida a la hidrofobicidad del compuesto y por tanto no afecta a la absorción [134].

3.1.5. Análisis de los picos encontrados por FTIR para el aerogel con EDA.

Adicionalmente, se presentan los resultados de la caracterización por FTIR de los aerogeles híbridos de GO con EDA como agente reductor y como molécula espaciadora. Debido a los resultados anteriores muestran una clara tendencia de reducción en el aerogel y comprueban que la zona TOP es la que mejor rendimiento obtendría, se decidió realizar una comparación entre el aerogel obtenido con EDA en su zona TOP con el aerogel sin espaciadores. Esto con el fin de establecer las diferencias en la reducción de los grupos

oxigenados en función de la adición de un separador y establecer la presencia de la molécula EDA en su estructura.

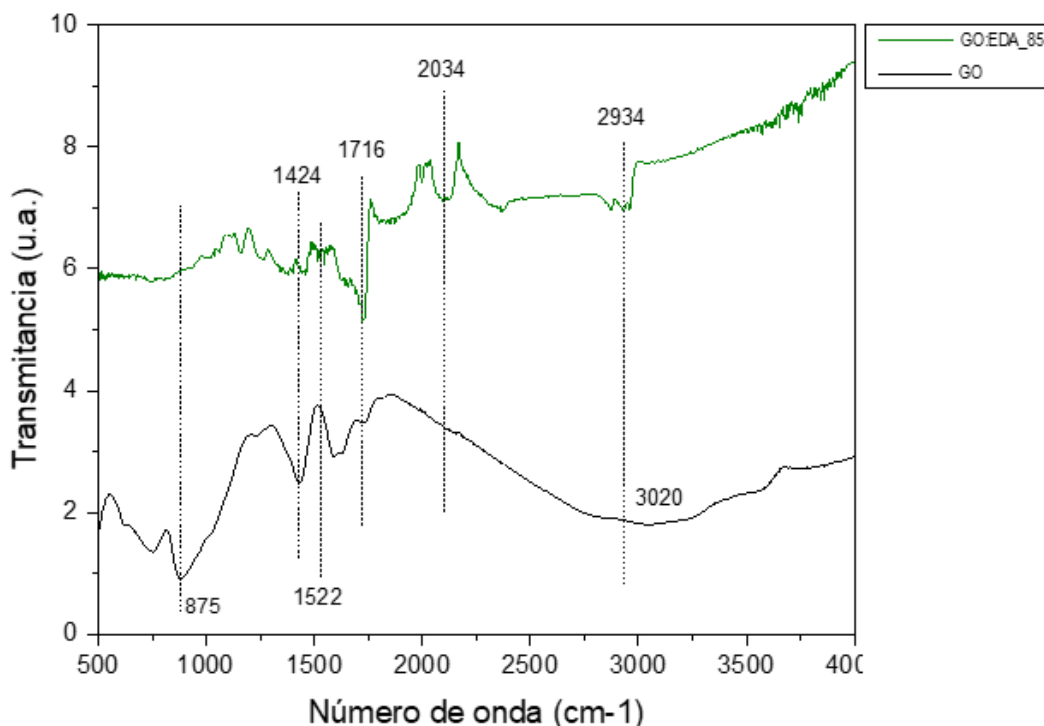


Figura 3.5. Espectro FTIR de la dispersión de GO y el aerogel GO:EDA_85

Por lo tanto, en la Figura 3.5 se muestran los espectros FTIR de una muestra de GO y del aerogel GO:EDA_85 en su zona TOP. Se analiza primero los grupos funcionales de interés y si estos se han reducido. El pico observado a 1250 cm⁻¹, correspondiente al grupo epoxi, ha tenido un ligero aumento de intensidad que no afecta a la hidrofobicidad del material. Luego, se observa un pico a 1423 cm⁻¹ correspondiente al grupo epoxi el cual se ve completamente reducido en el aerogel. Finalmente, existe a 1716 cm⁻¹ el pico correspondiente al ácido carboxílico que se vuelve más fuerte en el aerogel que en la solución de GO.

Se observan picos que pertenecen al grupo amina y confirman la presencia de esta molécula en los aerogeles. Los picos que indican la presencia de etilendiamina en el aerogel corresponden a los ubicados en 1522 cm⁻¹ y 2934 cm⁻¹ que corresponden a vibraciones de flexión del grupo amina N-H, respectivamente [127, 129].

Adicionalmente, se observa, a 2034 cm^{-1} encontramos el compuesto aromático C-H con vibraciones de flexión. Luego, se tiene a 3020 cm^{-1} una banda que indica vibraciones de tensión del grupo O-H y C-H. Además, el pico de los carbonatos presentes en la solución de GO a 875 cm^{-1} ha desaparecido para el aerogel con EDA [22, 91, 94].

3.1.6. Resultados obtenidos de la caracterización mediante espectroscopía Raman

Se comparó las características del precursor de GO con los aerogeles obtenidos por congelación variable mediante espectroscopía Raman. En la Figura 3.6 se exponen los espectros de la banda G, que indica la presencia de la hibridación sp^2 típica del óxido de grafeno, esta se encuentra alrededor de los 1800 cm^{-1} . Por otro lado, la banda D que indica la presencia de defectos en la estructura del material, los cuales pueden venir dados por la presencia de grupos funcionales, vacancias o cualquier otro tipo de defecto, se encuentra alrededor de los 1450 cm^{-1} . El cambio de posición de las bandas que típicamente se encuentran a 1600 y 1350 cm^{-1} puede deberse a las reacciones de reducción por las que han pasado los materiales [157].

Se calculó la relación entre las intensidades de las bandas D y G para las muestras de aerogeles sin espaciadores preparados a diferentes temperaturas de congelación. Esta relación (ID/IG) se emplea típicamente para medir el desorden de las moléculas presentes y los defectos en el material. Los resultados se muestran en la parte superior de la Figura 3.6.

Del cálculo de esta relación de intensidades (ID/IG) se puede decir que el efecto del *freeze casting* para la muestra GO_FC 20 (ID/IG 1.021) a menor temperatura, causa una relación de intensidades mayor, dado a que, a esta temperatura (-20 °C) existe una discontinuidad de las capas de grafeno (mayor cantidad de defectos). Esto puede deberse a la formación de cristales de hielo de mayor tamaño, lo que causa poros más grandes en la matriz y esto explica el por qué se tiene una mejor absorción con este tipo de proceso de congelación [158].

También se ha caracterizado por espectroscopía Raman los aerogeles modificados con EDA, con reducción a 85 °C y a 140 °C , referenciados a un aerogel sin EDA reducido en las mismas condiciones, así se pudo comparar el efecto que tiene la adición de EDA en la síntesis de los aerogeles.

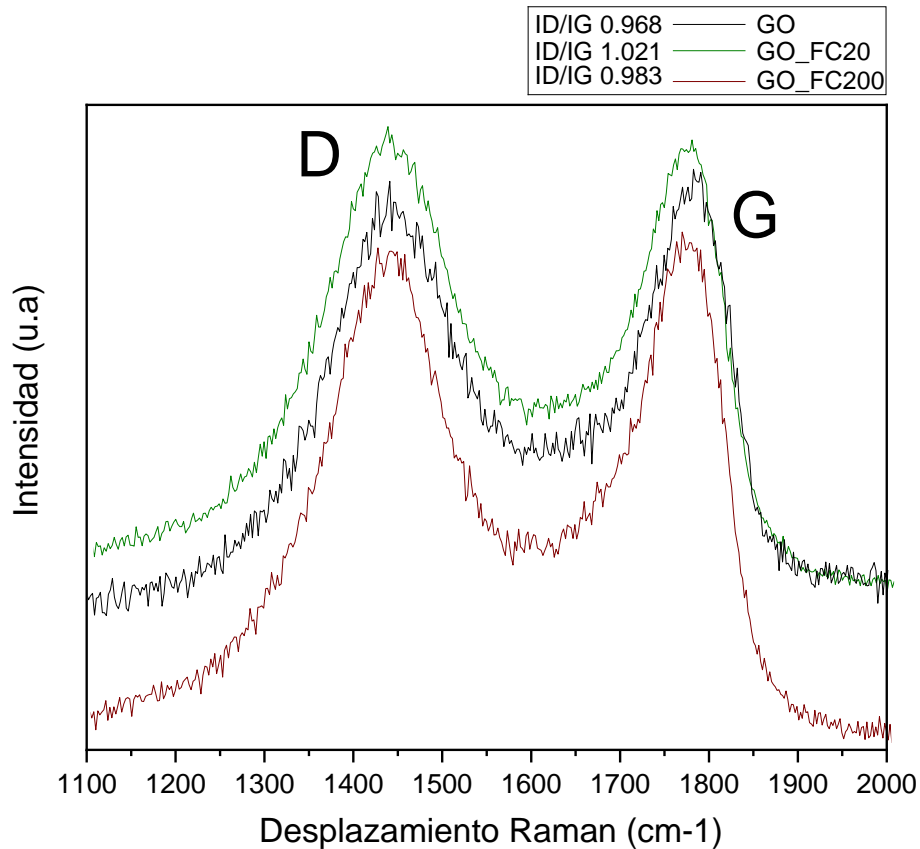


Figura 3.6. Espectros Raman comparación de dispersión de GO, aerogel GO_FC20 y GO_FC200.

En la Figura 3.7. se observa la presencia de las bandas D y G que representan los defectos y la hibridación sp^2 característica del grafeno, respectivamente. Los picos aparecen alrededor de los 1349 cm^{-1} para la banda D y los 1587 cm^{-1} para la banda G. También se muestran la relación entre las intensidades de las bandas que luego permitirán analizar los resultados de la reducción de los grupos funcionales presentes en los aerogeles sintetizados con EDA [159].

En este caso, el crecimiento de EDA como dendrímero (crecimiento tridimensional) sirve de espaciador en el aerogel, lo que causa una menor discontinuidad de las capas de rGO que forman parte de la estructura del aerogel, al ser menor la discontinuidad, o dicho de otra forma, al ser más ordenada la estructura del aerogel, debería mostrarse una menor relación de intensidades ID/IG, debido a que esta relación también es dependiente de la cantidad de defectos de la estructura. Esto último no sucede debido a que, al ser una amina conlleva una alta interacción con los grupos carboxílicos lo que resulta en una relación (ID/IG 1.11) más alta que en los aerogeles sin espaciadores [134].

Al tener mayor continuidad en las plaquetas de rGO es posible que se formen mejores cristales de hielo en la matriz, permitiendo poros más grandes, lo que facilita la absorción. Aun cuando la interacción con los grupos funcionales incrementa los defectos del material (ID/IG alta), lo que debería traducirse en menor hidrofobicidad. En literatura se ha demostrado que este efecto no es de gran relevancia en esta característica para la absorción [160].

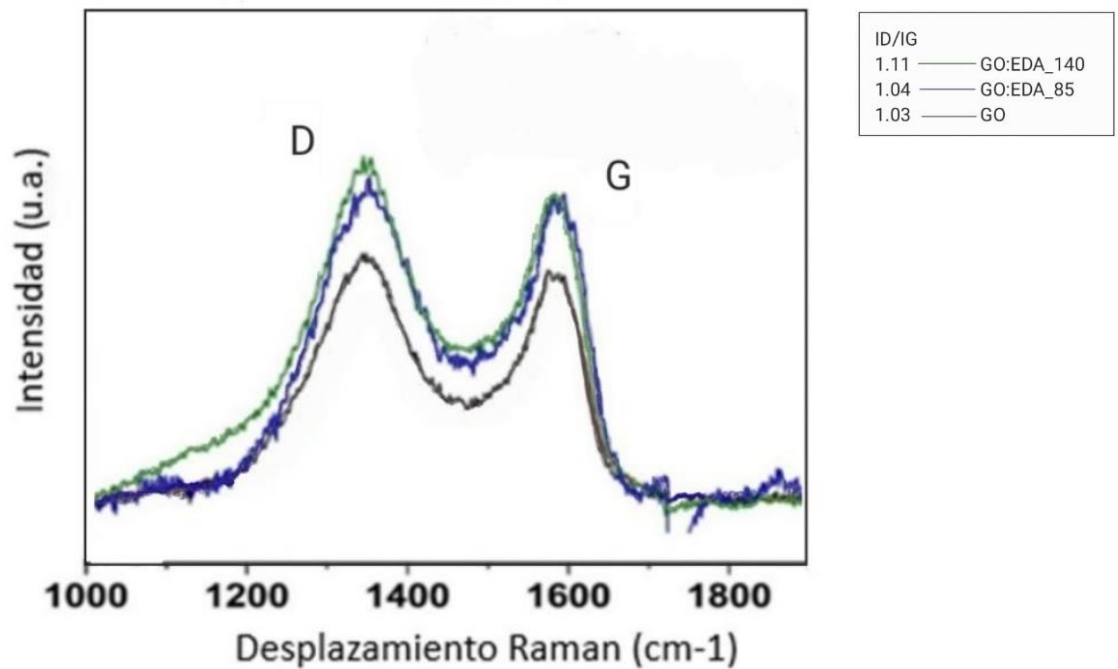


Figura 3.7. Espectros Raman para dispersión de GO y comparación con aerogeles modificados con EDA, en función de la temperatura de síntesis (85 °C y 140 °C).

3.2 Resultados de las pruebas de absorción de aceites vegetales

3.2.1 Resultados del efecto de *freeze casting* en el proceso de absorción.

A continuación, se presentan los resultados de absorción de aceites considerando el efecto del congelamiento en aerogeles de óxido de grafeno reducido con/sin espaciadores. Para ello, se analiza primero el efecto del congelamiento (*freeze casting*) en la síntesis sobre la absorción de los aerogeles que contienen únicamente óxido de grafeno, es decir, los aerogeles GO_FC20 y GO_FC200 que fueron congelados a -20 °C nevera convencional y a -200 °C en nitrógeno líquido, respectivamente. Los resultados se observan en la Figura 3.8. Es importante mencionar que el tiempo de llenado de los aerogeles oscila entre los 400 a 800 s, desde la zona BOT a TOP, respectivamente.

La muestra GO_FC20 ha sido ensayada en su zona superior (TOP) e inferior (BOT), ya que presenta poros de gran tamaño en toda su longitud, pero manteniendo la tendencia del gradiente de porosidad, de acuerdo con lo observado en la micrografía SEM de la Figura 3.2. Mientras que la muestra GO_FC200 se ha ensayado en sus tres zonas TOP, MID y BOT en las cuales el gradiente de porosidad es más considerable. Ambas muestras se han ensayado con el aceite de viscosidad cinemática más alta (aceite de motor) para facilitar la evaluación de la tendencia.

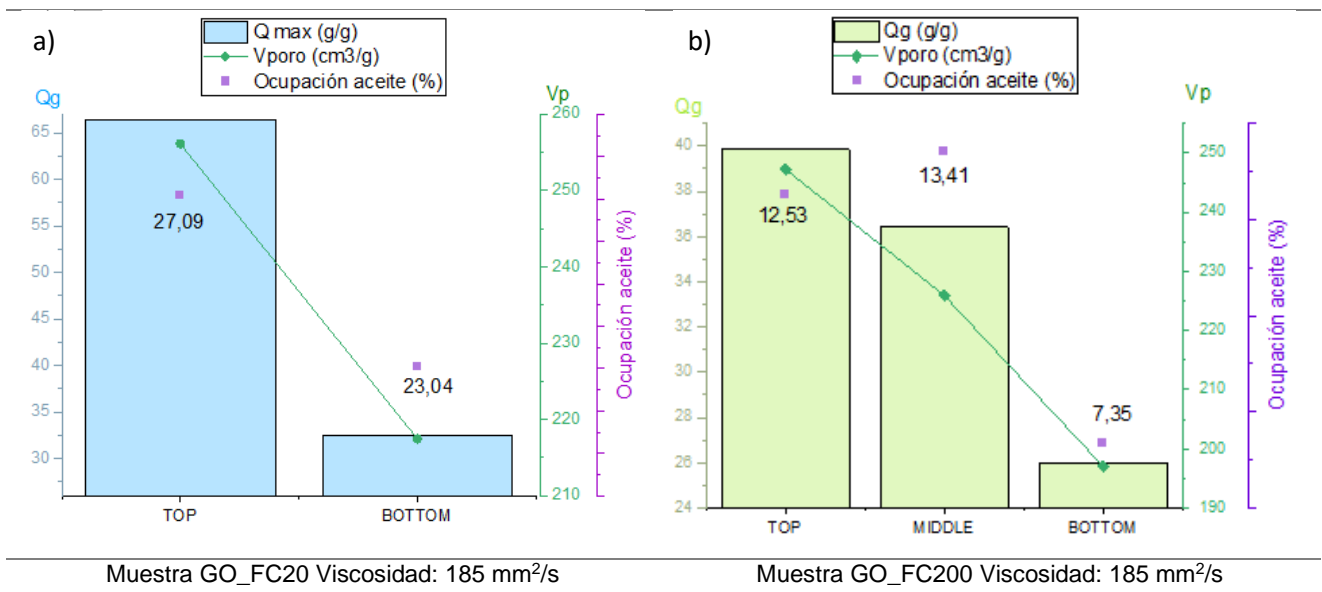


Figura 3.8. Resultados de absorción (Qg y porcentaje de ocupación con aceite) corroborados con el volumen de poro para aerogeles GO_F20 y GO_FC200 congelados a: a) -20°C y b) -200°C.

Se observa que existe un descenso de la capacidad máxima de absorción en función a la zona de ensayo y el volumen de poro, es decir, en la zona TOP hay mayor absorción que en las zonas MID y BOT de la muestra GO_FC200. Esto puede deberse a que el volumen de poro es mayor en las zonas altas, por el proceso de *freeze casting*.

En el proceso de *freeze casting* la solidificación del agua, presente en el hidrogel, inicia por las paredes del recipiente que lo contiene, es de esperar que la solidificación sea más rápida en la zona inferior que en la superior, lo cual permite la coalescencia de los cristales de hielo y por esto los poros resultantes serán de mayor tamaño en la zona TOP, decreciendo hacia la zona BOT. Este proceso hace que exista un gradiente de porosidad dentro de la misma muestra. Por lo tanto, el llenado de estos poros (proceso al que se llamará ocupación del volumen de poro) por el aceite absorbido será facilitado en la zona TOP. Resultados esperados debido a la caracterización inicial mostrada en la Tabla 3.1.

Otro efecto del tratamiento de *freeze casting* es la velocidad de enfriamiento, la cual a su vez depende de la temperatura a la que se realiza el proceso. Las muestras obtenidas con la aplicación de una temperatura de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ tienen menor capacidad de absorción que aquellas que fueron obtenidas mediante congelamiento en nevera convencional a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se puede decir que los aerogeles al ser sometidos al nitrógeno líquido, la solidificación es casi instantánea por lo que los poros formados son demasiado pequeños y el llenado de estos será complicado. En cambio, al ser congelado en nevera convencional los poros son más grandes y se facilita la absorción. Esto se ve reflejado en los resultados de la Figura 3.8.

3.2.2. Resultados de absorción para aerogeles de GO con espaciadores CNT.

A continuación, se analiza el efecto que producen los CNT, como espaciadores en los aerogeles híbridos de GO en los procesos de absorción. Para ello se compara el aerogel sin adición de CNT y aerogeles híbridos con contenido variable de CNT. El ensayo de absorción se realiza con el aceite de mayor viscosidad cinemática $185\text{ mm}^2/\text{s}$ (aceite de motor) para una evaluación más rápida, ya que el efecto es más visible.

Para evitar solapes de gradiente de porosidad y poder evaluar solamente el efecto del contenido de CNT. En la Figura 3.9. se observan las curvas cinéticas de absorción correspondientes a la zona media de cada monolito. Se escoge la zona MID debido a que es una zona representativa de las muestras y el tamaño de poro se encuentra en un valor medio.

Se evidencia una disminución de la capacidad de absorción cuando aumenta el contenido de CNT en el aerogel desde 36.40 g/g que corresponde al aerogel puro de GO hasta 32.30 g/g , correspondiente al aerogel modificado con GO:CNT (1:25) $\mu\text{g/ml}$ CNT. Finalmente, GO:CNT (1:100) $\mu\text{g/ml}$ que muestra la capacidad más baja de absorción (20.90 g/g).

Los resultados indican que la adición de nanotubos, sin ningún tratamiento adicional, no es favorable para el proceso de absorción porque, si bien actúan como espaciadores y de refuerzo de la matriz, en el proceso usado para la síntesis se usa un polímero hidrofílico (PVP) que afecta a la característica final de hidrofobicidad del aerogel [152]. Este agente causa que el aerogel sea más propenso a contener agua en sus poros. Como se mencionó en la metodología, el aerogel se deja un tiempo determinado sobre agua para llegar al equilibrio y debido a que estos aerogeles no tienen buena hidrofobicidad, parte de esa agua ocupa los poros del material lo cual impide que este absorba una mayor cantidad de aceite.

Al analizar la concentración de CNT se observa que, mientras mayor es la concentración de estos espaciadores, la capacidad de absorción va disminuyendo, en la curva del aerogel sin espaciadores se llega a 800 s, cuando se aumentan CNT (1:25) absorbe hasta los 700 s y a la mayor concentración de nanotubos (1:100) solo absorbe hasta los 400 s.

Esto se explica debido a que el aerogel no está absorbiendo únicamente aceite y mientras se encuentra sobre el agua también va ocupando espacios del material durante todo el tiempo del ensayo. De esta manera se acorta la capacidad de absorción de los aceites y se disminuye el tiempo en el cual el aerogel es capaz de absorber.

Los gráficos que se han mostrado son los más representativos de las tendencias mencionadas en cuanto a capacidad de absorción, volumen de poro y el porcentaje de ocupación de aceite en el volumen de poro disponible. Los gráficos obtenidos para todas las muestras ensayadas se encuentran en la sección 7 ANEXO 1. De esta manera se puede verificar las tendencias descritas en el presente trabajo para todas las muestras ensayadas.

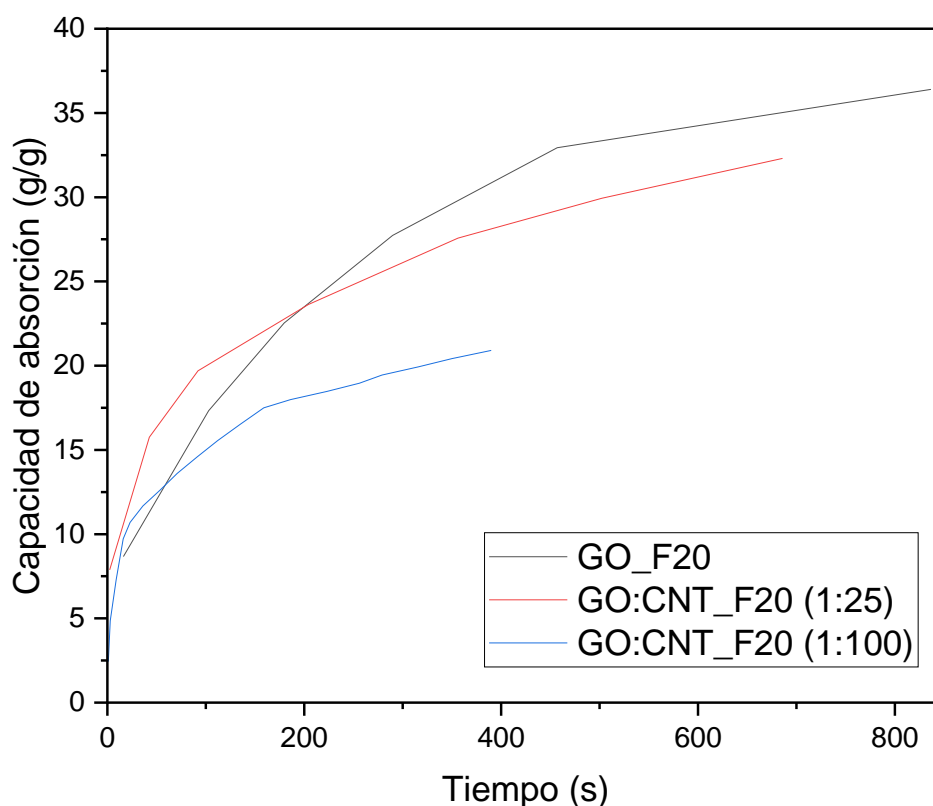


Figura 3.9. Curvas cinéticas de absorción sobre la zona media de los aerogeles GO_FC20 y GO:CNT_FC20 con aceite de viscosidad cinemática 185 mm²/s, para comparación de efecto de espaciadores añadidos

3.2.3. Análisis del efecto de la viscosidad de los aceites sobre la capacidad de absorción en muestras de aerogeles híbridos de GO con CNT

Se continúa con el ensayo de absorción sobre los aerogeles híbridos de GO con CNT, utilizando aceites de menores viscosidades cinemáticas para cubrir un rango amplio de aceites. En la Figura 3.10 se observan los resultados de absorción por secciones y viscosidad de aceite para los parámetros de absorción gravimétrica (Q_g), volumétrica (Q_v) y volumen de poro (V_{poro}).

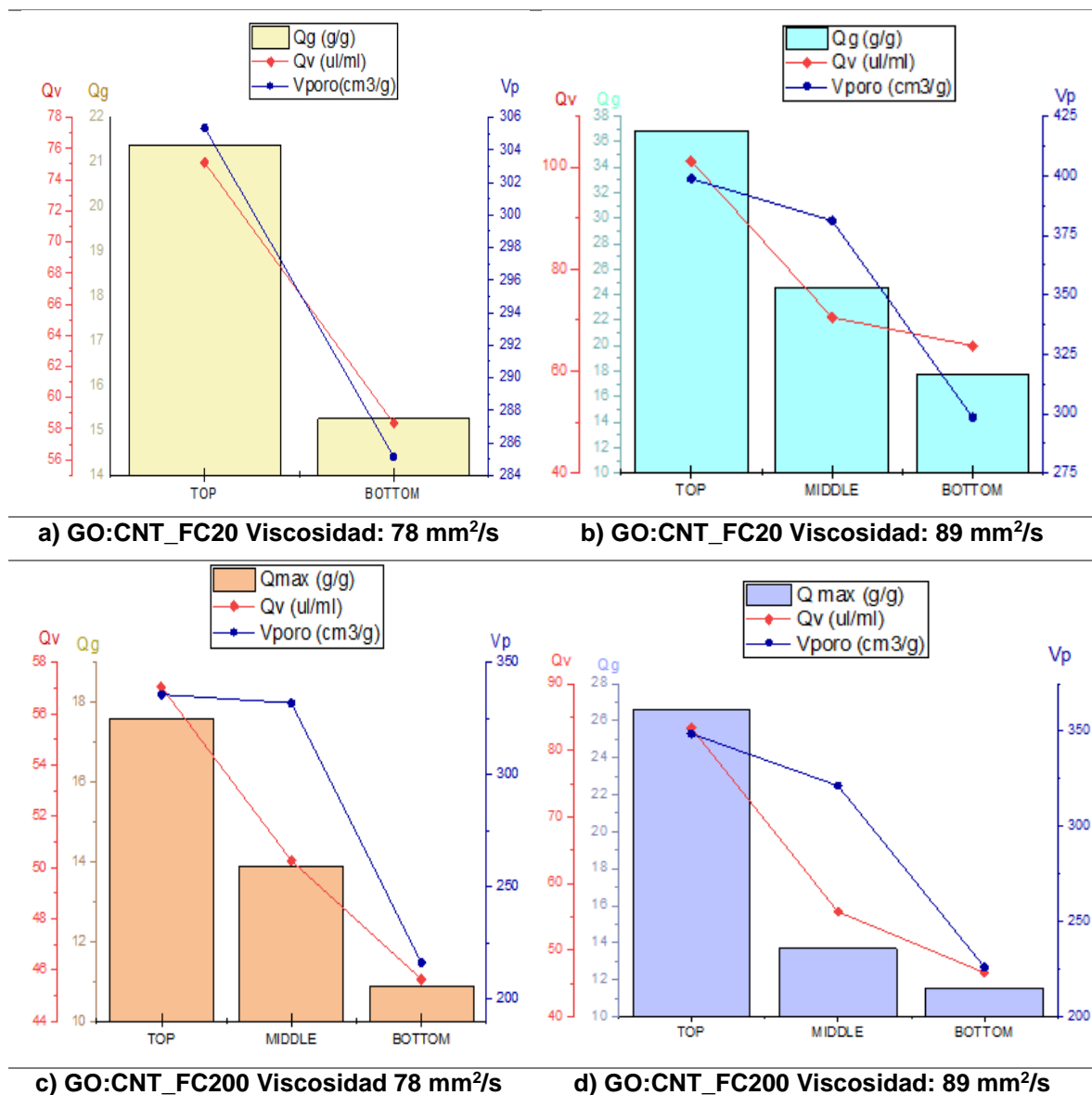


Figura 3.10. Resultados de absorción gravimétrica, volumétrica y volumen de poro para muestras con GO: CNT_FC20 y GO: CNT_FC200.

La capacidad máxima de absorción gravimétrica Q_g desciende desde la zona TOP hasta el BOT para todos los casos y lo mismo ocurre con la capacidad volumétrica Q_v . Esto se

debe a la reducción del volumen de poro. Al comparar la influencia de la viscosidad del aceite, se observa que al pasar de una viscosidad de 78 mm²/s (aceite de Canola) a 89 mm²/s (aceite de Oliva) se tiene una mayor absorción. Esto se debe a la fluidez que presenta el aceite, por tanto, es más fácil que ocupe los poros del aerogel [161].

A seguir, se contrastan los resultados entre dos tipos de los aceites ensayados y la relación que existe en la capacidad de absorción con la viscosidad dinámica, tal como se muestra la Tabla 3.3, donde muestran los valores de absorción máxima por tipo de muestra, aceite y sus respectivas secciones.

Tabla 3.3. Capacidad de absorción gravimétrica máxima (Qg) en función del tipo de aceite utilizando aerogeles modificados con CNT obtenidos por congelación variable.

Muestra aerogel	Canola, VISC= 78mm ² /s			Oliva, VISC=89 mm ² /s		
	TOP	MID	BOT	TOP	MID	BOT
GO:CNT_FC20	21,37	-	15,26	33,59	29,84	17,71
GO:CNT_FC200	17,57	13,9	9,98	26,55	13,69	11,53

Los resultados mostrados en esta tabla indican que la mejor capacidad de absorción (Qg) máxima se presenta para el aceite de oliva, el cual tiene la viscosidad cinemática más alta. Esto se debe a la mejor fluidez que presenta este aceite, lo cual le permite por capilaridad llenar más los espacios libres del aerogel con espaciadores [18].

Al analizar las zonas superiores de los aerogeles híbridos de GO con CNT obtenidos por un mismo método, para la muestra GO:CNT_FC200 se ve que con aceite de Oliva (26,55 g/G) hay mayor absorción que con aceite de Canola (17,57 g/g), y esto se replica también en las zonas media y baja, lo cual refuerza el efecto del gradiente de porosidad inducido.

A continuación, se analiza el efecto del *freeze casting* en los procesos de absorción de aceite utilizando aerogeles GO:CNT_FC20 y GO:CNT_FC200. Para este fin se presenta a modo de ejemplo en la Figura 3.11 las curvas de absorción y la capacidad gravimétrica (Qg), correspondientes a las secciones superiores (TOP) ensayadas con los aceites vegetales de Canola y Oliva, de los aerogeles GO:CNT_FC20 y GO:CNT_FC200.

Los resultados obtenidos con *freeze casting* en nevera convencional a una temperatura de -20 °C son mejores que aquellos resultados del congelamiento por nitrógeno líquido a -200

°C. Esto se debe al tamaño de poro que se obtiene al aplicar diferentes procesos de congelación, tal como se puede apreciar en la Figura 3.11.

Al comparar las curvas, negra (33,59 g/g) y azul (26,55 g/g), que corresponden a la absorción del mismo tipo de aceite (oliva), pero diferente temperatura de congelación se observa que el efecto de congelar a -20 °C presenta mejores resultados que el congelamiento casi instantáneo con nitrógeno líquido. Las curvas correspondientes para la absorción del aceite de canola se encuentran representadas por las líneas roja (21,37 g/g) y verde (17,57 g/g), respectivamente y se observa el mismo resultado, existe mejor absorción con las muestras congeladas a mayor temperatura (-20 °C). Con esto se comprueba que el resultado de obtener poros más grandes en la congelación por nevera convencional promueve una mejor capacidad de absorción del material.

Al comparar las condiciones de síntesis se aprecia que existen valores más altos de absorción cuando las condiciones de síntesis corresponden a temperaturas de congelación de -20 °C, comparados con los resultados de la congelación a -200 °C. Esto se debe al mayor tamaño de poro obtenido a una velocidad de congelación más baja. Es importante mencionar que la tendencia se marca en todas las secciones del material ensayado, por simplicidad de resultados, solo se muestran las secciones superiores en la Figura 3.11.

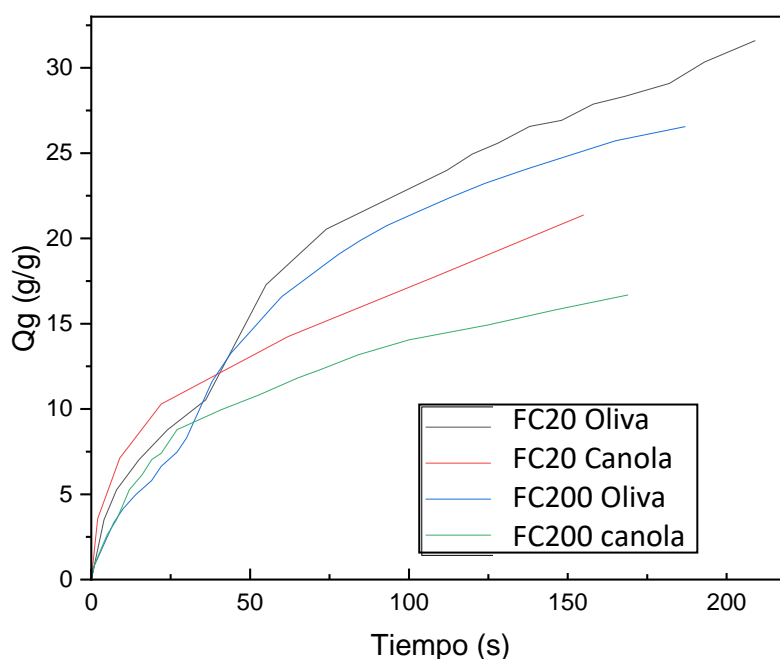


Figura 3.11. Efectos de *freeze casting* en la absorción de aceites vegetales para el aerogel GO:CNT_FC20 y GO:CNT_FC200. Ambos ensayados en la zona superior con los aceites de oliva y canola a viscosidades 89 y 78 (mm²/s) respectivamente.

3.2.4. Resultados de absorción para aerogeles híbridos de GO con EDA.

A continuación, se presentan los resultados de los aerogeles híbridos de GO con EDA que actúa como agente reductor y espaciador. En la Figura 3.12 se muestran los resultados de absorción de aceites de viscosidad cinemática variable en función de las condiciones de síntesis. Tal como se observa, los aerogeles muestran la misma tendencia para ambos casos. Se debe indicar que se consideró 120 s para realizar el proceso de absorción, ya que el proceso es más rápido.

Al comparar las condiciones a la cual se realiza la reacción de reducción, se observa que existen valores más altos de absorción cuando las condiciones de síntesis son 85 °C durante 24 h (122 g/g), comparado a la síntesis a 140 °C por 12 h (93 g/g). Esto se debe a que al mantener más tiempo a la solución en la reacción se llega a reducir de mejor manera los grupos funcionales comparado a suministrar mayor energía pero por menos tiempo [134].

En la Figura 3.12 se comprueba el efecto del gradiente de porosidad debido al tamaño de poro en las tres zonas del material, donde en la parte superior se mantiene la tendencia de presentar los mejores resultados de absorción. Este resultado se ha confirmado en los tres aerogeles sintetizados, con óxido de grafeno puro, con CNT y con EDA, lo cual refuerza que este efecto es importante en la absorción.

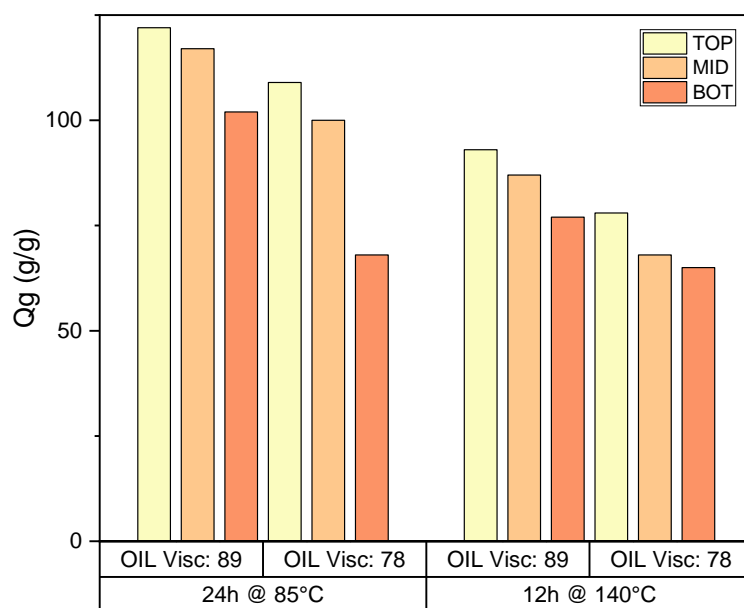


Figura 3.12. Comparación de valores de Qg máximo para muestras sintetizadas con GO:EDA, ensayadas a temperatura ambiente, para diferentes viscosidades de aceites vegetales.

3.2.5 Análisis y comparación de resultados obtenidos para aerogeles de rGO con/sin espaciadores a temperatura ambiente

En la Figura 3.13 se observan los resultados de absorción gravimétrica máxima ($Q_{g_{max}}$) para distintas viscosidades de aceites, contenido de espaciadores (CNT o únicamente GO) y tratamientos de *freeze casting* a temperatura ambiente. Se comparó la capacidad de absorción entre aceite de motor, Canola y Oliva para tener un rango más amplio de viscosidades y analizar su efecto.

El primer punto para analizar es el descenso de Q_g desde la sección más alta (TOP) hasta la más baja (BOT), es una tendencia para todas las muestras. Este fenómeno se debe al gradiente de porosidad, el volumen de poro en las zonas superiores es más grande que en las inferiores.

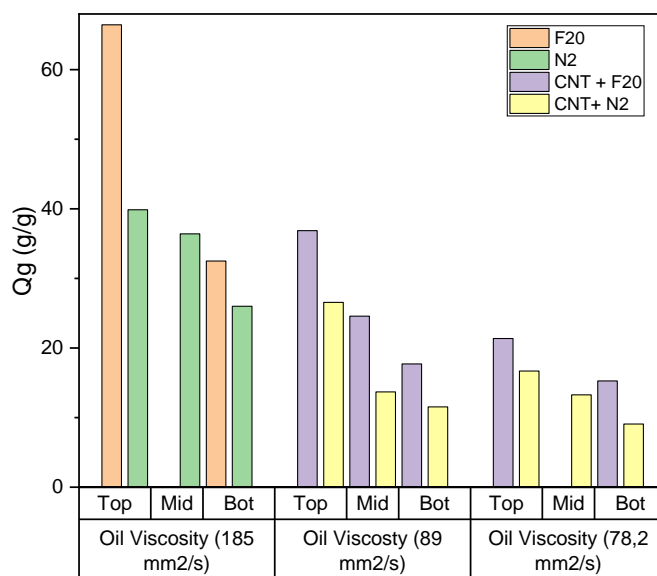


Figura 3.13. Comparación de absorción máxima para aerogeles con GO y GO:CNT.

En el caso del uso de CNT como separadores, se vio que estos no ayudan en sí a la absorción en comparación a las muestras de aerogel que solo estaban compuestas de rGO, en contraste con ciertos estudios anteriores, donde de hecho sí mejoran la absorción pero sometiendo el aerogel a procesos térmicos como el revenido [124].

Este resultado se debe en gran parte a que los CNT en el estudio actual se preparan en una solución con un polímero (PVP) que decrece la hidrofobicidad y así el agua ocupa buena parte del aerogel [162].

Además, en los estudios mencionados, los aerogeles tuvieron tratamientos térmicos posteriores. Prueba de ello es la Figura 3.11 que muestra como decrece la absorción máxima Q_g con el aumento de la concentración de CNT. Los aerogeles sintetizados con estos nanotubos han servido para ver otros efectos como el gradiente de porosidad y el efecto de la viscosidad del aceite a ser absorbido.

En cuanto al proceso de *freeze casting*, cuando solidifica el agua contenida en el hidrogel, este cambio de fase iniciará por las zonas más cercanas a las paredes del recipiente debido a que por ahí se dará el intercambio de energía.

Por lo tanto, en el lugar donde existe mayor contacto del hidrogel con la superficie es el fondo del recipiente que lo contenga, en este caso los poros resultantes serán más pequeños porque la velocidad de congelamiento alta no permite un movimiento de esas partículas y que se puedan juntar y formar cristales más grandes.

En cambio, en las zonas superiores por el efecto del movimiento de los cristales es más factible que se unan más partículas de agua y formen cristales más grandes, que al final del proceso de síntesis serán los poros del aerogel [163].

El efecto de tener poros más grandes es muy relevante para el proceso de absorción y esto se debe a que es más fácil que el aceite ocupe estos poros. Para el caso de poros pequeños se necesita de mayor fuerza que únicamente la gravedad y el efecto de capilaridad para el llenado de todos los poros [164]. De esta manera, mientras mayor sea el tamaño de poro y menos denso el material, mejoran las condiciones de absorción. Además, el tamaño de poro en un aerogel sintetizado en estas condiciones varía de más grande en su zona superior (TOP), a más pequeño en su zona inferior (BOT). Por tanto, todas las muestras muestran un mejor Q_g en la parte superior.

De la Figura 3.13 se puede analizar la influencia de la viscosidad del aceite en la absorción. Se establece que mientras más fluido es el aceite, es más fácil que se llenen los poros sin necesidad de ninguna fuerza externa aplicada.

Este fenómeno se observa claramente con la disminución del $Q_{g_{max}}$ al reducirse la viscosidad cinemática del aceite. Se verá más adelante que si se modifica la temperatura de los fluidos, elevando la energía del ensayo, los resultados incluso mejoran, esto debido

a que los aceites vegetales se vuelven más fluidos y son capaces de llenar más porcentaje del aerogel.

En la Figura 3.14, también se revela el efecto del *freeze casting* usado en la investigación. Por una parte, las muestras que fueron ensayadas con un proceso de congelado en nitrógeno experimentaron una congelación casi instantánea que no da tiempo a que las partículas de agua se junten y así los cristales de hielo no serán muy grandes y por tanto los poros del aerogel van a ser pequeños, lo cual disminuye la capacidad de absorción.

Por otra parte, para los aerogeles ensayados con el congelamiento en nevera convencional a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se nota que, debido a la velocidad de este proceso, es más fácil el movimiento de las moléculas de agua y que estas se agrupan en mayor cantidad, esto influenciado por la hidrofobicidad y que el proceso no sea tan rápido como en el primer caso.

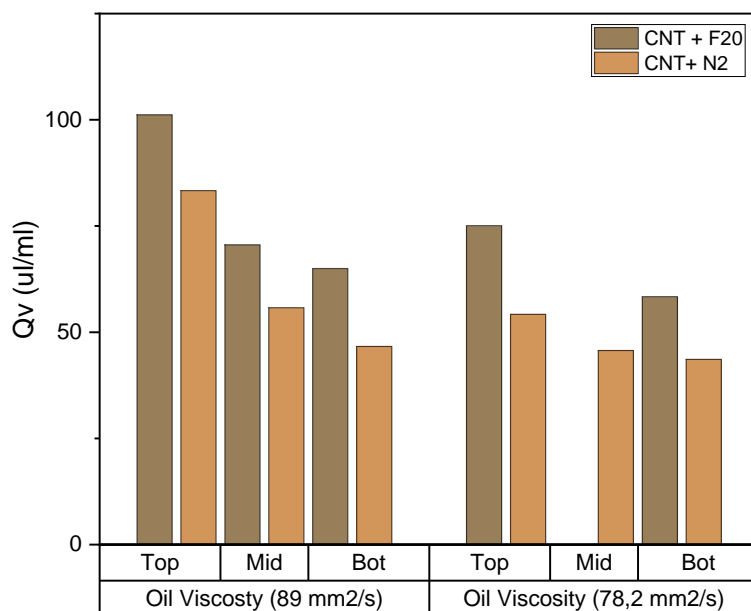


Figura 3.14. Comparación de absorción volumétrica para aerogeles con únicamente con concentración GO: CNT a diferentes métodos de *freeze casting* nevera convencional (FC20) y nitrógeno (FC200) .

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de los aerogeles híbridos de GO usando como agente reductor-espaciador al EDA y a su vez el efecto que este tiene en la capacidad de absorción del material. Se comprobó anteriormente la presencia del grupo amina en estos aerogeles híbridos de GO, esto se muestra en los resultados de FTIR en la Figura 3.4.

Los aerogeles que fueron sintetizados utilizando etilendiamina (EDA), como agente separador, muestran los mejores resultados en cuanto a la absorción de aceites vegetales. Esto se debe a que la EDA sirve a la vez como agente reductor de, prácticamente, todos los grupos funcionales aportantes de oxígeno y como espaciador de las nanocapas de óxido de grafeno reducido. La concentración escogida viene de estudios anteriores en donde se muestra que la absorción depende de la cantidad de EDA añadida [134].

Es necesario entender que esta amina tiene como función el propiciar el auto ensamble de las hojas de rGO por los enlaces π - π , enlaces de hidrógeno, enlaces secundarios (que se eliminan en el proceso de liofilización) y la misma hidrofobicidad del compuesto que permite ese proceso en forma direccional [165].

En estudios anteriores, se ha mencionado que cuando la concentración de EDA es baja, las capas de rGO no se enlazan correctamente causando un hidrogel con poco tamaño de poro por el apilamiento de rGO, se esperaría el efecto contrario con el aumento de la concentración de EDA y efectivamente sucede, pero hasta un límite [110].

Cuando la cantidad de esta amina aumenta en la reacción se mejora la reducción de los grupos funcionales permitiendo un mejor auto-ensamble del rGO mejorando la porosidad y el volumen de poro del aerogel final. Sin embargo, esta mejora tiene un límite y se da cuando la adición de este agente reductor causa un encogimiento del hidrogel, aumentando su densidad y bajando el volumen de poro, lo que se ha visto que resulta en una disminución de la capacidad de absorción [166].

Basados en esta teoría y partiendo en estudios previos, se ha escogió una concentración GOE:EDA (1:2.5) que es la que mejor resultados ha dado [165]. Para este ensayo se variaron las temperaturas y tiempos de síntesis con el fin de analizar mejores condiciones de obtención del material para mejorar su absorción.

La síntesis se ha variado desde 85 °C y 24 h de reducción, suficientes para que la gran mayoría de grupos funcionales sean reducidos [133] y hasta 120 °C y 12 h. Finalmente, se decidió usar también 140 °C a 12 h para analizar únicamente el efecto de la temperatura, en este caso el consumo energético es igualmente menor al primer caso. Los resultados son alentadores con estas técnicas de tal manera que se observará luego los resultados y el análisis de este ensayo con el efecto de proveer una fuente de calor externa.

Se presenta la Figura 3.15 los valores de absorción para el aceite de oliva, el cual presenta los mejores resultados de absorción debidos a su viscosidad. En la parte izquierda se ven los resultados de absorción obtenidos en el aerogel sintetizado a 85 °C durante 24 h, son mejores que los resultantes a 140 °C y 12 h, esto significa que no es necesario añadir a la síntesis demasiada energía a la reacción.

De hecho, es más importante que se mantenga la reacción durante más tiempo para la eliminación de grupos funcionales que puedan afectar la hidrofobicidad del material final, estos resultados se apoyan con los resultados de la espectroscopía Raman que sugieren que para los aerogeles sintetizados a 85 °C se ha logrado una mejor reducción de grupos funcionales.

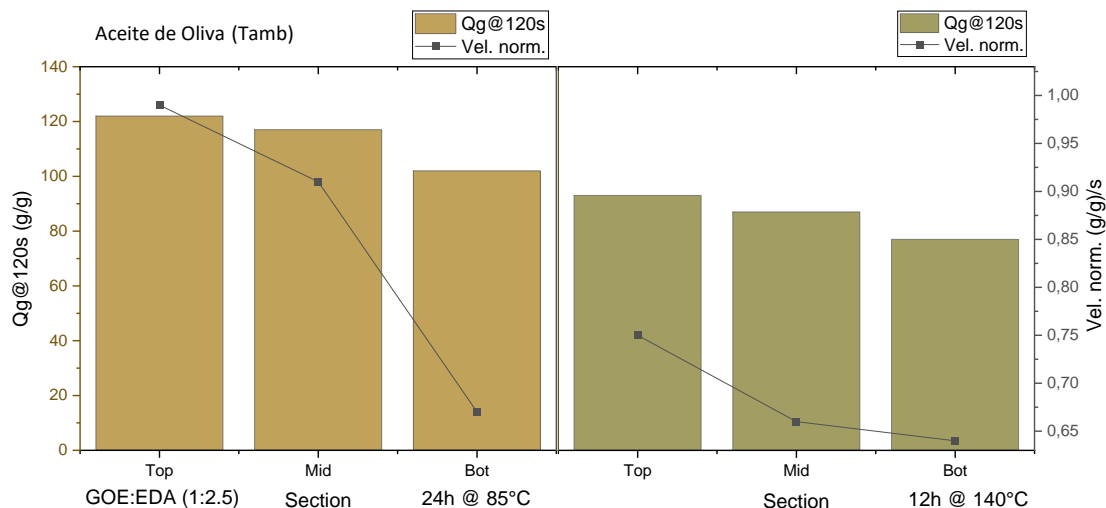


Figura 3.15. Resultados de absorción máxima (barra) y velocidad (línea) para aceite de oliva con aerogeles GO:EDA, a la izquierda se tienen los resultados para la síntesis a 85 °C por 24 h y a la derecha la correspondiente a 140 °C por 12 h. Ensayo realizado a temperatura ambiente.

En la Figura 3.15 también se puede observar el cálculo de la velocidad de absorción para estos aerogeles, se lo ha hecho de forma normalizada, es decir la capacidad de absorción respecto al tiempo. La velocidad máxima alcanzada por el aceite de Oliva es (1,01 (g/g)/s).

En el otro caso la velocidad más alta es (0,75 (g/g)/s), esto es una consecuencia de la viscosidad del fluido y las condiciones de síntesis, el aerogel con mejor hidrofobicidad presenta una mejor velocidad de absorción y en el caso de los sintetizados con EDA se llega a mejores condiciones cuando hay mayor tiempo de reducción [132].

3.2.6. Análisis del efecto de la variación temperatura en el proceso de absorción

Como los resultados han mostrado que hay influencia de la viscosidad de los aceites para la absorción y entendiendo que esta propiedad física es dependiente de la temperatura [167]. Se han ensayado los aerogeles aumentando la temperatura del medio y del aceite a 60 °C, estos resultados se muestran en la Figura 3.16.

Para el ensayo de absorción en temperatura externa (Figura 3.16) con el fin de no inducir efectos secundarios, se ha calentado el agua y el aceite a la misma temperatura 60 °C, lo que modifica la viscosidad de los aceites volviéndolos más fluidos y los resultados fueron aún mejores. Se probaron distintas formas de síntesis variando temperatura y tiempo igual que en el caso de los aceites ensayados a temperatura ambiente.

En estas condiciones la viscosidad del aceite va a variar por el cambio de temperatura volviéndolo más fluido, como lo demostró Shreya N, et al. [168] en su estudio de densidades y viscosidades de aceites vegetales y reforzado por Diamante M, et al. [169]. En ambos casos se encuentra que el aceite de Canola y el de Oliva se vuelven más fluidos a 60 °C, en el caso de la Oliva se llega a una viscosidad absoluta de 0.0261 ± 0.0003 Pa.s que es un 50 % de su valor a temperatura ambiente y para el aceite de canola 0.0188 ± 0.0002 Pa.s [169].

Aprovechando este efecto, se llega a mejores resultados en cuanto a la capacidad de absorción la cual aumenta en un 13 % en comparación a los resultados a temperatura ambiente. Los resultados de este experimento se pueden visualizar en la Figura 3.16 las cuales ayudan a explicar el efecto de la adición de energía al proceso de absorción.

Se confirma en el ensayo a temperatura, que el gradiente de porosidad mantiene su tendencia esperada. Los poros más grandes ubicados en la zona TOP, tienen mayor capacidad de absorción y esta va decreciendo hasta llegar a la zona BOT. Por lo tanto, este efecto es independiente de la temperatura a la que se realice el ensayo.

En la sección 7 ANEXO 2 se podrán encontrar todos los gráficos correspondientes a los resultados de capacidad de absorción por zonas del monolito de todas las muestras obtenidas bajo condiciones a temperatura ambiental y con el ensayo a 60°C.

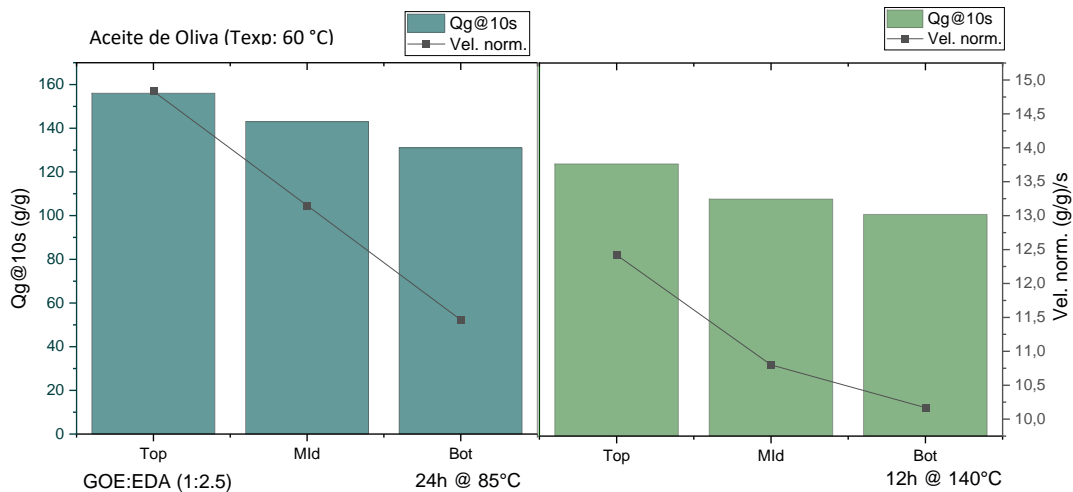


Figura 3.16. Resultados de absorción máxima (barra) y velocidad (línea) para aceite de Oliva con aerogeles híbridos GO:EDA, a la izquierda se tienen los resultados para la síntesis a 85 °C por 24 h y a la derecha la correspondiente a 140 °C por 12 h. Ensayo realizado a 60 °C.

Al analizar la Figura 3.16 se pueden ver los resultados para el aerogel híbrido de GO con EDA sintetizado a 85 °C durante 24 h, siguen siendo mejores que para la síntesis a 140 °C y 12 h, con 156 g/g y 124 g/g (Zona TOP), respectivamente. Se confirma que es mejor mantener la reacción de reducción por más tiempo que con mayor energía. Además, no existe una influencia en este parámetro inducido por la temperatura de ensayo.

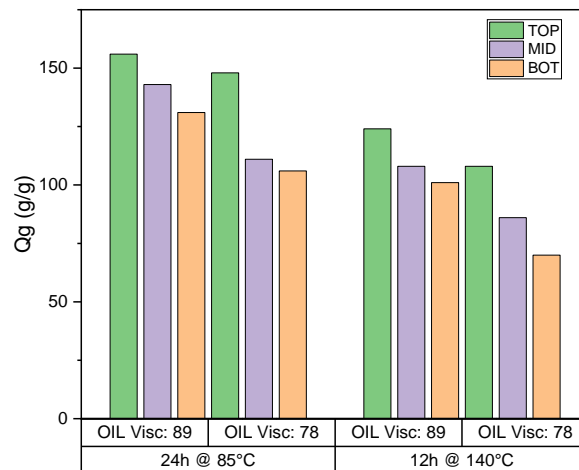


Figura 3.17. Comparación de valores de Qg máximo para muestras sintetizadas con GO:EDA, ensayadas a temperatura de 60 °C, para diferentes viscosidades de aceites vegetales.

Finalmente, se puede explicar la mejora en cuanto a la velocidad y la capacidad de absorción, por el cambio de viscosidad del aceite inducido por la adición de temperatura, esto se debe a que al tener una mejor fluidez existe mayor facilidad para el aceite de moverse por los poros y ocupar un mayor volumen en el aerogel.

La variable que afecta directamente a la velocidad de absorción es la temperatura. La velocidad de absorción ha destacado en los resultados siendo de 15 (g/g)/s para la menor temperatura de síntesis y 12,42 (g/g)/s para la síntesis a mayor temperatura, indicando que los tiempos de absorción, cuando se administra energía al proceso son mucho menores, siendo alentador para futuras investigaciones analizar una temperatura óptima de ensayo para evitar el consumo exagerado de energía.

Al igual que en los casos anteriores, la absorción del aceite de Canola con los aerogeles híbridos presenta valores de capacidad de absorción algo inferiores. Esto se debe a la viscosidad propia del aceite la cual dificulta la absorción al ser menor el efecto de capilaridad, es decir, al ser más viscoso el fluido se necesitan mayores fuerzas de capilaridad para que este pueda llenar todos los poros de material [12].

4. CONCLUSIONES

Para este trabajo se sintetizaron por el método de reducción hidrotermal, aerogeles de rGO, aerogeles híbridos de GO:CNT y GO:EDA, estos últimos obtenidos en dos diferentes condiciones de energía y tiempo, 85 °C por 24 h y 140 °C por 12 h. En todos los casos se obtuvieron aerogeles con estructuras en estructuras tridimensionales de acuerdo con los resultados de microscopia electrónica de barrido. Esto se logró gracias a la reacción de reducción que propicia el autoensamblaje de las nanocapas de grafeno impulsando la hidrofobicidad del material que mejora según la reducción de grupos funcionales portantes de oxígeno.

De acuerdo con la caracterización física del monolito se estable que este presenta un gradiente de porosidad, mostrando así que las zonas superiores presentan un mayor volumen de los poros en comparación con el de las zonas inferiores. además, que este gradiente influye directamente en la capacidad de absorción.

De acuerdo con los resultados de absorción obtenidos se establece que independientemente del tipo de espaciador, síntesis, reductor o aceite de ensayo, los aerogeles obtenidos muestran sus mejores valores de absorción en la zona más alta, denominada como TOP, y la menor capacidad en la zona inferior o BOT.

Al analizar el tipo de congelamiento se establece que por el método de *freeze casting* la congelación del agua se da más rápido en la zona inferior que en la superior y se obtienen poros más pequeños. Además, los poros resultantes van a ser más pequeños en la zona por donde empieza la congelación (zona BOT), que es la parte inferior del aerogel. Por el contrario, en la parte superior se obtienen poros más grandes, lo cual ayuda significativamente a la absorción de aceites.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de absorción de aceites se debe realizar un proceso de solidificación más lento en la síntesis de los aerogeles, esto con el fin de obtener poros más grandes en el aerogel. Cabe indicar que independientemente de la temperatura de congelación, se mantiene la tendencia del gradiente de porosidad en el material final.

Al analizar la adición de los agentes espaciadores, CNT y EDA, en la síntesis de los aerogeles híbridos de GO se determina que se tienen mejores resultados en los procesos

de absorción de aceite al utilizar EDA. Esta mejora puede deberse a que el EDA actúa como agente reductor de la reacción y también como espaciador en el aerogel, mejorando así la hidrofobicidad del material. En cambio, al utilizar CNT como separador implicó el uso de PVP, el cual redujo la característica hidrofóbica del hidrogel y por tanto de absorción.

Adicionalmente, la naturaleza de los aceites también fue evaluada y se comprobó que su viscosidad influye directamente en la capacidad de absorción del aerogel de GO, mientras mayor es la fluidez del aceite mayor es la absorción alcanzada por el aerogel, esto independientemente de su forma de síntesis o espaciadores.

Prueba de esto son los experimentos realizados con el aerogel que GO:EDA_85 modificado con EDA, el cual presentó los mejores resultados al cambiar la temperatura de ensayo a 60°C aumentó su capacidad de absorción en un 13% y además incrementó la velocidad de absorción a 15 (g/g)/s, haciendo mucho más eficiente el proceso de remoción de aceites vegetales en aguas artificiales.

5. RECOMENDACIONES

Es importante mencionar que este trabajo puede ser la base para futuras investigaciones en el ámbito de la absorción de aceites ya que de acuerdo con los resultados obtenidos se ve un incremento cuando se cambian las condiciones de temperatura del ensayo de absorción.

Por otra parte, queda abierto el campo de los espaciadores utilizados, se puede probar más adelante con nuevas propuestas de materiales orgánicos o sintéticos para la mejora de la porosidad sin afectar la hidrofobicidad del aerogel y por último se podría tratar con formas de síntesis verdes que ocupen menor energía en el proceso haciendo ecológicamente eficiente y menos costosa la obtención de estos materiales.

El campo de aplicación puede aumentarse no solo hacia los aceites de uso industrial, sino para la absorción de iones de metales pesados, pesticidas en el campo agrícola, grasas y contaminantes del sector automotriz, entre otros.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Kang, Y. Cui, L. Qin, Y. Yang, and Z. Zhao, "A novel robust adsorbent for efficient oil/water separation: magnetic carbon nanospheres/graphene composite aerogel," *J. Hazard. Mater.*, p. 122499, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122499.
- [2] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, and Y. S. Lin, "Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 99, pp. 28–35, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2012.08.001.
- [3] M. Fingas, *The Basics of Oil Spill Cleanup*. 2013.
- [4] G. Crini and E. Lichtfouse, "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [5] A. Manuscript, "Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions," 2017, doi: 10.1039/C7TA02070H.
- [6] A. Biological and T. Processes, *Advanced biological Treatment Processes*. .
- [7] A. E. Atabani *et al.*, "Non-edible vegetable oils : A critical evaluation of oil extraction , fatty acid compositions , biodiesel production , characteristics , engine performance and emissions production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 211–245, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.013.
- [8] P. M, "Consequences of the technologies of production of refined vegetable oils of seeds on human health." .
- [9] M. M. RADETICĂ, D. M. JOCICĂ, P. M. J. I. CĂ, Z. L. PETROVICĂ, and HELGA F. THOMAS, "Recycled Wool-Based Nonwoven Material as an Oil Sorbent," vol. 37, no. 5, pp. 1008–1012, 2003.
- [10] O. Abdelwahab, N. K. Amin, and E. Z. El-ashtoukhy, "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater," vol. 163, pp. 711–716, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.016.
- [11] P. Taylor, G. F. Bennett, R. W. Peters, and G. F. Bennett, "Critical Reviews in Environmental Control The removal of oil from wastewater by air flotation : A review Author :," no. March 2013, pp. 37–41.
- [12] C. Chen, X. Zhu, and B. Chen, "Covalently cross-linked graphene oxide aerogel with stable structure for high-efficiency water purification," *Chem. Eng. J.*, vol. 354, pp. 896–904, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.034.
- [13] A. P. D. P. D. Busquets, "Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide," 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1605-6.
- [14] W. Chen and L. Yan, "In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for

- three-dimensional architectures,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 8, pp. 3132–3137, 2011, doi: 10.1039/c1nr10355e.
- [15] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, “Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4324–4330, 2010, doi: 10.1021/nn101187z.
- [16] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, and D. Lin, “3D Printing of Graphene Aerogels,” *Small*, vol. 12, no. 13, pp. 1702–1708, 2016, doi: 10.1002/smll.201503524.
- [17] M. Yang *et al.*, “Biomimetic Architected Graphene Aerogel with Exceptional Strength and Resilience,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 6817–6824, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01815.
- [18] L. Wu, Z. Qin, L. Zhang, T. Meng, F. Yu, and J. Ma, “CNT-enhanced amino-functionalized graphene aerogel adsorbent for highly efficient removal of formaldehyde,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 2527–2533, 2017, doi: 10.1039/c6nj03643k.
- [19] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, “A Review on Aerogel: 3D Nanoporous Structured Fillers in Polymer-Based Nanocomposites,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [20] C. Gaudillere and J. M. Serra, “Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 55, no. 2, pp. 45–54, 2016, doi: 10.1016/j.bsecv.2016.02.002.
- [21] J. Y. Hong, E. H. Sohn, S. Park, and H. S. Park, “Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel,” *Chem. Eng. J.*, vol. 269, pp. 229–235, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.01.066.
- [22] C. Zhang, D. M. Dabbs, L. M. Liu, I. A. Aksay, R. Car, and A. Selloni, “Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 32, pp. 18167–18176, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02727.
- [23] I. K. Moon, S. Yoon, K. Y. Chun, and J. Oh, “Highly Elastic and Conductive N-Doped Monolithic Graphene Aerogels for Multifunctional Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6976–6984, 2015, doi: 10.1002/adfm.201502395.
- [24] M. A. Worsley *et al.*, “Synthesis and characterization of highly crystalline graphene aerogels,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 11013–11022, 2014, doi: 10.1021/nn505335u.
- [25] M. A. E. Cunha, L. F. França, M. E. Araújo, and N. T. Machado, “Adsorption of buriti oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) in-Alumina adsorbents in supercritical CO₂,” no.

- November 2015, 2010, doi: 10.13140/RG.2.1.1611.9766.
- [26] Y. Li, "Pretreatment of Oilfield Produced Water Using Ionic Liquids for Dissolved Air," p. 8, 2017.
- [27] S. Bhatia, Z. Othman, and A. L. Ahmad, "Coagulation – flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract : Optimization studies," vol. 133, pp. 205–212, 2007, doi: 10.1016/j.cej.2007.01.034.
- [28] C. Yang, "Electrochemical coagulation for oily water demulsification," vol. 54, pp. 388–395, 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2006.10.019.
- [29] H. Inan, A. Dimoglo, H. Sim, and M. Karpuzcu, "Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation," vol. 36, pp. 23–31, 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00148-5.
- [30] B. Tansel and B. Pascual, "Chemosphere Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use : Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications," *Chemosphere*, vol. 85, no. 7, pp. 1182–1186, 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.07.006.
- [31] M. Muruganathan, G. B. Raju, and S. Prabhakar, "Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation," vol. 40, no. January, pp. 69–75, 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2004.01.005.
- [32] A. L. Ahmad, M. F. Chong, S. Bhatia, and S. Ismail, "Drinking water reclamation from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology," vol. 191, no. August 2005, pp. 35–44, 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.06.033.
- [33] "Enhanced hydrophilic and antibacterial activity against *E. coli* of PVDF ultrafiltration membrane blended with Ag 3 PO 4 /TiO 2 nanocomposite Xiaoting Hong," vol. 86, no. 0571.
- [34] A. Srinivasan and T. Viraraghavan, "Bioresource Technology Oil removal from water using biomaterials," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 17, pp. 6594–6600, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.079.
- [35] I. Babangida, "Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy," pp. 1505–1519, 2015.
- [36] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, and D. S. Lee, "One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 85–95, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.007.
- [37] A. A. Yaroshevsky, "Abundances of Chemical Elements in the Earth ' s Crust," vol.

- 44, no. 1, pp. 48–55, 2006, doi: 10.1134/S001670290601006X.
- [38] W. Kutschera, “THE HALF-LIFE OF Walter Kutschera 14 C — WHY IS IT SO LONG?,” vol. 00, no. 00, pp. 17–22, 2019, doi: 10.1017/RDC.2019.26.
- [39] E. H. L. Falcao and F. Wudl, “Carbon allotropes : beyond graphite and diamond,” vol. 531, no. January, pp. 524–531, 2007, doi: 10.1002/jctb.
- [40] J. K. Luo, Y. Q. Fu, H. R. Le, J. A. Williams, and S. M. Spearing, “Diamond and diamond-like carbon MEMS,” vol. 147, 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/7/S12.
- [41] M. A. Davies, C. J. Evans, R. R. Vohra, B. C. Bergner, and S. R. Patterson, “Application of precision diamond machining to the manufacture of microphotronics components,” *Lithogr. Micromach. Tech. Opt. Compon. Fabr. II*, vol. 5183, p. 94, 2003, doi: 10.1117/12.506373.
- [42] D. D. L. Chung, “Review Graphite,” vol. 7, pp. 1475–1489, 2002.
- [43] A. D. Jara, A. Betemariam, G. Woldetinsae, and J. Y. Kim, “Purification, application and current market trend of natural graphite: A review,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 671–689, 2019, doi: 10.1016/j.ijmst.2019.04.003.
- [44] H. Horacek, “Gaskets with Expandable Graphite Treated with Nitric , Sulphuric , Phosphoric Acids and Ferric Chloride,” 2015, doi: 10.4236/oalib.1101297.
- [45] M. Buzaglo, I. P. Bar, M. Varenik, L. Shunak, S. Pevzner, and O. Regev, “Graphite-to-Graphene: Total Conversion,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 8, 2017, doi: 10.1002/adma.201603528.
- [46] P. S. Karthik, A. L. Himaja, and S. P. Singh, “Carbon-allotropes: Synthesis methods, applications and future perspectives,” *Carbon Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 219–237, 2014, doi: 10.5714/CL.2014.15.4.219.
- [47] H. W. Kroto, H. J. R. O. S. C, C. R. F, and S. R. E. C, “C60—The Third Man,” 1993.
- [48] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, A. Ardavan, and G. A. D. Briggs, “Observation of Ordered Phases of Fullerenes in Carbon Nanotubes,” no. JUNE, pp. 22–24, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.245507.
- [49] M. S. Dresselhaus, “Fullerenes,” 1993.
- [50] W. Kratschmer, L. D. Lamb., K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, “Solid C60: A new form of carbon,” *Nature*, 1990.
- [51] P. C. Eklund, “Fullerenes,” *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 8, pp. 2054–2097, 1993, doi: 10.1557/JMR.1993.2054.
- [52] C. F. Casper, “Structure , properties and applications of fullerenes,” 1996.
- [53] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, “Electronic properties of doped fullerenes,” vol. 649, 2001.
- [54] Z. Li, Z. Liu, H. Sun, and C. Gao, “Superstructured Assembly of Nanocarbons :

- Fullerenes , Nanotubes , and Graphene,” 2015, doi:
10.1021/acs.chemrev.5b00102.
- [55] E. Ali *et al.*, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 393, 2014.
- [56] S. Niyogi *et al.*, “Chemistry of single-walled carbon nanotubes,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1105–1113, 2002, doi: 10.1021/ar010155r.
- [57] K. S. Ibrahim, “Carbon nanotubes – properties and applications : a review,” vol. 14, no. 3, pp. 131–144, 2013, doi: 10.5714/CL.2013.14.3.131.
- [58] B. F. Jogi, M. Sawant, M. Kulkarni, and P. K. Brahmkar, “Dispersion and Performance Properties of Carbon Nanotubes (CNTs) Based Polymer Composites: A Review,” *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, vol. 02, no. 04, pp. 69–78, 2012, doi: 10.4236/jeas.2012.24010.
- [59] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, and G. Z. Chen, “Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors,” *Prog. Nat. Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 777–788, 2008, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.03.002.
- [60] S. Imtiaz, M. Siddiq, A. Kausar, S. T. Muntha, J. Ambreen, and I. Bibi, “A Review Featuring Fabrication, Properties and Applications of Carbon Nanotubes (CNTs) Reinforced Polymer and Epoxy Nanocomposites,” *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 36, no. 4, pp. 445–461, 2018, doi: 10.1007/s10118-018-2045-7.
- [61] B. S. Harrison and A. Atala, “Carbon nanotube applications for tissue engineering,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 2, pp. 344–353, 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.07.044.
- [62] K. Sun, W. Peng, H. Li, and S. Song, “Recovery of Au(CN)₂⁻ with magnetic reduced graphene oxide hydrogel in aqueous leach solution,” *Hydrometallurgy*, vol. 176, no. February, pp. 208–215, 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.02.001.
- [63] K. S. Novoselov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 666, no. 2004, 2012, doi: 10.1126/science.1102896.
- [64] M. Manuel and R. Dolores, “Premios Nobel de Química y Física, 2010,” vol. 33, pp. 397–405, 2010.
- [65] Google, “Google académico,” *Graphene*.
https://scholar.google.es/scholar?hl=es&as_sdt=0%2C5&q=graphene&btnG=.
- [66] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.
- [67] C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, “Graphene, the new nanocarbon,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, pp. 2457–2469, 2009, doi:

- 10.1039/b815239j.
- [68] A. R. Ranjbartoreh, B. Wang, X. Shen, and G. Wang, "Advanced mechanical properties of graphene paper," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 1, 2011, doi: 10.1063/1.3528213.
- [69] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD synthesis of graphene," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 10–12, pp. 297–322, 2013, doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [70] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, "Graphene : synthesis and Graphene , since the demonstration of its easy isolation by the exfoliation of," *Mater. Today*, vol. 15, no. 3, pp. 86–97, 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5.
- [71] P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno, "Planer nano-graphenes from camphor by CVD," vol. 430, pp. 56–59, 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.06.081.
- [72] Y. Hernandez *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," pp. 563–568, doi: 10.1038/nnano.2008.215.
- [73] M. Lotya *et al.*, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions," no. 11, pp. 3611–3620, 2009.
- [74] P. Taylor *et al.*, "Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review," no. May 2012, pp. 37–41, 2010, doi: 10.1080/10408430903505036.
- [75] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, and T. F. Baumann, "Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 14067–14069, 2000, [Online]. Available: http://www.keysight.com/upload/cmc_upload/All/6C0608753-90480-08-12-1999.pdf?&cc=GB&lc=eng.
- [76] C. Lee, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," vol. 385, no. 2008, 2012, doi: 10.1126/science.1157996.
- [77] X. Li, "Chemically Derived, Ultrasoother Graphene Nanoribbon semiconductors," vol. 1229, no. 2008, 2012, doi: 10.1126/science.1150878.
- [78] A. R. Torabi, A. S. Rahimi, and M. R. Ayatollahi, "Mixed mode I / II fracture prediction of blunt V-notched nanocomposite specimens with nonlinear behavior by means of the Equivalent Material Concept," *Compos. Part B*, vol. 154, no. July, pp. 363–373, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.09.025.
- [79] M. Helmi, A. Kudus, and M. R. Zakaria, "Oxidation of Graphene via a Simplified Hummers ' Method for Graphene- Diamine Colloid Production," *J. King Saud Univ. - Sci.*, 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2019.05.002.
- [80] R. E. Hoffman Williams S. Hummers Jr, "Preparation of Graphitic Oxide," vol. 208, no. 1937, p. 1937, 1957.

- [81] K. Narasimharao, "Synthesis of Graphene Oxide by Modified Hummers Method and Hydrothermal Synthesis of Graphene-NiO Nano Composite for Supercapacitor Application," vol. 5, no. 6, 2016, doi: 10.4172/2169-0022.1000284.
- [82] S. Korkmaz and A. Kariper, "Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications," *J. Energy Storage*, vol. 27, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101038.
- [83] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [84] I. Chemistry, "Graphene oxide and its application as adsorbent to wastewater treatment George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni * and Kostas A. Matis," doi: 10.1002/jctb.4220.
- [85] X. Yang *et al.*, "Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 453, pp. 107–114, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.04.042.
- [86] Y. Zhao, C. Hu, Y. Hu, H. Cheng, G. Shi, and L. Qu, "A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 45, pp. 11371–11375, 2012, doi: 10.1002/anie.201206554.
- [87] R. Ganesamoorthy, V. K. Vadivel, R. Kumar, O. S. Kushwaha, and H. Mamane, "Aerogels for water treatment: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 329, p. 129713, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.129713.
- [88] Z. S. Wu *et al.*, "Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 37, pp. 5130–5135, 2012, doi: 10.1002/adma.201201948.
- [89] E. A. Neskromnaya *et al.*, "Synthesis and Evaluation of Adsorption Properties of Reduced Graphene Oxide Hydro- and Aerogels Modified by Iron Oxide Nanoparticles," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 467–475, 2020, doi: 10.1134/S2075113320020264.
- [90] Y. Hui, W. Xie, and H. Gu, "Reduced Graphene Oxide/Nanocellulose/Amino-Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite Aerogel for Excellent Oil Adsorption," *ES Food Agrofor.*, pp. 38–44, 2021, doi: 10.30919/esfaf531.
- [91] C. Feng *et al.*, "Superhydrophobic and Superoleophilic Micro-Wrinkled Reduced Graphene Oxide as a Highly Portable and Recyclable Oil Sorbent," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 15, pp. 9977–9985, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01648.
- [92] X. Liu *et al.*, "A facile hydrothermal method – fabricated robust and ultralight weight

- cellulose nanocrystal-based hydro / aerogels for metal ion removal,” 2019.
- [93] B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong, J. W. Choi, and Y. S. Huh, “3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities,” no. 5, pp. 4020–4028, 2012.
- [94] S. Z. Zu and B. H. Han, “Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: Formation of supramolecular hydrogel,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13651–13657, 2009, doi: 10.1021/jp9035887.
- [95] A. I. Pruna, A. C. Cárcel, A. Benedito, and E. Giménez, “The effect of solvothermal conditions on the properties of three-dimensional N-doped graphene aerogels,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/nano9030350.
- [96] N.-H. Kima, T. Kuilab, and J.-H. Leea, “Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application,” *This J. is © NanoGe J. Energy Sustain.*, no. 1, pp. 11002–11003, 2012, doi: 10.1039/c0xx00000x.
- [97] H. Sun, Z. Xu, and C. Gao, “Multifunctional , Ultra-Flyweight , Synergistically Assembled Carbon Aerogels,” pp. 2554–2560, 2013, doi: 10.1002/adma.201204576.
- [98] H. Yang, T. Zhang, M. Jiang, Y. Duan, and J. Zhang, “Ambient pressure dried graphene aerogels with superelasticity and multifunctionality,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19268–19272, 2015, doi: 10.1039/c5ta06452j.
- [99] M. Ding and C. Li, “Recent Advances in Simple Preparation of 3D Graphene Aerogels Based on 2D Graphene Materials,” vol. 10, no. January, pp. 1–9, 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.815463.
- [100] X. Zhang *et al.*, “Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 18, pp. 6494–6497, 2011, doi: 10.1039/c1jm10239g.
- [101] P. Ngoc Hong, “Carbon Nanotube and Graphene Aerogels – The World’s 3D Lightest Materials for Environment Applications: A Review,” *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 6, no. 6, p. 277, 2017, doi: 10.11648/j.ijmsa.20170606.12.
- [102] Q. Shao *et al.*, “Carbon nanotube spaced graphene aerogels with enhanced capacitance in aqueous and ionic liquid electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 751–759, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.052.
- [103] C. Wang, S. Yang, Q. Ma, X. Jia, and P. Ma, “Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds,” *Carbon N. Y.*, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.001.
- [104] C. Jiao *et al.*, “Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-

- toughness and its heavy metal adsorption study,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 83, pp. 133–141, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.061.
- [105] K. J. Reddy, K. J. McDonald, and H. King, “A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 397, pp. 96–102, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.041.
- [106] S. Kabiri, D. N. H. Tran, T. Altalhi, and D. Losic, “Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal,” *Carbon N. Y.*, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.08.092.
- [107] H. Lv *et al.*, “Exceptionally porous three-dimensional architectural nanostructure derived from CNTs/graphene aerogel towards the ultra-wideband EM absorption,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 196, no. April, p. 108122, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108122.
- [108] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, and J. Qiu, “Ultralight and highly compressible graphene aerogels,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2219–2223, 2013, doi: 10.1002/adma.201204530.
- [109] C. Qu, D. Roc, V. Astudillo, and M. Y. Zobeiri, “Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompósitos a base de caucho natural .”
- [110] Y. Bo *et al.*, “Preparation of elastic graphene aerogel and its adsorption of oil,” *J. Porous Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 39–56, 2021, doi: 10.1007/s10934-020-00964-3.
- [111] P. L. McCarty, J. Bae, and J. Kim, “Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved?,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 17, pp. 7100–7106, 2011, doi: 10.1021/es2014264.
- [112] Y. Zhu, W. Wang, H. Yu, and A. Wang, “Preparation of porous adsorbent via Pickering emulsion template for water treatment: A review,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 88, pp. 217–236, 2020, doi: 10.1016/j.jes.2019.09.001.
- [113] M. Gander, B. Je, and S. Judd, “Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment : a review with cost considerations,” vol. 18, pp. 119–130, 2000.
- [114] M. Quéméneur and Y. Marty, “Fatty acids and sterols in domestic wastewaters,” *Water Res.*, vol. 28, no. 5, pp. 1217–1226, 1994, doi: 10.1016/0043-1354(94)90210-0.
- [115] C. E. Keefer and H. Kratz, “The Digestion of Garbage with Sewage Sludge,” *Sewage Work. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 14–23, Jun. 1934, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/25028363>.
- [116] I. Ali and V. K. Gupta, “Advances in water treatment by adsorption technology,” *Nat. Protoc.*, vol. 1, no. 6, pp. 2661–2667, 2007, doi: 10.1038/nprot.2006.370.

- [117] R. Wahi, L. A. Chuah, T. S. Y. Choong, Z. Ngaini, and M. M. Nourouzi, "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 113, pp. 51–63, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.04.015.
- [118] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 499–511, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
- [119] Steven C. Gibson and Robert Scarberry., *Sorbents for liquid hazardous substance cleanup and control*. 1988.
- [120] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody, and S. Kokot, "Porous Materials for Oil Spill Cleanup : A Review of Synthesis," pp. 159–170, 2003.
- [121] Y. Luo, S. Jiang, Q. Xiao, C. Chen, and B. Li, "Highly reusable and superhydrophobic spongy graphene aerogels for efficient oil/water separation," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-07583-0.
- [122] C. Yu and X. Han, "Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review," no. Iwmeecs, pp. 290–293, 2015, doi: 10.2991/iwmeecs-15.2015.55.
- [123] I. A. W. Tan, B. H. Hameed, and A. L. Ahmad, "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 111–119, 2007, doi: 10.1016/j.cej.2006.09.010.
- [124] X. Wu, Z. Li, Y. Zhu, J. Wang, and S. Yang, "Ultralight GO-Hybridized CNTs Aerogels with Enhanced Electronic and Mechanical Properties for Piezoresistive Sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 22, pp. 26352–26361, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c04080.
- [125] I. Bharti, N. Gupta, and K. M. Gupta, "Novel Applications of Functionally Graded Nano, Optoelectronic and Thermoelectric Materials," *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, no. January 2013, pp. 221–224, 2013, doi: 10.7763/ijmmm.2013.v1.47.
- [126] H. Hu, Z. Zhao, Y. Gogotsi, and J. Qiu, "Compressible Carbon Nanotube – Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption," 2014.
- [127] X. Xu, Q. Zhang, Y. Yu, W. Chen, H. Hu, and H. Li, "Naturally Dried Graphene Aerogels with Superelasticity and Tunable Poisson's Ratio," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 41, pp. 9223–9230, 2016, doi: 10.1002/adma.201603079.
- [128] M. Hua *et al.*, "Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out," *Nature*, vol. 590, no. 7847, pp. 594–599, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03212-z.
- [129] F. Ye, J. Zhang, L. Liu, and H. Zhan, "Effect of solid content on pore structure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics produced by freeze

- casting,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1421–1424, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2010.10.066.
- [130] G. Gorgolis and C. Galiotis, “Graphene aerogels : a review,” vol. 032001.
- [131] C. Wang *et al.*, “Freeze-Casting Produces a Graphene Oxide Aerogel with a Radial and Centrosymmetric Structure,” 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01747.
- [132] A. Pruna, A. C. Cárcel, A. Barjola, A. Benedito, and E. Giménez, “Tailoring the performance of graphene aerogels for oil/organic solvent separation by 1-step solvothermal approach,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 8, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/nano9081077.
- [133] J. Huang, H. Liu, S. Chen, and C. Ding, “Graphene aerogel prepared through double hydrothermal reduction as high-performance oil adsorbent,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 226, no. June, pp. 141–150, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.09.014.
- [134] A. I. Pruna, A. Barjola, A. C. Cárcel, B. Alonso, and E. Giménez, “Effect of varying amine functionalities on CO₂ capture of carboxylated graphene oxide-based cryogels,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/nano10081446.
- [135] T. D. Burchell and T. R. Pavlov, “Graphite: Properties and Characteristics,” *Compr. Nucl. Mater. Second Ed.*, pp. 355–381, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11777-1.
- [136] J. Shim and K. A. Striebel, “Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 934–937, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00235-0.
- [137] J. Wang and M. W. Ellsworth, “Graphene Aerogels,” vol. 19, no. 5, pp. 241–247, 2009.
- [138] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [139] S. H. Aharinejad and A. Lametschwandtner, “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy,” in *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy: Techniques and Applications*, Vienna: Springer Vienna, 1992, pp. 44–51.
- [140] H. Seiler, “Secondary electron emission in the scanning electron microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 11, 1983, doi: 10.1063/1.332840.
- [141] C. O. Colpan, Y. Nalbant, and M. Ercelik, “Fundamentals of Fuel Cell Technologies Organic Rankine cycle Organic Rankine cycle condenser,” vol. 4, 2018, doi:

- 10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6.
- [142] G. Grundmeier, A. Von Keudell, and T. De los Arcos, "Fundamentals and Applications of Reflection FTIR Spectroscopy for the Analysis of Plasma Processes at Materials Interfaces," *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, no. 9, pp. 926–940, 2015, doi: 10.1002/ppap.201500087.
- [143] S. Štandeker, A. Veronovski, Z. Novak, and Ž. Knez, "Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions," *Desalination*, vol. 269, no. 1–3, pp. 223–230, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.10.064.
- [144] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, "Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse," *Egypt. J. Forensic Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 209–215, 2016, doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- [145] L. D. Barron and A. D. Buckingham, "Rayleigh and Raman Optical Activity," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 381–396, 1975, doi: 10.1146/annurev.pc.26.100175.002121.
- [146] C. E. Wen, Y. Yamada, A. Nouri, and P. D. Hodgson, "Porous Titanium with Porosity Gradients for Biomedical Applications," *Mater. Sci. Forum*, vol. 539–543, pp. 720–725, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.720.
- [147] C. Chi *et al.*, "3D hierarchical porous graphene aerogels for highly improved adsorption and recycled capacity," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 194, pp. 62–67, 2015, doi: 10.1016/j.mseb.2014.12.026.
- [148] * and Jin Zhang* Ran Du , Zhe Zheng , Nannan Mao , Na Zhang , Wenping Hu, "No Fluorosurfactants-Directed Preparation of Homogeneous and Hierarchical-Porosity CMP Aerogels for Gas Sorption and Oil Cleanup," *Mater. views*, vol. 4, no. 1, pp. 88–100, 2557.
- [149] M. A. Worsley *et al.*, "Ultralow density, monolithic WS₂, MoS₂, and MoS₂/graphene aerogels," *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 4698–4705, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b00087.
- [150] P. Liu *et al.*, "3D Lamellar-Structured Graphene Aerogels for Thermal Interface Composites with High Through-Plane Thermal Conductivity and Fracture Toughness," *Nano-Micro Lett.*, vol. 13, no. 1, 2021, doi: 10.1007/s40820-020-00548-5.
- [151] I. Miklo, J. Mensah, and K. La, "Preparation and characterization of a nitrogen-doped mesoporous carbon aerogel and its polymer precursor," vol. 4, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7318-4.

- [152] G. Singla, S. N. Bhange, M. Mahajan, and S. Kurungot, "Facile synthesis of CNT interconnected PVP-ZIF-8 derived hierarchically porous Zn/N co-doped carbon frameworks for oxygen reduction," *Nanoscale*, vol. 13, no. 12, pp. 6248–6258, 2021, doi: 10.1039/d0nr09156a.
- [153] G. Fu *et al.*, "Boosting Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with 3D Graphene Aerogel-Supported Ni/MnO Particles," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 5, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1002/adma.201704609.
- [154] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.
- [155] A. Pruna, C. Alfonso, A. Benedito, and E. Gim, "Hydrothermal-Freeze-Casting of Poly (amidoamine) -Modified Graphene Aerogels towards CO 2 Adsorption," pp. 7–13, 2021.
- [156] R. Xu, W. Liu, J. Cai, and Z. Li, "Robust RGO composite aerogels with high adsorption capabilities for organic pollutants in water," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 257, no. March 2020, p. 117876, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117876.
- [157] X. Mi, G. Huang, W. Xie, W. Wang, Y. Liu, and J. Gao, "Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu 2+ ions," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 13, pp. 4856–4864, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.06.013.
- [158] X. Zhu, C. Yang, P. Wu, Z. Ma, and Y. Shang, "Precise control of versatile microstructure and properties of graphene aerogel via freezing," 2020, doi: 10.1039/c9nr07861d.
- [159] V. A. Online and M. Banaei, "RSC Advances," 2015, doi: 10.1039/C5RA12086A.
- [160] R. Unless, P. Act, W. Rose, T. If, and W. Rose, "One-step synthesis of graphene oxide-polyamidoamine dendrimer nanocomposite hydrogels by self-assembly," 2016.
- [161] S. Deville, "Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities," pp. 1913–1927, 2010, doi: 10.3390/ma3031913.
- [162] M. O. Mavukkandy, Q. Zaib, and H. A. Arafat, "CNT/PVP blend PVDF membranes for the removal of organic pollutants from simulated treated wastewater effluent Authors:," *Biochem. Pharmacol.*, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.10.029.
- [163] I. Nelson and S. E. Naleway, "Intrinsic and extrinsic control of freeze casting," *Integr. Med. Res.*, vol. 8, no. 2, pp. 2372–2385, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.11.011.
- [164] R. Valverde and M. Ángel, "La capilaridad como inspiración en física : una revisión histórica," pp. 1–22.

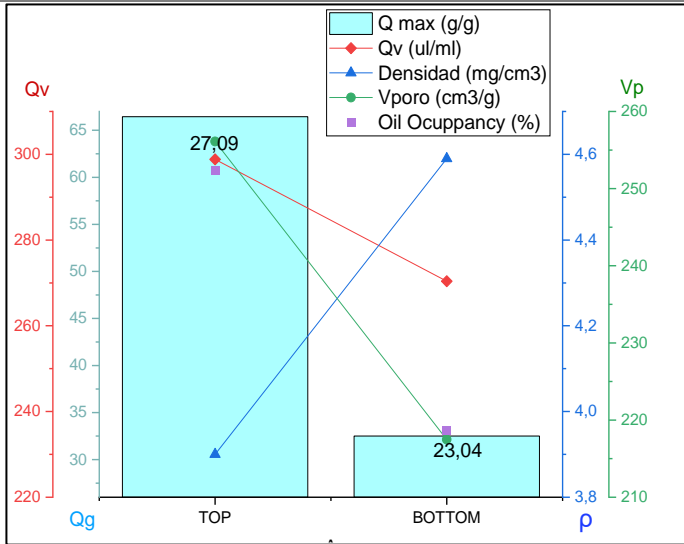
- [165] T. T. P. N. X. Trinh *et al.*, "Fabrication, characterization, and adsorption capacity for cadmium ions of graphene aerogels," *Synth. Met.*, vol. 247, no. December 2018, pp. 116–123, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.11.020.
- [166] W. Wan, F. Zhang, S. Yu, R. Zhang, and Y. Zhou, "Hydrothermal formation of graphene aerogel for oil sorption : the role of reducing agent , reaction time and temperature †," *New J. Chem.*, 2016, doi: 10.1039/C5NJ03086B.
- [167] E. O. Egbogah and J. T. Ng, "An improved temperature-viscosity correlation for crude oil systems," vol. 5, pp. 197–200, 1990.
- [168] S. N. Sahasrabudhe, V. Rodriguez-Martinez, M. O'Meara, and B. E. Farkas, "Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling," *Int. J. Food Prop.*, vol. 20, no. 2, pp. 1965–1981, 2017, doi: 10.1080/10942912.2017.1360905.
- [169] L. M. Diamante and T. Lan, " Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹ ," *J. Food Process.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1155/2014/234583.

7. ANEXOS

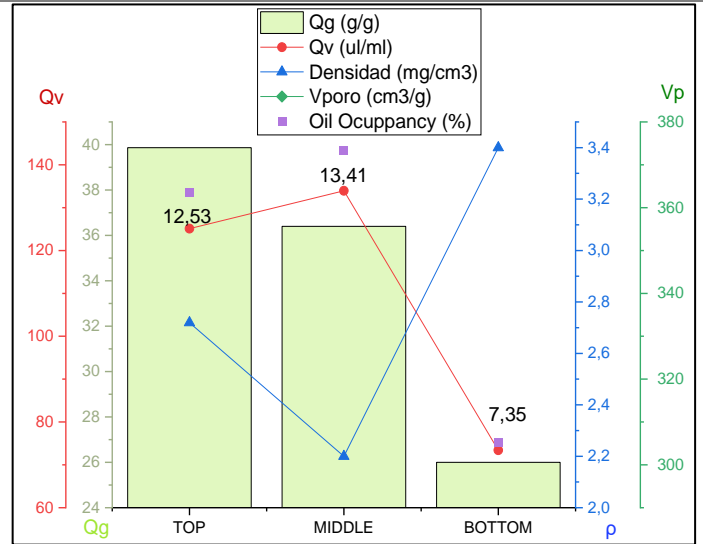
7.1. ANEXO 1

GRÁFICOS DE ABSORCIÓN, DENSIDAD, VOLUMEN DE PORO Y OCUPACIÓN DE ACEITE

MUESTRAS DE OXIDO DE GRAFENO SIN ESPACIADORES (GO)

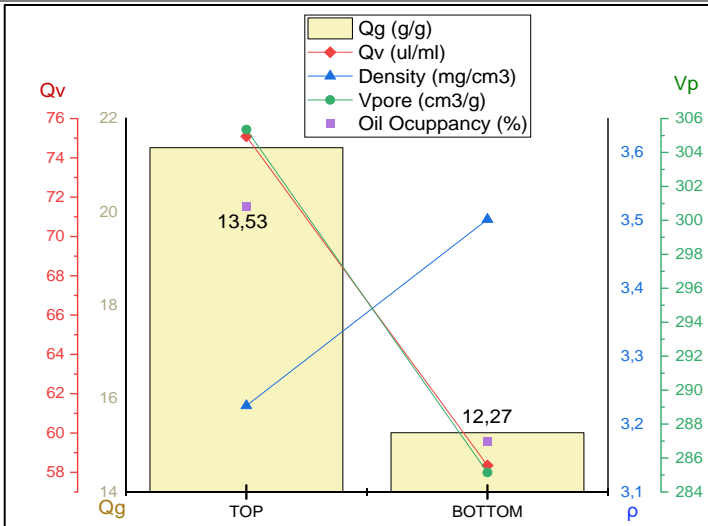


GO_FC20, viscosidad 185 mm²/s

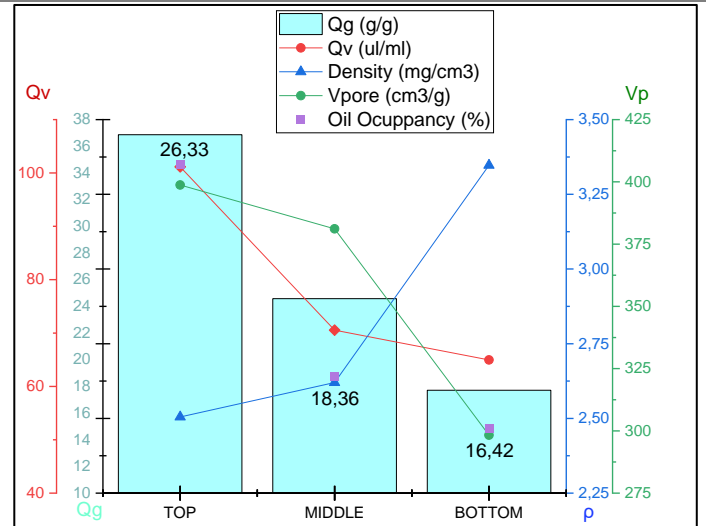


GO_FC200, viscosidad 185 mm²/s

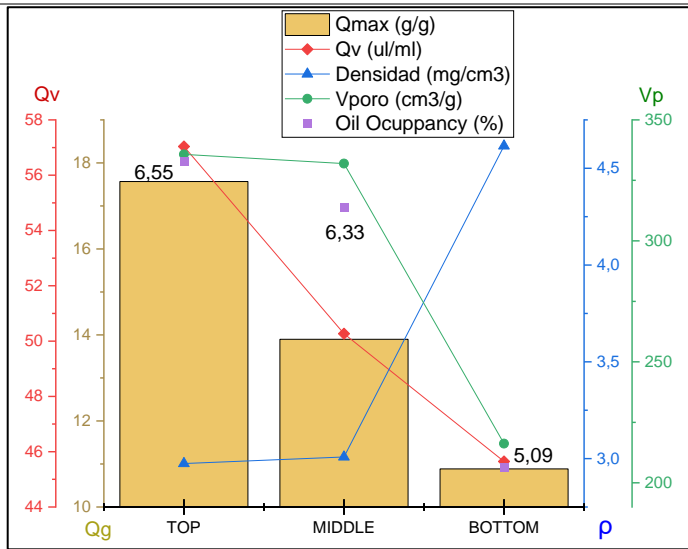
MUESTRAS DE OXIDO DE GRAFENO CON ESPACIADORES DE NANOTUBOS DE CARBONO (GO:CNT)



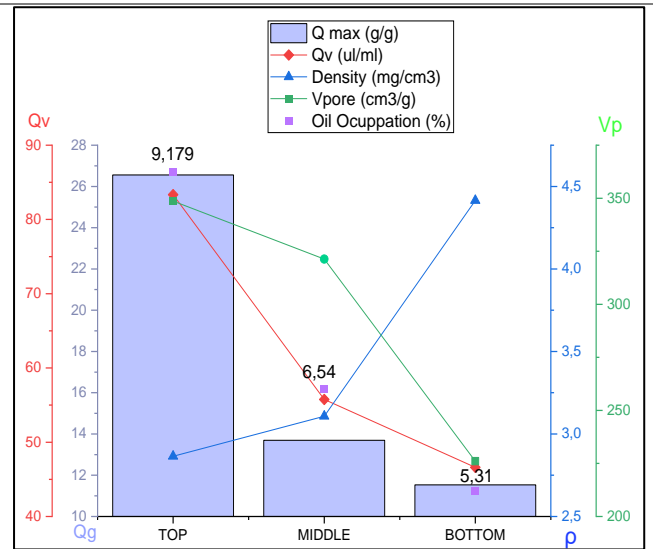
GO:CNT_FC20, viscosidad 78 mm²/s



GO:CNT_FC20, viscosidad 89 mm²/s

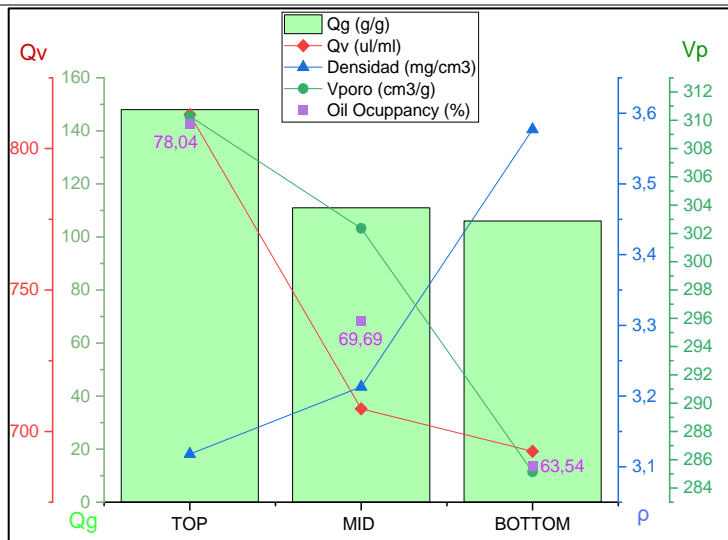


GO: CNT_FC200, viscosidad 78 mm²/s

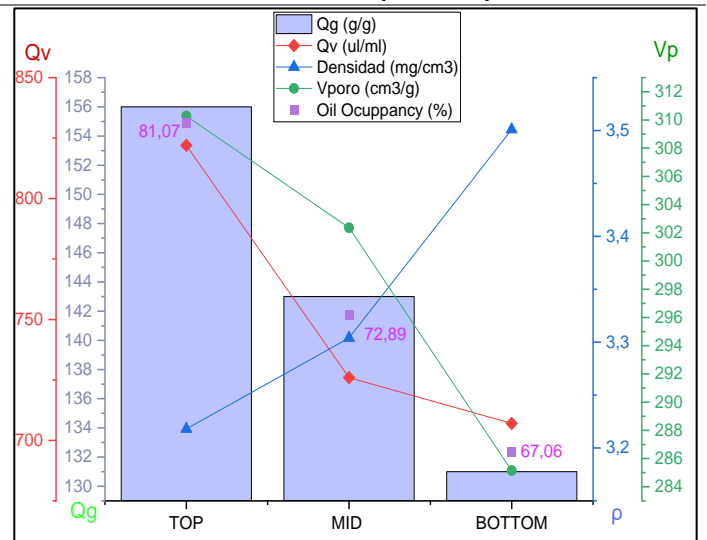


GO: CNT_FC200, viscosidad 89 mm²/s

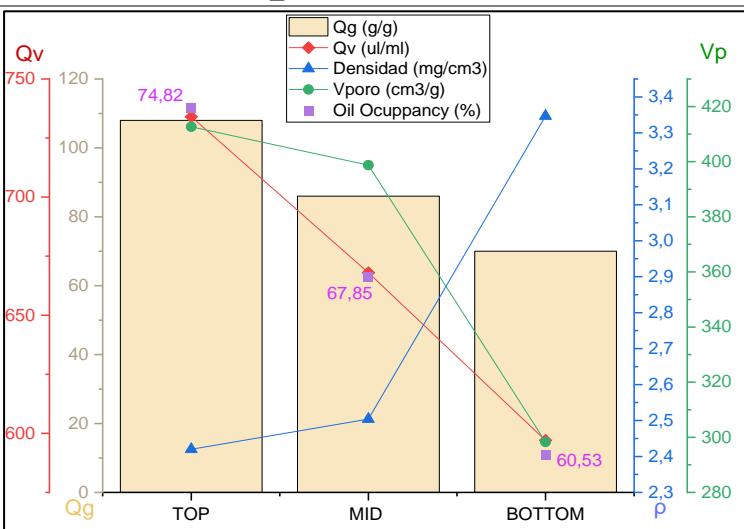
MUESTRAS DE OXIDO DE GRAFENO CON ESPACIADORES DE ETILENDIAMINA (GO:EDA)



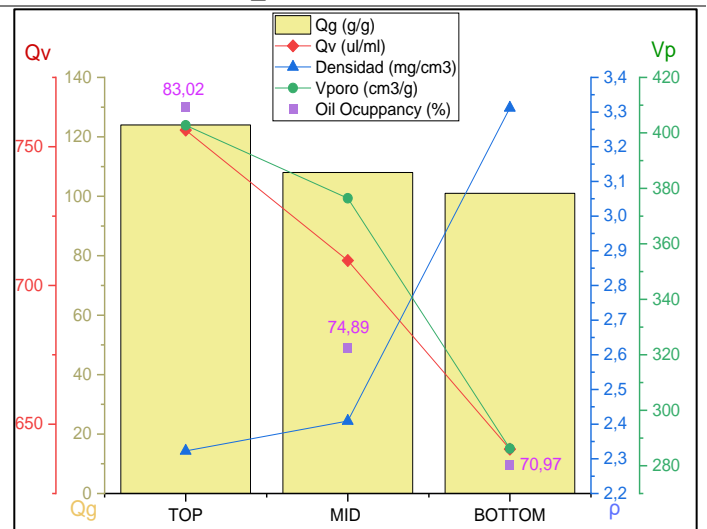
GO: EDA_85, viscosidad 78 mm²/s



GO: EDA_85, viscosidad 89 mm²/s



GO: EDA_140, viscosidad 78 mm²/s

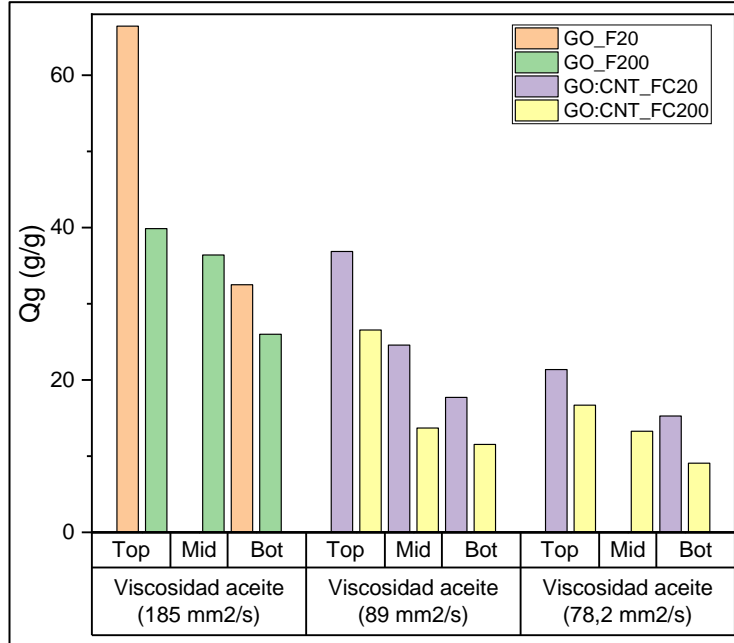


GO: EDA_140, viscosidad 89 mm²/s

7.2. ANEXO 2

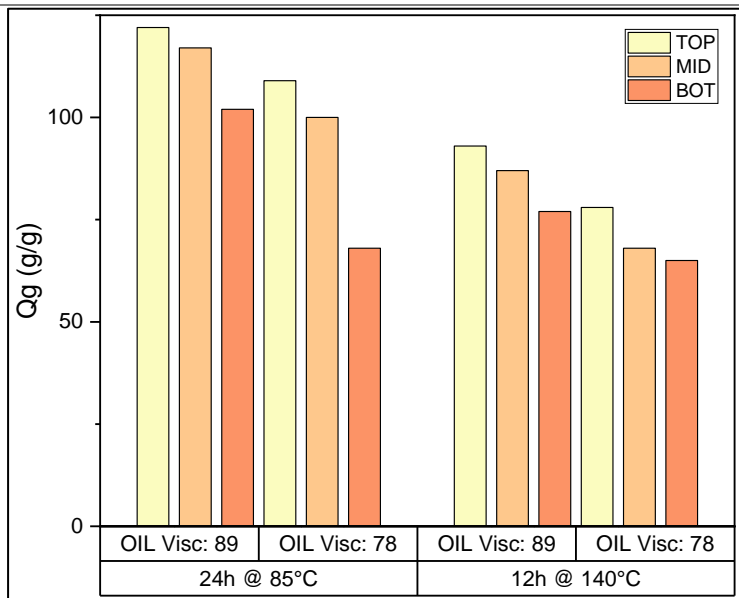
GRÁFICOS DE RESULTADOS DE ABSORCIÓN EN LAS ZONAS TOP, MIDDLE AND BOTTOM

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN GRAVIMÉTRICA PARA MUESTRAS ÚNICAMENTE CON ÓXIDO DE GRAFENO Y CON CNT

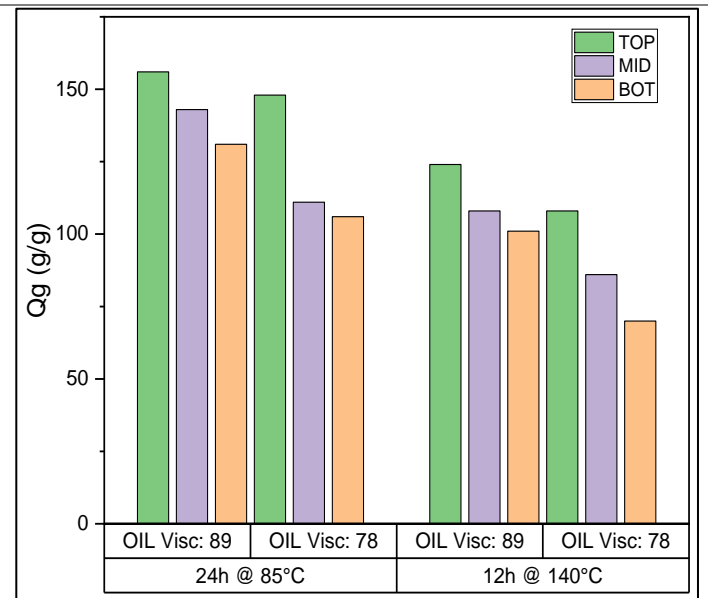


Capacidad de absorción gravimétrica (Qg) para muestras con espaciadores (CNT) y sin espaciadores a diferentes viscosidades.

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN GRAVIMÉTRICA PARA MUESTRAS CON ESPACIADOR DE ETILENDIAMINA A DIFERENTES TEMPERATURAS

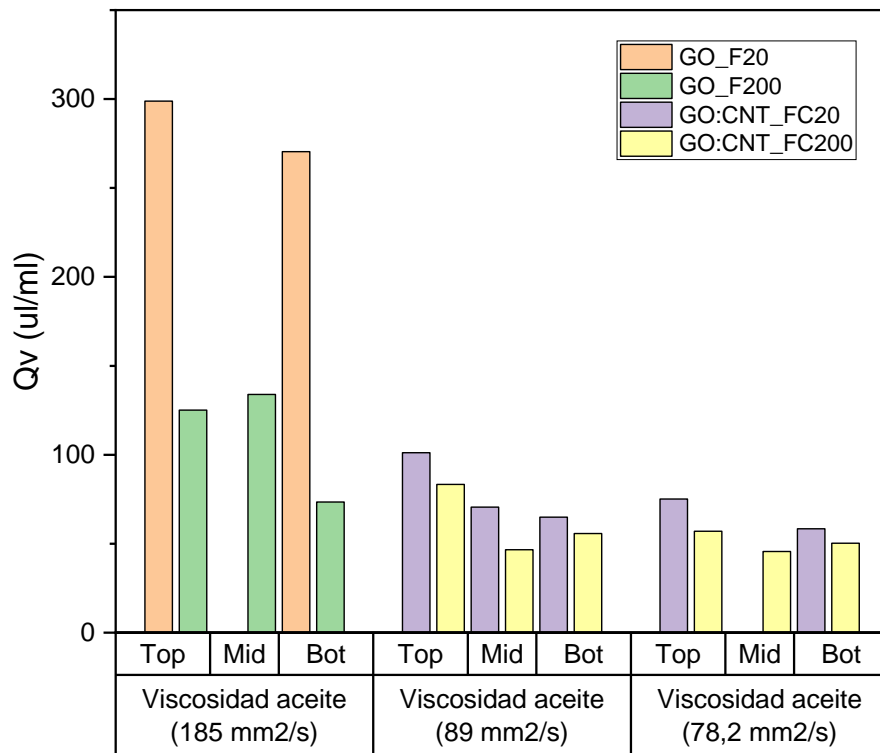


Capacidad de absorción gravimétrica (Qg) a temperatura ambiente para muestras GO:EDA_85 y GO:EDA_140 a diferentes viscosidades



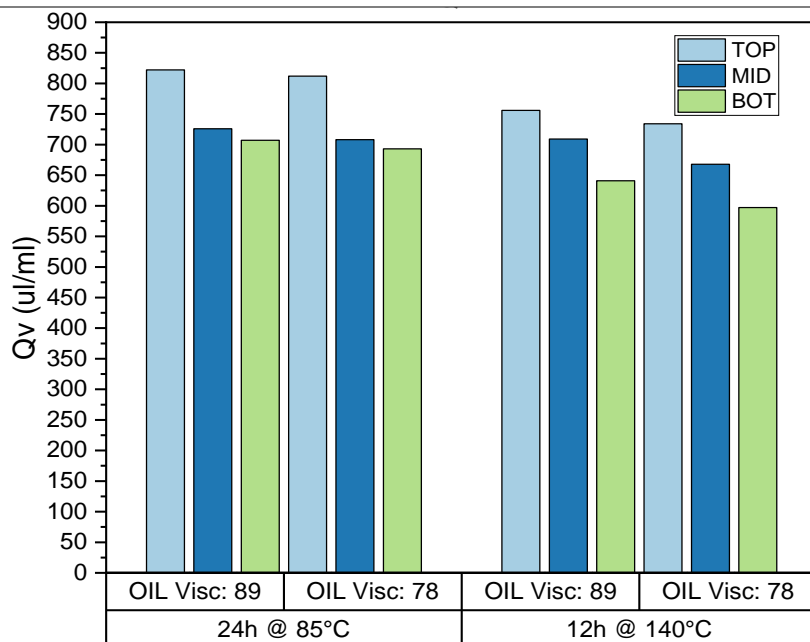
Capacidad de absorción gravimétrica (Qg) en ensayo a T@60°C para muestras GO:EDA_85 y GO:EDA_140 a diferentes viscosidades

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN VOLUMÉTRICA PARA MUESTRAS ÚNICAMENTE CON ÓXIDO DE GRAFENO Y CON CNT



Capacidad de absorción gravimétrica (Qv) para muestras con espaciadores (CNT) y sin espaciadores a diferentes viscosidades.

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN VOLUMÉTRICA PARA MUESTRAS CON ESPACIADOR DE ETILENDIAMINA



Capacidad de absorción gravimétrica (Qv) para muestras con espaciadores GO:EDA_85 Y GO:EDA_140 a diferentes viscosidades.

ORDEN DE EMPASTADO