

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

Estudio del estado del arte de las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno

Autora: Ana Pérez García

Tutor: Yolanda Luna Galindo

Pilar Ariza Moreno

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Química

Estudio del estado del arte de las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno

Autor:

Ana Pérez García

Tutor:

Yolanda Luna Galindo

Pilar Ariza Moreno

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Trabajo Fin de Máster: Estudio del estado del arte de las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno

Autor: Ana Pérez García

Tutor: Yolanda Luna Galindo
Pilar Ariza Moreno

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, septiembre de 2020

El Secretario del Tribunal

*A mis amigos, familia y maestros
que me apoyan y se alegran de
mis logros.*

Agradecimientos

Y otra etapa que se cierra, un máster, dos años que podría decir que han sido los más duros de mi vida, aquel primer cuatrimestre del 2019 no se lo deseo a nadie. Pero aquí estamos después de tantas piedras y tantas noches sin dormir poniendo el broche final. He crecido como persona y como profesional gracias a mis profesores y a mi clase, una clase que destacaba por no ser competitiva, por ayudarnos y, sobre todo, por apoyarnos.

Agradecer a mi team, Pepe y Carlos, a mi equipo de trabajo. ¡Qué bien nos compenetramos! Surrey nos espera.

A mis padres porque sin ellos nada de esto hubiera sido posible. A mis hermanos y a mi tata. A todas las personas que se alegran de mis logros. A mis trece+2. A Sebastian.

Y, por último, gracias a mis tutoras. Pilar, por estar pendiente y ser tan rápida en las correcciones mejorando la calidad del trabajo. Yolanda, por aceptarme y tras los problemas de cuarentena saber enfocar de otro modo el documento. A las dos, por estar ahí y haber podido sacar este estudio del arte hacia delante. ¡GRACIAS!

Ana Pérez García
Máster Universitario en Ingeniería Química
Sevilla, 2020

Resumen

El principal objetivo de este proyecto es analizar y evaluar las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno.

Se realiza una primera introducción, donde se comentará el origen, las estructuras y los diferentes métodos de síntesis para la obtención del grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido. También se mostrará a gran escala como es el mercado, hoy en día, a nivel mundial del grafeno y algunas de las empresas dedicadas a este sector en España.

En segundo lugar, se especificarán algunas de las aplicaciones del grafeno y óxido de grafeno para la adsorción de metales pesados, la creación de baterías de dispositivos electrónicos de bajo coste de óxido de grafeno y la modificación de las propiedades de pigmento azul. Otra de las aplicaciones discutidas, es la fabricación de supercondensadores debido a su amplia superficie específica, la alta conductividad eléctrica y la estabilidad química, así como las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Además, se realizará un estudio sobre el efecto del óxido de grafeno modificado con amina orgánica sobre la resistencia al envejecimiento, la pérdida de rodadura y la resistencia al deslizamiento en húmedo de la solución caucho de estireno-butadieno polimerizado.

Ante la diversidad de geoplímeros que existen, se hará una introducción sobre los mismos, se describirán las distintas cadenas y mecanismos de la reacción de geopolimerización, las materias primas utilizadas para fabricarlos, sus propiedades y características (física, química, mecánicas y medioambientales) y los campos potenciales de aplicación.

Se explicarán las diferentes modificaciones que sufren los geopolímeros al ser dopados con nanopartículas, primeramente, con nanomateriales tales como la nano-sílice o la nano-alúmina y al añadirle el nanocompuesto de óxido de grafeno. Estas modificaciones serán medidas por diversos métodos.

Por último, se detallarán algunas de las aplicaciones de los geopolímeros dopados con óxido de grafeno y se nombran los problemas medioambientales y sobre el ser humano que podría tener el uso de la nanotecnología.

Abstract

The main objective of this project is to review the state of the art the physical and mechanical property of geopolymers doped with oxide nanoparticles.

A first introduction is made, where the origin, structures and different synthesis methods for obtaining graphene, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide will be discussed. It will also be shown on a large scale how is the market, today, worldwide for graphene and some of the companies dedicated to this sector in Spain.

Secondly, some of the applications will be specified, such as the use of graphene and graphene oxide for the adsorption of heavy metals, the creation of low-cost electronic device batteries based on graphene oxide and the modification of pigment properties. blue. Another of the applications discussed is the manufacture of supercapacitors due to their wide specific surface, high electrical conductivity and chemical stability, as well as mechanical, thermal and optical properties. And a study on the effect of organic amine modified graphene oxide on aging resistance, rolling loss and wet slip resistance of the polymerized styrene-butadiene rubber solution.

Next, given the diversity of geopolymers that exist, an introduction on geopolymerization will be made, fields of potential application, in general the raw materials from which these geopolymers are formed, and specifically the properties of the raw material used in the present bibliographical study. The different chains and mechanisms to obtain geopolymerization will be described and the properties and characteristics of this new material, both physical and chemical, and its applications are summarized.

The different modifications that geopolymers undergo when introducing nanotechnology will be explained, firstly, with nanomaterials such as nano-silica or nano-alumina and later when adding the nanocomposite of graphene oxide. These modifications will be analysed using with various methods.

Lastly, some of the applications of graphene oxide-doped geopolymers will be detailed and the problems that the use of nanotechnology could have, both health and environmental, are mentioned.

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	v
Índice	vii
Índice de Tablas	xi
Índice de Figuras	xiii
Notación	xviii
1 Objetivos y alcance	1
2 Introducción	3
2.1 <i>Grafeno</i>	3
2.1.1 Síntesis del grafeno	4
2.1.2 Propiedades y aplicaciones del grafeno	5
2.2 <i>Óxido de grafeno</i>	7
2.2.1 Síntesis del óxido de grafeno	8
2.2.2 Caracterización del óxido de grafeno	9
2.2.3 Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno	10
2.3 <i>Óxido de grafeno reducido</i>	10
2.4 <i>Mercado del grafeno</i>	13
3 Aplicaciones del óxido de grafeno	15
3.1 <i>Aplicaciones del grafeno y óxido de grafeno</i>	15
3.1.1 Grafeno y óxido de grafeno para adsorber metales	16
3.1.2 Baterías de dispositivos electrónicos de bajo coste de óxido de grafeno	17
3.1.3 Aerogeles basado en grafeno y óxido de grafeno	19
3.1.4 Modificar propiedades de pigmento azul de ftalociana	22
3.1.5 Resistencia al envejecimiento, pérdida de rodadura y resistencia al deslizamiento	23
3.1.6 Influencia de los parámetros del proceso en la obtención de grafeno sobre las propiedades de los nanocompuestos de alginato	24
4 Geopolímeros	29
4.1 <i>Introducción</i>	29
4.2 <i>Mecanismos de la geopolimerización</i>	31
4.3 <i>Relaciones moleculares en la síntesis de los geopolímeros</i>	33
4.4 <i>Soluciones activadoras</i>	34
4.4.1 Alcalinidad del medio: Hidróxidos	34
4.4.2 Adición de silicio soluble	35
4.4.3 Otras variables debidas al material	35
4.5 <i>Escorias de alto horno</i>	35
4.6 <i>Propiedades de los geopolímeros y aplicaciones</i>	37
4.7 <i>Composición química y propiedades físicas de la materia prima</i>	39
5 Geopolímeros y nanomateriales	41

5.1	<i>Introducción</i>	41
5.2	<i>Nanomateriales en hormigón de geopolímero</i>	42
5.2.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	43
5.2.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	43
5.2.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	43
5.2.4	Nanotubos de carbono (CNT)	44
5.2.5	Nanoarcilla	44
5.3	<i>Nanopartículas y geopolímeros</i>	44
5.3.1	Mecanismos de geopolimerización	45
5.3.2	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	45
5.3.3	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	46
5.3.4	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	46
5.3.5	Nanotubos de carbono (CNT)	47
5.3.6	Nanoarcilla	47
5.4	<i>Propiedades Frescas</i>	48
5.4.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	48
5.4.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	49
5.4.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	49
5.4.4	Nanotubos de carbono (CNT)	49
5.4.5	Nanoarcilla	49
5.5	<i>Microestructura de geopolímeros</i>	49
5.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de geopolímeros	50
5.5.1.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	50
5.5.1.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	53
5.5.1.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	54
5.5.1.4	Nanotubos de carbono (CNT)	55
5.5.1.5	Nanoarcilla	55
5.5.2	Difracción de rayos X (XRD) de geopolímeros	56
5.5.2.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	56
5.5.2.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	57
5.5.2.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	58
5.5.2.4	Nanotubos de carbono (CNT)	59
5.5.2.5	Nanoarcilla	59
5.5.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	60
5.5.3.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	60
5.5.3.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	61
5.5.3.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	62
5.5.3.4	Nanotubos de carbono (CNT)	63
5.5.3.5	Nanoarcilla	64
5.6	<i>Propiedades Mecánicas</i>	65
5.6.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	65
5.6.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	66
5.6.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	67
5.6.4	Nanotubos de carbono (CNT)	68
5.6.5	Nanoarcilla	68
5.7	<i>Durabilidad</i>	68
5.7.1	Nano-sílice (nano-SiO ₂)	69
5.7.2	Nano-alúmina (nano-Al ₂ O ₃)	70
5.7.3	Nano-dióxido de titanio (nano-TiO ₂)	70
5.7.4	Nanotubos de carbono (CNT)	71
5.7.5	Nanoarcilla	72
6	Geopolímero y óxido de grafeno	73
6.1	<i>Geopolímeros con óxido de grafeno</i>	73
6.2	<i>Efectos del óxido de grafeno sobre el mecanismo de geopolimerización</i>	74
6.3	<i>Aplicaciones de los geopolímero dopados con óxido de grafeno</i>	76

6.3.1 Geopolímeros de grafeno dopados con Si	77
6.3.2 Influencia del óxido de grafeno en compuestos cerámicos geopoliméricos	78
6.3.2.1 Estudio de adsorción para MB y Cr(VI) en compuestos GP y GP-GO	79
6.3.3 Aplicaciones estructurales de geopolímeros dopados con óxido de grafeno reducido	81
7 Problemática de las nanopartículas	85
7.1 Problemas de los nanomateriales	85
8 Conclusiones	87
8.1 Geopolímeros y nanopartículas	87
8.2 Geopolímero y óxido de grafeno	88
Referencias	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Comparativa de la conductividad eléctrica y relación C/O sobre la reducción del GO.	12
Tabla 2: Ventajas/Desventajas de los aerogeles de grafeno/óxido de grafeno.....	22
Tabla 3: Resumen de la historia de los geopolímeros.....	30
Tabla 4: Composiciones de materiales fuentes de aluminosilicatos y nanomateriales utilizados en diversos estudios.....	39
Tabla 5: Propiedades de adsorción de GP y GP-GO para la eliminación de tintes y metales pesados.	80
Tabla 6: Principales nanopartículas, aplicaciones y efectos nocivos para la salud.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura de una lámina de grafeno.....	3
Figura 2: Costes de producción del grafeno a gran escala frente la calidad de las láminas.	4
Figura 3: Diversas aplicaciones del grafeno.	6
Figura 4: Preparación del óxido de grafeno.....	7
Figura 5: Diferentes modelos estructurales del GO.	9
Figura 6: Estructura actual del óxido de grafeno.....	9
Figura 7: (a)Comparativa óptica de una película GO y de rGO. (b)Comparativa solución GO y rGO.	11
Figura 8: Número de productores de grafeno por país y región recogidos en el “Graphene Report”. Año 2017	13
Figura 9: Sitios diferentes de estudio de la adsorción de metales pesados en el grafeno.	16
Figura 10: Representación gráfica de los sitios de adsorción considerados en cada modelo de GO.....	17
Figura 11: Diagrama esquemático de la batería a base de óxido de grafeno-	18
Figura 12: Características de intensidad-voltaje y potencia-voltaje de las baterías dopadas con óxido de grafeno.	19
Figura 13: Esquema del aerogel GN y el aerogel LGH/PC.....	21
Figura 14: Proceso de producción de hidrogeles MnO ₂ /MnCO ₃ /rGO.	21
Figura 15: Diagrama preparación de N-GAs mesoporoso.	21
Figura 16: Espectros (FTIR) de muestras de grafitos con diferentes tiempos oxidativos, 15 y 30 min.	26
Figura 17: Red de grupos siliatos	31
Figura 18: Esquema básico del proceso de geopolimerización.....	33
Figura 19: Imágenes SEM de geopolímero de cenizas volantes que contiene nano-sílice	50
Figura 20: Imágenes SEM de geopolímero dopados con nano-sílice.....	51
Figura 21: Micrografía SEM de geopolímero dopados con nano-sílice.....	51
Figura 22: Imágenes SEM de porcentaje de nano-sílice en geopolímeros basados en metacolín.	52
Figura 23: Imágenes SEM de la superficie de factura para nanocompuesto de geopolímero reforzado con nano- Al ₂ O ₃ , (a) 0% en peso, (b) 1 % en peso, (c) 2% en peso y (d) y (e) que contiene un 3% en peso.	53

Figura 24: Imágenes SEM del grupo de referencia y de geopolímeros de TiO ₂ a los 3, 7 y 28 días.	54
Figura 25: Micrografías SEM de muestras de mortero de geopolímeros de 90 días con varias dosis de nanotubos de carbono con paredes múltiples: (A) 0% MWCNT, (B) 0,1% MWCNR y (C) 0,4% MWCNT.	55
Figura 26: Imágenes SEM de la superficie de fractura de nanocompuestos de geopolímero con diferentes cargas de nanoarcilla: (a) geopolímero puro, (b) 1% en peso (c) 2% en peso (d) 3 % en peso y (e-f) partículas aglomeradas incrustadas en la matriz.	56
Figura 27: Informe análisis XRD de muestra de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con 0% de nano sílice y dopado con un 6%.	57
Figura 28: Patrones de difracción de rayos X de muestras curadas durante 1 día.	57
Figura 29: XRD de pastas de geopolímero a 28 días con varios porcentajes de nano alúmina.	58
Figura 30: Patrones de difracción de rayos X de: (a) compuesto de cenizas volantes y geopolímero con (b) 0,0% en peso de nano-alúmina, (c) 1% en peso, (d) 2% en peso, (e) 3% en peso.	58
Figura 31: El análisis XRD de nano-TiO ₂ de un geopolímero de referencia y un geopolímero dopado con un 3% de este nanocompuesto.	59
Figura 32: Patrones de difracción de rayos X de cenizas volantes, geopolímero y geopolímero con nanoarcilla.	59
Figura 33: Espectros de FTIR de geopolímeros basados en nano-SiO ₂ -metacaolín con varias proporciones de SiO ₂ / Na ₂ O.	60
Figura 34: Espectros de FTIR del catalizador gastado MKGP durante 28 día de curado. (a) sin adición de nano-sílice. (b) con 0,5% de nano-sílice. (c) con de 1% de nano-sílice. (d) con 2% nano-sílice.	61
Figura 35: Análisis FTIR de hormigón geopolímero en función de nano sílice coloidal.	61
Figura 36: Espectros FTIR de geopolimeros dopados con porcentaje de nanoalúmina.	62
Figura 37: Espectros FTIR de geopolímeros a base de metacolín dopados con diferentes porcentajes de nano titanio.	62
Figura 38: Espectros FTIR de de mezcla de geopolímero sin MWCNT a diferentes edades de curado (40 °C y 100% HR).	63
Figura 39: Espectros de FTIR de muestras de geopolímeros a 90 días con dosis de MWCNT.	63
Figura 40: Espectros de FTIR de las muestras geopolímeros dopados con porcentaje de nanoarcilla.	64
Figura 41: Espectros FTIR de geopolímeros y geopolímeros dopados (a) 4 semanas; (b) 32 semanas.	64
Figura 42: Gráfica del desarrollo de resistencia de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con diferentes porcentajes de nano-sílice.	65
Figura 43: Resistencia de compresión de muestras con porcentajes de nano-sílice.	66

Figura 44: Resistencia a la compresión y a la flexión de geopolímeros dopados con un tanto por ciento de nano- Al_2O_3 .	67
Figura 45: Efectos de nano- TiO_2 sobre la resistencia a la compresión del geopolímero.	67
Figura 46: Resistencia a la compresión y a la flexión y módulo de flexión de muestras de geopolímero con nanoarcilla.	68
Figura 47: Coeficiente de sorptividad de morteros de geopolímero con nano-sílice.	69
Figura 48: Gráfica de resultados de muestras de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con diferentes porcentajes de nano sílice y muestra de mortero de cemento.	70
Figura 49: Profundidad de carbonatación para muestras de geopolímeros con diferentes porcentajes de nano- TiO_2 .	71
Figura 50: Absorción de agua en muestras de mortero de geopolímero dopados con varias dosis de nanotubos de carbono de pared múltiple.	71
Figura 51: Resistencia a la compresión de geopolímero dopados con un porcentaje de nanoarcilla.	72
Figura 52: Pérdida de masa de los geopolímeros dopados con nanoarcillas.	72
Figura 53: Micrografías de los productos de reacción de (a) - (g) geopolímero y (h) - (n) rGO /geopolímero (a) - (g) y (h) - (n) 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h y 24 h.	74
Figura 54: Los patrones XRD de los productos de reacción de (a) KGP y (b) rGO / KGP se formaron en diversos tiempos de reacción en el proceso de geopolimerización.	75
Figura 55: Los espectros FTIR de metacaolín y productos de reacción de rGO / KGP se formaron en diversos tiempos de reacción en el proceso de geopolimerización.	75
Figura 56: Diagrama esquemático de la geopolimerización de (a) GP y (b) rGO / GP.	76
Figura 57: Propiedades mecánicas del Si-grafeno con diversas concentraciones: (a) Módulo de Young y (b) resistencia a la tracción.	78
Figura 58: Espectros FTIR de compuestos geopolímeros y geopolímeros dopados con óxido de grafeno.	78
Figura 59: Imágenes SEM de muestras, (a) GP, (b)GP dopado con un 2,5%GO (c) GP con 5% GO y (d) GP con un 10% GO.	79
Figura 60: La eficiencia de eliminación de la adsorción versus el tiempo de contacto para (a) MB y (b) Cr (VI), con una concentración inicial de MB y Cr (VI).	81
Figura 61: La determinación de la capacidad de adsorción en el tiempo versus el tiempo de contacto para (a) MB y (b) Cr (VI), con una concentración inicial de MB y Cr (VI).	81
Figura 62: Proceso de preparación de rGO-WEA.	82
Figura 63: Densidad húmeda y seca de rGO-WEA.	83

Figura 64: Resistencia mecánica a la muestra de rGO-WEA a diferentes edades de curado: (a)resistencia a la compresión y (b) resistencia a la flexión.	83
Figura 65: Conductividad térmica de rGO-WEA.	84

Notación

AAM	Materiales alcalinos activados
AB	Albita
CeO ₂	Óxido de cerio
CoPc	Cobalto ftalocianina
CuCl ₂	Cloruro de cobre
CNT	Nano-tubos de carbono
CPO	Cemento Portland Ordinario
CSH	Hidratos de silicatos de calcio
CVD	Deposición química en fase vapor
EPS	Poliestireno expandido
FRET	Transferencia de energía de resonancia
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
GA	Aerogel de grafeno
GBFS	Escorias de alto horno granulada
GO	Óxido de grafeno
GP	Geopolímero
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientando
MWI	Irradiación de microondas
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
MB	Azul de metileno
MWCNT	Nanotubo de carbono con paredes múltiples
NASH	Hidratos de aluminosilicatos de sodio
NS	Nano-silice
PC	Carbono poroso
PPD	P-fenilendiamina
PVA	Acetato de polivinilo
RCPT	Prueba rápida de penetración de cloruro
rGO	Óxido de grafeno reducido
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SiC	Carburo de silicio
SSBR	Solución de caucho de estireno butadieno
WEA	Residuos de EPS en AAM
XRD	Difracción de rayos X

1 OBJETIVOS Y ALCANCE

El objetivo principal de este proyecto es realizar una revisión bibliográfica de las propiedades físicas y mecánicas que poseen los geopolímeros dopados con nanopartículas de óxido de grafeno.

En los últimos años se ha investigado sobre las propiedades de los compuestos de óxido de grafeno y sus efectos en los geopolímeros. El óxido de grafeno se caracteriza por ser un buen aislante eléctrico, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y que se dispersa fácilmente en diferentes matrices. Estas características se analizarán en geopolímeros dopados con diversos nanomateriales: nano-sílice, nano-alúmina, nano-dióxido de titanio, nanotubos de carbono y nanoarcilla.

Para explicar el cambio de las propiedades físicas y mecánicas se detallarán algunas de las aplicaciones de los geopolímeros dopados con óxido de grafeno y se examinarán los efectos del mismo sobre el mecanismo de geopolimerización, sobre la mineralogía y sobre la porosidad y distribución de tamaño de poros.

En definitiva, se ha realizado un estudio sobre las diferentes aplicaciones que tienen los geopolímeros dopados de óxido de grafeno, y cómo pueden llegar a modificar las singularidades del material, con la finalidad de mejorar las propiedades de resistencia a tracción, conductividad eléctrica y estabilidad térmica.

2 INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centra en la evaluación y la revisión de las propiedades físicas y mecánicas de geopolímeros dopados con nanopartículas o nanomateriales. Se hace un breve resumen sobre algunos de estos nanomateriales como son la nano-sílice o la nanoalúmina y se enfocará específicamente en el óxido de grafeno, y en su forma reducida.

En este primer apartado se introduce la materia prima de la que se extrae el óxido de grafeno, el grafeno, describiendo su origen y estructura, los métodos de obtención y las propiedades y aplicaciones de esta sustancia compuesta por carbono puro. Seguidamente, se reseña la forma oxidada del grafeno, obtenida a partir del grafito, se determina su síntesis y estructura y de forma general cada una de las propiedades y aplicaciones que tiene en la industria.

A continuación, se discute sobre los beneficios del óxido de grafeno reducido, mostrando sus características visuales, entre otras, y las diferentes estrategias de reducción: tratamientos térmicos, por vía química y reducción en múltiples pasos

Por último, se desarrolla el epígrafe sobre el mercado del grafeno a nivel mundial y estatal, el precio indicativo del óxido de grafeno, previo a la crisis del COVID-19 y se nombran algunas de las empresas, start ups españolas dedicadas a este sector.

2.1 Grafeno

El grafeno consiste en una fina lámina plana de átomos de carbono con hibridación sp^2 en dos dimensiones (2D) [1], formando una estructura tal como se ilustra en la Figura 1 [1]. Este término se propuso en 1986 para definir cada una de las capas de grafito [2].

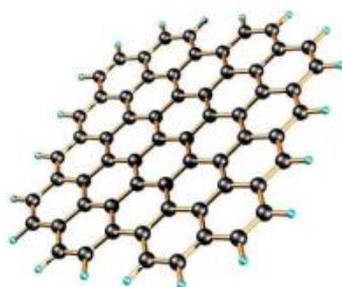


Figura 1: Estructura de una lámina de grafeno.

En 2004, los físicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov consiguieron aislar láminas individuales de grafeno por primera vez, a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), utilizando una

técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch Tape”, que consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando una cinta adhesiva [3]. Hasta el año 2010, en el que sus descubridores recibieron el Premio Nobel de física, este material no comenzó a generar interés en el resto de los científicos. El grafeno es de interés debido a sus características, entre las cuales cabe destacar:

- Amplia superficie [4].
- Dureza [5].
- Excelente conductividad eléctrica [6].
- Gran conductividad térmica [7]

Al proceder de una sustancia natural como el grafito, tiene un riesgo ambiental más bajo que los materiales inorgánicos y es considerado un “nanomaterial” ya que tiene un tamaño de 50 nm y la nanotecnología se basa en el control de la materia a escalas entre 1 y 100 nm.

La obtención de grafeno, está marcada por los costes de producción, ver Figura 2 [1], es decir, los procesos que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable, y aquellos procesos que generan altos rendimientos de producción dan lugar a grafenos con mayor número de defectos, no alcanzando los mismos niveles de calidad. Hay que tener en cuenta también que una lámina de grafeno con defectos no tiene las mismas propiedades que una lámina perfecta, aunque no todas las aplicaciones necesitan un grafeno de alta calidad [1].

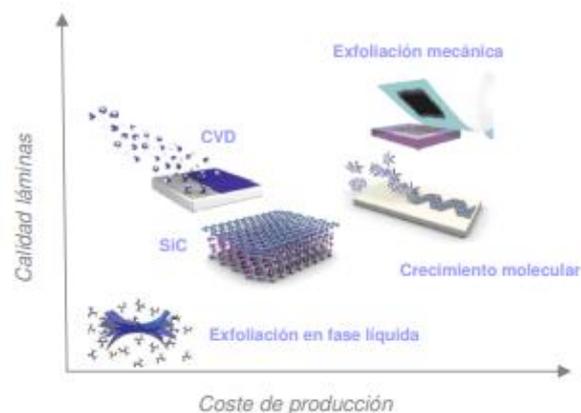


Figura 2: Costes de producción del grafeno a gran escala frente la calidad de las láminas.

2.1.1 Síntesis del grafeno

Existen muchos métodos para la obtención de grafeno; la exfoliación mecánica es uno de ellos y consiste en ir separando las capas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) manualmente con una cinta adhesiva. Posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre una superficie, generalmente sobre sustrato de Si/SiO₂ y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre HOPG y el sustrato. Se retira la cinta lentamente dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con copos de varias capas de grafeno y material grafitico. De esta manera, se obtiene grafeno de alta calidad estructural y de gran tamaño, aproximadamente unas 200 μm. El rendimiento es bajo y no es posible

posicionar estas láminas de manera controlada, por ello este método no es adecuado este método para producir grafeno a escala industrial.

Otro de los métodos de exfoliación es la exfoliación en base líquida que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas [8]. Las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente incluyen la intercalación de pequeñas moléculas, como cloruros o fluoruros metálicos, o polímeros que generan compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonidos. Oxidar previamente el grafito para obtener óxido de grafeno es otra de las alternativas que se abordará en el siguiente apartado.

Estos métodos se denominan métodos top-down ya que producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Existen por otro lado, los métodos bottom-up en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente de forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Por ejemplo, la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC), mediante evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono.

Otra de las técnicas de este segundo método consiste en la deposición química en fase vapor (CVD) y se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico., generalmente níquel o cobre, de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una o varias láminas de grafeno.

El crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas es otra de las técnicas bottom-up, estas moléculas pueden ser el benceno o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir grafenos [9].

2.1.2 Propiedades y aplicaciones del grafeno

Esta estructura de carbono bidimensional, constituida por una sola capa de átomos de carbono tiene un interés especial debido a sus buenas propiedades y características, muchas de ellas se resumen a continuación:

- Su dureza, unas 200 veces más resistentes que el acero [13].
- Es ligero y flexible, más que las de las fibras de carbono [13].
- Es capaz de soportar la radiación ionizante [14].
- Se trata de un compuesto transparente y denso.
- Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal de transistores de campo.
- Tiene una brecha energética (bandgap) de energía nulo lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y semiconductor [10].
- Reacciona químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

La resistencia mecánica de este compuesto puede resultar incoherente, ya que el grafeno es duro y resistente, mientras que el grafito que consiste en la superposición de capas de grafeno se rompe con facilidad; esto es

debido a que las capas de grafeno en el grafito se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, fuerzas más débiles que las uniones covalentes entre los átomos de carbono que conforman una lámina de grafeno.

Debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas, surgen muchas aplicaciones para este compuesto. En el campo de la electrónica está siendo usado debido a la posibilidad de producir tintas conductoras basadas en grafeno para su utilización en antenas de identificación por radiofrecuencia y contactos eléctricos. La característica más interesante del grafeno es su elevada conductividad eléctrica, con ello, su forma plana y su capacidad para integrarse con el silicio es especialmente de interés este compuesto para la disipación de calor de los futuros dispositivos electrónicos [12].

En el ámbito de la informática, se están desarrollando prototipos, concretamente para transistores de microprocesadores [11]. Se prevé conseguir grandes avances en el área de las telecomunicaciones donde se está empleando para desarrollar la próxima generación de dispositivos (fotodetectores y antenas), más rápidos que los actuales, consiguiendo así conexiones de Internet ultrarrápidas, debido a la enorme movilidad y velocidad de los electrones en este material.

Otra de las propiedades del grafeno es que es transparente, es capaz de admitir tensiones muy elevadas sin romperse, es impermeable ya que no permite el paso ni de átomos ni de moléculas.

Es necesario emplear grafenos de muy alta calidad, para este tipo de aplicaciones, sin vacantes ni grupos funcionales. Por otro lado, para otro tipo de aplicaciones como son almacenamiento de energía (baterías y supercondensadores), catálisis, sensores o reducción selectiva de contaminantes estos defectos en las láminas grafénicas pueden ser rentabilizados. En la Figura 3, se resumen las diversas aplicaciones del grafeno [13].

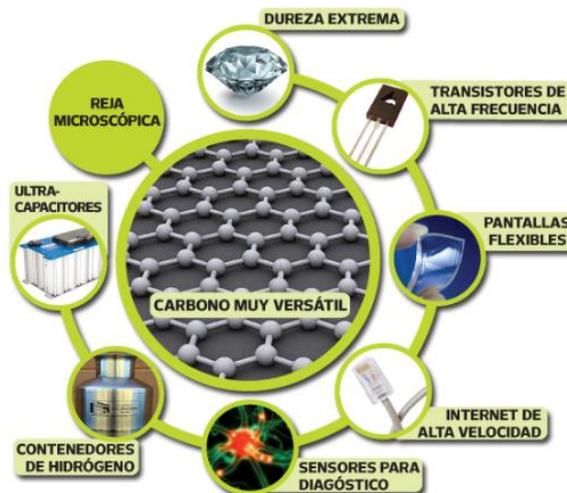


Figura 3: Diversas aplicaciones del grafeno.

Entre las aplicaciones de biomédicas del grafeno, destaca la de desarrollar biosensores capaces de detectar biomoléculas como ácidos nucleicos, proteínas y factores de crecimiento, funcionalizando el grafeno con ácidos nucleicos, aptámeros e hidratos de carbono. Con estos transistores es posible la detección de bioseñales en células vivas [18]. El óxido de grafeno se ha utilizado como biosensor de transferencia de energía de resonancia (FRET) [19].

Otra de las utilidades es que el grafeno puede sustituir las matrices orgánicas de la espectroscopía de masa, ya que las propiedades de disipación de calor y transferencia electrónica hacen que el grafeno sea más eficaz que su forma oxidada. Este compuesto también es utilizado en aplicaciones de control del crecimiento celular, como es el crecimiento bacteriano sobre placas de GO y rGO, y el cultivo de células de mamíferos, es decir, es utilizado para la reparación de las funciones tisulares. Se está investigando sobre la opción de utilizar grafeno con el fin de diferenciar las células madres en las distintas líneas celulares [21].

2.2 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno, (GO), se trata de una lámina de grafeno modificada que contiene una gran cantidad de grupos funcionales reactivos de oxígeno [22], combinados con regiones no oxidadas donde la mayoría de los átomos de carbono conservan la hibridación sp^2 [44]. Se trata de un compuesto cuyas características son las siguientes: aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y se dispersa fácilmente en solventes acuosos [23].

La preparación del óxido de grafeno, de manera general, se obtiene a través de un proceso de oxidación que se realiza al grafito, como resultado se tiene el óxido de grafito, este proceso se hace con la ayuda de agentes químicos en medios ácidos, y posteriormente este producto se exfolia por sonicación para alcanzar el óxido de grafeno. Esta síntesis del GO se ve reflejado en la Figura 4 [24].

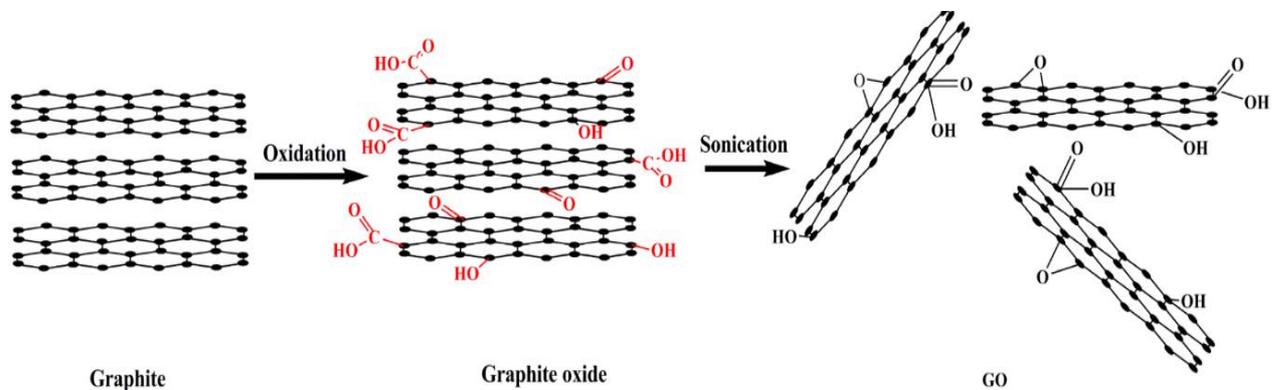


Figura 4: Preparación del óxido de grafeno.

El grafito, materia prima para la preparación de óxido de grafeno, consiste en partículas o gránulos policristalino y pueden extraerse de fuentes sintéticas y natural, esta última más común [25]. El óxido de grafeno se puede obtener de tres maneras: 1) en suspensión en el agua o disolvente orgánico, 2) se puede tener en polvo, tras secarlo y molerlo o 3) en láminas, denominada películas de GO.

En resumen, comparando el óxido de grafeno con el grafeno, tiene dos características comparativas importantes [24] ::

- El GO se puede producir utilizando grafito económico como materia prima mediante métodos químicos rentables con un alto rendimiento [24].

- Es altamente hidrófilo y puede formar coloides acuosos estables para facilitar el ensamblaje de estructuras macroscópicas mediante procesos de solución simples y baratos [24].

2.2.1 Síntesis del óxido de grafeno

2.2.1.1 Oxidación del grafito

El punto crítico de la preparación de GO es la selección de agentes oxidantes adecuados para la oxidación del grafito. El primer método para llevar a cabo este proceso fue desarrollado por el químico británico B.C Brodie en 1859 [26]. Este proceso de oxidación se realizó mediante la adición de clorato de potasio (KClO_3) en una mezcla de ácido nítrico fumante (HNO_3) y grafito. La composición típica del óxido de grafito en relación C/H/O es de 2.19/1,00/0,80 [27]. Se obtuvo un sólido de color marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno y se observó que se dispersaba en agua neutra o básica, pero en medios ácidos no, así que Brodie pasó a llamarlo ácido grafitico [26].

Cuarenta años más tarde, Staudenmaier mejoró el método de Brodie y añadió ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) aumentando así la acidez de la reacción. Además, cambió la metodología de adición del KClO_3 , se agregaría lentamente, cuidadosamente y en múltiples alícuota durante un período del proceso y no de una sola vez, como anteriormente. La estequiometría por lo tanto también fue diferente [26].

En el año 1937, Hofmann, sustituyó el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado [28]. Hummers y Offeman, en 1985, finalmente desarrollaron el método más empleado actualmente para preparar el óxido de grafeno. Consiste en una reacción constituida por grafito y una mezcla de permanganato potásico (KMnO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). En comparación con los métodos ya mencionados éste requiere menos de 2 horas para completarse a temperaturas inferiores a 45°C y puede llevarse a cabo de manera segura [25].

En definitiva, todos los métodos emplean agentes oxidantes en medios ácidos. Las características estructurales, tanto del óxido de grafito y del óxido de grafeno están fuertemente influenciada por el método de oxidación empleado.

2.2.1.2 Exfoliación

Una de la forma más sencillas para alcanzar la exfoliación del óxido de grafeno es someter al óxido de grafito a ultrasonido en agua o en un disolvente adecuado [29], ya que las moléculas de agua se pueden intercalar entre las láminas del óxido de grafito, puesto que se trata de un compuesto higroscópico e hidrofílico, pudiéndose aumentar la distancia de ésta en función de la humedad.

Agitar mecánicamente la mezcla para que se produzca la delaminación es otra de las vías que existen [9]. Controlar los tiempos del método utilizado es importante ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de GO reduce su tamaño por acumulación de tensiones [31].

2.2.2 Caracterización del óxido de grafeno

La estructura del óxido de grafeno depende del tipo de grafito del que proceda y de las condiciones del proceso de oxidación [32]. Los modelos estructurales propuestos a lo largo de los años se ven reflejados en la Figura 5 [33].

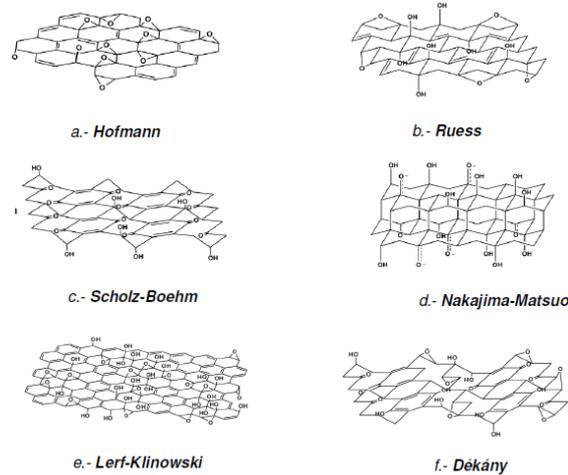


Figura 5: Diferentes modelos estructurales del GO.

Hofmann presentó una configuración atómica con grupos epoxi al azar, en la propuesta de Ruess existen grupos hidroxilos y los epoxis presentan 1,3-éteres, aparte de conectar carbonos 1,2, por lo que el esqueleto es tridimensional. En el modelo c, Scholz-Boehm, se eliminan los epoxis de su estructura y son sustituidos por grupos carbonilos. La estructura propuesta por Nakajima-Matsuo propone que átomos de oxígenos en los epoxis unen capas adyacentes. Lerf y Klinowski comprobaron que los modelos anteriores coincidían con su modelo propuesto mediante resonancia magnética nuclear. Y, por último, el modelo de Dekany, incorpora las características de la estructura de Ruess y Sholz-Boehm.

El método más aceptado, en la actualidad, contiene diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar. Según la Figura 6, en el interior o bordes de los dominios aromáticos pueden existir grupos epoxi o hidroxilo, así como carbonilos y ácidos carboxílico en los bordes. Debido a todo lo mencionado, no se puede proponer un modelo exacto para la estructura del GO [34].

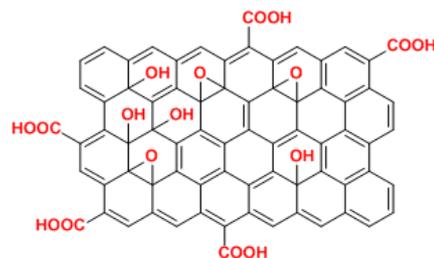


Figura 6: Estructura actual del óxido de grafeno.

2.2.3 Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno

A continuación, se muestran las propiedades del óxido de grafeno, destacado por obtenerse en grandes cantidades de forma económica y sencilla:

- Puede dispersarse fácilmente en solventes orgánicos, agua y diferentes matrices, debido a la presencia de funcionalidades de oxígeno. Esta característica es importante cuando se combina el material con polímeros o cerámicas para mejorar sus propiedades mecánicas y eléctricas [35].
- Este compuesto, con respecto a la conductividad eléctrica, funciona como un aislante eléctrico, por la perturbación de sus redes de unión sp^2 . Para restaurar la conductividad eléctrica hay que reducir el óxido de grafeno [35].
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilos presentes en su estructura hacen que sea hidrofílico, por lo que las moléculas de agua adsorbida tienden a acumularse entre las láminas del GO y tras largos periodos de secado. Se pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos oxigenados, por lo que tendrá influencia en sus propiedades electrónicas, mecánica y estructurales [37].
- El óxido de grafeno se trata de un compuesto fluorescente, y por ello ya ha sido empleado para crear biosensores [36].
- Es un compuesto impermeable a todos los gases y líquidos, a excepción del agua [39].
- Tiene propiedades antibacterianas y antifúngicas [39].

Las películas de óxido de grafeno se pueden convertir en un conductor tras depositarse en cualquier sustrato, por lo que el GO es apto para la producción de películas conductoras transparentes. Estas películas suelen utilizarse para células solares y sensores químicos, entre otras. Se está estudiando el reemplazo del óxido de estaño en baterías y pantalla táctiles por óxido de grafeno. Una batería de grafeno puede ser ligera, duradera y adecuada para el almacenamiento de energía de alta capacidad, así como acortar los tiempos de carga [36].

En el campo biomédico, al ser un compuesto fluorescente, se propone para la detección biológica o de enfermedades, como portador de drogas y como materiales antibacterianos, etc [36]. Al tener una gran área superficial, el óxido de grafeno puede ser apto para su uso como material en electrodos para baterías y condensadores [36].

El GO en forma sólida forma estructuras planas delgadas y estables que se pueden plegar, arrugar y estirar. Asimismo, pueden llegar a utilizarse para aplicaciones como almacenamiento de hidrógeno, conductores de iones y membrana de nanofiltración [40]. Algunos estudios también muestran que pueden emplearse para eliminar residuos radiactivos del agua [38].

2.3 Óxido de grafeno reducido

La reducción de óxido de grafeno es un tema de alto interés en investigación especialmente en lo que respecta a sus aplicaciones, y con ello, los diferentes procesos de reducción ya que dan como resultados diferentes

propiedades que a su vez afectan al rendimiento final de los materiales o dispositivos constituidos por este compuesto reducido [44]. El propósito de la reducción es principalmente restaurar la alta conductividad eléctrica del grafeno [44]. Esta reducción puede producir un cambio en la microestructura y las propiedades de GO, que se pueden observar o medir directamente. El óxido de grafeno reducido (rGO) muestra las siguientes características:

- **Características visuales:** es una de las formas directas de ver los cambios en el GO antes y después de la reducción. La película de rGO tendrá un brillo metálico en comparación con su precursor de película GO, que consta de un color marrón y semi-transparente, (ver Figura 7a). Eso es debido a que el proceso de reducción mejora la conductividad eléctrica de GO, una mayor movilidad del portador de carga [44]. Tal y como puede observarse en la Figura 7b, la solución de GO es amarilla y la de rGO es negra [42].

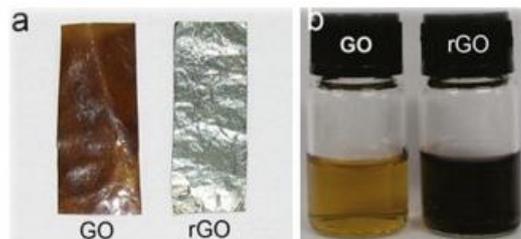


Figura 7: (a)Comparativa óptica de una película GO y de rGO. (b)Comparativa solución GO y rGO.

- **Conductividad eléctrica:** la conductividad eléctrica de rGO puede ser un criterio directo para evaluar el efecto de diferentes métodos de reducción. Esta conductividad se puede describir de varias maneras: por hoja individual, de un conjunto de hojas de rGO, conductividad de polvo y conductividad a granel.
- **Relación C/O:** La relación atómica de carbono a oxígeno depende del método de preparación. Después de la reducción esta relación puede mejorar en la mayoría de los casos. Se intenta conseguir una mayor relación C/O. Esta ratio se obtiene a través de mediciones de análisis elemental por combustión y por análisis de espectrometría de fotoelectrones de rayos X [44].

El grado de reducción de rGO aumenta con la elevación de la temperatura de reacción. A 80°C mejor grado de reducción que a 25°C [22]. El grado de arrugado y plegado de las láminas de rGO aumenta gradualmente con la temperatura de reacción. Mayor grado de arrugado a 80°C que a temperatura ambiente [22].

Existen **varias estrategias de reducción:** a través de tratamientos térmicos, por vía química o reducción en múltiples pasos. Entre los métodos de reducción térmica destaca el recocido término, es decir reducirse únicamente mediante tratamiento térmico mediante irradiación térmica. La temperatura de calentamiento y las condiciones ambientales de recocido afectan significativamente el efecto. Este proceso se suele llevar a cabo a vacío o en una atmósfera inerte o reductora [44]. El recocido a alta temperatura es altamente efectivo, pero tiene como inconveniente el gran consumo de energía y condiciones críticas de tratamiento. Otras de las opciones de tratamiento térmico se tratan de alternativas de recursos de calefacción no convencionales para

lograr la reducción térmica, incluida la irradiación de microondas (MWI) y la fotoirradiación [44]. La principal ventaja de MWI sobre los métodos de calentamiento convencionales es calentar sustancias de manera uniforme y rápida.

La reducción por reactivos químicos se basa en las reacciones químicas con GO a temperatura ambiente o por calentamiento moderado, a diferencia que la reducción por tratamiento térmico el requisito del equipo y el entorno no es tan crítico, por lo que se trata de una forma más barata y fácilmente disponible para la producción en masa de grafeno [44]. El GO también puede reducirse mediante reacciones fotoquímicas con la ayuda de un fotocatalizador, por ejemplo, TiO_2 . La reducción electroquímica de láminas o películas GO se puede llevar a cabo en una celda electroquímica normal usando una solución tampón acuosa a temperatura ambiente, no necesita un agente químico especial y es causada por el intercambio de electrones entre el GO y los electrodos [44]. De este modo, se podría evitar el uso de reductores peligrosos, por ejemplo, hidrazina, y eliminar los subproductos [44]. Otras de las alternativas del método de reducción química es la reducción solvotérmica, en el que se realiza un proceso solvotérmico en un recipiente sellado, de modo que el disolvente se puede llevar a una temperatura muy superior a su punto de ebullición por el aumento de la presión resultante del calentamiento.

Y, por último, la reducción de múltiples pasos para mejorar u optimizar el efecto de reducción. Un ejemplo es el que desarrollaron Eda y colaboradores en el año 2008 [45]. Descubrieron que la pre-reducción por vapor de hidrazina podría disminuir la temperatura de recocido necesaria y la combinación de reducción de hidrazina y recocido térmico a baja temperatura podría producir una película de rGO con mejor conductividad que la producida por solo un paso [45]. Por otro lado, Gao y colaboradores, en el año 2009 [46] propusieron un proceso de reducción de tres pasos: desoxigenación con NaBH_4 , deshidratación con ácido sulfúrico concentrado y recocido término. El tratamiento con NaBH_4 puede eliminar la cetona, lactol, éster y la mayoría de los grupos de alcohol y los tratamientos con ácido sulfúrico pueden deshidratar los grupos de alcohol restantes para formar enlaces alquenos que forman parte del conjugado sp^2 de la red de carbono [46]. Este tratamiento proporciona un rGO con una relación C/O con el valor más alto registrado hasta ahora, superior a 246, aunque la conductividad eléctrica de la película rGO es más baja que la obtenida mediante el recocido directo a la misma temperatura, de unos 202 S/cm [44]. En la siguiente Tabla 1, se muestran los diferentes valores de ratios y conductividad obtenidos en las diferentes formas de reducción del óxido de grafeno.

Tabla 1: Comparativa de la conductividad eléctrica y relación C/O sobre la reducción del GO.

Métodos de reducción	Relación C/O	Conductividad electrica (S/cm)
Hidrato de hidrazina	10,3	2
Recocido térmico 900 °C	14,1	-
Recocido térmico 1100 °C	N/A	1000
Tratamiento de múltiples pasos		
Solución NaBH_4	4,78	0,823
Concentrado H_2SO_4 180°C 12h	8,57	16,6
Recocido térmico a 1100°C en Ar/H_2	>246	202

2.4 Mercado del grafeno

Se estimó, el tamaño global del mercado de productos basados en grafeno en 78.7 millones en dólares estadounidenses, USD, en 2019 [15], es decir, 72 millones de euros (€), y se espera una expansión a una tasa compuesta anual del 38,7 % de 2020 a 2027 (estudio realizado antes de la crisis mundial de 2020 por el COVID-19). Se anticipa que, tanto las excelentes características del producto, como la alta conductividad eléctrica y térmica, junto con la alta movilidad de electrones y la alta permeabilidad, ampliarán el alcance de aplicación del grafeno [15].

Estados Unidos es uno de los principales exportadores de productos basados en grafeno, el mercado estadounidense ha sido testigo de una gran cantidad de colaboraciones entre fabricantes e instituciones de investigación en los últimos años [15].

El precio indicativo de un proveedor es de UD\$ 300/gramo de óxido de grafeno de una sola capa y US\$ 112 por 250 ml de óxido de grafeno [16], es decir, unos 103 € por 250 mL de óxido de grafeno (datos obtenidos en febrero de 2015). En el mercado hay diferentes tipos de grafeno dependiendo de tres factores importantes [16], algunos nombrados anteriormente:

- Método de producción
- Fuente de materia prima
- Método para estabilizar el producto

En octubre de 2013, la Comisión Europea anunció la puesta en marcha de el “Graphene Flagship”, es decir, la investigación del grafeno, financiado con 1.000 millones de euros [17]. El número de productores de grafeno por país en 2017 sitúa a España en cuarta posición con un número de 10 productores (ver Figura 8), siendo China el país con mayor número de productores de este compuesto [17].

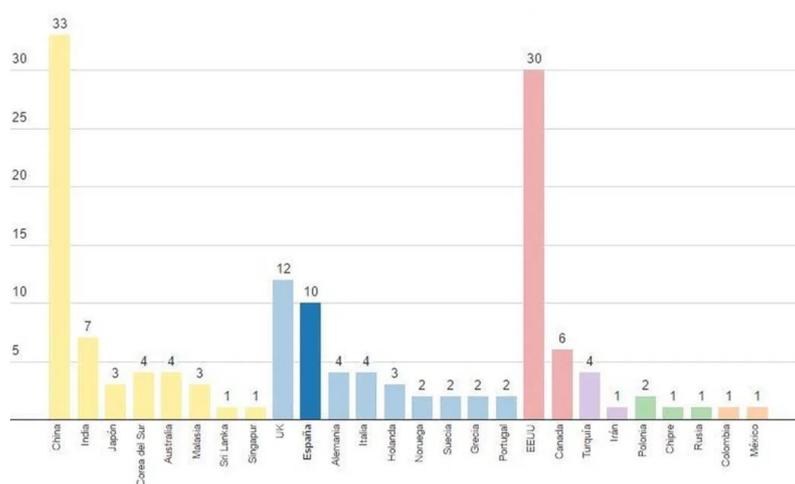


Figura 8: Número de productores de grafeno por país y región recogidos en el “Graphene Report”. Año 2017

Sin embargo, si se analizara todos los países productores de grafeno del mundo en función de su tamaño (Producto Interior Bruto), España se encuentra en primer lugar. A continuación, se muestran tres de las start-ups españolas que trabajan en la fabricación de grafeno:

- **Graphenea** se especializa en la fabricación de grafeno y colabora con el centro tecnológico vasco IK4-Tekniker para el desarrollo de un nuevo sistema de fabricación que permite automatizar la producción de este material a gran escala. Tiene un sistema de fabricación el cuál han diseñado. Consiste en transferir el grafeno de una lámina de cobre a una lámina de silicio, por medio de diversos baños químicos que disuelven el cobre y permiten depositar el grafeno sobre el silicio [20].

-**Avanzare** se dedica a la fabricación de nanomateriales con elevadas prestaciones generando un elevado valor añadido y aportando ventajas que permiten a sus clientes competir tanto en precio como prestaciones en un mercado global. Estos nanomateriales permiten una reducción en costes, para un gran número de aplicaciones, comparando con los materiales tradicionales. Avanzare produce y comercializa diferentes grados de grafeno y nanoplatelets de grafeno/grafito en masas, dispersos y materiales compuestos [20].

-**Gnanomat** es una empresa fundada en 2014 para optimizar y comercializar una tecnología novedosa en el campo de los nanomateriales teniendo como objetivos la producción de grafeno y de nanomateriales grafeno-derivados mediante un procedimiento versátil y económico. La particularidad más interesante de esta tecnología es la oportunidad de trasladarla a escala industrial y salvar el sector del grafeno, para que este nanomaterial pueda implementarse en los diferentes campos de aplicación. Hasta el momento, Gnanomat ha generado una prueba de concepto a partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio. Estos resultados han sido protegidos por una patente internacional y el objetivo fundamental del proyecto es trasladar esta tecnología al mercado de las aplicaciones industriales basadas en este nanomaterial. Gnanomat plantea líneas de negocio: investigación y desarrollo en el sector del grafeno a partir de su tecnología core y de otros nanomateriales de alto valor añadido; producción y comercialización de grafeno y derivados grafénicos; y colaboración con partners industriales implicados en el desarrollo de aplicaciones industriales basadas en el grafeno [20].

3 APLICACIONES DEL ÓXIDO DE GRAFENO

En este apartado se explicarán algunos de los estudios realizados para las diferentes aplicaciones que tiene el grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. Se comenzará recordando sus principales características y los diversos campos de aplicación, de forma general.

Sucesivamente, se especificarán detalladamente algunas de las aplicaciones: la utilización del grafeno y el óxido de grafeno para la adsorción de metales pesados como el cadmio y el plomo. La creación de baterías de dispositivos electrónicos de bajo coste de óxido de grafeno y la modificación de las propiedades del pigmento azul son otras de las aplicaciones que se especificarán en este capítulo.

También, el grafeno se ha popularizado para fabricar supercondensadores debido a su amplia superficie específica, la alta conductividad eléctrica y la estabilidad química, así como las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas.

Y, por último, se realizará una discusión acerca del efecto del óxido de grafeno modificado con amina orgánica sobre la resistencia al envejecimiento, la pérdida de rodadura y la resistencia al deslizamiento en húmedo de la solución de caucho de estireno-butadieno polimerizado.

3.1 Aplicaciones del grafeno y óxido de grafeno

El grafeno se descubrió en 2004 [47], desde entonces se ha convertido en un material integrante en una amplia gama de investigación y tecnologías debido a sus propiedades especiales. Las características del grafeno son las siguientes:

- Estructura de banda electrónica única con un intervalo de banda cero [48], lo que conlleva a tener un excelente transporte eléctrico y una rápida movilidad de la desecarga [49, 50].
- Tiene una alta conductividad térmica, una alta resistencia, una gran superficie específica, es biocompatible y se puede modificar fácilmente para mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones [51, 52, 53].

Se ha estudiado la integración del grafeno en diversos campos de aplicación: sensores [54, 55, 56], catálisis [57, 58, 59], almacenamiento de energía [60, 61], electrónica [62, 63, 64], biomédica [65, 66] y remediación de agua [67, 68, 69].

3.1.1 Grafeno y óxido de grafeno para adsorber metales

La contaminación por metales pesados, el cadmio (Cd) y el plomo (Pb), entre otros, es una preocupación creciente en la salud pública, debido a su carcinogenicidad y toxicidad. La adsorción se considera el método más poderoso, eficaz y ecológico [70] para estos metales en concreto. El grafeno, al tener una gran superficie, se considera un buen adsorbente para diferentes contaminantes [71].

Los grupos funcionales que contiene el óxido de grafeno pueden actuar como sitios de unión para metales pesados. Además, el GO se dispersa fácilmente en agua, es hidrófilo, tiene una cinética rápida y una superficie más alta que el grafeno por lo que tiene una alta capacidad para la eliminación de metales pesados [72, 73], y en general, es un buen candidato para el tratamiento de agua y la desalinización [74, 75, 76]

La adsorción de plomo en grafeno, se investigó utilizando la teoría funcional de densidad (DFT) polarizada por rotación [77], y se obtuvo que el Pb prefiere posicionarse sobre los átomos de carbono del grafeno, con un carácter mixto iónico y covalente. A baja temperatura, el Pb puede migrar fácilmente en la superficie del grafeno, y formar pequeños grupos [78]. Se demostró tras varios estudios que el Pb se une más fuertemente que el Cd y el Hg a una base de grafeno y actúa como donante de electrones [79], puesto que el Cd y Hg no tienden a formar grupos en la superficie del grafeno, a diferencia del Pb [79].

Elgengehi y Ibrahim [80] estudiaron el uso del grafeno y el óxido de grafeno como adsorbentes para metales pesados, Cd y Pb, mediante el uso de conjuntos de funciones periódicas de tipo DFT y gaussiano. Se utilizaron diferentes tamaños de supercélulas de grafeno para examinar el efecto de la cobertura tanto en las energías de adsorción como en las geometrías. La adsorción de Cd y Pb se exploró en tres sitios diferentes del grafeno simétricos: hueco (H), puente (B) y superior (T), ver Figura 9. Se obtuvo que el Cd prefiere adsorberse en los huecos; para el Pb el sitio preferido es el superior. El Pb se difunde de sitios T a sitios B. Los sitios T y B del grafeno son energéticamente favorables para los átomos grandes, como el Pb [80].

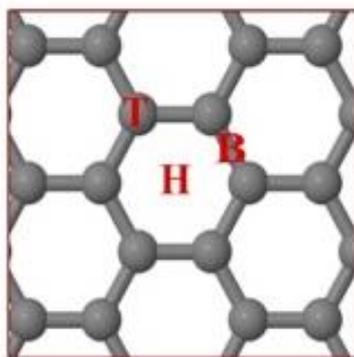


Figura 9: Sitios diferentes de estudio de la adsorción de metales pesados en el grafeno.

Las pruebas experimentales de este estudio se realizaron considerando varios modelos con diferentes grupos funcionales, por ejemplo, 100% de epoxi (B), 75% de hidroxilo (H) y 75% de los grupos epoxi e hidroxilo (B). La representación gráfica de los sitios de adsorción considerados en cada modelo se muestra en la Figura 10 [79].

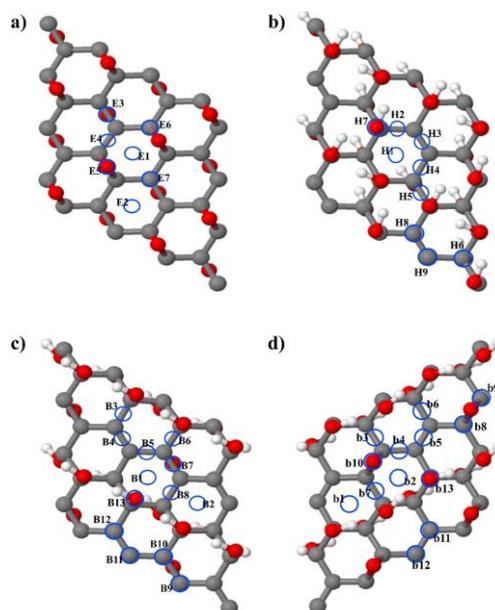


Figura 10: Representación gráfica de los sitios de adsorción considerados en cada modelo de GO.

En definitiva, para diferentes tamaños de monocapas de grafeno se encuentra que Pb se adsorbe más fuertemente en el grafeno que el Cd. Debido a que la energía de migración de estos metales es muy baja, se cree que la preferencia del sitio de adsorción depende de la naturaleza del metal (adsorbato), el tamaño del adsorbente y el método de cálculo.

Para superar las energías de adsorción relativamente bajas, especialmente para Cd, se adopta la funcionalización del grafeno utilizando diferentes coberturas de grupos epoxi/o hidroxilo. Los cálculos de esta investigación demostraron que el grafeno funcionalizado con el 75% de los grupos hidroxilo tiene mayor efecto en la estabilización del proceso de adsorción de Cd. Se afirma que el papel de los grupos de oxígeno tiene una mejora en el proceso de adsorción. Además, los resultados sugieren que la naturaleza de la adsorción de Cd en el óxido de grafeno también se debe principalmente a las fuerzas dispersivas, sin embargo, para Pb, existen algunos enlaces covalentes junto con interacciones de dispersión [79].

Finalmente, los estudios actuales proporcionan una comprensión teórica de las interacciones entre algunos metales pesados nocivos y el grafeno u óxido de grafeno que pueden emplearse en aplicaciones de tratamiento de agua de nanomateriales a base de grafeno [79].

3.1.2 Baterías de dispositivos electrónicos de bajo coste de óxido de grafeno

El grafeno ha atraído un gran interés de investigación desde que Novoselov y colaboradores, en el año 2004, [81] emplearon la exfoliación mecánica para obtener grafeno bidimensional del grafito. Como se ha descrito previamente, el grafeno es un material atractivo para diversas aplicaciones, como baterías de dispositivos electrónicos, supercondensadores, sensores y nanocompuesto.

En este estudio, se desarrollarán baterías de bajo coste a base de óxido de grafeno. Este óxido se puede

sintetizar por varios métodos, la mayoría de ellos se basan en el método modificado de Hummer. La exfoliación del óxido de grafeno es uno de los métodos más eficientes para sintetizar óxido de grafeno de una sola capa [82]. Debido a sus propiedades eléctricas y térmicas el óxido de grafeno se utiliza para la fabricación de baterías [3, 4]. Wang y colaboradores, en el año 2011 [88], sintetizaron nanocompuestos de CeO_2 y grafeno mediante un método hidrotérmico. El nanocompuesto sintetizado se usó en baterías de iones de litio como material anódico mejorado [88].

Por otro lado, se sintetizó un nuevo material compuesto de nanocables de grafeno- TiO_2 nanoestructurado y se usó también en baterías [85]. El análisis electroquímico indicó que el electrodo compuesto mostraba una alta capacidad de descarga inicial y buena capacidad de ciclo con una pérdida de capacidad del 7% después de 60 ciclos [86].

En un estudio realizado por Gupta y colaboradores, en el año 2013 [86] se sintetizó también óxido de grafeno para aplicaciones de baterías de dispositivos electrónicos, y el compuesto obtenido se caracterizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía FTIR. El óxido de grafeno se sintetizó por el método modificado de Hummer: En primer lugar, el sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se limpió por ultrasonidos en acetona durante 10 minutos y otra limpieza ultrasónica en isopropanol durante 10 minutos. A continuación, el sustrato se expuso a un limpiador de plasma con oxígeno para convertir la superficie en hidrofílica. El óxido de grafeno (3 % en peso) se revistió por rotación sobre un sustrato de vidrio a 800 rpm durante 40 s. Este sustrato se recoció a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min para reducir la película de óxido de grafeno. El color de la superficie del vidrio cambió de gris a amarillo claro. Se aplicó pasta de plata en cada lado de la película de óxido de grafeno reducido para contactos eléctricos. Los electrodos se sellaron con pegamento transparente para evitar que se expusieran a la solución. El electrolito usado fue CuCl_2 en agua (3 M) [86]. En la siguiente Figura 11, se muestra el diagrama esquemático de la batería a base de óxido de grafeno [86].

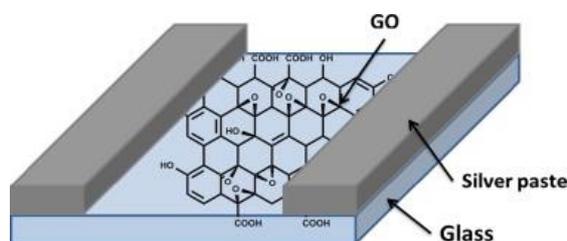


Figura 11: Diagrama esquemático de la batería a base de óxido de grafeno-

El patrón de difracción de rayos X indicó que el óxido de grafeno se ha exfoliado con éxito. Las propiedades estructurales del óxido de grafeno sintetizado se caracterizaron usando la espectroscopía FTIR [86]. Con microscopía de fuerza atómica se investigó la morfología de la superficie de este compuesto [86].

Las características de corriente-voltaje de la batería se obtuvieron a temperatura ambiente. En la Figura 12, en el margen izquierdo, se muestra que la batería muestra un alto voltaje en circuito abierto, en 250 mV y una corriente de cortocircuito en 0,31 mA. En el margen derecho muestra la variación de la potencia de salida en

función del voltaje, se refleja una curva de potencia-voltaje con una potencia máxima de 22 kW. La batería da una alta corriente de cortocircuito. Estos resultados indican que el rendimiento de la batería se puede mejorar usando óxido de grafeno en serie y en forma paralela [86].

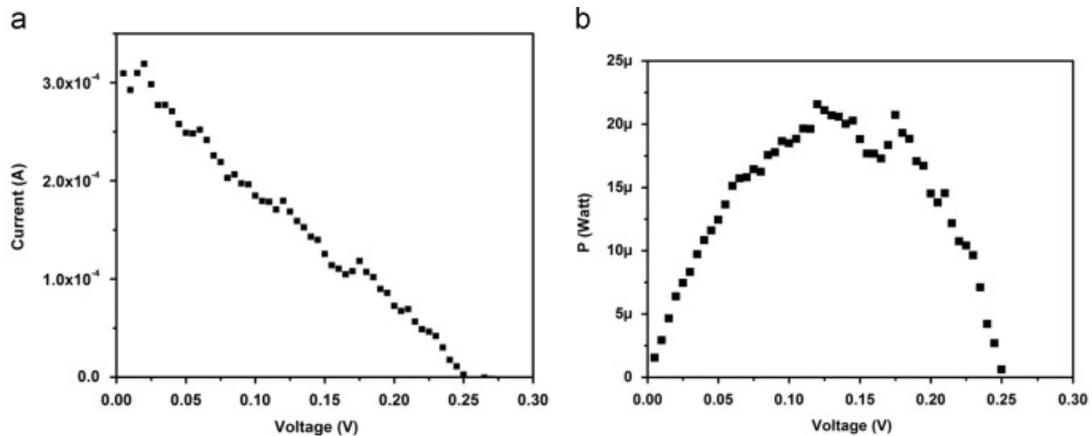


Figura 12: Características de intensidad-voltaje y potencia-voltaje de las baterías dopadas con óxido de grafeno.

Aunque el rendimiento de la batería no fue del todo bueno, este trabajo demostró que se podrían preparar baterías de bajo costo utilizando óxido de grafeno y electrodo de vidrio. Se ha de tener en cuenta que las baterías de los dispositivos electrónicos, un móvil, por ejemplo, tienen una corriente de 3.000 mA durante una hora. Las baterías de litio y plomo se suelen diferenciar por el voltaje y suelen tener un voltaje entre 3,7 V y 3,85 V [89].

3.1.3 Aerogeles basado en grafeno y óxido de grafeno

El aerogel es considerado uno de los materiales sólidos más ligeros, altamente poroso y un gran aislante del calor. Atraen la atención por su alto rendimiento en supercondensadores. El grafeno se ha popularizado para la fabricación de supercondensadores debido a su amplia superficie específica, la alta conductividad eléctrica y la estabilidad química, así como las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Sin embargo, se observa una pérdida grave en el área de superficie debido al apilamiento de las capas de grafeno durante la reducción química pero la conversión de nanotubos de grafenos a aerogel de grafeno con una red tridimensional estable soluciona este problema, ya que el problema de reapilamiento resultante de las interacciones π - π entre las capas de grafeno y las fuerzas de Van der Waals se resuelve y las capas se unen químicamente. Por lo que la estructura mejora el rendimiento en supercondensadores con una conductividad electrónica mucho mayor, un transporte de carga rápido entre las capas y una elevada área de superficie. La característica más interesante de los GO es que están bien protegidos por una estructura hexagonal de los grupos funcionales: hidroxilo, epóxido, carboxilo y algunos grupos alquilo distribuidos al azar en el plano, junto con un buen orden de apilamiento AB (estructura hexagonal compacta). Los grupos funcionales hidroxilo y epóxido están ubicados uno cerca del otro en los planos basales, mientras que los grupos carboxilo y alquilo están ubicados en los bordes de las escamas GO [90].

Se descubrió que la estructura de grafito con orden de apilamiento AB proporcionará contribuciones positivas en posibles aplicaciones de grafeno [91]. Sin embargo, el óxido de grafeno tiene una baja conductividad eléctrica, por lo que es necesario reducirlo, es importante que el grafito o el grafeno sean solubles en agua. El grafeno bien disperso en solución a base de agua puede recubrirse sobre cualquier sustrato mediante pulverización o rotación. lo que facilita la producción de compuestos o más derivados mediante síntesis química [92].

Se han desarrollado algunas estrategias para mejorar la capacidad específica existente de los materiales basados en aerogel de grafeno [90]. El primero de ellos son los aerogeles de grafeno formados mediante la adición de óxidos de grafeno en varios alcoholes para aumentar las nanoestructuras porosas, las propiedades mecánicas y la conductividad [91].

La segunda es insertar materiales en el aerogel de grafeno, como son $\text{Co}(\text{OH})$, Co_3O_4 , MnO_2 , MoO_3 , MoS_2 [92, 93, 94, 95, 96, 97], las investigaciones demostraron que insertar estos materiales en la estructura juega un papel importante en el aumento de la capacidad de los supercondensadores basados en aerogel de grafeno. La tercera estrategia es modificar aerogeles de grafeno con oxígeno, nitrógeno, azufre, boro o azufre. Los estudios probaron que el nitrógeno, que forma fuertes enlaces atómicos debido a un tamaño atómico similar al de los átomos de carbono, se puede adicionar fácilmente en la estructura de grafito y la contribución de nitrógeno en la superficie del grafito aumenta la velocidad de transferencia de carga. El grafito dopado con nitrógeno ha sido un enfoque prometedor para aumentar el rendimiento de los condensadores a base de carbono sin metales que tienen una mejor reactividad química que el grafito puro [98].

Los grupos funcionales contribuyen al aumento de la capacitancia con la transferencia electrónica e iónica entre la superficie del material del electrodo y el electrolito en los supercondensadores. De esta manera, las estructuras electrónicas del grafeno pueden alterarse mediante el uso de grupos funcionales con heteroátomos, lo que mejora su capacidad específica [98, 99,100].

El grafeno y los materiales basados en grafeno tienen un alto potencial, especialmente en tecnología de almacenamiento de energía. Gracias a las estructuras tridimensionales (3D) desarrolladas con este material, la producción de dispositivos de almacenamiento de energía y su importancia en las aplicaciones ha aumentado. Los estudios sobre la aplicación de supercondensadores de aerogeles basados en grafeno comenzaron a despertar gran interés en los últimos años. A lo largo de los años, varios investigadores escribieron sobre esta aplicación, se muestran algunos de ellos:

- Chen y colaboradores [102], en el año 2015, obtuvieron un aerogel tridimensional (3D) de grafeno/carbono poroso (LGN / PC) producido en dos pasos utilizando el método hidrotérmico. El supercondensador de estado sólido basado en 3D LGN / PC no mostró pérdida significativa de capacidad después de 5000 ciclos, ver Figura 13.

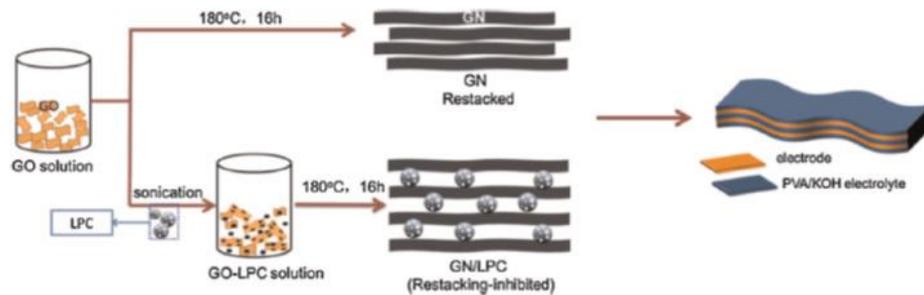


Figura 13: Esquema del aerogel GN y el aerogel LGH/PC.

- Liu y colaboradores [103], en el año 2015, primero produjeron compuestos triples para supercondensadores asimétricos basados en aerogel. Combinaron nanoestructuras híbridas de MnO_2 y MnCO_3 en forma de varilla con óxido de grafeno para producir aerogeles de $\text{MnO}_2 / \text{MnCO}_3 / \text{rGO}$ (MGA), que tienen alta conductividad eléctrica y resistencia mecánica, ver Figura 14.

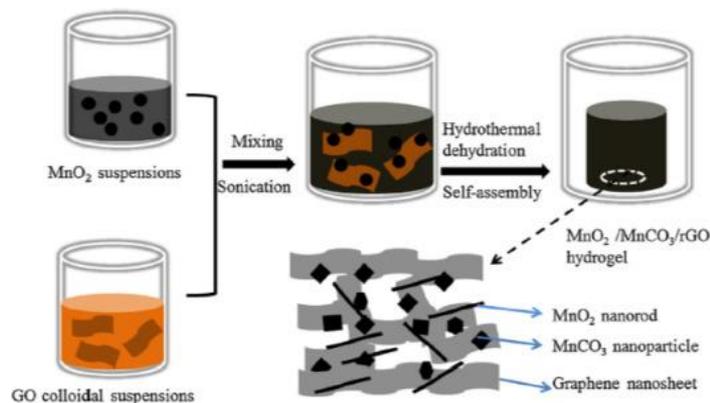


Figura 14: Proceso de producción de hidrogeles $\text{MnO}_2/\text{MnCO}_3/\text{rGO}$.

- Yuan y colaboradores [104], en el año 2017, produjeron aerogeles de grafeno suplementado con nitrógeno utilizando nanopartículas de SiO_2 a través del método electrostático. Dado que la atracción electrostática proporciona una fuerte interacción entre las nanopartículas de GO y el SiO_2 , se encontró que las plantillas de SiO_2 reducían significativamente el número de macroporos en los aerogeles de grafeno después de la erosión del HF, aumentando el número de mesoporos (ver Figura 15).

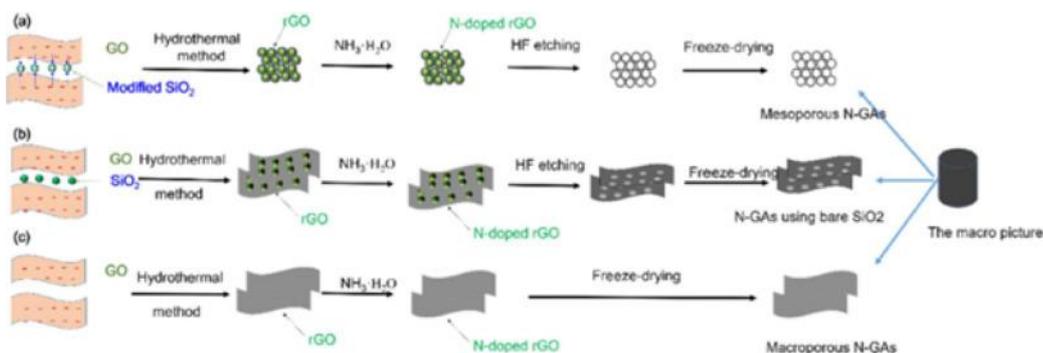


Figura 15: Diagrama preparación de N-GAs mesoporoso.

En definitiva, los aerogeles de grafeno/óxido de grafeno muestran una serie de ventajas y desventajas. En la Tabla 2 se muestran cada una de ellas [90].

Tabla 2: Ventajas/Desventajas de los aerogeles de grafeno/óxido de grafeno.

Ventajas	Desventajas
Tener una gran superficie	Su producción es costosa
Sus propiedades pueden mejorar conectando grupos funcionales	Los procesos de fabricación conllevan mucho tiempo.
Adecuado para la producción de supercondensadores con metales.	Son frágiles
Se puede almacenar una gran cantidad de energía eléctrica con metales.	Se requieren mejoras para poder usarlos en la tecnología actual.

Con respecto a los aerogeles que tienen un alto potencial en muchas áreas, sus procesos de producción y propiedades deben mejorarse no solo académicamente sino también por el potencial de aplicabilidad. Todavía se pueden producir en cantidades muy bajas en el laboratorio. Este es uno de los factores que limitan su uso en la tecnología actual. Al mismo tiempo, el coste de producción sigue siendo alto. Eliminando estos problemas, se cree que conducirán a grandes desarrollos tecnológicos, especialmente en el campo de la energía [90].

3.1.4 Modificar propiedades de pigmento azul de ftalociana

Las metalofthalocianinas consisten en 16 macrociclos conjugados con electrones π con un átomo metálico central coordinado con el anillo de ftalocianina [105]. Esta estructura dota a los pigmentos de ftalocianinas de resistencia a ácidos, bases y calor. Tienen una aplicación amplia en los campos de tintas de impresión, recubrimientos, cristales líquidos [106], fotosensibilizadores [107], óptica no lineal y células solares [108].

Las partículas de pigmento de ftalocianina se agregan fácilmente, una cualidad negativa por sus propiedades de color, incluyendo la intensidad y la dispersión; por lo que se investiga en modificar los pigmentos de ftalocianina para mejorar el rendimiento de color. Una de las estrategias es la modificación de la superficie utilizando variedades de materiales tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos [109], hiperdispersantes [110], aminas orgánicas y polímeros sintéticos [111].

El grafeno al estar compuesto por una lámina plana de átomos de carbono sp^2 unidos a un espesor, posee una estructura única que consiste en una red de panal bidimensional [112] y debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas y sus grandes superficies, este compuesto y sus derivados son ampliamente utilizados en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía [113], materiales cristalinos líquidos quirales [114, 115], materiales inteligentes fotosensibles [116] y almacenamiento térmico solar [117]. El óxido de grafeno otorga al grafeno una mayor solubilidad y posibilidades de funcionalización de la superficie, por lo que se amplía el alcance del grafeno.

En base a las similitudes en sus estructuras moleculares, el grafeno y el óxido de grafeno pueden combinarse de forma efectiva con la ftalocianina a través de enlaces covalentes e interacciones no covalentes. Las interacciones no covalentes incluyen apilamiento π - π , interacciones de van der Waals y enlaces de hidrógeno. Este tipo de interacciones tienen la ventaja de preservar las propiedades únicas del grafeno u óxido de grafeno sin daños graves [118]. A lo largo de los años, varios autores han investigado esta aplicación del grafeno:

- Yang y colaboradores [119], en el año 2012, fabricaron un complejo de cobalto ftalocianina-grafeno (CoPc-Gr) con interacción π - π entre la CoPc y el grafeno. El complejo CoPc-Gr se utilizó para la detección electroquímica de varios medicamentos.
- Mensing y colaboradores [120], en el año 2012, desarrollaron un método electroquímico nuevo, fácil y eficiente para la producción de un material híbrido de grafeno-metal ftalocianina.

En un nuevo estudio realizado por Dongjun y colaboradores, y publicado en 2020 [105], se presentó un método simple para la modificación de este pigmento con grafeno y óxido de grafeno y se analizó mediante espectroscopía FTIR, de fotoelectrones de rayos X, entre otros métodos. También se investigó los efectos de las modificaciones grafeno y GO sobre las propiedades ópticas, el rendimiento del color y las propiedades hidrofílicas / hidrofóbicas de los pigmentos de azul de ftalocianina. El procedimiento seguido fue el siguiente:

Se dispersó polvo de grafeno (u óxido de grafeno) en acetona bajo un tratamiento ultrasónico y luego se añadió lentamente el pigmento azul. Se adicionó una cantidad de acetona en la mezcla con agitación magnética continua y luego se calentó durante un tiempo predeterminado; tras completarse la reacción, la mezcla se filtró y el producto final se lavó con agua y se secó. El resultado se molió para dar el pigmento modificado [105].

Como consecuencia se mejoró la intensidad del color, en un 6-21%, y la pureza. Además, se obtuvo una humectabilidad mejorada debido a la presencia de grupos funcionales del GO [105]. Tras el análisis FTIR, los espectros de los pigmentos modificados eran muy similares a los de los pigmentos originales, lo que sugirió que la modificación con pequeñas cantidades de grafeno y óxido de grafeno no afectó la estructura química de los pigmentos de azul de ftalocianina.

3.1.5 Resistencia al envejecimiento, pérdida de rodadura y resistencia al deslizamiento

Se realizó un estudio sobre el efecto del óxido de grafeno modificado con amina orgánica sobre la resistencia al envejecimiento, la pérdida de rodadura y la resistencia al deslizamiento en húmedo de la solución de caucho de estireno-butadieno polimerizado.

La solución de caucho de estireno-butadieno polimerizado (SSBR), se usa ampliamente en el campo del adhesivo de banda de rodadura [121, 122], ya que tiene una buena resistencia a la abrasión, baja pérdida de rodadura y resistencia al deslizamiento en húmedo. A lo largo de los años, se ha investigado la mejora a la resistencia al envejecimiento mientras se reduce la pérdida por rodadura y se mejora la resistencia al deslizamiento en húmedo de SSBR. Se aplicaron nanopartículas para mejorar el rendimiento del caucho, como

el grafeno o el hidróxido doble en capas, entre otras [123]. Las propiedades de los nanocompuestos son mejores que la de los compuestos convencionales en la misma composición debido al efecto cuántico y al efecto superficial causado por el tamaño pequeño y el área de superficie específica grande. Como ya se ha comentado, el grafeno es un tipo de nanopartícula de carbono bidimensional con alta resistencia mecánica, excelentes conductividades térmicas y eléctricas [124, 125, 126], y permite que el caucho logre un mejor rendimiento general [3], según investigaciones previas.

Uno de los investigadores, Yingyan [127] preparó compuestos de caucho GO / sílice / estireno-butadieno y observó que la resistencia al deslizamiento en húmedo de los compuestos aumentó, y la pérdida por laminación disminuyó en aproximadamente un 10% cuando se añadió el óxido de grafeno con una fracción de volumen del 0,6 %.

Por otro lado, Chengpeng [128] modificó el caucho natural con grafeno y descubrió que la resistencia a la tracción del caucho natural aumentó en un 9% cuando la adición de grafeno era solo el 0,07%v. Finalmente, Song [129] visualizó que la conductividad térmica de los compuestos de caucho de estireno-butadieno aumentó en aproximadamente un 20% cuando la cantidad de adición de grafeno era solo el 5% p/p.

En el presente estudio, el GO fue injertado por P-fenilendiamina, obteniendo PPD-GO y se agregó al caucho de estireno-butadieno polimerizado (SSBR), con el objetivo de mejorar la resistencia al deslizamiento en húmedo y reducir la pérdida de rodadura al tiempo que mejora la resistencia al envejecimiento de SSBR [123]. En los resultados se apreció que los compuestos SSBR/PPD-GO tenían mejores propiedades mecánicas que SSBR sin PPD. Se indicó que PPD-GO no solo puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas de SSBR, sino que también puede mejorar efectivamente la resistencia al envejecimiento de SSBR. En los ensayos sobre las propiedades térmicas de los compuestos, se mostró que efectivamente, el conjugado de PPD-GO disminuía la degradación térmica de oxígeno de SSBR.

Entre las propiedades mecánicas dinámicas se indicó que la densidad de reticulación del compuesto SSBR/PPD-GO es mayor que la del SBBR. En conclusión, PPD-GO puede considerarse una buena partícula para aumentar las propiedades mecánicas y la resistencia al envejecimiento de SSBR [123]. Los resultados sobre la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura fueron mayores que los de SSBR y la mejor resistencia al deslizamiento en húmedo y la menor pérdida por rodadura de SSBR se incrementaron ajustando el contenido de PPD-GO.

3.1.6 Influencia de los parámetros del proceso en la obtención de grafeno sobre las propiedades de los nanocompuestos de alginato

Existe un creciente interés en los materiales obtenidos de fuentes renovables en el campo de los materiales poliméricos, debido a las fluctuaciones en el precio del petróleo y el aumento de la preocupación ambiental. Los biopolímeros, extraídos de fuentes renovables, se pueden clasificar en tres grupos principales: extraídos de la biomasa, como los polisacáridos y las proteínas; sintetizado a partir de monómeros bioderivados, como el ácido poliláctico; y los producidos por organismos o bacterias, como la celulosa bacteriana [130, 131]. El

alginato de sodio es un polisacárido lineal aniónico e hidrófilo a base de algas, caracterizado por su excelente biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y bajo costo [132, 133]. Es una sal del ácido alginico que se extrae de algas pardas y se puede sintetizar a partir de microorganismos [134, 135]. El alginato tiene potencial en aplicaciones como la biomedicina, la farmacia, la industria alimentaria, los textiles y la fabricación de aditivos [136].

En comparación con los polímeros sintéticos comerciales, los principales inconvenientes del alginato y los biopolímeros, en general, son sus propiedades térmicas y mecánicas inferiores [137], así como su fuerte carácter hidrofílico. Actualmente, se han realizado muchos esfuerzos para mejorar el rendimiento de los alginatos y se ha demostrado que la adición de nanorefuerzos inorgánicos es una estrategia eficaz para superar las desventajas del alginato [138].

Cuando las estructuras carbonosas, como el grafeno y los derivados del grafeno, se incorporan al alginato, no solo mejoran los comportamientos mecánicos y térmicos y disminuye la hidrofilia, sino que también se logran nanocompuestos con conductividad eléctrica y propiedades antibacterianas. El grafeno tiene la desventaja de que es difícil dispersarlo en algunas matrices biopoliméricas. Los derivados de grafeno, como el óxido de grafeno (GO), son más compatibles debido a la presencia de grupos hidroxilo, carboxílico y epoxi en su superficie y, en consecuencia, son más fáciles de dispersar.

Las propiedades de los nanocompuestos que contienen GO dependen en gran medida de la propiedades fisico-químicas y la morfología del GO, que están influenciadas principalmente por el tratamiento de oxidación y el grado de exfoliación [138]. Los largos tiempos de oxidación conducen a un alto contenido de grupos oxigenados y a altos grados de exfoliación, lo que da como resultado láminas de GO con un tamaño pequeño (varios cientos de nanómetros) y un espesor generalmente formado por un bajo número de capas [139, 140, 141]. Por lo tanto, las interacciones interfaciales entre GO y la matriz y las propiedades finales del nanocompuesto, estarán influenciadas por las características de GO y, por lo tanto, por su método de preparación [138].

Existen varios estudios en los que se ha investigado el efecto del tratamiento de obtención de grafeno sobre sus propiedades finales de los compuestos de alginato:

- May y colaboradores [142], en el año 2012, especificaron que el tamaño de las láminas de grafeno juega un papel importante en los polímeros de refuerzo. Observaron que cuando se usaban láminas grandes y se mantenía constante el espesor, los valores de módulo elástico y resistencia a la tracción de los nanocompuestos de alcohol polivinílico-grafeno eran significativamente más altos que los obtenidos al usar escamas de grafeno más pequeñas.
- Nawaz y colaboradores [143], en el año 2014, observaron que los tamaños de láminas grandes mejoraban el módulo elástico y la resistencia a la tracción, mientras que el alargamiento a los valores de rotura disminuía en los nanocompuestos de poliacrilonitrilo-grafeno.

- Szparaga y colaboradores [144], en el año 2019, visualizaron una clara correlación entre el comportamiento mecánico compuesto y la cristalinidad alterada en la estructura, donde las propiedades mecánicas de los compuestos de alginato de calcio/GO mejoraron con los cambios en la cristalinidad y el área de cristal promedio.

Un estudio realizado por el grupo de investigación ‘Materiales + Tecnologías’ y el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la facultad de ingeniería de Guipuzkoa, se enfocó en obtener óxido de grafeno con diferentes características para su posterior incorporación a una matriz de polímero de alginato. Se llevó a cabo un extenso estudio sobre cómo el tratamiento oxidativo y el aislamiento de óxido de grafeno, asistido por centrifugación y sonicación, que afectaron a sus características físico-químicas y su morfología. Se analizó el efecto de diferentes tamaños y grosores de láminas de óxido de grafeno, determinados por estudios morfológicos, sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos [138].

Se estudiaron los diferentes tipos de grupos funcionales formados en el proceso de oxidación del grafito, y los efectos de los diferentes tiempos de oxidación utilizando un análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) [138] y se obtuvo la siguiente Figura 16. El eje y de las curvas se tradujo para evitar solapamientos y mejorar la visibilidad de las bandas características.

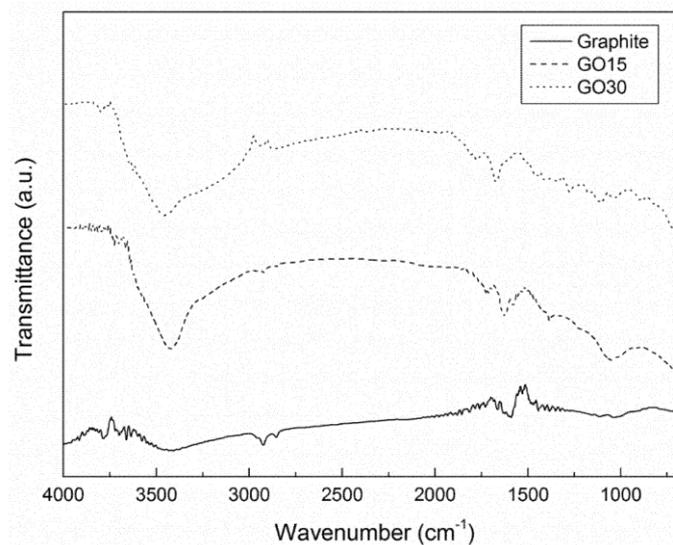


Figura 16: Espectros (FTIR) de muestras de grafitos con diferentes tiempos oxidativos, 15 y 30 min.

Estos resultados confirmaron la presencia de los grupos funcionales que contienen oxígeno en el óxido de grafito, lo que indica que el proceso de oxidación se llevó a cabo satisfactoriamente. No se observaron diferencias significativas para diferentes grados de oxidación [138].

Se obtuvo como conclusión, que a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento oxidativo (30 min frente a 15 min), se tiene un mayor grado de oxidación, así como una mayor alteración de la estructura grafitica [138]. Durante los procesos de sonicación y centrifugación para obtener óxido de grafeno, se observó que las velocidades de centrifugación más altas dieron como resultado una fracción de óxido de grafeno con una menor cantidad de grafito residual [138]. Se aislaron láminas de óxido de grafeno de menor tamaño y grosor a

medida que aumentaba la velocidad de centrifugación y en vista de estos resultados, se concluyó que el tiempo de ultrasonidos está relacionado con la ruptura de las láminas de óxido de grafeno, mientras que el grosor de las láminas depende más de la velocidad de centrifugación [138]. La incorporación de GO aumentó la resistencia a la degradación térmica de los nanocompuestos, probablemente debido a las restricciones en el movimiento de las cadenas de la matriz como consecuencia de las interacciones con el óxido de grafeno. Los tamaños de las láminas mayores dieron como resultado una mejora en la resistencia a la degradación térmica. En general, la incorporación de óxido de grafeno mejoró la resistencia a la tracción y el módulo de Young de la matriz. Se observó que, a valores similares de grosor de óxido de grafeno, el aumento en el tamaño de la lámina mejoró significativamente las propiedades mecánicas [138].

4 GEOPOLÍMEROS

En este capítulo se hará una introducción sobre la geopolimerización, los campos potenciales de aplicación, las materias primas de la que suelen estar formados los geopolímeros, y de forma específica las propiedades que tendrá la materia prima utilizada en el presente trabajo, la escoria de alto horno. Uno de los epígrafes de este capítulo tratará sobre las diferentes soluciones activadoras utilizadas en la fabricación de los geopolímeros.

Se describirán las distintas cadenas y mecanismos por los que se obtienen la geopolimerización y las posibles relaciones moleculares en las síntesis orientativas. Por último, de forma más extensa se resumirán las propiedades y características de este nuevo material, tanto físicas como químicas, además de sus aplicaciones.

4.1 Introducción

En los últimos años se ha producido un espectacular avance en el desarrollo de nuevos materiales llamados geopolímeros. Se está abriendo un nuevo campo de investigación en la química debido al diseño de estos materiales y al estudio de las reacciones que están involucradas en su formación, reacciones de geopolimeración. A través de estas reacciones pueden obtenerse materiales con estructuras y propiedades parecidas a los materiales cerámicos, con la ventaja de que el proceso no requiere trabajar a altas temperaturas.

Esta nueva generación de materiales se utiliza en diversos campos potencial de aplicación:

- En la fabricación de hormigones especiales, matrices para moldeados termoplásticos, etc.
- Para la inmovilización de residuos peligrosos, radioactivos.
- En la fabricación de moldes, herramienta, fundiciones y metalurgia.
- En menor medida, puede encontrarse la utilización de geopolímeros en el campo de la automoción y la industria aeroespacial, en siderurgia y fundiciones no férreas, ingeniería civil, industria del plástico, entre otras.

En el año 1978, Joseph Davidovits, acuñó el término “geopolímero” que designó como geopolímeros a los polímeros inorgánicos de aluminosilicatos. Estos compuestos provienen de una reacción química bajo condiciones altamente alcalinas entre un material puzolánico activo (como las cenizas volantes o el metacólin) y una solución activadora. Esta solución activadora está basada en una mezcla de hidróxido de sodio y un silicato alcalino [177].

En la siguiente Tabla 3 se observan los hechos más importantes relacionados con los geopolímeros desde 1950 [178]:

Tabla 3: Resumen de la historia de los geopolímeros.

Autor	Año	Episodio	Significado
Glukhovsky y Krivenko	1950s	Primeras escorias alcalinamente activadas mediante productos CSH y aluminosilicatos hidratados que se usan en construcción	Los aluminosilicatos hidratados son descubiertos y utilizados
Davidovits	1972	Cambio del lenguaje técnico para la transferencia de información científica básica	El término "geopolímero" es acuñado
Davidovits y Orlinsky	1988	Actas de la primera conferencia europea sobre los geopolímeros en mineralogía	Resumen de los trabajos de geopolímeros de los años 80
Wastiels et al.	1993	Geopolímeros basados en cenizas volantes	Primer registro de geopolímeros a partir de la activación alcalina de cenizas volantes
Rahier et al.	1996-1997	Aluminosilicatos sintetizados a bajas temperaturas	Trabajos preliminares de geopolímeros basados en meta caolín
Xu and van Deventer	2000, 2002	Geopolimerización de múltiples minerales	Geopolimerización de nuevos residuos aluminosilicatos
Duxson et al.	2007	Publicación del informe "Tecnología de los geopolímeros: the estado actual del arte"	Amplio número de informes y revisiones sobre los geopolímeros
Davidovits	2008	Publicación: "Química de los geopolímeros y aplicaciones" 2ª Edición	
Provis y van Deventer	2009	Publicación: "Geopolímeros: estructura, procesos, propiedades y aplicaciones industriales"	

En los últimos 30 años, esta rama de estudio ha sido de gran interés para estabilizar residuos sólidos [179], incluidos residuos peligrosos [180] y nucleares [181].

Entre las materias primas para la fabricación de geopolímeros, se pueden emplear diversas, las más utilizadas son las siguientes:

- Escorias granuladas de alto horno.
- Escorias de acero
- Escorias no ferrosas
- Escorias granuladas de fósforo
- Paval
- Humo de sílice
- Ceniza volante de combustión de carbón
- Metacaolín

Se pueden utilizar también materiales de desecho que no son útiles en la incorporación al cemento Portland por su composición química. Para conseguir mayores propiedades mecánicas en los geopolímeros se busca que las materias primas sean lo más vítreas posibles y de un tamaño menor, dado que así tendrán mayor área superficial.

Estas materias primas por si solas no son capaces de formar geopolímeros, dado que también necesitan activadores alcalinos que inicien la reacción química [181].

4.2 Mecanismos de la geopolimerización

El proceso de geopolimerización surge al poner al material puzolánico en contacto con una solución activadora alcalina, que produce la formación de cadenas poliméricas. Estas cadenas son el resultado de la policondensación de iones silicato y aluminato que acaban produciendo una red compuesta de unidades tetraédricas de silicato y aluminato, denominadas sialato por Daviovits. En la siguiente Figura 17, se muestra una imagen de una porción de una red que incluye grupos sialatos [145].

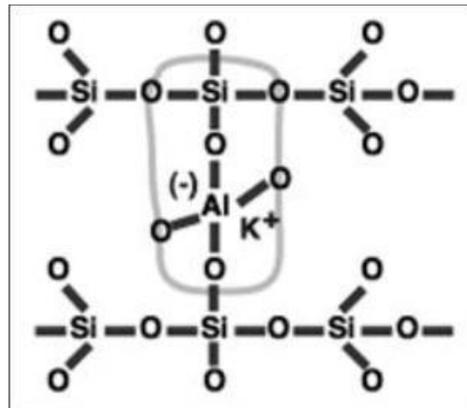


Figura 17: Red de grupos sialatos

Mediante técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^{27}Al y ^{29}Si), ha sido estudiada la estructura molecular de los geopolímeros, según las cuales aparecen como una matriz formada por tetraedros de alúmina y sílice unidos por oxígenos comunes. Davidovits denominó a esta matriz de aluminosilicatos “red de polisialato” [146]. Dentro de las cavidades de la red, iones positivos tales como Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca_2^+ , Ba_2^+ , H_3O^+ o NH_4^+ se asocian con el aluminio, ya que los grupos AlO_4 tienen una carga negativa debido al estado de oxidación tres de aluminio en el tetraedro (número de coordinación 4) [147].

La fórmula empírica de los geopolímeros, según Davidovitis, es la siguiente:



En dicha fórmula M es cualquiera de los cationes mencionados arriba, n el grado de polimerización, z determina el tipo de geopolímero resultante, (z puede ser 1, 2, ó 3, es decir, que si $z=1$ la red será del tipo polisialato, si $z=2$, la red será poli(sialato-siloxo), y si $z=3$, red será poli(sialato-disiloxo)), y w corresponde al número de moléculas de agua asociadas.

El mecanismo de las reacciones de polimerización todavía no ha sido determinado completamente, aunque se acepta de forma general que la síntesis se lleva a cabo por medio de la polimerización de especies que contienen monómeros de alúmina y silicato, originada tras la disolución parcial de las materias primas en un medio fuertemente alcalino, seguida de la formación de una red macromolecular tridimensional a partir de las estructuras unitarias [148] (ver Figura 18).

Uno de los pioneros en el campo de los geopolímeros fue Glukhovsky [149], que los denominó “Soil cements”.

Éste propuso un modelo general para el mecanismo de activación alcalina de materiales que contienen alúmina y sílice en tres etapas: una primera de destrucción y coagulación, una segunda que abarca la condensación de las especies y por último la cristalización. Más recientemente se ha utilizado este modelo para explicar el proceso de geopolimerización mediante unos mecanismos más refinados. Dichos mecanismos abarcan los siguientes pasos [150, 151]:

- La primera parte del proceso consiste en la disolución de la parte amorfa del aluminosilicato sólido, promovida por una solución activadora alcalina, consumiendo agua y formando a su vez las especies, promovida por una solución activadora alcalina, consumiendo agua y forma a su vez las especies aluminato y silicato (monómeros), gracias a la acción de los iones hidroxilos. La disolución tiene lugar en la superficie de las partículas del sólido y éste puede quedar total o casi completamente consumido, pudiendo quedar también partículas sin reaccionar.
- Una vez que los monómeros están en solución acuosa (que puede contener también silicatos procedentes de la solución activadora), se forma una mezcla compleja de aluminatos, silicatos y aluminosilicatos en equilibrio, originándose los primeros oligómeros de aluminosilicatos.
- Cuando la solución está muy concentrada se forma un gel desordenador a partir de la condensación de grandes grupos de oligómeros. Durante este paso se libera el agua consumida durante la disolución. El gel es una mezcla bifásica de agua y aluminosilicatos que ocupa el espacio entre distintas partículas sin reaccionar.
- Tras la formación del gel, llamado “gel geopolimérico” (o gel N-A-S-H), el sistema se reorganiza y reestructura, y se produce un aumento de las conexiones entre las cadenas, apareciendo una estructura tridimensional de aluminosilicato alcalino.
- El último paso es la polimerización y posterior endurecimiento de todo el sistema en una estructura inorgánica polimérica.

En definitiva, se puede concluir que el proceso de geopolimerización conlleva la disolución, migración y polimeración de especies precursoras de aluminio y silicio, así como una reacción superficial, para obtener finalmente un gel de aluminosilicato. En algunas publicaciones se ha postulado que además del gel de aluminosilicato, en el geopolímero aparecen aglomeraciones de nanocristales zeolíticos unidos entre ellos por este mismo gel [152].

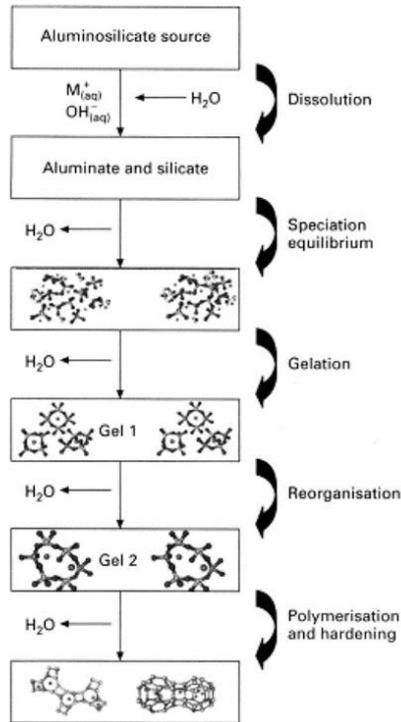


Figura 18: Esquema básico del proceso de geopolimerización.

4.3 Relaciones moleculares en la síntesis de los geopolímeros

En relación a la preparación de los geopolímeros, tras el estudio de diferentes condiciones de síntesis, en su momento Davidovits propuso los criterios necesarios respecto a la composición para que ocurra la geopolimerización [153]. Entre ellos cabe destacar:

- El ratio molar $SiO_2:M_2O$ en soluciones acuosas de silicatos solubles ha de estar comprendida entre 4:1 y 6,6:1, donde M es un catión metálico alcalino.
- El óxido aluminio-silicato ha de contener aluminio que sea fácilmente soluble.
- El ratio molar $Al_2O_3:SiO_2$ ha de estar comprendida entre 1:5,5 y 1:6,5.

Posteriormente, algunos investigadores han demostrado que estas relaciones son muy restrictivas [154], ya que en la práctica se pueden preparar geopolímeros con un rango en la relación molar Si/Al entre 0,5 y 300 [155]. Si esta relación es menor que 1 o mayor que 5, los geopolímeros obtenidos no tienen las características mecánicas deseadas.

Estas relaciones son orientativas, ya que están basadas en análisis químicos y es imposible que todo el silicio y el aluminio de un residuo/o participen realmente en la reacción de síntesis. También parecen ejercer una influencia importante en la formación de distintas estructuras geopoliméricas, aunque esto no ha sido probado completamente, y probablemente es menos válido en el caso de los geopolímeros sintetizados a partir de materiales residuales, principalmente porque la disolución de los mismos es menos completa [156].

La cantidad de alúmina disponible es un parámetro crítico en la síntesis. En un estudio realizado por

Fernández-Jiménez sobre la influencia de la alúmina en la activación alcalina de cenizas volantes, se comprobó que los productos geopoliméricos con mayores grados de reacción y resistencias mecánicas fueron aquellos preparados con cenizas volantes que tenían un mayor contenido de sílice y alúmina reactivas y una relación molar Si/Al reactivo menor de 2 [157].

Se concluyó que la resistencia mecánica de los productos aumentó como consecuencia de la formación de un gel rico en aluminio en una primera etapa, seguida por la formación de un gel rico en silicio en una segunda etapa. Esto puede ser atribuido al hecho de que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O, haciendo que el aluminio reactivo se disuelva más rápidamente que el silicio reactivo [151].

Cuando la reacción progresa, los grupos silicatos se disuelven más, hasta que se alcanza una concentración de silicato en el medio adecuada para la formación de un gel rico en silicio [158]. Esto concuerda con los resultados de otros autores [159] que han demostrado que el aluminio se disuelve más rápido en las primeras etapas del proceso de disolución alcalina de aluminosilicatos

4.4 Soluciones activadoras

La disolución del aluminio y del silicio, además de otros iones, es el primer paso de la geopolimerización, por lo que la elección de la solución activadora es una operación tan relevante.

La solución activadora debe cumplir dos objetivos fundamentales:

- La disolución de los elementos que formarán la red de polisialatos.
- Producir la activación de los enlaces superficiales del material sólido que queda.

Ambas características influyen de manera importante en la geopolimerización y, por ende, en las futuras propiedades del material [180]. Estas soluciones deben crear un medio básico; es por ello que están fundamentalmente formadas por hidróxidos o silicatos alcalinos.

4.4.1 Alcalinidad del medio: Hidróxidos

Las soluciones activadoras más habituales introducidas por Davidovits fueron aquellas que contienen NaOH o KOH, las cuales introducen iones OH⁻, que disuelven la alúmina y sílice reactivas, mientras que los elementos alcalinos Na⁺ y K⁺ se introducen en los tetraedros, pasando a ser parte de la estructura [181]

La alcalinidad del medio es de gran importancia, ya que la manejabilidad y la tixotropía dependen en gran medida de la misma [181], comportándose de una forma viscosa y poco plástica cuando no se alcanza dicha alcalinidad.

La elección de la alcalinidad óptima no es sencilla ya que, aunque una alta concentración conlleva una mejor disolución de los aluminosilicatos [163], que significa según algunos estudios un mejor comportamiento mecánico del geopolímero [181], una concentración demasiado alta está comprobado que empeora la resistencia a largo plazo.

La utilización de sodio o potasio no es cuestión baladí ya que dichos elementos no se comportan de la misma forma, según algunos autores. La diferencia de radios atómicos – el del sodio es menor –, hace que tras la solución los oligómeros de silicatos sean más pequeños, aspecto que hace que los geopolímeros de cenizas volantes con NaOH consigan mayor resistencia en el corto plazo que los mismos activados mediante KOH [182]. Otros autores afirman que el mayor tamaño del radio atómico del potasio hace que se fomente la generación de oligómeros [183], que se unen a grupos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produciendo una mayor policondensación. Otro aspecto de gran relevancia, es la diferencia de coste, siendo el KOH el más costoso.

4.4.2 Adición de silicio soluble

La adición de silicatos solubles tiende a mejorar la estructura de los geopolímeros, permitiendo unas mejores propiedades mecánicas [184]. Otros estudios confirman que aumentar la cantidad de silicatos solubles produce una mayor fase de gel geopolimérico, y que este aumento es la razón por la cual se produce un incremento de la resistencia mecánica.

Otros estudios señalan que la adición de silicatos solubles a cenizas volantes produce que el geopolímero final tenga una estructura amorfa mayor. Lo mismo se ha demostrado para los geopolímeros a partir de metacaolín [185]

No obstante, la variación de las características anteriores no se debe a una modificación del proceso de geopolymerización, sino que responde a la variación de la cinética de las reacciones químicas producidas durante la geopolymerización [186].

4.4.3 Otras variables debidas al material

La presencia de otros elementos distintos del aluminio y el silicio, tales como el hierro, el calcio o el magnesio, es importante en muchos aluminosilicatos residuales como cenizas volantes o paval.

Dichos elementos son capaces de variar los mecanismos de geopolymerización, con cambios por lo tanto en propiedades físico-químicas del geopolímeros final [150].

Por otra parte, variaciones en propiedades como el pH del precursor del silicato metálico alcalino inicial, producen importantes variaciones en la resistencia a compresión de los geopolímeros con ceniza volante material sólido principal [187].

4.5 Escorias de alto horno

Las escorias de alto horno son materiales muy utilizados como adición activa para la elaboración de distintos cementos comerciales. Estos cementos siderúrgicos tienen algunas propiedades y características de sensibilidad mejores que los cementos Portland ordinario, tales como menor calor de hidratación, alta resistencia a los sulfatos y al agua del mar, y una reducción muy apreciable a la reacción árido-álcalis [188].

Las escorias siderúrgicas de alto horno son el resultado de la combinación de la ganga ácida “arcillosa” del material de hierro y de las cenizas de azufre de coque (de carácter ácido), con cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fudentes.

La combinación de los óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) y óxidos básicos (CaO y MgO), y la formación de los constituyentes de la escoria, tiene lugar por fusión a alta temperatura ($<1.600^\circ\text{C}$), y enfriamiento del magma fluido desde 1.400°C hasta temperatura ambiente. Este subproducto industrial está constituido tanto por fase vítrea como cristalina. Las escorias de alto contenido en material vítreo son de naturaleza ácida. Una escoria granulada normal tiene un contenido en materia vítrea de entre el 85-95% en peso.

La variación en la composición química de las escorias depende del proceso siderúrgico aplicado, y varía entre los siguientes límites [189]:

- SiO_2 : 27-40%
- Al_2O_3 : 5-33%
- CaO : 30-50%
- MgO : 1-21%

El uso de materiales cementosos suplementarios en hormigón tiene un gran impulso para proteger el medio ambiente, ya que la producción del cemento convencional requiere una gran cantidad de recursos naturales y un proceso de consumo de energía liberando una gran cantidad de dióxido de carbono en el medio ambiente [190]. Así que utilizar un material aglutinante alternativo, como el geopolímero, podría ser una solución para promover la sostenibilidad en el campo de la construcción.

La escoria de alto horno granulada (GBFS) también es un material derivado de la producción de hierro y acero, que se obtiene enfriando la escoria de hierro fundido de un alto horno en agua o vapor. Tras el enfriamiento rápido, el producto granular suele secarse y triturarse en un polvo fino, y el proceso produce un tipo de material vítreo.

La resistencia a la compresión es una de las propiedades que determina si el mortero de geopolímero podrá desarrollar la resistencia a la compresión requerida del hormigón.

Se realizó un estudio para determinar las propiedades de la pasta de geopolímero a base de cenizas volante tras la incorporación de escorias granuladas de alto horno molida en varios niveles porcentuales y producidas con diferentes concentraciones de solución NaOH . En esta investigación experimental se observó que el tiempo de fraguado inicial y final de la pasta de geopolímero se redujo con el incremento de las escorias en la mezcla [188]. La resistencia a la compresión de la pasta de geopolímero aumentaba, a la vez que lo hacía la concentración de solución de hidróxido de sodio y el porcentaje de escorias [190].

Con respecto al análisis de la microestructura del geopolímero dopado con diferentes dosis de escorias de alto horno, se observó una mayor resistencia para la pasta con mayor cantidad de este subproducto. La presencia de gel hidrato de silicato de calcio se vuelve prominente con el incremento de la cantidad de escorias de alto horno granulada en las mezclas, y como resultado se forman estructuras más densas.

En definitiva, el uso de cenizas volantes, subproducto de la central térmica, y escorias granuladas de alto horno molida, un subproducto de las industrias de fabricación de hierro y acero, para producir geopolímeros es una buena sustitución del cemento convencional.

4.6 Propiedades de los geopolímeros y aplicaciones

Tanto por sus propiedades físicas y químicas como por las características de su proceso de síntesis, los geopolímeros presentan grandes perspectivas futuras en el campo de residuos. Los geopolímeros están presentes en diferentes campos, aunque su principal aplicación se encuentra en el sector de la construcción. Poseen propiedades que los hacen competitivos con los productos basados en el cemento Portland. Estas características se resumen en las siguientes [160]:

- Alta resistencia a compresión, [156] que puede alcanzar hasta 100 MPa [161] y elevada integridad estructural [156].
- Buena resistencia a la abrasión [162].
- Curado y endurecimiento rápido y controlado. En general, la integridad estructural y la resistencia se alcanzan a corto plazo. En la mayoría de los casos, el 70 % de la resistencia a compresión se alcanza a las 4 horas, de ahí que se pueda hablar de cortos tiempos de fraguado o endurecimiento [156, 163]. Estos bajos tiempos de curado pueden ser una ventaja o desventaja, dependiendo de las aplicaciones en las que vayan a ser utilizados los geopolímeros [164].
- Resistencia al fuego, superior a 1.000 °C [165, 166, 167] y no emisión de humos tóxicos cuando se calientan [168].
- Alto nivel de resistencia al ataque de diferentes ácidos y sales [156, 169].
- Baja permeabilidad [156].
- Buena resistencia a ciclos de hielo-deshielo [170, 171].
- Baja conductividad térmica [168].
- Fácil adhesión a hormigones, acero, vidrio y cerámicas [172].
- Superficies con alta suavidad y moldeabilidad, lo que hace que estos materiales sean usados para el tallado y el moldeado de objetos artísticos [173].
- Bajo consumo de energía y bajas emisiones de gases durante su fabricación [174].

Davidovits también encontró otros puntos de interés a la misma vez [170]:

- Inmovilizan materiales peligrosos.
- Ayudan a convertir residuos semi-sólidos en sólidos adhesivos.
- Obtienen altas resistencias a edades tempranas.
- Presentan poco encogimiento.

- Presentan buena resistencia a ataques de sulfatos y a la corrosión.

No todos los geopolímeros poseen todas las propiedades detalladas anteriormente, dependiendo tanto de los materiales precursores utilizados, como de las condiciones de la geopolimerización. Las propiedades de los geopolímeros hacen que puedan ser utilizados en mercados con distintas necesidades, desde la industria de la construcción a la aeroespacial. En este primer campo donde las posibilidades de aplicación inmediata parecen más reales, podría implantarse como una alternativa complementaria o sustitutiva a la tecnología del cemento Portland [160].

Existen diferentes barreras que justifican por qué la tecnología de los geopolímeros no se ha difundido más ampliamente en la industria de la construcción hasta el momento, ya que los geopolímeros se preparan en muchos casos a partir de materiales residuales, tales como cenizas volantes o escorias, que varían de una fuente a otra, por lo que es necesario un primer esfuerzo para conseguir la certificación de cada una de las primeras materias, un aspecto ya tenido en cuenta en buena parte cuando estos materiales sustituyen al cemento tipo I (clinker) en algunas formulaciones [156].

Otro obstáculo para el desarrollo de materiales geopoliméricos es consecuencia de que el estudio de este campo es todavía muy reciente, y por lo tanto hay una falta de datos cuantitativos relacionados con la durabilidad de los productos [175]. Las variaciones observadas a veces en las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales también son una fuente de preocupación para la industria, pero estas variaciones experimentales pueden ser debidas a una preparación inapropiada de la mezcla [156]. El hecho de que la industria de la construcción es muy conservadora con respecto a la introducción de nuevos productos es la última y principal barrera a tener en cuenta.

La tecnología de los geopolímeros está bastante probada a nivel tecnológico, medioambiental e incluso comercial, por lo que su introducción en el mercado de la construcción está en estos momentos, según algunos autores, más en manos de la industria de la construcción que en las de la investigación y el desarrollo.

A pesar de las barreras anteriores, la tecnología de la geopolimerización tiene una ventaja frente a la del cemento Portland que la hace atractiva medioambientalmente: la fabricación de geopolímeros produce menores emisiones de CO₂ (alrededor de un 80 % menos, es decir 6 veces menos) que la producción de cemento. Según Davidovits, la producción de una tonelada de cemento geopolimérico genera 0,18 toneladas de CO₂ comparadas con la tonelada de CO₂ que produce el cemento Portland [176]. Durante la producción de cemento Portland se consume mucha energía y se liberan grandes cantidades de CO₂, lo cual no ocurre durante la geopolimerización, ya que no existe el paso de la calcinación. Aunque el uso de soluciones alcalinas y de silicatos solubles en lugar de agua aumenta el coste, la cantidad de CO₂ no emitida es muy significativa. El uso de metacaolín como precursor de geopolímeros también aumenta la emisión de CO₂ con respecto a otros sistemas geopoliméricos, aunque el balance global sigue siendo más favorable que en los sistemas con cemento Portland [156].

En relación a los costes de fabricación de los geopolímeros, y tomando como referencia los costes de

producción de CPO, que son relativamente bajos, Rangan y colaboradores han identificado determinados beneficios económicos por el uso de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes, teniendo en cuenta que los costes de la ceniza volante son relativamente bajos (excluyendo el transporte). Después de considerar los costes de la solución activadora, los autores mencionados han estimado que la producción de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes puede ser 10-30% más barata que la de hormigón de cemento Portland.

4.7 Composición química y propiedades físicas de la materia prima

La preparación de los geopolímeros utilizados en los experimentos para estudiar como afecta en ellos la adición de diferentes porcentajes de nanomateriales se describe en este epígrafe. Su composición química y las propiedades físicas de varios aglutinantes como cenizas volantes, cenizas de cascarilla de arroz, metacolín y escoria utilizados en los estudios de la pasta de geopolímero, mortero y hormigón se muestran en la siguiente Tabla 4 [191].

Tabla 4: Composiciones de materiales fuentes de aluminosilicatos y nanomateriales utilizados en diversos estudios.

Authors	Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Specific Gravity	Avg. Particle Size (nm)	Specific surface area (m ² /g)
Gao et al. 2014	Metakaolin	59.60	38.00	1.30	0.24	-	-	0.32	0.04	-	-	0.04	-	-	-
	Nano-silica	99.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	670
Phoo-ngernkham et al. 2014	High Calcium fly ash	29.32	12.96	15.64	25.79	2.94	-	2.93	2.83	-	-	7.29	2.61	8500	-
	Nano-SiO ₂	99.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	200 ± 25
	Nano-Al ₂ O ₃	-	99.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	100 ± 15
Deb et al. 2015	Class F Fly ash	46.69	29.14	13.81	3.29	1.4	0.16	0.72	0.86	1.63	1.34	0.43	2.40	-	-
	Nano-Silica	99.5	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-
Lo et al. 2017	Metakaolin (Spent Catalyst)	59.60	38.00	1.30	0.24	-	-	0.32	0.04	-	-	0.04	-	less than 0.074 mm	-
	Nano-Silica	99.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	670
	Slag	32.48	16.34	0.65	37.28	8.56	-	-	-	-	-	-	-	-	0.421
Alomayri, 2019	Nano-Silica	99.66	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	30	200
	Low calcium fly ash	63.13	24.88	3.07	2.58	0.61	-	2.01	0.71	-	-	0.18	-	-	-
Duan et al. 2016	Nano-Al ₂ O ₃	-	99.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
	Fluidized bed fly ash	27.35	50.85	2.01	5.41	0.28	0.02	0.33	0.04	-	2.12	-	-	-	-
Assaedi et al. 2016	Nano-TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-30	-
	Fly ash	63.13	24.88	3.07	2.58	0.61	0.05	2.01	0.71	0.17	0.96	0.18	-	-	-
	Nanoclay	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700

Materiales como las cenizas volantes, cenizas de cascarilla de arroz, metacaolín y escoria han mostrado una buena cantidad de sílice y contenido de alúmina, lo que los hace adecuados para ser utilizados como fuentes de aluminosilicatos [191].

El nano-sílice utilizado en los estudios tiene un contenido de 99,5-99,9% de SiO₂ siguiéndole el Al₂O₃ con mayor porcentaje que los otros compuestos, se utilizan en el proceso de geopolimerización y el desarrollo de geles de geopolímeros [231].

El tamaño medio de partículas es alrededor de 10 nm hasta 30 nm, con un área de superficie específica de 100-700 m² /g, importante para la aceleración de la velocidad de geopolimerización y en la densificación de la matriz de geopolímeros por el efecto de relleno de poros [191].

5 GEOPOLÍMEROS Y NANOMATERIALES

En el capítulo 5 se evaluará la bibliografía existente sobre la aplicación de nanomateriales en materiales geopoliméricos. Las nanopartículas modifican la microestructura del geopolímero a nivel atómico mostrando una apreciable mejora en las propiedades en estado fresco y endurecido.

Los nanomateriales que se describirán en este apartado serán los siguientes: nano-sílice (nano-SiO₂), nano-alúmina (nano-Al₂O₃), nano dióxido de titanio (nano-TiO₂), nanotubos de carbono (CNT), nanocarbonato, nanocaolín y nanoarcilla que generalmente se usan en cemento convencional para potenciar el rendimiento.

Estas partículas son inyectadas en bajos porcentajes en la matriz de geopolímeros y se discutirá cada uno de las modificaciones que se han obtenido: la influencia en el mecanismo de geopolimerización, el cambio de las propiedades frescas en función de diversos parámetros, como la cantidad y el tipo de material fuente, el contenido en agua, la temperatura de curado, entre otras.

Cómo se modifica la microestructura del geopolímero, es uno de los puntos que se tratarán en la revisión bibliográfica, la cuál será medida por diversos métodos: microscopía electrónica de barrido (SEM), a partir de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se explicará cómo cambian las propiedades endurecidas del estado del hormigón que deben de evaluarse para determinar el rendimiento. Finalmente, se evaluará la durabilidad del hormigón al ser dopado de diferentes porcentajes de cada una de las nanopartículas, es decir, la capacidad de soportar las condiciones físicas y químicas a las que esté expuesto el material.

5.1 Introducción

Debido a los grandes costes y problemas de salud involucrados en la eliminación de los residuos agrícola y subproductos industriales, como cenizas volantes, escorias granuladas molidas de alto horno y cenizas de cascarilla de arroz, éstos se han convertido en una preocupación creciente [191].

En las últimas décadas, su utilización en la fabricación de cemento abordó el problema, pero el crecimiento a gran escala de la demanda de cemento atrajo a los investigadores debido a su efecto negativo en el calentamiento global por la emisión de dióxido de carbono (alrededor de casi un 5-7% total de emisiones de CO₂ al medio ambiente).

Las investigaciones se han centrado en los materiales geopoliméricos que pueden sintetizarse a partir del proceso de activación alcalina de una variedad de materiales de bajo coste o subproductos industriales, como cenizas volantes, cenizas de cáscara de arroz y escoria de alto horno y se denominan materiales verdes [192]. La solución alcalina actúa como un activador, y los óxidos del material rico en aluminosilicatos reaccionan

con la solución alcalina para formar enlaces poliméricos de Si-O-Al, denominándose materiales cementicios activados alcalinamente. En las reacciones de geopolimerización, se forma una estructura de red silicio-oxo-aluminiato (sialato) en la que el silicato (SiO_4) y el aluminato (AlO_4) están conectados tetraédricamente al compartir el átomo de oxígeno [193].

Las propiedades de los productos de geopolímeros están influenciadas por varios parámetros, entre ellos, la molaridad de la solución de hidróxido alcalino, el contenido en agua del geopolímero sólido, el tiempo de curado y la temperatura [191].

Los geopolímeros poseen una alta resistencia a la compresión, buena resistencia al fuego, baja deformación y contracción, mejores propiedades de resistencia a los ácidos y durabilidad [194, 195]. En los estudios actuales se ha mostrado que un hormigón formado por geopolímeros curado a temperatura ambiente tiene una baja resistencia a la compresión [194, 196, 197] ya que los métodos de curado por calor generalmente se adoptaron para acelerar el proceso de polimerización en geopolímeros [194, 198, 199]. Los investigadores se han centrado en mejorar la resistencia mecánica y las propiedades de durabilidad del hormigón polimérico con la mezcla de cemento Portland ordinario [200, 201], escoria granulada de alto horno triturada [202, 203], entre otros compuestos curados a temperatura ambiente.

La nanotecnología manipula compuestos y materiales a escalas inferior a 100 nm, que se caracterizan por tener mayor proporción de área superficial en volumen, lo que los hace muy reactivos, influyendo en la cinética de la reacción química [204, 205]. Estas nanopartículas modifican la microestructura del geopolímero a nivel atómico, lo que muestra una mejora apreciable en las propiedades de estado fresco y endurecido, así como su comportamiento sin ninguna activación por calor [206, 207].

5.2 Nanomateriales en hormigón de geopolímero

Los nanomateriales muestran propiedades físicas y químicas únicas, debido a su tamaño, por lo que han ganado gran interés por los investigadores el desarrollo de materiales de construcción con nanocompuestos. Nanomateriales como nano-sílice (nano- SiO_2), nano-alúmina (nano- Al_2O_3), nano-dióxido de titanio (nano- TiO_2), nanotubos de carbono (CNT), nanocarbonato, nanocaolín y nanoarcilla generalmente se usan en cemento convencional para potenciar el rendimiento [208, 209, 210].

El nano hormigón se define como el hormigón con nanomateriales mayoritariamente con tamaño inferior a 500 nm. Muestra propiedades de resistencia significativamente mejores en comparación con el hormigón convencional ya que las nanopartículas actúan como un buen relleno, manipulando la estructura de la matriz de cemento a nivel nano, mejorando la estructura del modelo de empaquetamiento, refinando la zona interseccional en el cemento y produciendo una microestructura más densamente compacta [209, 211].

En estudios anteriores, se agregó humo de sílice en el hormigón para obtener una mejor durabilidad y hormigón de alto rendimiento, pero debido a razones económicas, el uso del humo de sílice no fue alentador [191]. El desarrollo de la nanotecnología y procesos de producción de nanomateriales y varios compuestos de tamaño nanométrico, como es el nano-sílice [205], nano-alúmina [212], óxido de titanio [213] y nanotubos de

carbono [214] podrían ser nanomateriales utilizados en nano hormigón. A continuación, se describirán cada unas de las nanopartículas utilizadas para esta investigación.

5.2.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

La nano-sílice es el nanomaterial más utilizado en cemento y hormigón para mejorar las propiedades del hormigón debido a su actividad puzolánica junto con el efecto de relleno de poros [206, 215]. Este nanomaterial está compuesto principalmente por dióxido de silicio (SiO₂) y puede estar presente en forma cristalina o en forma amorfa. La forma amorfa se usa para la formación de nano hormigón [206, 215]. El tamaño de estas nanopartículas varía en el rango de 5-658 nm para diferentes productos [216] y aumenta la densificación de la matriz de hormigón, mejorando así la resistencia y la durabilidad del material. Generalmente, se prefiere una forma de suspensión de nano-sílice en comparación con la forma en polvo debido a problemas de salud asociados con la inhalación de polvo [191].

Existen varios métodos para producir nano-sílice, pero la producida por vaporización de sílice entre 1.500 y 2.000 °C al reducir el cuarzo (SiO₂) en un horno de arco eléctrico proporciona una mayor finura que consiste en partículas esféricas o microesferas con un diámetro principal de 150 nm con una superficie específica alta, entre 15 a 25 m²/g [217].

5.2.2 Nano-alúmina (nano-Al₂O₃)

La alúmina tiene propiedades de alta dureza, alta estabilidad, alto aislamiento y transparencia [218]. Las nanopartículas de alúmina se pueden sintetizar mediante técnicas que incluyen molienda de bolas, pirólisis, pulverización catódica e hidrotérmica, entre otras [219].

Se encuentran comercialmente en forma de polvo [191]. Para mejorar las propiedades mecánicas del hormigón, se utiliza la nanoalúmina de alta pureza y mayor finura que rellena la zona de transición interfacial arena-cemento y algunas capilaridades en la matriz [212]. Los resultados de esta aplicación revelan que este nanocompuesto densifica la microestructura del hormigón, y, por lo tanto, mejora la durabilidad del hormigón al disminuir la absorción de agua y la penetración de cloruro [220].

5.2.3 Nano-dióxido de titanio (nano-TiO₂)

El nano-dióxido de titanio es un tipo de nanomaterial con diámetro inferior a 100 nm y se encuentra presente en minerales naturales como el rutilo, la anatasa y la brookita [221]. Este compuesto tiene propiedades especiales como baja toxicidad, semiconductividad, alta estabilidad química, disponibilidad y bajo coste industrial; se utilizan en aplicaciones como pinturas, cosméticos y medicamentos. Las nanopartículas se sintetizan mediante diversos métodos: métodos de deposición, métodos sonoquímicos y asistidos por microondas, métodos hidro/solvotérmicos y métodos de oxidación.

Se demuestra que el nano-TiO₂ aumenta la resistencia a la compresión del material cementoso al refinar la estructura de los poros, acelerar el proceso de fraguado, reduce la contracción por secado al controlar la

pérdida de agua y mejora las propiedades mecánicas y eléctricas [222, 223, 224]. El dióxido de titanio puede ayudar a combatir la contaminación cuando se usa como aditivo para el hormigón. Cuando el calor y la luz golpean la superficie del hormigón, la forma anatasa del TiO_2 es capaz de descomponer ciertos contaminantes del aire como el NO_x y COV [225].

5.2.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono son cadenas huecas fabricadas a partir de átomos de carbono que se unen por enlaces carbono-carbono en forma de tubo o tubería [226], también puede definirse como moléculas cilíndricas con nano-diámetro. La longitud no está registrada y puede alcanzar un rango de micro o incluso milímetros. Pueden ser de tres tipos: pared simple, pared doble o pared múltiple.

Los nanotubos de tipo pared simple tienen tensiones de rendimiento entre 20-60 GPa, con cepas de rendimiento medidas de hasta 10% [227]. Las paredes múltiples son menos costosas y están más fácilmente disponibles [191].

Las características que exhibe este nanocompuesto son una resistencia muy alta, una alta conductividad térmica, de 6000 W/mK, un alto número de Young, una alta resistencia a la tracción, de 30 GPa y se utilizan para producir hormigón reforzado con fibra [226]. Los CNT pueden agregarse potencialmente al hormigón para aumentar la resistencia estructural y la durabilidad del hormigón [227]. En los últimos años se han realizado investigaciones sobre los efectos de la adición de los CNT en la microestructura y las propiedades mecánicas en el mortero de geopolímero, pasta y hormigón [228].

5.2.5 Nanoarcilla

Los minerales arcillosos son silicatos hidratados, materiales de tipo amorfo también denominados partícula de grano fino con una estructura en forma de láminas apiladas unas sobre otras. Las nanoarcillas pertenecen a minerales de arcillas que se sintetizan disparando el caolín de alta pureza a una temperatura alta de casi 800°C [229]. Tienen un tamaño medio de 50-100 nm y son sustancias químicas de bajo coste, fácilmente disponibles y aceptadas por el medio ambiente.

Las partículas de nanoarcillas poseen propiedades puzolánicas y se investigó que conducía a una mejora en la microestructura del geopolímero, ya que reduce el tamaño de los poros y la porosidad y aumenta la resistencia de la matriz de cemento y el hormigón [229].

La adición de nanoarcilla en el geopolímero de escoria refrigerado por agua hasta en un 1% mejoró las propiedades mecánicas tras 90 días, mientras que una relación mayor afecta negativamente a las características mecánicas de los productos resultantes ya que conduce a la dilución de la matriz [40].

5.3 Nanopartículas y geopolímeros

En este punto se estudiará cada uno de los efectos que proporcionan los nanomateriales a la matriz de

geopolímero, en el mecanismo de geopolimerización, las propiedades frescas y las propiedades que dotan a los geopolímeros una vez obtenida la mezcla, como puede ser el cambio de microestructura del geopolímero, obtenidas a través de varios métodos: microscopía electrónica de barrido de geopolímero (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Se estudia también las propiedades mecánicas y la durabilidad que presenta los geopolímeros dopados con estos nanomateriales.

5.3.1 Mecanismos de geopolimerización

La geopolimerización es un proceso que implica una reacción química que tiene lugar entre los materiales fuente de aluminosilicatos y las soluciones de silicato de metal alcalino en condiciones altamente alcalinas, dando lugar a la transformación de la fase de aluminosilicatos altamente amorfo en estructuras poliméricas 3D semicristalinas que consisten en enlaces Si-O-Al formando un material cementicio compacto [231]. Esta reacción se ve influenciada por varios factores, tales como la reactividad de la materia prima, la temperatura de las condiciones de curado, la relación de activador alcalino /materia prima, el tipo y la molaridad de los constituyentes de la solución alcalina [232].

Se requiere mejorar la reacción de geopolimerización para aumentar la durabilidad del mortero, pasta y hormigón de geopolímero y sus propiedades mecánicas con la ayuda de varios parámetros, como el uso de métodos de curado por calor, materiales ricos en óxido de calcio como el cemento Portland ordinario y la escoria granulada de alto horno granulada. También se han utilizado los materiales ultrafinos con mayor contenido de sílice, como la micro-sílice y el humo de sílice, para mejorar el proceso de geopolimerización [191].

5.3.2 Nano-sílice (nano-SiO₂)

Los mejores resultados se obtuvieron al agregar un 1% de nano-SiO₂ en un geopolímero a base de metacolín que presentaba una relación sólido/líquido de 1,03. Se observó que un aumento de la concentración de hidróxido de sodio en la solución aceleraba el proceso de geopolimerización al mejorar la velocidad de disolución de las fases Si y Al del metacolín.

Deb y colaboradores, en el año 2015, dedujeron que con la adición de nano-sílice en el mortero de geopolímero se promueve la velocidad de geopolimerización que puede deberse a la formación de oligómeros de silicato de cadena larga en la matriz de geopolímero [232]. Además, las partículas de nano-sílice son reactivas, lo que hace que pueda ser una de las razones por las que facilitan el proceso acelerado e geopolimerización [231].

Adak y colaboradores, en el año 2017, investigaron el rendimiento del hormigón de geopolímero basados en cenizas volantes con agregado de nano-sílice y observaron que debido a la presencia de nano-sílice, la velocidad de disolución de las fases de Si y Si-Al aumentó, por lo que se aceleró la reacción de geopolimerización. Esto es debido a la naturaleza amorfa del nano-sílice y a su gran superficie específica [206]. Según verificó Mohammed Ibrahim la adición de nanosílice no solo acelera la velocidad de la reacción

de polimerización, sino que también promueve el desarrollo de silicato de calcio hidratado y aluminosilicato de sodio hidratado en el caso de hormigón geopolímero [234].

En resumen, a partir de los estudios anteriores se observó que la adición de nano-sílice aumenta el contenido de sílice soluble que mejora la velocidad de disolución de las fases de sílice y alúmina. El nano-sílice también promueve el desarrollo de geles geopoliméricos, además, su superficie específica es más alta y mejora su participación activa en la geopolimerización.

5.3.3 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

Al añadir una forma cristalina de Al_2O_3 para reducir la relación Si/Al en la solución activadora, se obtiene un mayor nivel de reorganización del gel geopolimérico que promueve aún más la geopolimerización [235], ya que al disminuir esta relación se aumenta el área superficial del material geopolimérico, lo que es beneficioso para el fenómeno de adsorción [235].

Hajimohammadi y colaboradores, en el año 2009, observó los cambios significativos en la cinética de reacción de geopolimerización por la adición de nano-alúmina en pastas de geopolímero que puede deberse a que estas partículas actúan como partículas de semillas sirviendo como un catalizador en la formación de gel de geopolímero que permite que las partículas de nanoalúmina interactúen más eficazmente en el sistema de reacción [237, 238]. Esta investigación fue de gran importancia ya que se creía que la nano- Al_2O_3 al ser cristalina y la nano-sílice ser amorfo, y este último tener un efecto positivo en la reacción de geopolimerización, la nanoalúmina no iba a influir en este proceso y podría actuar como nanorelleno.

Alomayri realizó un extenso estudio experimental sobre geopolímeros formados por cenizas volantes y nanoalúmina concluyendo que el 2% en peso de nano-sílice y nanoalúmina es la concentración óptima para acelerar la reacción geopolimérica junto con el llenado de los huecos para producir matrices más densas [50]. Es ventajoso agregar nanoalúmina, por su alto contenido en la mezcla de geopolímeros, para mejorar el proceso de geopolimerización.

5.3.4 Nano-dióxido de titanio (nano- TiO_2)

Existe poca bibliografía disponible que investigue el efecto del nano dióxido de titanio sobre la reacción de geopolimerización de los materiales geopolímeros. Este nanocompuesto, en mayor parte, se usa como una capa sobre materiales cementicios debido a su mayor reactividad o efecto de relleno no reactivo, durabilidad y resistencia a la intemperie [239].

Un estudio realizado por Duan y col en el que se investigó sobre la resistencia a la compresión, la contracción por secado, la carbonatación y la microestructura de una pasta de geopolímero basado en cenizas volantes y dopado con nano- TiO_2 , determinó que con la adición de un 5% en peso de nanoalúmina se mejoraron estas propiedades, debido al refinamiento de los poros y a la mayor densificación de la microestructura del geopolímero [240]. El nano- TiO_2 se usa principalmente aplicándolo de forma superficial en el hormigón debido a su mejor efecto fotocatalítico [191].

5.3.5 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono de pared múltiple muestran mejores propiedades mecánicas cuando se utilizan como material de refuerzo en el hormigón, pero su uso en productos geopoliméricos sigue siendo objeto de investigación [230].

El problema principal de este compuesto es la dispersión inadecuada dentro de la matriz cementicia, pero se demostró, según Jin y colaboradores [241], en el año 2011, que las soluciones alcalinas utilizadas en los geopolímeros pueden mejorar las interacciones entre los nanotubos y la matriz del geopolímero, por lo que puede afectar al fenómeno de dispersión.

Otros estudios han mostrado que la adición de los nanotubos de carbono de pared múltiple a un mortero de geopolímero ofrece sitios de nucleación adicionales para la geopolimerización y pueden lograrse mejores propiedades mecánicas y de durabilidad, ya que se obtiene una alta dureza al controlar las grietas a nanoescala [242].

5.3.6 Nanoarcilla

Debido a la alta relación superficie/volumen y su capacidad de mostrar una tremenda reactividad química que promueve la reacción puzolánica, el uso de partículas de nanoarcilla en el cemento ha sido ampliamente estudiado por los investigadores; este compuesto mejora la resistencia mecánica al reducir el mayor tamaño de poros y en general la porosidad de la matriz de cemento [243].

Añadir nanoarcilla en geopolímeros mejora la reacción de geopolimerización al aumentar el contenido en sílice y mejorar la densificación de la matriz debido a una mayor finura en comparación con el material primario que se activa mediante una solución alcalina [191].

En el estudio de Assadi y colaboradores, en el año 2016, se verificó que la reacción de geopolimerización mejoraba con la inclusión de nano-arcilla en el geopolímero de cenizas volantes y se analizó mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mostrando un aumento del material amorfo y como resultado un aumento del gel geopolimérico [244].

Otro de los estudios, demostró que solo un contenido óptimo de nanoarcilla muestra una geopolimerización mejorada, por lo contrario, un mayor contenido de este nanocompuesto permanece en estado inactivo y no muestra mejora adicional [245], ya que la presencia de partículas sin reaccionar provoca una excesiva desecación y grietas en la matriz que eventualmente reducen la resistencia [246].

En definitiva, con respecto al dopado de los geopolímeros por diversas nanopartículas, se puede concluir que la inclusión de partículas de nano-sílice mejora la formación de oligómeros de silicato de cadena larga que acelera la tasa de geopolimerización junto con el desarrollo de productos geopolímeros adicionales.

En comparación con la nanosílice, la nanoalúmina y el nano dióxido de titanio no influye directamente en la geopolimerización, mientras que actúa como materiales de relleno y densifica la microestructura de la matriz

de geopolímero. Por otro lado, la adición de nanotubos de carbono promueve el proceso de geopolimerización y produce geles geopolímeros adicionales que mejoran aún más la dureza del producto al controlar los microporos. Una cantidad controlada de nanoarcilla también mejora la microestructura de los geopolímeros, similar a la nano-sílice.

5.4 Propiedades Frescas

Las propiedades frescas del hormigón geopolímero están influenciadas por diversos factores, como la cantidad y el tipo de material fuente, el contenido en agua, los sólidos geopolímeros, es decir material alcalino en forma sólida, la temperatura de curado, la molaridad de la solución de hidróxido y la distribución del tamaño de partícula de los materiales constituyentes [194]. La incorporación de nanomateriales en una mezcla de geopolímero influye en gran medida, en las propiedades frescas del hormigón geopolímero, como la trabajabilidad y los tiempos de fraguado debido a sus partículas extremadamente pequeñas, parámetros importantes que indican el estado fresco de los productos de geopolimerización [191].

5.4.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

Los activadores basados en nano-sílice pueden usarse en pasta de geopolímeros para lograr una mayor trabajabilidad. Este nanocompuesto no se disuelve completamente en la solución de hidróxido, lo que disminuye la viscosidad [247]. En el estudio realizado por Gao y colaboradores [248], en el año 2015, se obtuvo una disminución de la trabajabilidad en un rango de 18-46% con el aumento del contenido de nano-sílice de 1-3% en mezclas de geopolímeros basado en cenizas volantes. Esta reducción se atribuyó a la finura de la nano-sílice, y requiere una mayor demanda de agua [217], por lo que se podría usar un aditivo reductor de agua o aditivo superplastificante para lograr la trabajabilidad requerida del hormigón geopolimérico que contiene nano-sílice [249].

Estos autores también informaron sobre una disminución significativa en el tiempo de fraguado de un geopolímero basado en metacolin en una relación fija de sólido-líquido con la adición de nano-sílice. Esto se debe a la alta actividad de las nanopartículas de nano-sílice que produce un aumento de la velocidad de reacción de la reacción. Los tiempos de fraguado inicial y final de los geopolímeros basado en metacolin y nano-SiO₂ aumentaron significativamente con el aumento de la relación SiO₂/Na₂O [233]. Un mayor contenido en silicato de sodio hizo que la pasta fuera más plástica y tuvo como resultado un mayor tiempo de fraguado.

Los geopolímeros formados por cenizas volantes con alto contenido en calcio disminuyen su tiempo de fraguado con la adición de nano-SiO₂ y nano-Al₂O₃, ya que se produjo una rápida activación del geopolímero y de la formación de gel C-S-H lo cual mejoró el proceso de fraguado [250].

Se concluye que la configuración de geopolímeros preparados a partir de materiales con bajo contenido de calcio a temperatura ambiente pueden acelerarse con la adición de una pequeña porción de nano-sílice y así superar el problema relacionado con las condiciones de curado [191].

5.4.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

En el estudio realizado por Phoo-Gernkham et colaboradores [250], en el año 2014, se investigó que el tiempo de fraguado de un geopolímero de cenizas volantes podría reducirse significativamente con el uso de nano- SiO_2 como aditivo, mientras que la adición de nano- Al_2O_3 solo produciría una ligera reducción de este tiempo.

Se detectó una reducción en los tiempos inicial y final del geopolímero de ceniza volantes con alto contenido en calcio con la incorporación de más de un 7% p/p de nano- Al_2O_3 . Por lo tanto, un aumento en el número de nanopartículas tiende a acelerar el proceso de fraguado en geopolímero de cenizas volantes con alto contenido de calcio [251]. Los estudios realizados actualmente no fomentan el uso de nano alúmina con el fin de acelerar la reacción de geopolimerización [191].

5.4.3 Nano-dióxido de titanio (nano- TiO_2)

La trabajabilidad de geopolímeros disminuyó con la adición de nano- TiO_2 , independientemente del tipo de materia prima [240, 252]. En el estudio realizado por Duan y colaboradores [240], en el año 2016, se verificó una disminución en la trabajabilidad/fluidez de la pasta de geopolímero de cenizas volantes con la mezcla de nano- TiO_2 . La adición de nano- TiO_2 en un 3 y 5% redujo la trabajabilidad del mortero de geopolímero entre un 21,86 y 31,12% respectivamente.

Guzmán-Aponte y colaboradores [252], en el año 2017, estudiaron la adición de partículas de TiO_2 en geopolímeros basados en metacolín e informó la disminución del tiempo de fraguado de dichos geopolímeros, lo que podría atribuirse a la nucleación y al efecto de relleno de poros que acelera el grado de reacción de geopolimerización. Este compuesto podría ser útil para acelerar el proceso de fraguado, pero afecta negativamente la fluidez de material, lo que requeriría el uso de un reductor de agua de alto rango [191].

5.4.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Existen algunos estudios disponibles que investigan los compuestos de los nanotubos de carbono en relación con las propiedades frescas de los productos de geopolímeros, pero la literatura todavía es limitada para proporcionar información sobre los efectos proporcionados [191].

5.4.5 Nanoarcilla

La adición de nanoarcilla también disminuye la trabajabilidad de los materiales geopolímeros. Shabrajabian y Behfarnia tras su estudio señalaron que las partículas de nanoarcillas mostraron una menor reactividad con el agua y la solución alcalina en comparación con la nano-sílice y la nanoalúmina [253].

5.5 Microestructura de geopolímeros

El análisis microestructural de los materiales geopoliméricos tiene una elevada importancia en el desarrollo de

las propiedades mecánicas y de durabilidad de los mismos [254]. Los productos de geopolímeros con baja porosidad, mayor densidad y microestructura más condensada dan como resultado el desarrollo de propiedades de mayor resistencia [255].

Existen varios métodos de medidas de las microestructuras. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos a partir de ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM), a partir de difracción de rayos X (XRD) y por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

5.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de geopolímeros

La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo y produce imágenes de alta resolución [267].

Los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que contienen información topográfica, de composición y de otros tipos de propiedades de la superficie de la muestra [268].

A continuación, se detallarán cada uno de los estudios realizados a geopolímeros dopándolos con diferentes porcentajes de distintas nanopartículas utilizando esta técnica.

5.5.1.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

Gao y colaboradores, en el año 2014, estudiaron el efecto del tiempo de curado en la microestructura de geopolímeros basados en metacolín y mezclado con nano-sílice con una relación SiO₂/Na₂O de 1,50 y se observó que las partículas de caolín sin reaccionar se activan con el paso del tiempo y la microestructura del producto se vuelve compacta y uniforme.

En la siguiente Figura 19 [232] se muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) del un geopolímero basado en cenizas volantes con adición de nano-sílice. Las partículas de nano-sílice actuaron como material de relleno para llenar los huecos en la pasta de geopolímero endurecida haciéndola más compacta [191].

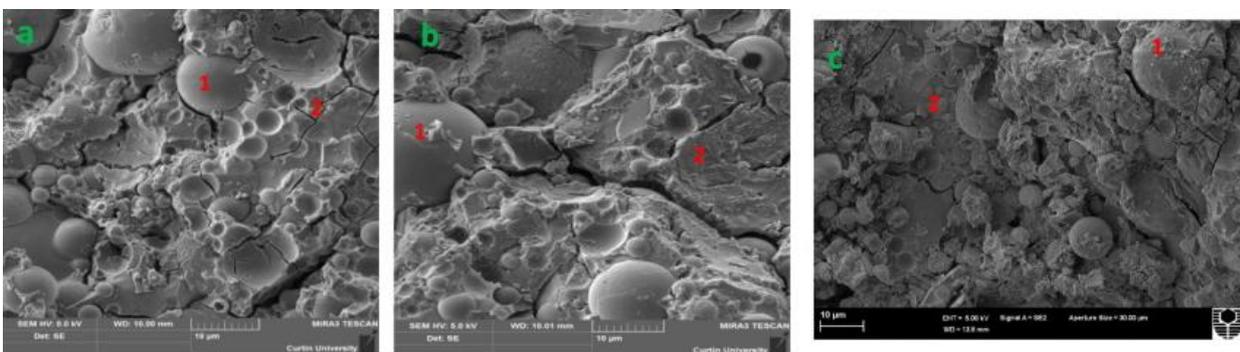


Figura 19: Imágenes SEM de geopolímero de cenizas volantes que contiene nano-sílice

En la Figura 19 (a) se muestra el geopolímero puro, es decir con un 0% en peso de dióxido de sílice, mientras que en las Figuras (b) y (c), se refleja una microestructura más densa de la matriz de geopolímero con nano-sílice, en la (b) es tiene un 2% en peso de nano-sílice y en la (c) un 3% en peso de nano-sílice.

Del mismo modo, Assaedi y colaboradores, en el año 2016, examinaron la microestructura de un geopolímero de cenizas volantes preparado con la adición de nano-sílice en condiciones de mezcla húmedas y secas [256]. En la Figura 20 se muestran imágenes SEM del experimento con y sin nano-sílice, en la Figura 20 (a) se tiene un geopolímero puro, mientras que, en la (b) y (c), se dopa con un 3% en peso de nano-sílice, en la imagen del medio se obtiene a través de un procedimiento de mezcla húmeda. La imagen (c), consiste en un procedimiento en condiciones de mezcla seca.

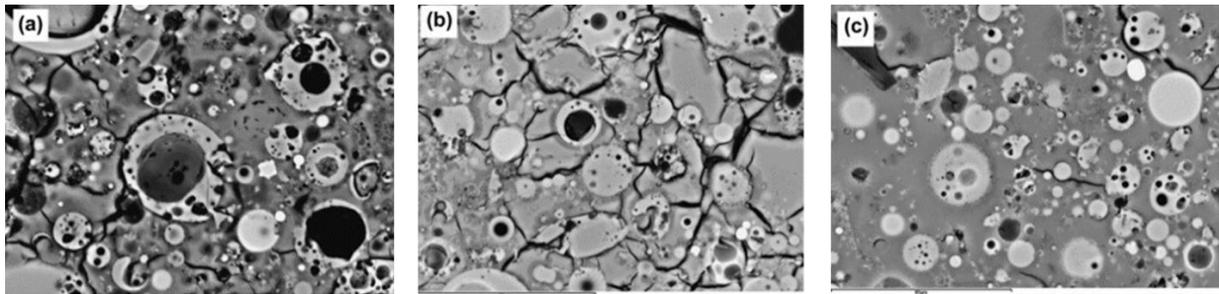


Figura 20: Imágenes SEM de geopolímero dopados con nano-sílice.

La adición del 3% en peso de nano-sílice transformó la mayoría de estas partículas de cenizas volantes en gel polimérico y se observaron microgrietas menores en la matriz de geopolímero preparada en condiciones de mezcla seca en comparación con las condiciones de mezcla húmeda, actúa como mejor relleno en las condiciones secas [191].

El estudio realizado por Khater para investigar la microestructura del geopolímero basado en escoria con la adición de nano-sílice dedujo que el desarrollo de la microestructura de geopolímero basado en escoria sin nano-sílice es altamente heterogéneo y poroso [257]. En la Figura 21, se con varias dosis de nano-sílice: en la imagen (A), se tiene un 0% , es decir geopolímero puro, en la imagen (B) se tiene un dopado de 0,5% en peso de nano-sílice, en la (C) aumenta hasta un 2,5% en peso de nano-sílice y finalmente la imagen (D) se trata un geopolímero en base de escoria con un 3% en peso de nano-sílice

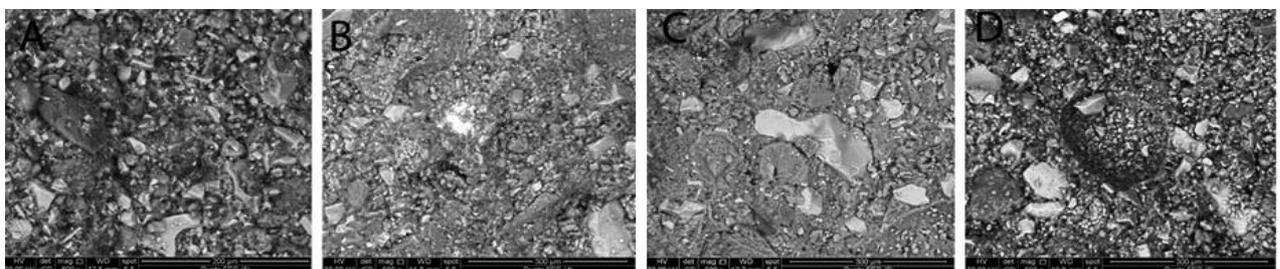


Figura 21: Micrografía SEM de geopolímero dopados con nano-sílice.

Con la adición de 2,5% de NS se obtuvo una microestructura densa que podría estar relacionado con una aceleración de la reacción de geopolymerización y con la disponibilidad de más sitios de nucleación para el crecimiento del geopolímero.

En la última imagen se refleja que una mayor cantidad de nano-sílice da como resultado un efecto de

aglomeración que causa una dispersión no uniforme de partículas de sílice. Esto conduce a una formación de huecos y la microestructura pierde homogeneidad.

Por otro lado, en un estudio similar realizado por Deb y colaboradores, en el año 2015, se observó que con la adición de 2% de nano-sílice en geopolímeros de cenizas volantes mezcladas con escoria granulada de alto horno se obtiene el desarrollo de una microestructura más compacta y más densa [232].

A continuación, en la Figura 22, [258], se refleja el efecto de la adición de un tanto por ciento de nanosílice en un geopolímero basado en metacaolín de catalizador gastado donde se vieron zonas de unión sin reaccionar, ver Figura 4 a, existen huecos en la matriz. Tras añadir 0,5% nano-sílice mejoró la densificación de la matriz debido a su capacidad de mejorar la reacción de geopolimerización, y se reduce la nano porosidad.

Al añadir una dosis más elevada, concretamente 1% y 2% de nano-sílice se obtuvo una superficie fracturada, esto ocurre debido a la pobre dispersión de partículas de nano-sílice en la matriz de geopolímero.

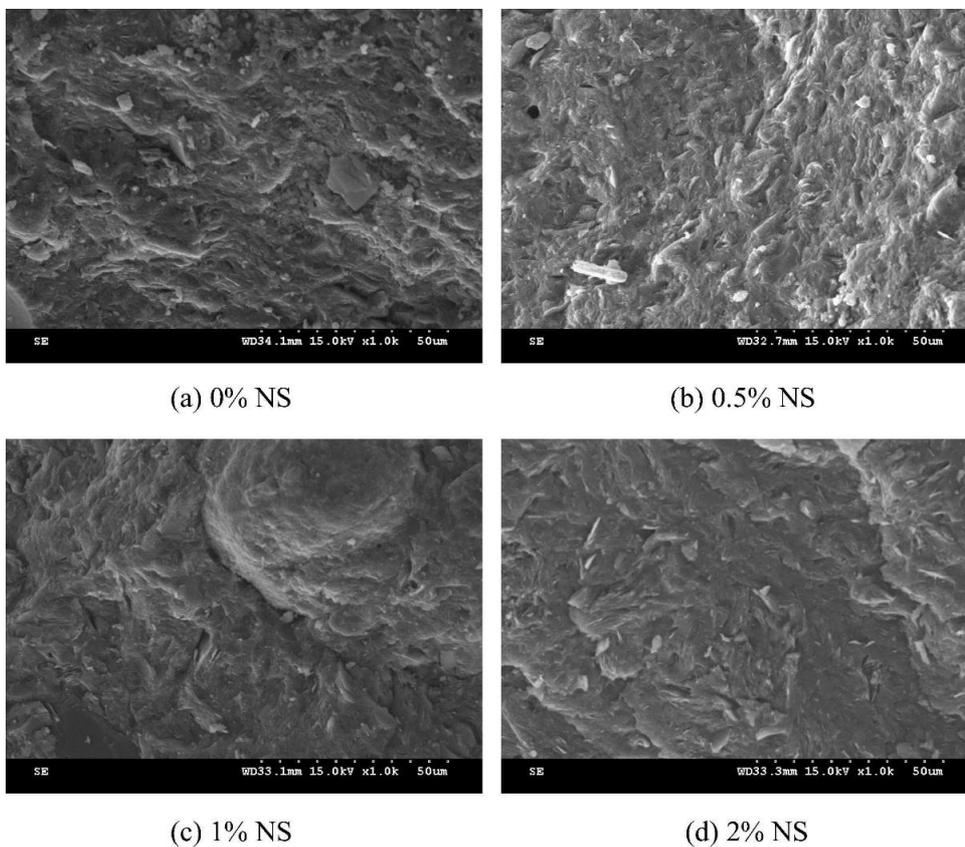


Figura 22: Imágenes SEM de porcentaje de nano-sílice en geopolímeros basados en metacaolín.

Se produce un mayor grado de reacción de geopolimerización entre el geopolímero basado en cenizas volantes activadas con nano-sílice y esto se debe a la activación de las partículas de ceniza volantes parcialmente reaccionadas [206].

Wang y colaboradores, en el año 2019, estudiaron que la nano-sílice influye principalmente en el proceso de hidratación en una etapa temprana y la nano-sílice no podrá actuar como relleno debido a su mayor reactividad en las escorias activadas alcalinamente [259].

Se puede concluir que agregar nano-sílice en una dosis menor puede mejorar significativamente la reacción de geopolimerización, ya que influye mejorando las propiedades microestructurales y mecánicas de los productos del geopolímero [191].

5.5.1.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

Hung y Han investigaron el uso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de naturaleza altamente cristalina como fuente suplementaria de alúmina en la síntesis del geopolímeros de cenizas volantes y obtuvieron que el componente de aluminio de Al_2O_3 participa en la reacción geopolimérica y da como resultado una microestructura de geopolímero más compacta [235].

El estudio realizado por Alomayiri se visualiza en la Figura 23, dónde se presentan las imágenes SEM de la superficie de un geopolímero reforzado con nano- Al_2O_3 con diferentes porcentajes: (a) 0% en peso, (b) 1 % en peso, (c) 2% en peso y (d) y (e) que contiene un 3% en peso [238]. La matriz sin nano-alúmina (a) mostró partículas y poros de cenizas volantes no reaccionadas, mientras que la matriz de geopolímero se densificó significativamente con la adición de un 2% en peso de nano-alúmina, lo cual indica que este compuesto influye en la reacción geopolimérica, así como en el relleno de poros. Sin embargo, se mostró que con una mayor dosis la matriz formada se vuelve menos densa, demostrando que la nano-alúmina puede estar en una cantidad excesiva.

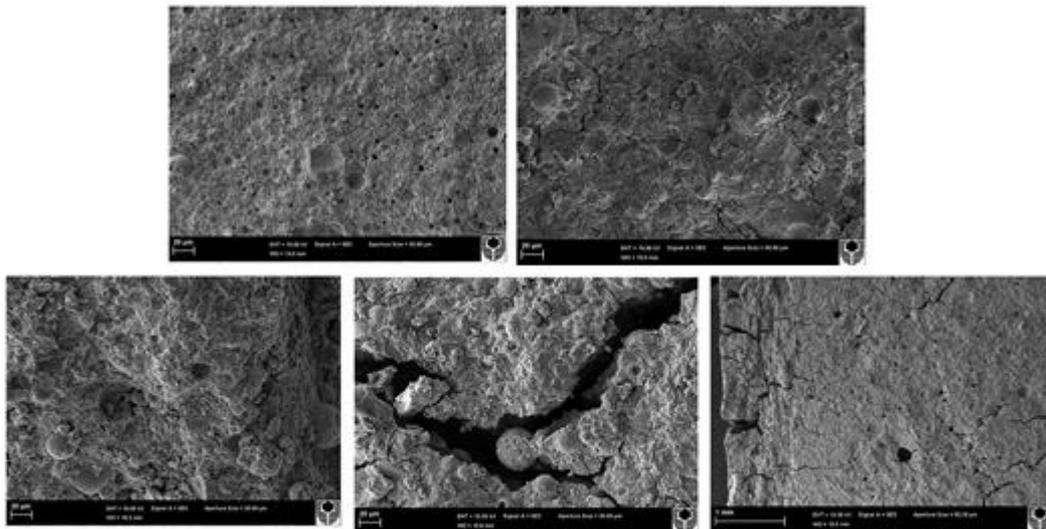


Figura 23: Imágenes SEM de la superficie de fractura para nanocompuesto de geopolímero reforzado con nano- Al_2O_3 , (a) 0% en peso, (b) 1 % en peso, (c) 2% en peso y (d) y (e) que contiene un 3% en peso.

Se puede deducir que la adición de nanoalúmina en cantidades más pequeñas puede mejorar la microestructura de la matriz de geopolímeros debido a su influencia de la reacción geopolimérica, así como a la capacidad de llenado de poros [191].

5.5.1.3 Nano-dióxido de titanio (nano-TiO₂)

En el estudio realizado por Duan y colaboradores, en el año 2016, se dedujo que la microestructura de la pasta de geopolímero a base de cenizas volantes de lecho fluidizado se densificó con la adición del 5% de nano-TiO₂ [240].

Se realizaron unos experimentos, según la Figura 24, en los que se tiene una mezcla de referencia y una mezcla de geopolímeros dopados de nano-TiO₂ después de 3 días, 7 días y 28 días y se verificó la mejora de la densificación de la microestructura con la adición de este nanocompuesto. El nano dióxido de titanio influye en la velocidad de geopolimerización debido al efecto de nucleación y relleno de nanoporos [240]. Existe una buena unión mecánica entre cenizas volantes y geopolímeros basados en metacaolín con nano-TiO₂ [260].

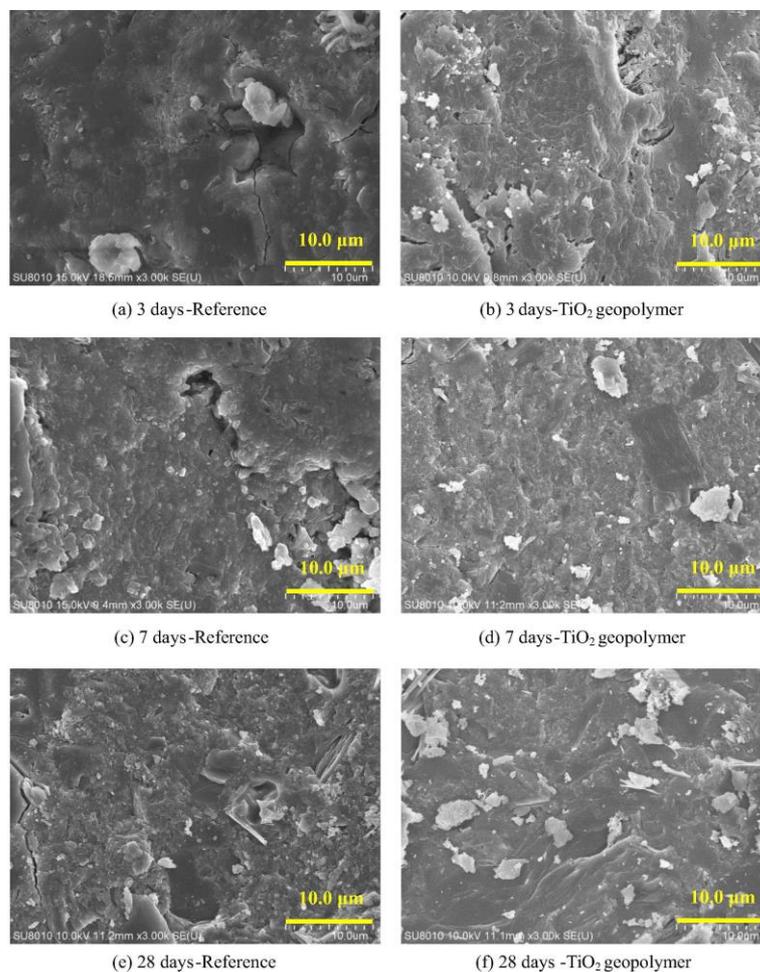


Figura 24: Imágenes SEM del grupo de referencia y de geopolímeros de TiO₂ a los 3, 7 y 28 días.

Aunque no existe suficiente literatura disponible sobre geopolímeros dopados con nano-TiO₂, se puede demostrar que la incorporación de este nanocompuesto modifica la microestructura de los materiales activados alcalinamente y que refinan la estructura de poros y por tanto reducen la porosidad, tanto por el efecto de relleno, como la mejora en la reacción de geopolimerización [191].

5.5.1.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono tienen el potencial de mejorar la reacción de geopolimerización en productos, y añadirlos en el mortero de geopolímero mejora la polimerización y densifica las microestructuras de la matriz de geopolímeros [242].

En la Figura 25 se muestran las imágenes SEM de mortero de geopolímero a base de escoria con diferentes porcentajes de nanotubo de carbono con paredes múltiples (MWCNT) después de 90 días. En primer lugar, la imagen (A) se trata de un geopolímero puro, la imagen (B) tras adicionarle un 0,1% en peso de nanotubo de carbono y la (C) con 0,4% en peso de nanotubos de carbono [228]. Se visualiza que el mortero con la adición de 0,1% de este nanocompuesto tiene una matriz más compacta y homogénea en comparación con el geopolímero puro y con una dosis mayor se forman aglomerados dando como resultado una matriz más porosa [228].

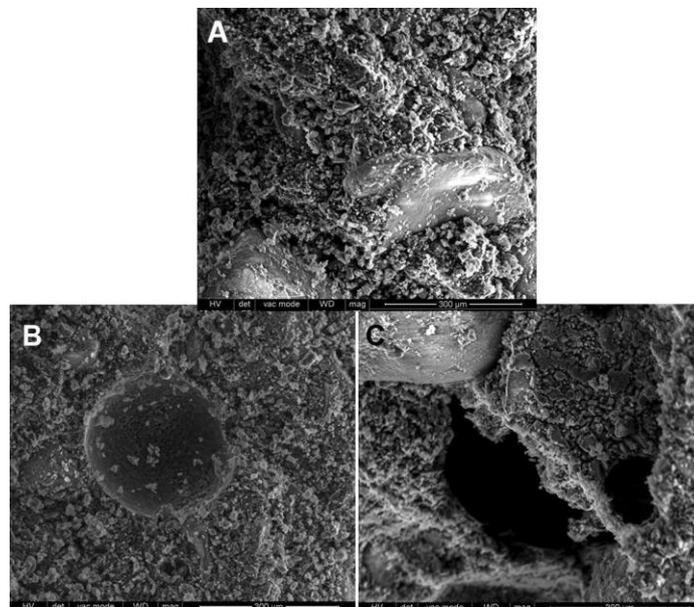


Figura 25: Micrografías SEM de muestras de mortero de geopolímeros de 90 días con varias dosis de nanotubos de carbono con paredes múltiples: (A) 0% MWCNT, (B) 0,1% MWCNR y (C) 0,4% MWCNT.

5.5.1.5 Nanoarcilla

Assaedi y colaboradores, en el año 2016, investigaron el efecto de la nanoarcilla sobre las propiedades mecánicas y térmicas del geopolímero a base de cenizas volantes, el nanocompuesto se varió de 0 a 3% en peso del material aglutinante. En las imágenes de las micrografías SEM, ver Figura 26, se visualizó que el geopolímero en forma pura muestra un alto número de partículas de cenizas volantes no reaccionadas o parcialmente reaccionada en la matriz del geopolímero. Este número va disminuyendo con el aumento de la densidad al incluir 1 y 2% de nanoarcilla, pero ante una dosis mayor, de un 3%, se muestra la pobre dispersión y aglomeración de las partículas de nanoarcillas [240].

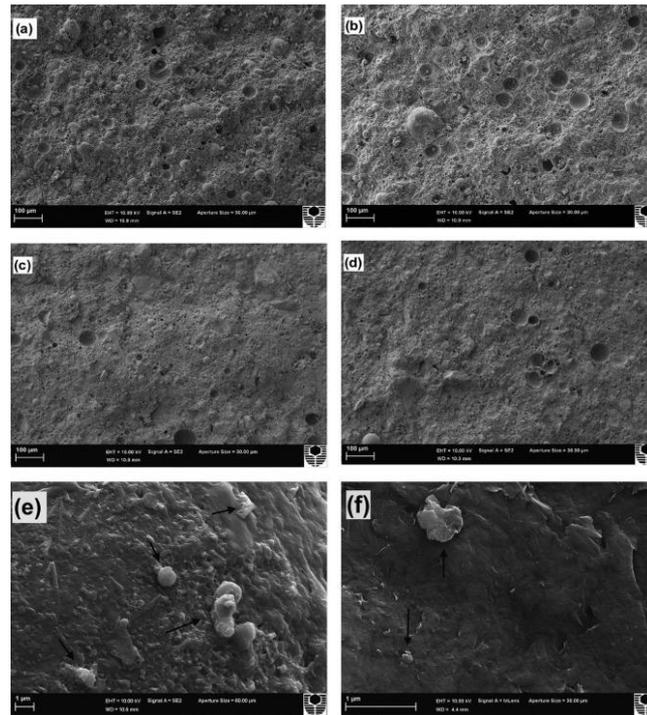


Figura 26: Imágenes SEM de la superficie de fractura de nanocompuestos de geopolímero con diferentes cargas de nanoarcilla: (a) geopolímero puro, (b) 1% en peso (c) 2% en peso (d) 3 % en peso y (e-f) partículas aglomeradas incrustadas en la matriz.

Los autores observaron que todavía existe un alcance suficiente para investigar el efecto del uso de nanoarcillas en la microestructura de diferentes tipos de productos de geopolímero: pasta de geopolímero, mortero y hormigón, tomando diferentes fuentes de aluminosilicato en condiciones de curado a temperatura ambiente y alta temperatura [191].

5.5.2 Difracción de rayos X (XRD) de geopolímeros

La difracción de rayos X consiste en una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura está presente en muchos sólidos y consiste en una repetición periódica de los átomos o moléculas que los forman en las tres direcciones del espacio [269].

Se detallarán cada una de las medidas realizadas a geopolímeros dopados con diferentes porcentajes de distintas nanopartículas utilizando esta técnica de difracción de rayos X.

5.5.2.1 Nano-silice (nano-SiO₂)

En la investigación llevada a cabo por Adak y colaboradores, en el año 2011, sobre un mortero de geopolímero de cenizas volantes con la adición del 6% de nanosilice se observó algunos picos adicionales en el mortero, lo que indicaba la formación de algunas fases nuevas de SiO₂, Ca₃SiO₅, Na(AlSi₃O₈) entre otros [211] (Figura 27).

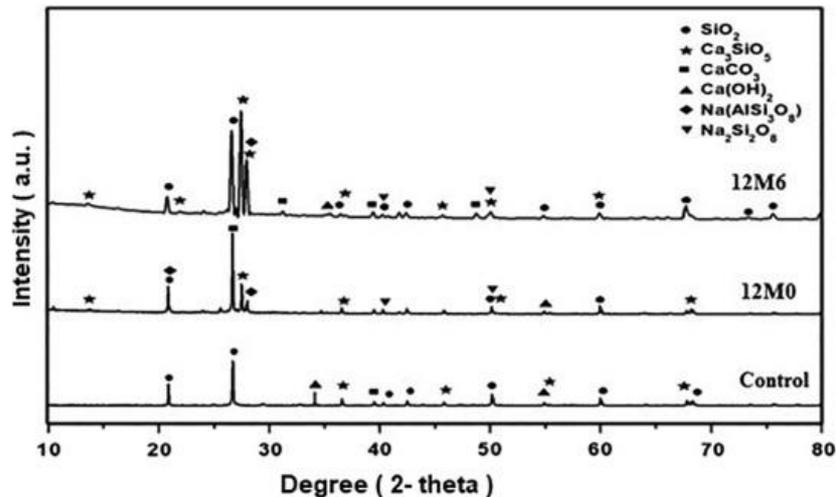


Figura 27: Informe análisis XRD de muestra de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con 0% de nano sílice y dopado con un 6%.

Otra de las investigaciones se realizó sobre un compuesto de escoria activada alcalinamente a la que se añadió nano-sílice para reemplazar la escoria en un porcentaje que varió de 0 al 3 %p. En la Figura 28 se indica el aumento en la intensidad máxima entre 28,3° y 34,40° consistiendo en la mayor concentración de geles de silicato de calcio hidratado y aluminosilicato de calcio hidratado [259].

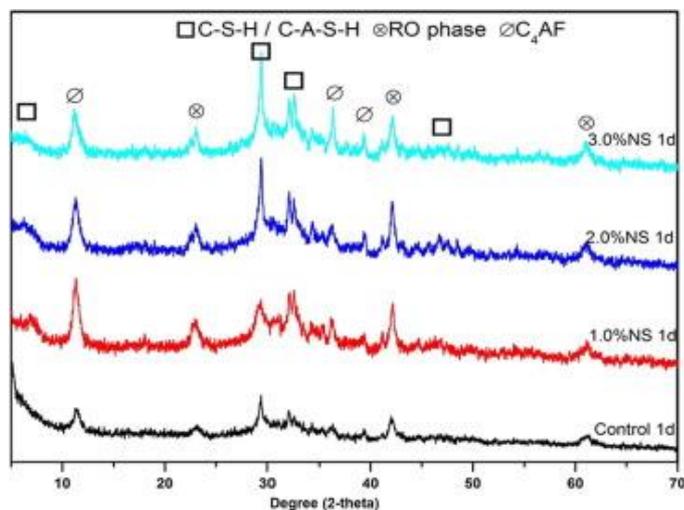


Figura 28: Patrones de difracción de rayos X de muestras curadas durante 1 día.

Se puede concluir que la adición de nano-sílice en la matriz de geopolímero dará como resultado la formación de productos de geopolímero adicionales que aumentarán la densidad de la matriz junto con la mejora de las propiedades mecánicas.

5.5.2.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

La adición de nano-alúmina produjo resultados similares a los obtenidos por la adición de nano-sílice. [62]. En la Figura 29, se muestra el estudio realizado por Phoo-Gernkham y colaboradores, en el año 2014, donde se

puede visualizar que conforme se aumenta el porcentaje de alúmina se forma el gel de aluminosilicato sódico hidratado [191].

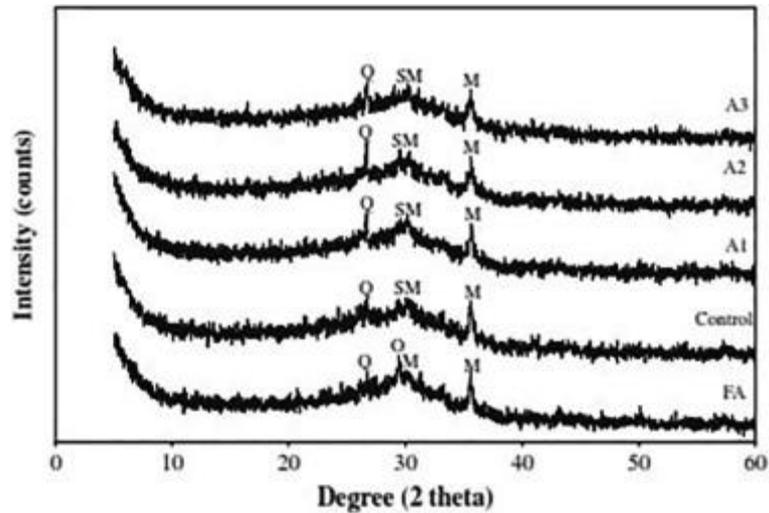


Figura 29: XRD de pastas de geopolímero a 28 días con varios porcentajes de nano-alúmina.

En la Figura 30, se observa un patrón similar en el caso de cenizas volantes y la matriz de geopolímero con y sin nano-alúmina, lo cual demostró que la nano-alúmina no participó de manera tan significativa como la nano-sílice [238]. Se concluye que la nano-alúmina no influye en el proceso de geopolymerización, pero puede actuar mejorando la microestructura mediante el efecto de llenado de poros.

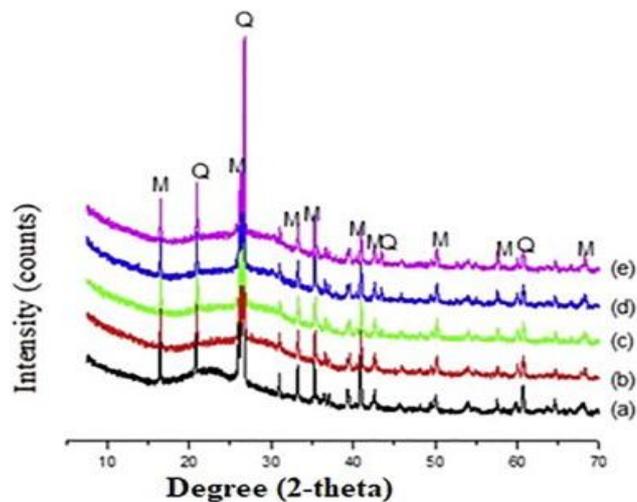


Figura 30: Patrones de difracción de rayos X de: (a) compuesto de cenizas volantes y geopolímero con (b) 0,0% en peso de nano-alúmina, (c) 1% en peso, (d) 2% en peso, (e) 3% en peso.

5.5.2.3 Nano-dióxido de titanio (nano-TiO₂)

El efecto de la adición del nano-dióxido de titanio pastas de geopolímeros de cenizas volantes de lecho fluido, fue investigado por Duan y col [240], y dedujo que con la adición de nano-TiO₂ se forman estructuras más hidratadas. En la Figura 31 aparece un análisis comparativo entre un geopolímero de referencia y otro dopado con un 3% de TiO₂ en fase cristalina. Lo más importante a destacar es la presencia de albita (AB) y que los picos indicadores de cristalinidad muestran una mayor intensidad.

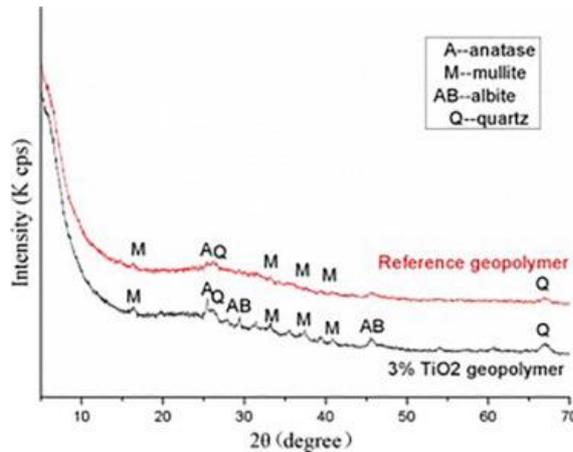


Figura 31: El análisis XRD de nano-TiO₂ de un geopolímero de referencia y un geopolímero dopado con un 3% de este nanocompuesto.

5.5.2.4 Nanotubos de carbono (CNT)

No existen muchos estudios sobre el análisis XRD para investigar el efecto de la adición de nanotubos de carbono en compuestos basados en geopolímeros.

La adición de un 0,1% de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) sobre mortero de geopolímero mostró un buen nivel de dispersión en la matriz a los 90 días de estudio, realizado por Khater y Gawaad [141]. Esta adición mostró una mejora en la tasa de hidratación [191].

5.5.2.5 Nanoarcilla

Un estudio experimental de Assaedi y colaboradores, en el año 2016, sobre el uso de platelets de nanoarcilla en una pasta de geopolímero de cenizas volantes mostró la influencia de la adición de nanoarcilla en un porcentaje de 1-3% en peso. En la Figura 32 se muestra el patrón de XRD en el cual se indica el desarrollo de una fase de aluminosilicatos amorfo entre 14 y 27 °, que puede deberse a la actividad de la reacción de geopolimerización [244].

No existe suficiente literatura que incorpore nanoarcillas en geopolímeros [191].

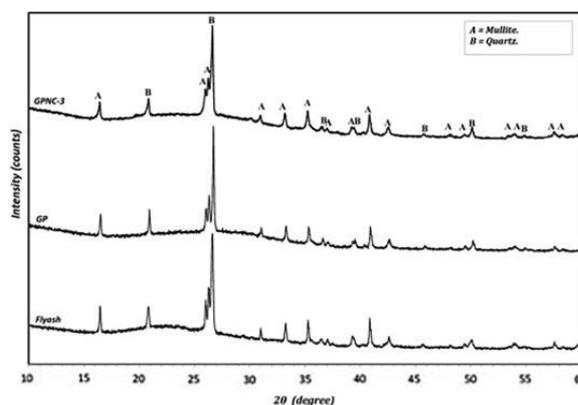


Figura 32: Patrones de difracción de rayos X de cenizas volantes, geopolímero y geopolímero con nanoarcilla.

5.5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas analíticas más versátiles y de mayor aplicación que permite una identificación rápida de grupos funcionales de la estructura molecular de sustancias en estado gaseoso, líquido o sólido. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida y otra parte la atraviesa. se transmite generando patrones que proporcionan información estructural [270].

Posteriormente, se detallarán cada una de las medidas realizadas a geopolímeros dopados con diferentes porcentajes de distintas nanopartículas utilizando esta técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

5.5.3.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

Un estudio realizado por Adak y colaboradores, en el año 2014, indicaron que el espectro FTIR de los geopolímeros de metacolín mostró una banda de intensidad distinta entre 1300 y 900 cm⁻¹ asociada con la vibración asimétrica de Si-O-T en la incorporación de geopolímeros basados en metacaolín y nano-SiO₂ con varias relaciones de SiO₂ / Na₂O. Este es el enlace más importante para determinar el grado de polimerización [233]. En la Figura 33, se muestran los picos de unión a través de FTIR de este estudio.

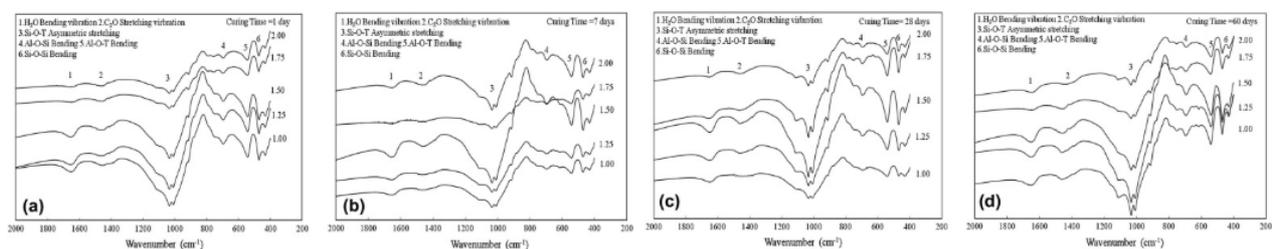


Figura 33: Espectros de FTIR de geopolímeros basados en nano-SiO₂-metacaolín con varias proporciones de SiO₂ / Na₂O.

También se llevó a cabo el análisis FTIR en el geopolímero de metacaolín del catalizador gastado con 0%, 0,5%, 1% y 2% de nano-sílice. Las curvas variaron significativamente con el nivel de reemplazo de metacaolín del 0% al 20%, como se observa en la Figura 34. Los picos observados en 1300–900 cm⁻¹ son atribuibles a las vibraciones simétricas de Si-O-T en las mezclas de geopolímeros con 0% de nano-sílice. Esta banda difirió ligeramente con la variación de nano sílice, aunque cambió a frecuencias más bajas con el aumento de la adición del compuesto [258].

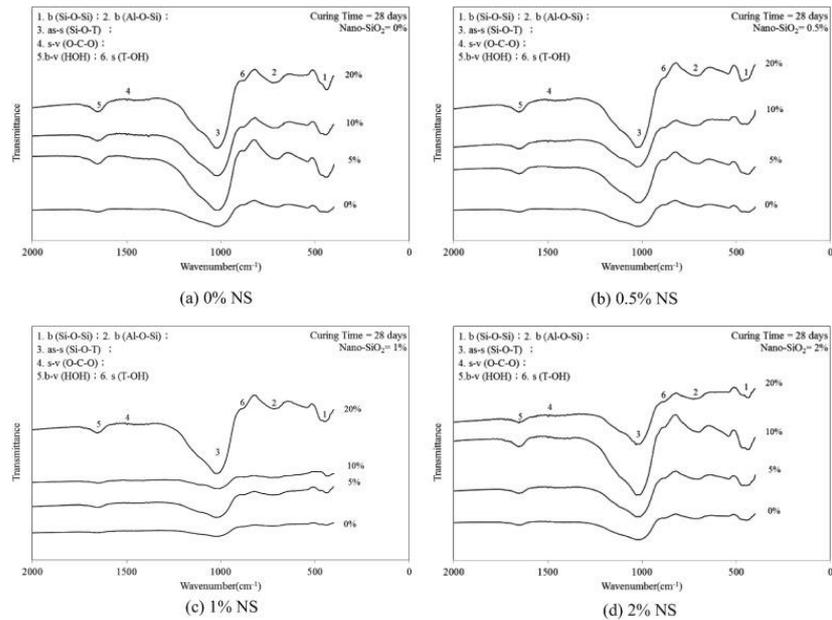


Figura 34: Espectros de FTIR del catalizador gastado MKGP durante 28 día de curado. (a) sin adición de nano-sílice. (b) con 0,5% de nano-sílice. (c) con de 1% de nano-sílice. (d) con 2% nano-sílice.

Por otro lado, Adak y colaboradores, en el año 2017, llevaron a cabo un FTIR de un hormigón geopolimérico basado en cenizas volantes con 0% y 6% de nano-sílice [206]. El pico para el estiramiento asimétrico y la banda de vibración de Si-O-T se encontró en la región de $950\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$. El pico para Si-O-Si en geopolímero a base de mosca sin nano-sílice se observó en la posición 1420 cm^{-1} , mientras que la adición de nano sílice al 6% en el concreto de geopolímero desplazó el pico al lado derecho en la posición 1485 cm^{-1} como se muestra en la Figura 35 [206].

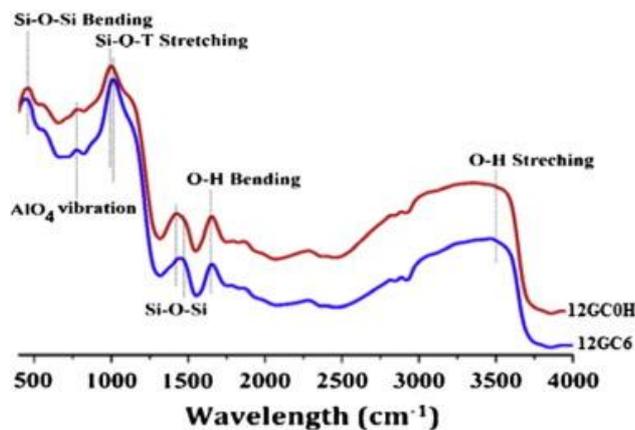


Figura 35: Análisis FTIR de hormigón geopolimérico en función de nano-sílice coloidal.

5.5.3.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

Huang y Han en el año 2011 [235], en su estudio, informaron que la incorporación de 5% de nano-alúmina muestra una fase máxima de geopolimerización entre las diferentes mezclas mediante la realización de análisis FTIR. En la siguiente Figura 36, se representan estos experimentos: la muestra F4 contiene un 5% de nanoalúmina, la muestra F5 un 10% de este nanocompuesto y la F6 un 0%, es decir se trata de un geopolímero

puro. En 1000 cm^{-1} se refleja una banda espectral, lo que se atribuye a la vibración de estiramiento asimétrica Si-O-T, donde T se trata de Si o Al.

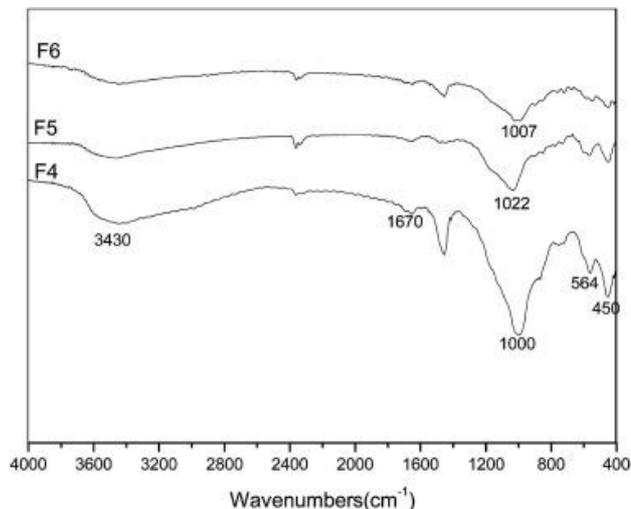


Figura 36: Espectros FTIR de geopolímeros dopados con porcentaje de nanoalúmina.

5.5.3.3 Nano-dióxido de titanio (nano-TiO₂)

La adición de nano titanio en geopolímeros a base de metacaolín no muestra ningún cambio significativo en los espectros FTIR en comparación de la mezcla de geopolímero puro de referencia [252], ver Figura 37, donde el pico 463 cm^{-1} corresponde a una menor intensidad de banda de Si-O-Si debido a la reacción de metacaolín para la formación de gel [252].

La banda ubicada aproximadamente en 703 cm^{-1} significa la presencia de especies fotoactivas de Ti-O-Ti y causa superposición con bandas amorfas de Al-O, además de exhibir una disminución en su intensidad debido a la formación de gel [191].

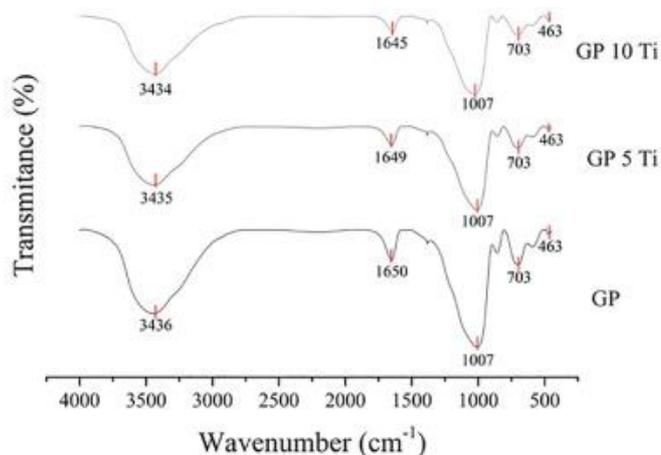


Figura 37: Espectros FTIR de geopolímeros a base de metacolin dopados con diferentes porcentajes de nano titanio.

5.5.3.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Khater y Gawaad realizaron FTIR de mortero de geopolímero activado con álcali mediante la adición de 0,1%, 0,2%, 0,3% y 0,4% de MWCNT. Los espectros FTIR correspondientes a mortero de geopolímero activado con álcali sin MWCNT y curado a varias edades se encuentran en la Figura 38 [242].

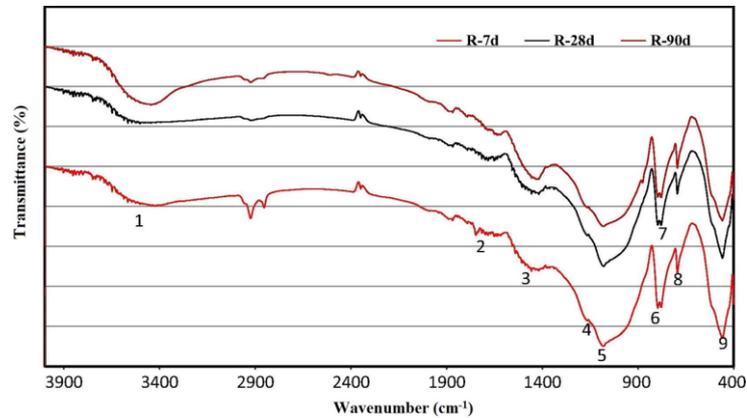


Figura 38: Espectros FTIR de de mezcla de geopolímero sin MWCNT a diferentes edades de curado (40 °C y 100% HR).

Los autores informaron un amplio aumento en la vibración de estiramiento asimétrico (T-O-Si) aproximadamente 975 cm^{-1} hasta 90 días, que se acompañó con la disminución de la vibración de estiramiento asimétrico (Si-O-Si) relacionada con partículas no solubilizadas a aproximadamente en 1.100 cm^{-1} indicando un aumento de la disolución de los materiales no reaccionados con el tiempo y el aumento del carácter amorfo de los constituyentes geopolímeros [242, 191].

En la Figura 39, se ilustra los espectros FTIR de mezclas de mortero de geopolímero activado por álcali de 90 días con diversas dosis de MWCNT. La adición de MWCNT hasta 0,1% aumentó la disolución de los materiales de escoria sin reaccionar y aumentó la eficiencia de nucleación. Se notó que la banda de vibración de CO_3^{2-} disminuyó con MWCNT hasta 0,1% y la adición adicional de MWCNT aumentó la banda de vibración. Esto se atribuyó al hecho de que el aumento de la nucleación de MWCNT aumentó la formación de una estructura de geopolímero y disminuyó la disponibilidad de especies libres de Na^+ que serán sometidas a carbonatación [242].

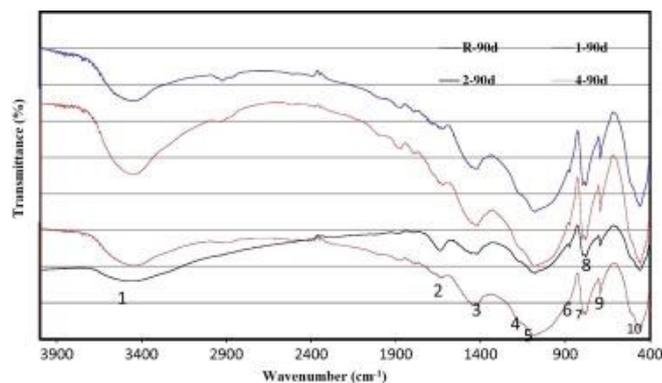


Figura 39: Espectros de FTIR de muestras de geopolímeros a 90 días con dosis de MWCNT.

5.5.3.5 Nanoarcilla

Assaedi y colaboradores, en el año 2016, investigaron sobre la microestructura de la pasta de geopolímero con la adición de 1%, 2%, 3% de nanoarcilla. En la Figura 40, se reflejan las vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si para todas las muestras se encontraron aproximadamente a 1.000 cm^{-1} . El pico amplio en la región se encuentra en 3.340 cm^{-1} y corresponde al grupo hidroxilo (OH) que representa agua libre y unida químicamente a través de enlaces de hidrógeno. Los autores enfatizaron que la adición de nanoarcilla aumentó la fase amorfa y el proceso de geopolimerización en comparación con la muestra de control [244].

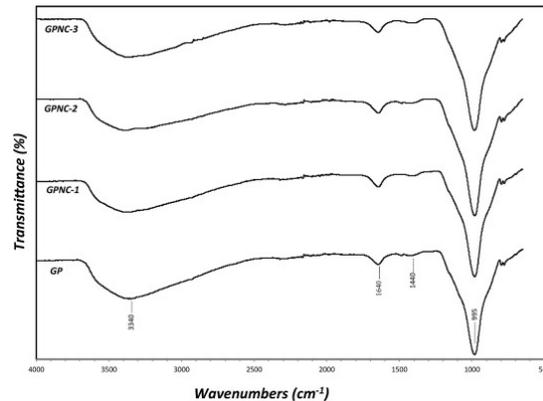


Figura 40: Espectros de FTIR de las muestras geopolímeros dopados con porcentaje de nanoarcilla.

En la siguiente Figura 41, se muestran los resultados que se obtuvieron en otro de los estudios con la misma proporción de nanoarcilla durante 4 y 32 semanas, reflejándose cambios en los dos picos a 1.420 y 1.480 cm^{-1} , lo que indica la presencia de carbonato de sodio. Durante el período de envejecimiento, la reacción se llevó a cabo a una velocidad baja, consumiendo más grupos OH y formando material más fuerte. Como consecuencia, el contenido de agua disminuyó a un cierto nivel de equilibrio durante este período, lo que resultó en el pico más amplio más bajo a 3.400 cm^{-1} [262].

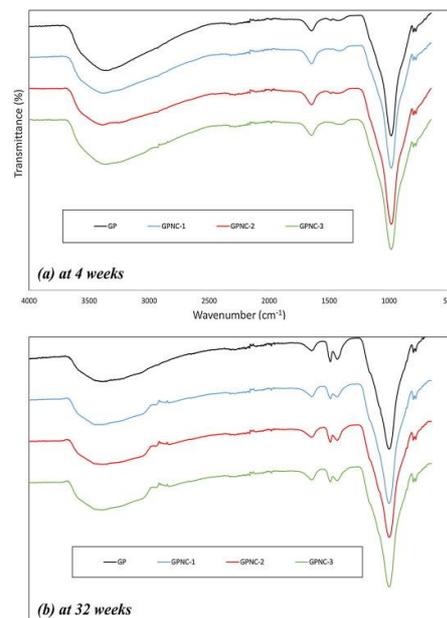


Figura 41: Espectros FTIR de geopolímeros y geopolímeros dopados (a) 4 semanas; (b) 32 semanas.

5.6 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión, la contracción y la deformación y el módulo de elasticidad están influenciadas por la microestructura y la densidad de empaquetamiento de la matriz [191].

Anteriormente, se ha observado que la adición de varios nanomateriales influye significativamente en la microestructura de los materiales basados en geopolímeros [191].

5.6.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

Se observó una mejora significativa en la resistencia a la compresión y en la resistencia a la flexión en la pasta de geopolímero con alto contenido de calcio de cenizas volantes con la adición de nano-sílice en condiciones de curado a temperatura ambiente [250].

Con un 2% de nano-SiO₂ se logró una resistencia a la compresión y a la flexión de 51.8 MPa y 5.98 MPa respectivamente, aumentando casi un 32% y un 38% tras 90 días de curado [191]. La adición de un mayor porcentaje de este nanocompuesto, en torno al 3%, redujo las resistencias debido a una presencia excesiva de nanopartículas que dió como resultado una microestructura menos densa. En la Figura 42 se muestra la evolución de la resistencia a compresión de morteros de geopolímero basados en cenizas volantes con diferentes porcentajes de nano-sílice [231].

Tras el estudio se identificaron los diferentes geles geopoliméricos, CSH o CASH y NASH, siendo la formación del gel CSH y CASH debido a la reacción del calcio de cenizas volantes con la nano-sílice.

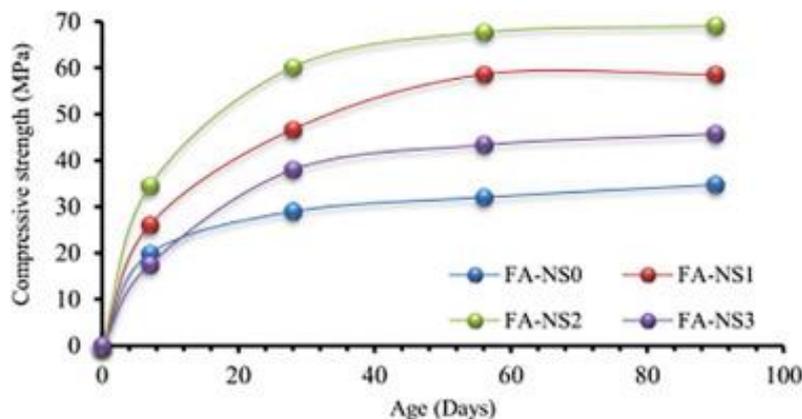


Figura 42: Gráfica del desarrollo de resistencia de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con diferentes porcentajes de nano-sílice.

La influencia de la nano-sílice en el hormigón basado en metacaolín fue investigada por Gao y colaboradores, en el año 2015, y dedujeron que la adición de un 1% de nano-sílice con varias relaciones sólido-líquido mejoró significativamente la densidad aparente, la resistencia a la compresión y a la flexión. Se encontró que la adición de nano-sílice al 2% es el contenido óptimo para el concreto de cenizas volantes de escoria activadas con álcali [248]. El NS mejoró la resistencia hasta un 2% al actuar como relleno y mejoró la microestructura

de los poros del hormigón de cenizas volantes activado con álcali.

Por otro lado, la incorporación de nano-sílice coloidal al 6% mostró un aumento significativo en las propiedades mecánicas, que produce un aumento de la relación Si/Al, y que junto con la modificación de la homogeneidad de la textura de la matriz también mejoró las propiedades mecánicas. Se observó una mayor resistencia a la tracción, una mayor resistencia de la unión y resistencias a la flexión del hormigón geopolimérico debido al desarrollo de una zona de transición interfacial más fuerte (ZTI) entre los agregados y las matrices de geopolímeros.

También, Wang y colaboradores, en el año 2007, informaron el efecto del reemplazo de la escoria con nano-sílice (dosis de 0,5 a 3%) en la pasta a base de escorias activadas alcalinamente. En la Figura 43, [259], se muestra que la resistencia a la compresión aumentó con una adición de nano-sílice de hasta un 2% y disminuyó al añadirle más del 2%. El valor máximo de la resistencia a la compresión se logró con un 2% de nano-sílice y se visualizó el efecto de la nano-sílice es más acusado en las etapas tempranas y es menos importante a lo largo del tiempo [265].

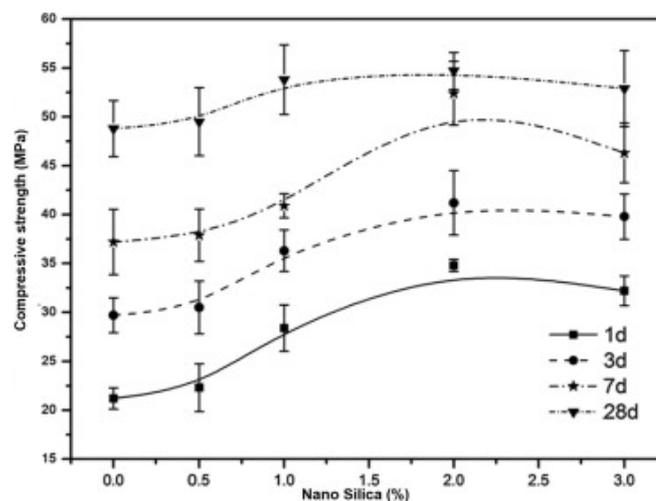


Figura 43: Resistencia de compresión de muestras con porcentajes de nano-sílice.

Con base en los estudios discutidos anteriormente, se pudo observar que la mayoría de los autores opinan que la inclusión del 2% de nano-sílice en matrices de geopolímeros es la dosis óptima, y podrá lograrse una mejora significativa en las propiedades mecánicas principalmente debido a la aceleración de reacción y del efecto de relleno de poros de la nano-sílice [191].

5.6.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

Una investigación sobre la pasta de geopolímero con alto contenido de cenizas volantes mostró que añadiéndole nano- SiO_2 y nano- Al_2O_3 (dosis del 1%, 2% y 3%) mejoraría la resistencia a la compresión y a la flexión en cada período de curado a temperatura ambiente con referencia a la mezcla de control debido a la formación de geles CSH o CASH y NASH [250].

La resistencia máxima se consiguió al añadir un 2% de nano-alúmina. El aumento en la resistencia se atribuyó

a la microdispersión de la nanoalúmina en las pastas a una edad temprana junto con la formación de un gel más denso en la microestructura. También se detectó una disminución en la resistencia a la compresión al añadir un 3% de nanoalúmina producido por la aglomeración y la distribución no uniforme de las nanopartículas durante el proceso de mezcla [253].

Recientemente, Thamer Alomayri presentó un extenso estudio experimental sobre el efecto de la nanoalúmina en la pasta de geopolímero a base de cenizas volantes. En la Figura 44 se muestran los resultados de resistencia a la compresión y a la flexión, las cuales aumentan conforme crece la concentración de nanoalúmina, ya que acelera la reacción de geopolimerización. Se verificó que la cantidad optima es del 2% mostrándose propiedades mecánicas máximas, puesto que con un porcentaje mayor tiene lugar la aglomeración de las partículas sin reaccionar, lo que crea sitios de defectos que reducen de resistencias [238].

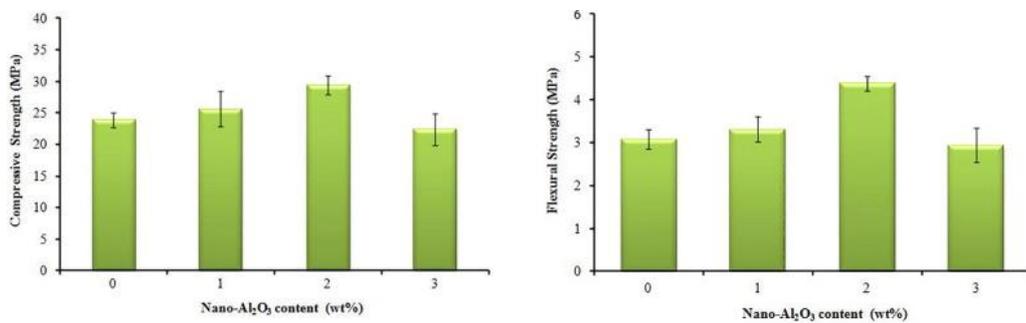


Figura 44: Resistencia a la compresión y a la flexión de geopolímeros dopados con un tanto por ciento de nano-Al₂O₃.

5.6.3 Nano-dióxido de titanio (nano-TiO₂)

Sobre la resistencia a la compresión de un hormigón geopolímero basado en ceniza volantes de lecho fluidizado y dopado con nano-TiO₂ (1%, 3% y 5%) un estudio de Duan y colaboradores, año 2016, dedujo que la resistencia a la compresión aumentaba con el contenido de este nanocompuesto conforme transcurría el tiempo. Como se muestra en la Figura 45 el aumento en la resistencia a la compresión es más rápido a una edad temprana (hasta los 28 días) que conforme pasan los días (56 y 90 días) [240].

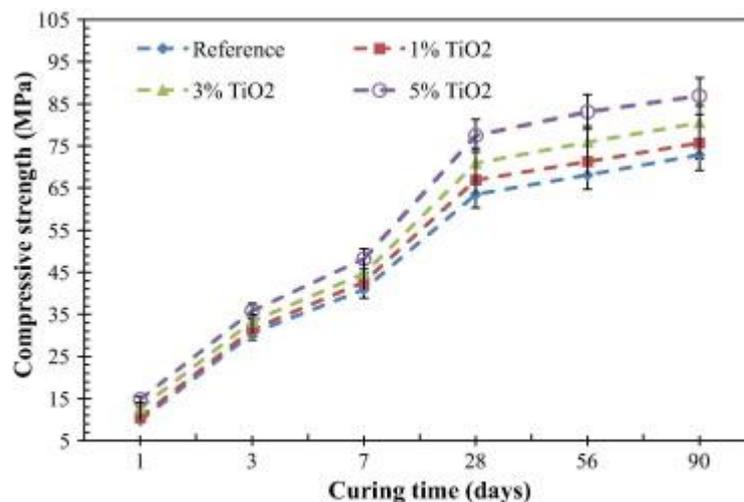


Figura 45: Efectos de nano-TiO₂ sobre la resistencia a la compresión del geopolímero.

5.6.4 Nanotubos de carbono (CNT)

La adición de CNT mejora la microestructura de la matriz de geopolímero, Abbasi y colaboradores, en año 2019, informaron de la mejora en la resistencia a la compresión y a la flexión de un mortero de geopolímero basado en metacaolín con 0,5% en peso de MWCNT y se observó una disminución en las fuerzas con la adición de 1% de MWCNT por el efecto de la aglomeración [246].

El uso de CNT en geopolímeros no está del todo explorado, pero se puede observar que en pequeña cantidad puede usarse para mejorar las propiedades mecánicas de los productos de geopolímero, ya que una concentración más alta de CNT puede tener efectos adversos [191].

5.6.5 Nanoarcilla

En el estudio realizado por Assaedi y colaboradores, en el año 2016, se observó la mejora en las resistencias a la flexión y compresión en geopolímero de cenizas volantes dopados con nanoarcilla. En la Figura 46 se muestran los resultados observándose que la dosis óptima de este nanocompuesto es del 2% (GPN2) para lograr las mayores resistencias a flexión y compresión [244].

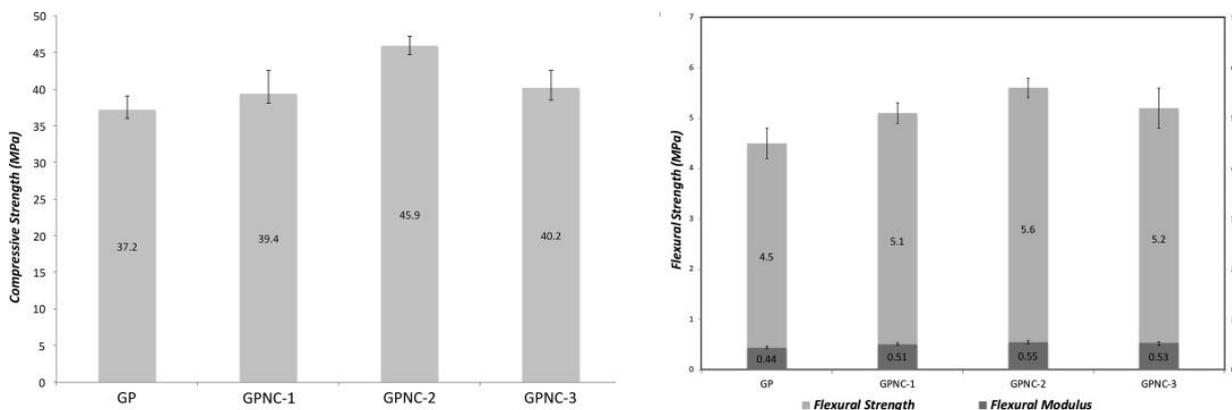


Figura 46: Resistencia a la compresión y a la flexión y módulo de flexión de muestras de geopolímero con nanoarcilla.

Otro de los estudios, realizado por Shahrajabian y Behfarnia, donde investigó un hormigón geopolimérico basado en escorias con la incorporación de nanoarcilla variando este porcentaje de 0 a 3%, obtuvieron como resultados que una mezcla de hormigón que contiene nanoarcilla al 1% reduce la resistencia a la compresión a los 7 y 28 días, mientras que la resistencia con el tiempo fue mayor en comparación con el hormigón no dopado. Por otro lado, la adición de un porcentaje mayor al 2% y al 3% mejoró la resistencia a la compresión para cada tiempo de curado y se encontró que la concentración del 2% de nanoarcilla fue la óptima [191].

5.7 Durabilidad

Según el Ministerio de Transporte, Movilidad y Agenda urbana en la instrucción de hormigón estructural

(EHE-08), capítulo VII, artículo 37 “Durabilidad del hormigón y de las armaduras”, se define la durabilidad como la capacidad para soportar, durante su vida útil, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesto un material y que podría llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural [265].

En este epígrafe se hará un resumen de los resultados de la durabilidad en las distintas mezclas de geopolímero con un porcentaje de alguna de las diferentes nanopartículas descritas previamente.

5.7.1 Nano-sílice (nano-SiO₂)

El estudio realizado por Gao y colaboradores, en el año 2015, mostró que la adición de nano-sílice en un rango de 1-3% en el hormigón formado de cenizas volantes de escoria activadas alcalinamente reduce la porosidad mediante el ensayo de permeabilidad al agua. Con un porcentaje del 2% de nanosílice se observó una disminución máxima de un 26,4% sobre la mezcla de referencia (sin nano-sílice), pero la porosidad aumentó ligeramente tras adicionarle nanp-sílice debido a la reducción de la trabajabilidad y al aumento del contenido de aire que condujo mejorar la trabajabilidad en esas condiciones [248].

En la Figura 47, se muestra el estudio realizado por Deb, el cual investiga la capacidad de absorción y resistencia a los ácidos del mortero de geopolímero que contiene 0% y 2% de nano-sílice [231]. Se tratan de tres tipos de morteros de geopolímero de cenizas volantes, uno con ceniza volante sola, otro de cenizas volantes y un 10% de CPO, y el tercero con cenizas volantes y un 15% de GBFS. En el ensayo se evalúa también el coeficiente de sorptividad, es decir, una medida de la capacidad del medio para absorber o desorber líquidos por capilaridad, y se observa una disminución de esta propiedad al introducir la nano-sílice para todos los tipos de morteros estudiados. La mínima sorptividad es para el mortero de cenizas volantes. Esta disminución en la capacidad de absorción es debido a que la adición de partículas de nano-sílice densificó la microestructura y a la formación de gel de aluminosilicato adicional debido a la reacción de la nano sílice en el proceso de geopolimerización.

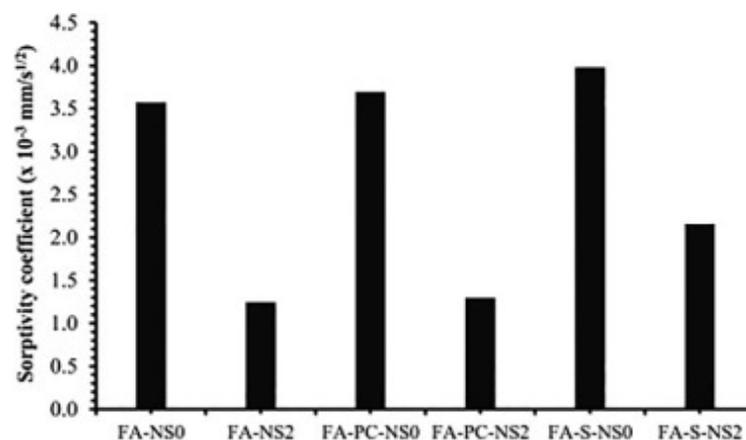


Figura 47: Coeficiente de sorptividad de morteros de geopolímero con nano-sílice

En el estudio de Deb y colaboradores, en el año 2014, se llevó a cabo una prueba rápida de penetración de

cloruros (RCPT) y de absorción de agua en morteros de geopolímeros que contenían diferentes proporciones de nano-sílice con concentraciones molares variables [211]. Se tuvo como resultado que la carga que pasa a través de cada mortero de geopolímero se redujo con un incremento en la concentración molar, y se encontró que la inclusión de nano-sílice al 6% tiene una resistencia máxima a la carga pasada, ver Figura 48, lo cual fue debido a la presencia de los compuestos más cristalinos de la nano-sílice los cuales aumentaron la durabilidad.

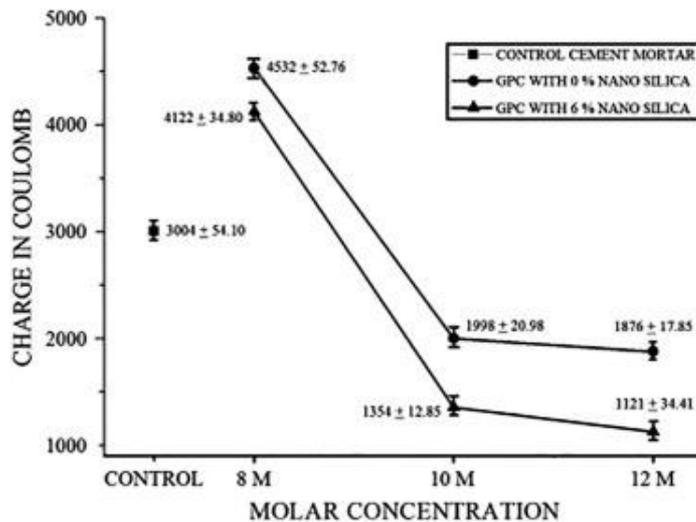


Figura 48: Gráfica de resultados de muestras de mortero de geopolímero a base de cenizas volantes con diferentes porcentajes de nano-sílice y muestra de mortero de cemento.

En base a estos estudios, se concluyó que la adición de nano-sílice en una cantidad controlada puede densificar significativamente la microestructura de los geopolímeros al desarrollar gel de aluminosilicato adicional durante el proceso de geopolimerización, así como al llenar los microporos, lo que ayuda a reducir la sorptividad y la permeabilidad al agua.

5.7.2 Nano-alúmina (nano- Al_2O_3)

No se encontró ningún documento de investigación sobre las características de durabilidad del hormigón/mortero de geopolímero que contenga nano-alúmina [191].

5.7.3 Nano-dióxido de titanio (nano- TiO_2)

La carbonatación es uno de los parámetros más importante que afecta al hormigón. Dual y col demostraron que la profundidad de carbonatación disminuye con la incorporación de nano- TiO_2 en el hormigón de geopolímero. En la Figura 49 se representa el aumento de la profundidad de carbonatación con el incremento en el período de tiempo de exposición a una carbonatación acelerada. Las mezclas que contienen nano- TiO_2 tienen una profundidad de carbonatación más baja, es especial las de mayor dosis de dopaje de este nanocompuesto. Esto se atribuye principalmente la densificación de la microestructura debido a la incorporación de nano- TiO_2 conduciendo a una mejor resistencia contra la profundidad de carbonatación [240].

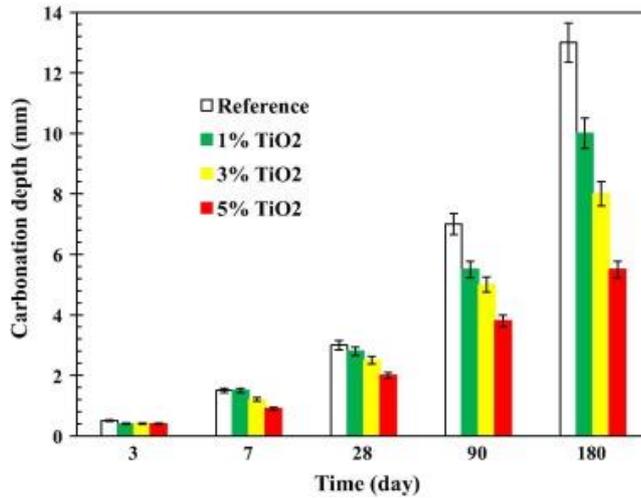


Figura 49: Profundidad de carbonatación para muestras de geopolímeros con diferentes porcentajes de nano-TiO₂.

El nano-TiO₂ tiene la capacidad de rellenar los nanoporos en una matriz de geopolímero, lo que conduce a una mayor resistencia a la carbonatación y mejora la durabilidad de los geopolímeros.

5.7.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Existe poca bibliografía sobre este tema, ya que los estudios han estado más centrados en las propiedades mecánicas. Una investigación de Khater y Gawaad examinó la absorción de agua del mortero de geopolímero a los 7, 28, y 90 días mediante la adición de nanotubos de carbono de pared múltiples (MWCNT) en las proporciones de 0,1%, 0,2%, 0,3% y 0,4% en peso del aglutinante. En la Figura 50 se refleja que conforme aumenta el tiempo de curado disminuye la absorción de agua para cada mortero de geopolímero. Esto se debe a la precipitación de estructuras de geopolímeros tridimensionales en los huecos de la matriz que conduce a la densificación de la microestructura [242].

La absorción de agua mínima se encuentra en la proporción del 0,1% de MWCNT, y tras un aumento del porcentaje se observa un aumento en la absorción de agua. Al aumentar la dosis de este nanocompuesto aumenta la aglomeración y aumenta el contenido de huecos [242].

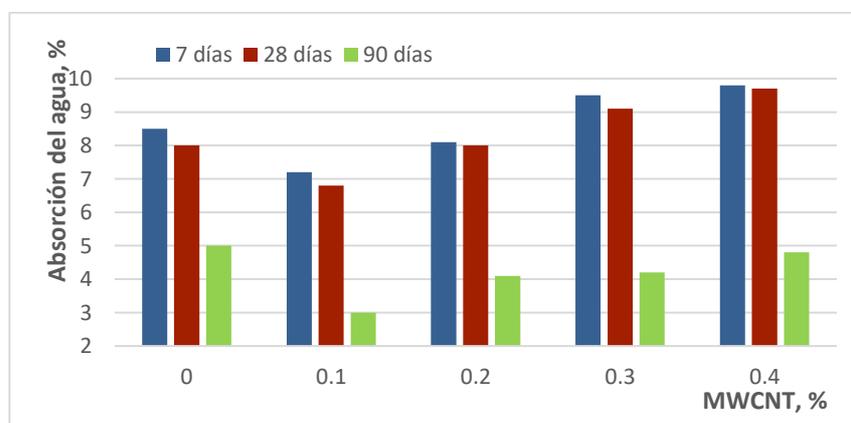


Figura 50: Absorción de agua en muestras de mortero de geopolímero dopados con varias dosis de nanotubos de carbono de pared múltiple.

La adición de nanotubos no mejora significativamente la durabilidad del producto, si se usa cantidades mayores que el 0,1% puede obstaculizar la red de geopolímeros por efectos de aglomeración que aumenta los huecos y afecta negativamente la durabilidad [191].

5.7.5 Nanoarcilla

El estudio realizado por Assaedi y colaboradores, en el año 2016, ya descrito anteriormente, examinó el efecto de tres proporciones de nanoarcilla, 1%, 2% y 3% en peso, sobre la porosidad y la absorción de agua. Se redujo la porosidad y la absorción del agua para cada proporción, siendo el contenido óptimo de nanoarcilla el 2%, reduciendo en un 7,1 % la porosidad y un 17% la absorción del agua, en comparación con la mezcla de referencia [244].

Un estudio realizado por Shahrajabian y Behfarnia (ver Figura 51) investigó la resistencia a ciclos de congelación-descongelación midiendo la resistencia a la compresión y la pérdida de masa con la incorporación de la misma variación de nanoarcilla descrita [253]. Con el incremento en los ciclos de congelación y descongelación, la resistencia a la compresión disminuía, siendo de nuevo, el 2% de nanoarcilla el punto óptimo.

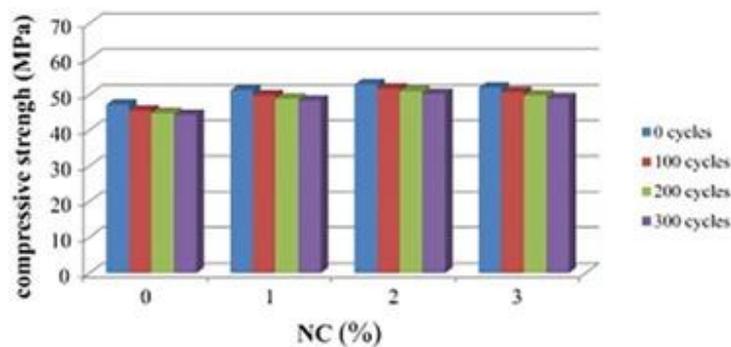


Figura 51: Resistencia a la compresión de geopolímero dopados con un porcentaje de nanoarcilla.

Sin embargo, la pérdida de masa fue menor en las mezclas de nanoarcillas después de la exposición a los ciclos de congelación-descongelación, ver Figura 52. Esto se debe principalmente a los daños en los bordes de la muestra [191]. La mezcla de nanoarcilla al 2% mostró los mejores resultados tras la exposición a la congelación-descongelación en términos de pérdidas de masa y resistencia a compresión, al mejorar la microestructura, tener menor porosidad y absorción del agua. Afecta positivamente a la durabilidad [62].

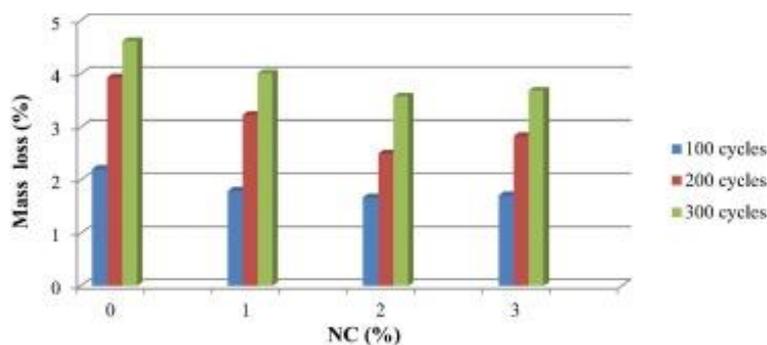


Figura 52: Pérdida de masa de los geopolímeros dopados con nanoarcillas.

6 GEOPOLÍMERO Y ÓXIDO DE GRAFENO

En este capítulo, se introducirá el óxido de grafeno como nanopartícula inyectada en diferentes tipos de geopolímeros y se evaluará los efectos ante esta adición.

En primer lugar, se describirán las características que adquieren los geopolímeros dopados de óxido de grafeno, mostrando para ellos, ejemplos de estudios previamente realizados. Uno de los estudios realizados será la preparación de geopolímeros a base de caolín dopados con un porcentaje de óxido de grafeno donde se examinarán los efectos que conllevaba sobre el mecanismo de geopolimerización.

Entre las aplicaciones se tendrá que el óxido de grafeno reducido se dispersa muy bien en la matriz de geopolímero sintetizado en solución alcalina y, por tanto, puede mejorar las propiedades mecánicas.

Se evaluarán las propiedades mecánicas del Si-Grafeno, donde se estudiará la dependencia del módulo de Young y la resistencia a la tracción en función del dopaje de Si en comparación con el grafeno y el GO.

También, se estudiará la influencia del óxido de grafeno en compuestos cerámicos geopoliméricos y sobre las propiedades de adsorción de metales pesados como es el Cr(VI) y el azul de metileno (MB) en geopolímeros a de caolín y metacaolín.

Y para concluir, se estudiará el desarrollo de geopolímeros a partir de perlas de poliestireno expandido (EPS) y óxido de de grafeno reducido (rGO) para cumplir simultáneamente con el aislamiento térmico y los requisitos mecánicos de la conservación de la energía del edificio.

6.1 Geopolímeros con óxido de grafeno

Los geopolímeros han atraído mucha atención en su uso como materiales de adsorción debido a su rápida resistencia, bajo coste, beneficioso para el medio ambiente, buena capacidad de intercambio iónico y solidificación efectiva de residuos tóxicos [283]. Por otro lado, el óxido de grafeno se indaga para la eliminación de colorantes orgánicos, antibióticos e iones de metales pesados.

En los últimos años se han investigado sobre las propiedades de los compuestos de óxido de grafeno y geopolímero. Saaefi y colaboradores, en el año 2014, dedujeron las propiedades eléctricas al reducir los compuestos de óxido de grafeno-geopolímero y se demostró que la reducción de este compuesto aumentaba la conductividad eléctrica de los compuestos de geopolímeros basados en cenizas volantes [284].

Yan y colaboradores, en el año 2017, investigaron la evolución de la microestructura, el tiempo de remojo isotérmico y la temperatura del tratamiento en la reducción de GO con una solución alcalina durante la preparación de compuesto de grafeno/geopolímero, e informaron que el número de láminas de rGO aumentaron con el tiempo de remojo y la temperatura de reacción [285]. Estos mismos autores estudiaron la

unión entre el óxido de grafeno y una matriz de geopolímero, y se obtuvo que este óxido se adhirió bien a la matriz durante la geopolimerización.

6.2 Efectos del óxido de grafeno sobre el mecanismo de geopolimerización

Se evaluaron los efectos del óxido de grafeno sobre el mecanismo de geopolimerización fabricando geopolímeros basados en caolín dopados con un porcentaje de óxido de grafeno y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tras agitar durante 45 minutos, los productos de reacción exhibieron una morfología porosa y esponjosa, con muchos huecos irregulares, ver Figura 53 (a-c); cuando se añadió el óxido de grafeno reducido, éste se enlazó a los productos de reacción de la matriz de geopolímero disminuyendo así los huecos a medida que aumentaba el tiempo. A las 24 horas se observó una microestructura relativamente homogénea y densa [275].

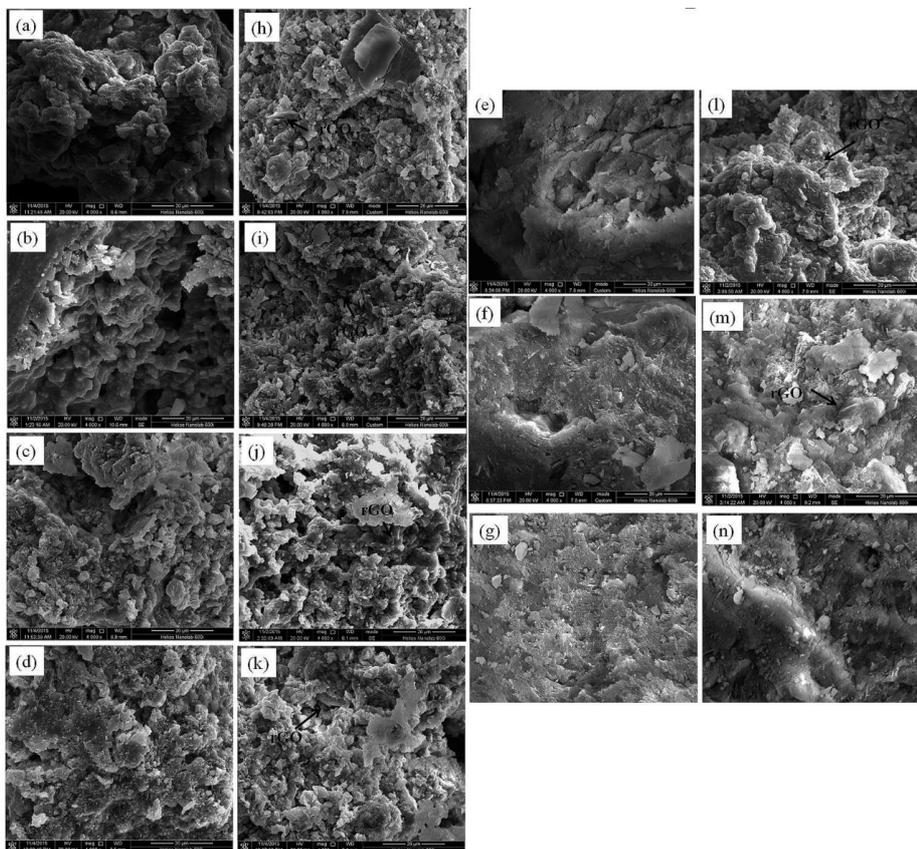


Figura 53: Micrografías de los productos de reacción de (a) - (g) geopolímero y (h) - (n) rGO /geopolímero (a) - (g) y (h) - (n) 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h y 24 h.

Los resultados de XRD de los productos de geopolímeros sin dopar y aquellos dopados con óxido de grafeno reducidos se presentan en la Figura 54. No se observaron diferencias significativas entre los dos geopolímeros [275].

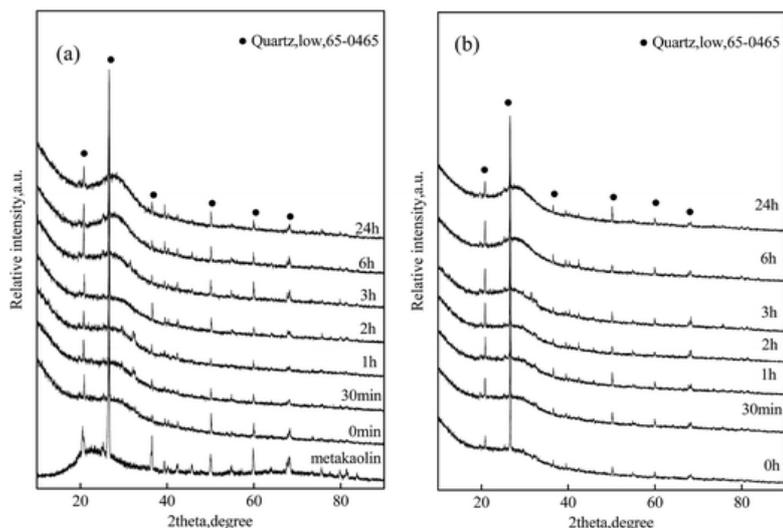


Figura 54: Los patrones XRD de los productos de reacción de (a) KGP y (b) rGO / KGP se formaron en diversos tiempos de reacción en el proceso de geopolimerización.

Las muestras de caolín, metacaolín y productos de reacción de geopolímeros y geopolímeros con rGO, se sometieron a experimentos por espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) en diversos tiempos de reacción y se obtuvo como resultado que no hubo una diferencia obvia entre los espectros de la matriz del geopolímero con y sin rGO. Las bandas posicionadas a 3.500 y 1.659 cm^{-1} se atribuyeron al enlace O-H, lo que indicó que existía agua atmosférica adsorbida en la muestra de geopolímero [276].

Conforme aumentaba el tiempo, se obtuvieron diferentes bandas en diferentes posiciones, que representaban los cambios estructurales y la reorganización de las unidades de Al tras la geopolimerización. Es difícil distinguir los picos característicos de rGO de los espectros FTIR de los productos rGO/Geopolímero debido a su escaso contenido, ver Figura 55 [275].

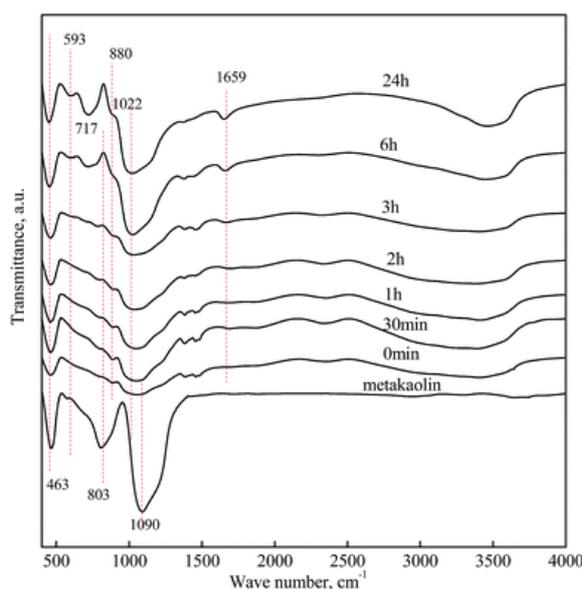


Figura 55: Los espectros FTIR de metacaolín y productos de reacción de rGO / KGP se formaron en diversos tiempos de reacción en el proceso de geopolimerización.

En resumen, los efectos del óxido de grafeno en la geopolimerización de rGO/geopolímero se puede ver en la

Figura 56, a la izquierda se muestra el mecanismo de geopolimerización del metacaolín: las partículas de metacaolín se disolverán en la superficie después de mezclarlas con la solución de silicato alcalino, y tras la hidrólisis se formarán los monómeros de Si y Al que terminarán policondensando y reorganizándose en una red tridimensional.

En la Figura de la derecha se añade rGO a la matriz de geopolímero; este compuesto podrá reducirse in situ en soluciones de silicato alcalino y tendrá efectos positivos durante el proceso de reacción [277]. El rGO acelerará la conversión de sitios Al-O, pero no cambiará la estructura final del rGO/GP. Los productos de reacción se unirán bien con las láminas de rGO y mostrarán una microestructura más densa con un menor contenido amorfo. Así pues, la adición de óxido de grafeno mejora el rendimiento mecánico del geopolímero [275], lográndose mejoras en estas propiedades con refuerzos de 0,05-1% en peso de rGO a temperatura ambiente [278].

Con una adición de 1% en peso de GO, la resistencia a la fractura y la resistencia a la flexión de los compuestos de rGO/geopolímero aumentaron en aproximadamente un 30% y un 7%, respectivamente, lo que se atribuyó a la unión de la interfase y desviación de grietas y la propagación y la extracción de rGO.

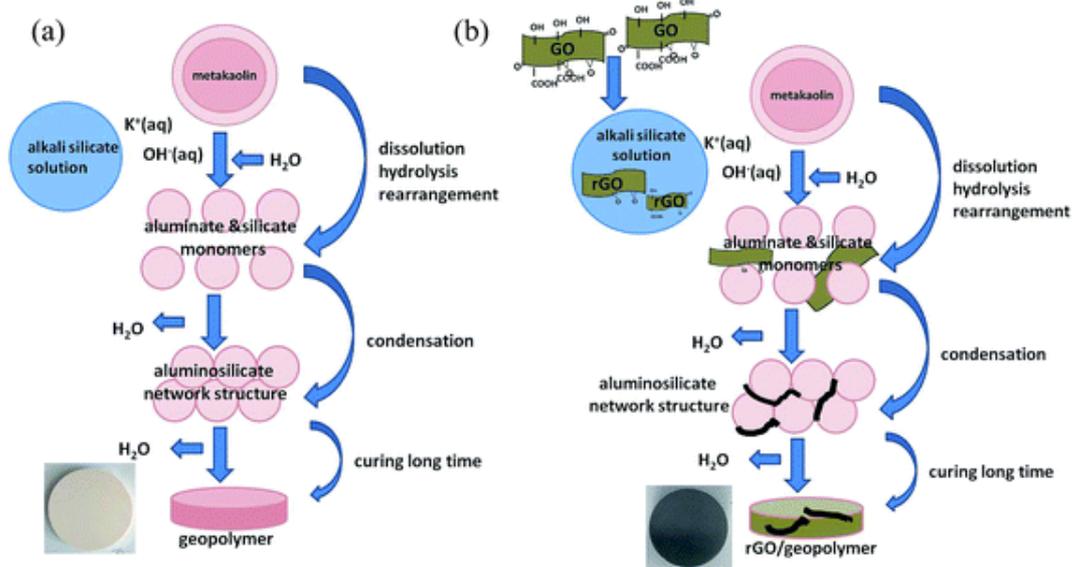


Figura 56: Diagrama esquemático de la geopolimerización de (a) GP y (b) rGO / GP.

6.3 Aplicaciones de los geopolímero dopados con óxido de grafeno

Los geopolímeros tienen excelentes características como baja densidad, bajo costo, procesamiento simple, naturaleza ecológica y excelentes propiedades térmica [21], pero sus aplicaciones estructurales están limitadas debido a su baja resistencia y su naturaleza frágil [1]; por lo que, se han realizado varios experimentos para modificarlos utilizando agentes de refuerzo que incluyen partículas, carbono, PVA y fibras de algodón [22].

El óxido de grafeno al tener carácter alcalino, y ser un requisito previo para las síntesis de geopolímeros, proporciona la motivación para investigar sobre el procedimiento de dopar al geopolímero con nanopartículas de este compuesto. En trabajos anteriores se descubrió que las hojas de GO reducidas se dispersaban bien en la

matriz de geopolímeros y, por lo tanto, podrán mejorar las propiedades mecánicas [22].

En uno de los estudios realizado sobre la “Fabricación y caracterización in situ de compuestos de Grafeno/Geopolímero” realizado por Yan y colaboradores, en el año 2016, se concluyó que la adición de GO al geopolímero no tiene efectos obvios en la estructura global de las matrices de geopolímeros amorfos, y cuando ocurre la reducción de GO, se dispersan homogéneamente en la matriz de geopolímeros y se muestra un buen estado de la unión a la matriz. Se observó un aumento del 17% de la resistencia a la fractura (con 1%p/p GO) y un 5% de mejora en la resistencia a la flexión [22].

Tras investigar los efectos de la temperatura sobre la reducción de GO bajo solución alcalina, durante la preparación de los compuestos de grafeno/geopolímeros, se obtuvo que la temperatura de reacción si influía en la fabricación de esta mezcla reducida [1]. La relación C/O aumentó de GO a rGO con la elevación de temperaturas [1].

Se confirmó que el geopolímero modificado por rGO exhibía excelente propiedades mecánicas y propiedades termoeléctrica altas [23]. El óxido de grafeno mejora el rendimiento del geopolímero [23]. Se utiliza como catalizador para acelerar la transferencia de electrones y la transferencia de masa durante la reacción de geopolimerización [23].

El GO promueve la disolución de fases amorfas de las microesferas de cenizas volantes mediante la transmisión de electrones libres. El GO acelera la transformación de $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ y $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ a la estructura de $[\text{AlSiO}_4]^-$ o $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, y así al crecimiento del gel de geopolímero lo que conlleva a reducir la porosidad del geopolímero [23].

Tras el estudio de los efectos del GO sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la matriz compuesta de GO/geopolímero se visualizó que la resistencia a la flexión se incrementó considerablemente a los 28 días usando ambas formas del óxido de grafeno, GO y rGO [23]. Hay que tener especial cuidado en la dosis de dopaje GO/rGO en el geopolímero pues superar ciertos límites hace que la dispersión de GO/rGO se vuelva difícil y podría destruir la estructura del geopolímero [23].

6.3.1 Geopolímeros de grafeno dopados con Si

Las principales propiedades del grafeno están relacionadas con su eficiencia de trabajo en nanocompuestos cementicios: sus propiedades mecánicas y su capacidad de dispersión. Para evaluar las propiedades mecánicas del Si-Grafeno se estudiará la dependencia del módulo de Young y la resistencia a la tracción en función del dopaje de Si en comparación con el grafeno y el óxido de grafeno (GO); en la Figura 57 se muestra esta comparativa [279].

En comparación con el grafeno, tanto el GO como el Si-grafeno, tienen un menor módulo de Young y una resistencia de transición más baja, se podría esperar porque la transición de unión sp^2 a sp^3 crea defectos puntuales [280].

El módulo de Young y la resistencia del grafeno se deterioraron gradualmente con el aumento de los niveles

de dopaje, con un dopaje del 10%, el GO y el Si-grafeno muestran pérdidas de aproximadamente 9,9% y 43,3% en el módulo de Young, mientras que la resistencia cae aproximadamente 35,7% y 63,8%. La razón por la cual los grupos hidroxilos unidos tienen un efecto más pequeño que el dopaje con Si sobre el deterioro de las propiedades mecánicas del grafeno es que el C-Csp³ es un enlace más fuerte que Si-Csp³ [281].

En definitiva, se divisó que el método de dopaje con Si provoca un deterioro más severo que las propiedades mecánicas del grafeno que el método tradicional de oxidación. Y, el módulo de Young y la resistencia a la tracción del 10% de Si-grafeno dopado es mucho mayor que el de la estructura del geopolímero [282], lo que indica que el potencial del Si-grafeno para reforzar la estructura del geopolímero es todavía muy alto.

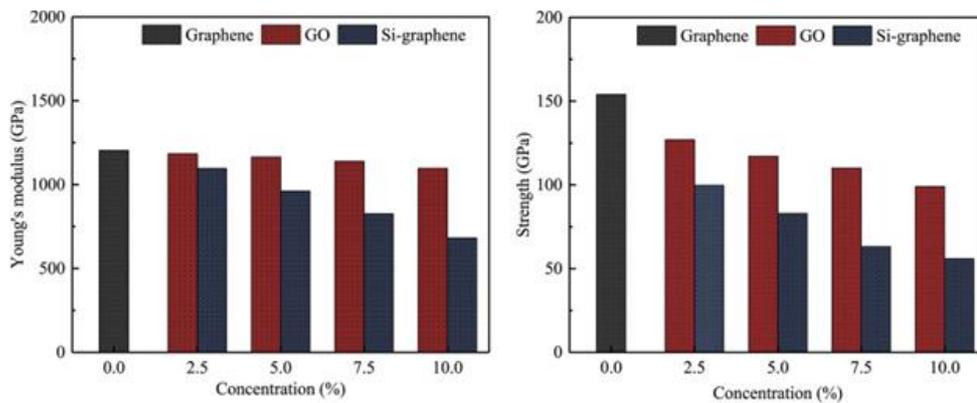


Figura 57: Propiedades mecánicas del Si-grafeno con diversas concentraciones: (a) Módulo de Young y (b) resistencia a la tracción.

6.3.2 Influencia del óxido de grafeno en compuestos cerámicos geopoliméricos

En el estudio realizado por Narumon y colaboradores, en el año 2020, se fabricaron compuestos cerámicos de geopolímeros basados en caolín y dopados con óxido de grafeno y se analizaron sus propiedades. Los resultados obtenidos según los espectros FTIR, se reflejan en la Figura 58, donde se visualiza un geopolímero puro y muestras de geopolímeros dopados con varios porcentajes de GO [286]. La intensidad de la banda aumentó a medida que aumentaba la cantidad de GO, lo que indica que la fase de carbono aumentaba con la cantidad de GO. Éste todavía era estable bajo la solución alcalina cuando curaba a temperatura ambiente.

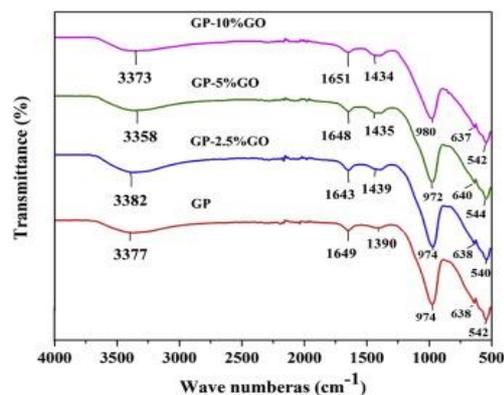


Figura 58: Espectros FTIR de compuestos geopoliméricos y geopolímeros dopados con óxido de grafeno.

La microestructura de las muestras de compuestos geopoliméricos y geopolímeros dopados con óxido de

grafeno, estudiadas mediante SEM, se muestra en la Figura 59 [286]. En la primera imagen (a) se visualiza una muestra de geopolímero puro donde se aprecia una aglomeración de partículas de gel de geopolímero; se manifiesta también una estructura porosa debido a las pequeñas burbujas que se formaron dentro de la suspensión durante el proceso de mezclado.

A la hora de añadir el compuesto de óxido de grafeno, se crean placas incrustadas y distribuidas en el geopolímero (b-d); los niveles de porosidad aumentaban conforme aumentaba la dosis de dopado.

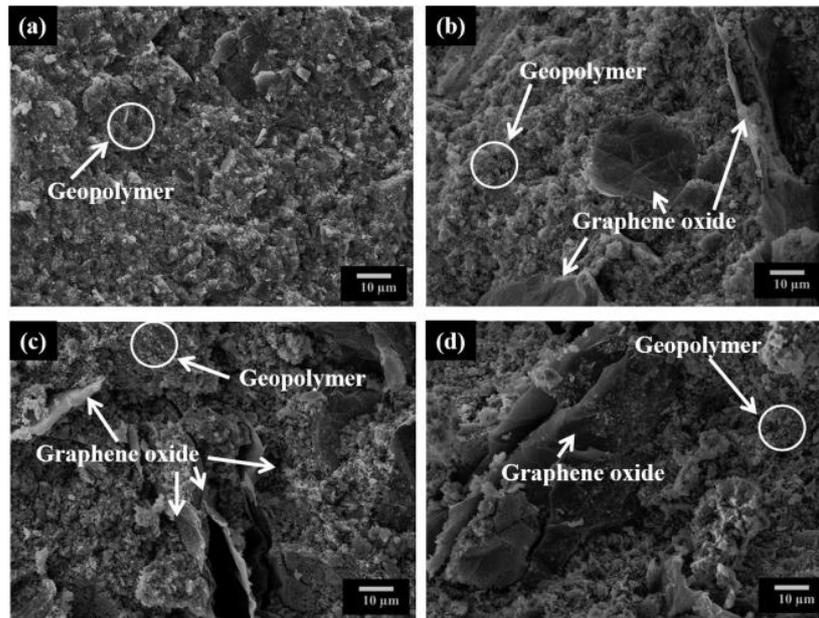


Figura 59: Imágenes SEM de muestras, (a) GP, (b) GP dopado con un 2,5%GO (c) GP con 5% GO y (d) GP con un 10% GO.

6.3.2.1 Estudio de adsorción para MB y Cr(VI) en compuestos GP y GP-GO

Los resultados del estudio realizado por Narumon y colaboradores, en el año 2020, sobre la eficacia de adsorción del compuesto geopolimérico basados en caolín y de geopolímeros dopados con óxido de grafeno, se muestra en la Tabla 5 [286]. Se observó que los compuestos dopados con óxido de grafeno exhibieron una mejor eficacia de adsorción de MB (azul de metileno) y Cr(VI) que los geopolímeros puros bajo la misma condición de tiempo. El adsorbente se trata del geopolímero dopado con óxido de grafeno con carga negativa y el adsorbato de MB y Cr(VI) con carga positiva.

Esta eficacia de adsorción aumentó conforme aumentaba la cantidad de óxido de grafeno. La eficacia de eliminación de MB aumentó de 66,5% a 80,02% y la de Cr(VI) de 34,49% a 65,86%, cuando el porcentaje de dopado aumentó de 2,5% a 10% en peso. Como el óxido de grafeno tiene una superficie específica alta y contiene numerosos grupos funcionales de oxígeno, se aumentó la adsorción conforme aumentó la cantidad del compuesto podría atribuirse al aumento del área superficial y a los sitios activos en la superficie adsorbente para la adsorción [287].

Tabla 5: Propiedades de adsorción de GP y GP-GO para la eliminación de tintes y metales pesados.

Adsorbentes	Adsorbir	Solución inicial pH	Concentración inicial (M)	Eficiencia de eliminación (%)
GP	MEGABYTE	4.4	8.00×10^{-5}	58,04
GP-2.5% GO	MEGABYTE	4.4	8.00×10^{-5}	66,50
GP-5% GO	MEGABYTE	4.4	8.00×10^{-5}	78,55
GP-10% GO	MEGABYTE	4.4	8.00×10^{-5}	80,02
GP	Cr (VI)	4.4	1.00×10^{-5}	20,53
GP-2.5% GO	Cr (VI)	4.4	1.00×10^{-5}	34,30
GP-5% GO	Cr (VI)	4.4	1.00×10^{-5}	55,28
GP-10% GO	Cr (VI)	4.4	1.00×10^{-5}	65,86

En esta misma investigación, se estudió la eficacia de adsorción y la capacidad de ambos adsorbatos en muestras de geopolímeros y geopolímeros dopados con óxido de grafeno en función del tiempo de contacto. La eficiencia de adsorción y la determinación de la capacidad de adsorción en el tiempo (q_t) de MB y Cr (VI) en GP y GP-GO fue rápida durante el período inicial de tiempo de contacto, y luego aumentó lentamente con el tiempo de contacto hasta que se alcanzó el tiempo de adsorción de equilibrio. Los procesos de adsorción constan de dos etapas: adsorción rápida y adsorción lenta; en el rango inicial de tiempo de contacto, la velocidad de adsorción es rápida debido a la abundancia de sitios activos vacantes y la adsorción de moléculas de adsorbato en la superficie externa del adsorbente [286]. En la siguiente etapa, la tasa de adsorción disminuyó, se atribuyó a la disminución de los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente [286].

En las siguientes Figura 60, se muestra la eficacia de la adsorción y el tiempo de contacto de MB y Cr(VI). La adsorción de MB alcanzó un tiempo de equilibrio de 30 minutos y se logró un 92% de eficacia de eliminación de este compuesto. Por otro lado, la adsorción de Cr(VI) en geopolímero y geopolímero dopado con óxido de grafeno tardó mayor tiempo en alcanzar el estado de equilibrio, alrededor de 840 minutos, y la eficacia de adsorción para el cromo hexavalente fue baja, de un 20-66% [286].

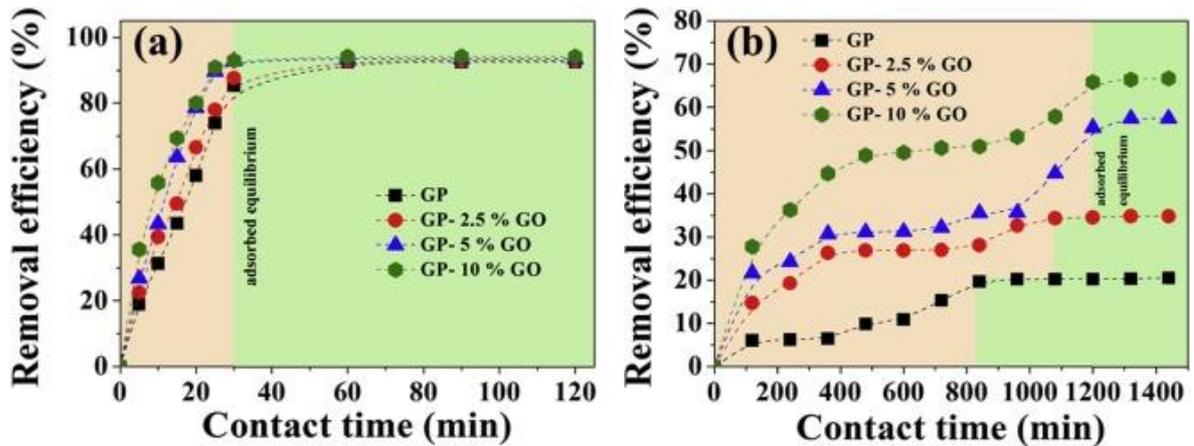


Figura 60: La eficiencia de eliminación de la adsorción versus el tiempo de contacto para (a) MB y (b) Cr (VI), con una concentración inicial de MB y Cr (VI).

En la Figura 61, se muestra la capacidad de adsorción de MB en geopolímeros basados en metacaolín y geopolímeros dopados con óxido de grafeno; la capacidad de adsorción de MB presentó valores aproximados de 4,7 mg/g en el tiempo de equilibrio. El cromo aumentó de 0,05 a 0,19 mg/g a medida que se aumentó la cantidad de GO [286].

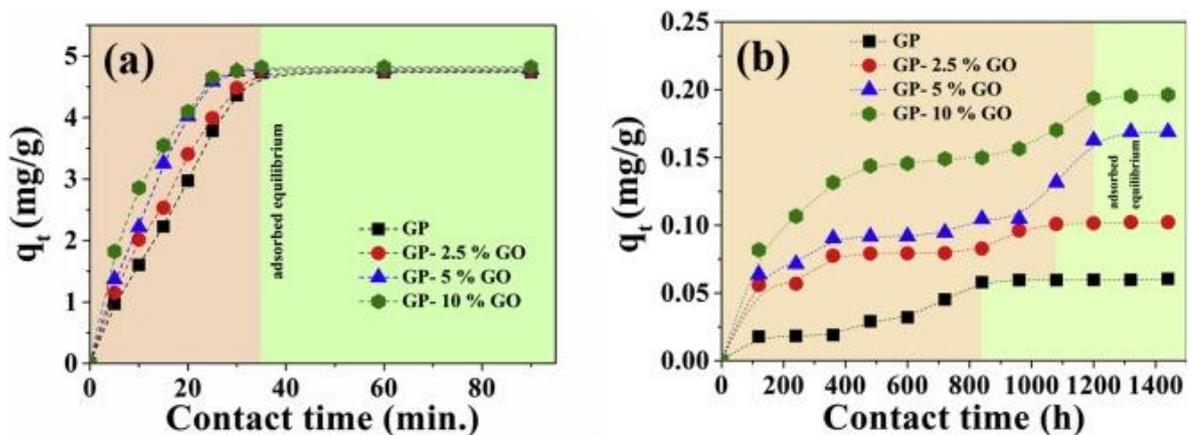


Figura 61: La determinación de la capacidad de adsorción en el tiempo versus el tiempo de contacto para (a) MB y (b) Cr (VI), con una concentración inicial de MB y Cr (VI).

En definitiva, los geopolímeros de caolín con dopado de óxido de grafeno se han sintetizado con éxito mediante un proceso de geopolimerización. Se encontró que al aumentar el contenido de GO da como resultado la mejora de la adsorción de MB y Cr (VI), en comparación con un geopolímero puro con una eficiencia de adsorción de geopolímeros dopados con un 10% GO para MB y Cr (VI) superior a 93 % y 65%, respectivamente.

6.3.3 Aplicaciones estructurales de geopolímeros dopados con óxido de grafeno reducido

Long y colaboradores, en el año 2020, estudiaron la utilización de geopolímeros preparados a partir de perlas de poliestireno expandido (EPS) y óxido de de grafeno reducido (rGO) en aislamiento térmico y se mostraron

los requisitos mecánicos de conservación de la energía del edificio [289]. En el estudio se introduce una nueva definición WEA, que consiste en un material alcalino activado (AAM) respetuoso con el medio ambiente, que se forma agregando residuos de EPS en AAM.

Las materias primas presentes en este estudio serán las siguientes: escoria granulada de alto horno (GBFS), humo de sílice (SF), perlas de poliestireno expandido (EPS) y óxido de grafeno, GO, que se preparó a partir del grafito por el método de Hummer, [288] reduciéndose con una solución de NaOH caliente para obtener rGO. En la Figura 62 se muestra el proceso de preparación del geopolímero, donde el NaOH sólido se disolvió en agua y se agitó durante 1 minuto. Luego se añadieron 5 g/L de solución de GO, se mezcló durante 3 horas a 80 °C y se obtuvo una solución de rGO. A continuación, se añadió silicato de sodio a la solución de rGO y se agitó uniformemente durante 2 minutos para obtener el activador alcalino [289].

En segundo lugar, los residuos de perlas de EPS SF, GBFS y arena normalizada se mezclaron uniformemente durante 2 minutos. La solución activadora se vertió lentamente en la mezcla y se agitó durante otros 2 minutos a temperatura estándar de 20 ± 5 °C con una humedad relativa superior al 50%.

Por último, las muestras preparadas se descargaron en moldes y se desmoldaron después de 24 horas. Todas las muestras se curaron en una sala de curado a 20 ± 3 °C, con una humedad relativa superior al 95%.

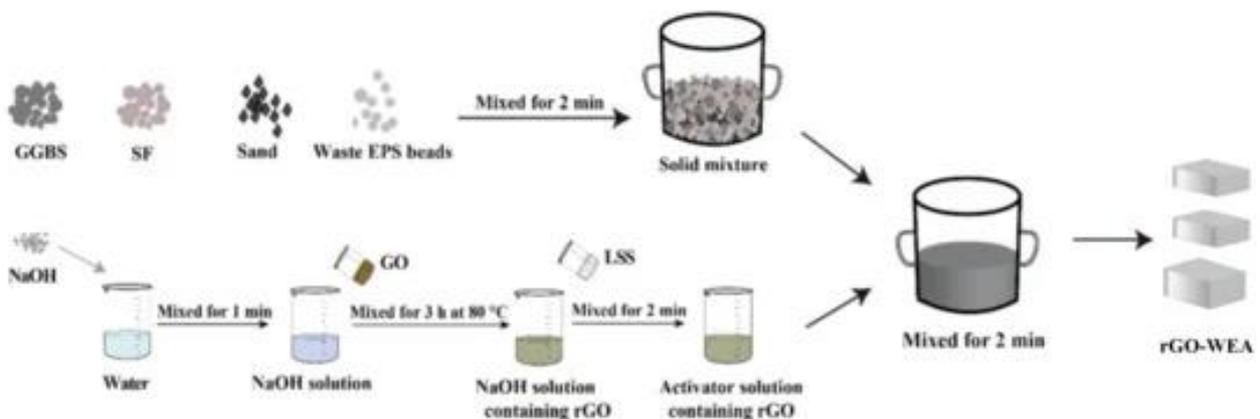


Figura 62: Proceso de preparación de rGO-WEA.

La densidad es un factor significativamente importante que afecta la conductividad térmica a través de un material poroso. Después del estudio, las densidades húmedas y seca de rGO-WEA corresponden con los requisitos de la norma ASTM C642-13, valores que oscilaron entre $1.432-1.869$ kg/m³ y $1.197-1.511$ kg/m³, respectivamente. En la Figura 63, se puede apreciar que la adición de perlas de EPS causó una disminución significativa en la densidad del material. Se ha de tener en cuenta que la agregación de rGO acelera la reacción alcalina, lo que conduce a más productos de reacción y aumenta la densidad de rGO-WEA [291].

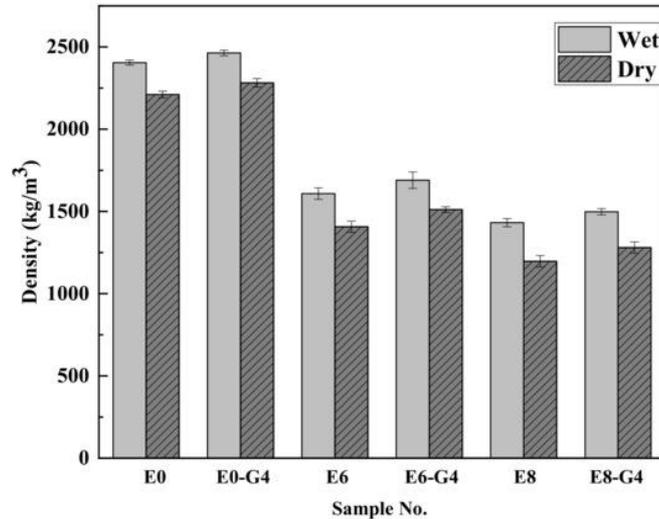


Figura 63: Densidad húmeda y seca de rGO-WEA.

Entre las propiedades mecánicas, se comprobó, según la Figura 64, [289], que la resistencia a la compresión de cada muestra con el tiempo de curado, pero disminuyó a medida que se aumentaba el volumen de EPS. Con la resistencia a la flexión la tendencia fue similar. Esta disminución de la resistencia se debe a la baja densidad y a las bajas propiedades mecánicas de las perlas de EPS. Los granos de EPS no contribuyen a mejorar la resistencia a la deformación externa y producen una mayor tensión bajo las mismas condiciones de carga [292]. Sin embargo, al añadir un 0,04% de rGO las resistencias a la compresión y a la flexión aumentaron en un 29,8% y 26,5 %, debido a que este compuesto acelera el grado de geopolimerización y mejora la resistencia mecánica [291]. Además, la superficie arrugada del rGO contribuye al fuerte estado de unión entre el rGO y la matriz geopolimérica mejorando la fuerza, [289]. El óxido de grafeno reducido evita la disminución del rendimiento del hormigón. Por ello, aunque los granos de EPS deterioren la resistencia a la compresión de los AAM, rGO revierte esta tendencia aumentándola.

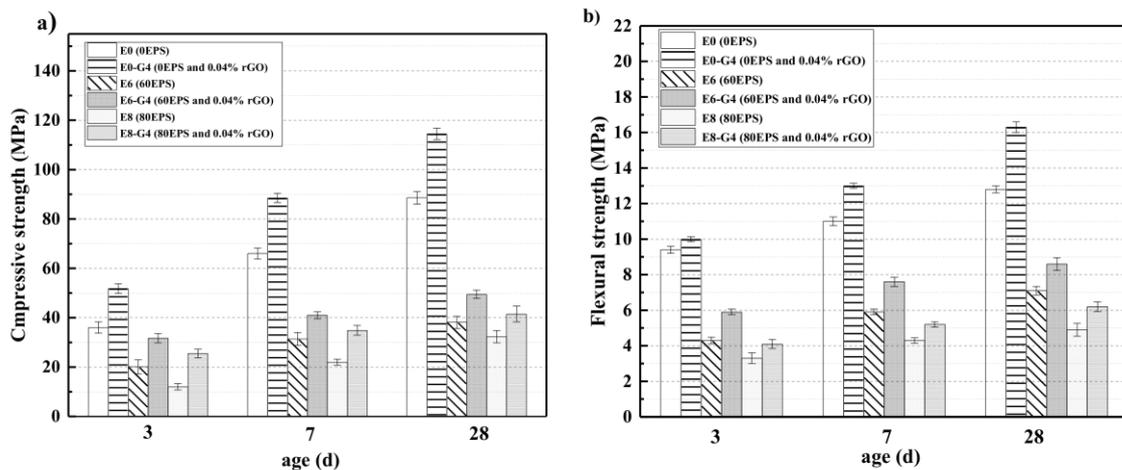


Figura 64: Resistencia mecánica a la muestra de rGO-WEA a diferentes edades de curado: (a) resistencia a la compresión y (b) resistencia a la flexión.

La conductividad térmica del material es la cantidad de calor transmitida a través de un espesor unitario en una dirección perpendicular a una superficie de área unitaria debido a un gradiente de temperatura unitario en condiciones dadas [294]. La tendencia que siguió este experimento es la reducción de la conductividad térmica al aumentar el contenido de perlas de EPS, por ejemplo, con la adición del 80% (E8) se tuvo una reducción del 79%, pero si a esta muestra se le añade un 0,04% de rGO, esta disminución de la propiedad se reduce al 76,4%, es decir, una mejora insignificante. Estos resultados demostraron que los residuos de EPS podían mejorar efectivamente el aislamiento térmico de los compuestos [289], ver Figura 65.

Esta disminución en la conducción térmica se debió al creciente número de huecos introducidos por las perlas de EPS de baja densidad, siguiendo una tendencia principalmente lineal. En consecuencia, el reemplazo de arena por perlas de EPS redujo la conductividad térmica como resultado de los agregados estructurales porosos utilizados [289].

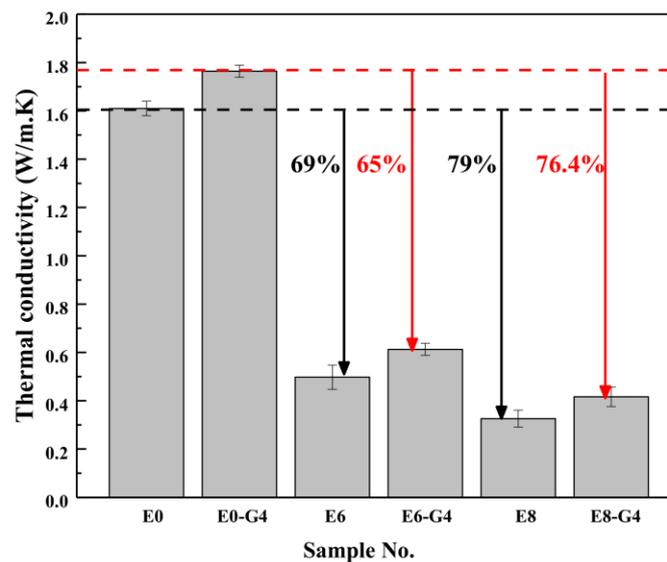


Figura 65: Conductividad térmica de rGO-WEA.

Las microestructuras de las muestras, observadas mediante SEM, tuvieron una estructura interna especialmente porosa y en forma de panal con la adición de EPS, lo que explicó la reducción significativa de la densidad de los compuestos. Se cree que las estructuras internas en forma de panal de las cuentas de EPS mejoraron el rendimiento de aislamiento térmico de los materiales alcalinos activados de manera efectiva [289]. En los materiales con 0,04% de rGO se tuvo una microestructura más densa con menos microgrietas y microporos. [289].

7 PROBLEMÁTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS

A continuación, se presentarán algunos de los problemas que conlleva el uso de nanopartículas en las industrias, concretando algunas de las enfermedades que se pueden padecer tras la utilización de los nanomateriales descritos en el capítulo 5.

De manera más general, por falta de bibliografía e información, se describirán los problemas de salud y medioambientales como consecuencia de la utilización del óxido de grafeno.

7.1 Problemas de los nanomateriales

Los nanomateriales, debido a su tamaño pueden presentar una seria amenaza para la salud de los seres humanos por inhalación al trabajar con ellos. Estas partículas nanométricas pueden dañar la función celular y la membrana celular, ya que pueden penetrar a través de ésta en ausencia de endocitosis [76]. También, tras varios estudios, se relaciona con efectos en el sistema respiratorio y cardiovascular debido a una mayor tasa de asma reportada [295].

Las partículas de nano-sílice con un diámetro de 70 nm se introducen a través de la piel y pueden transportarse por todo el cuerpo a través del sistema linfático, causando graves trastornos de la piel [296]. El grado de nocividad de las nanopartículas dependen de la cantidad de nanopartículas inhaladas, la forma, el tamaño de partículas, el área de superficie y su cristalinidad, aunque si se manejan adecuadamente durante la mezcla o el transporte, estos problemas disminuyen [191].

Entre los problemas que pueden generar las nanopartículas descritas en los anteriores apartados se muestran los siguientes. Si el dióxido de titanio está presente en forma de rutilo se ha demostrado un elevado poder de inducir inflamación en los tejidos, o como ocurre con las nanopartículas de sílice, conocidas por su capacidad de provocar enfermedades como la fibrosis o el cáncer [304].

Las partículas de dióxido de silicio se asocian a problemas como la trombosis, isquemias o arritmias cardíacas, así como a problemas pulmonares y cáncer de pulmón. Por otro lado, los nanotubos de carbono pueden acumularse en hígado y bazo, órganos muy sensibles al estrés oxidativo, lo que puede traducirse en lesiones inflamatorias y alteraciones de la actividad hepática [304].

Actualmente, el conocimiento sobre los efectos toxicológicos de muchas de las nanopartículas es escaso y se puede suponer que actúan similar a los efectos producidos por las partículas ultrafinas, debido a que pueden presentar un patrón de absorción y dispersión por el organismo similar al de estas por lo que deben existir medidas preventivas con el objetivo de minimizar posibles daños sobre la salud humana y sobre el deterioro ambiental [304].

En la siguiente Tabla 6, se resumen cada uno de estos efectos referentes a las distintas nanopartículas y las aplicaciones de las que forman parte [304].

Tabla 6: Principales nanopartículas, aplicaciones y efectos nocivos para la salud.

Nanopartículas	Aplicaciones	Toxicidad
Dióxido de silicio (SiO₂)	Electrónica, telecomunicaciones e industria aeroespacial	Alteraciones cardiovasculares y pulmonares, Cáncer de pulmón
Nano-tubos de carbono	Electrónica, instrumentación científica, fotónica, biotecnológica, energética y mecánica	Acumulación en hígado, pulmones y bazo Inflamación pulmonar Fibrosis pulmonar y granulomas
Rutilo (TiO₂)	Filtros solares, industria cosmética, tratamiento y de aguas y electrónica	Estrés oxidativo Carcinógeno
Negro de carbón	Refuerzo de neumático, pinturas y plásticos	Fibrosis pulmonar
Nanopartículas metales	Industria cosmética, electrónica, médica y textil	Estrés oxidativo Hemolisis y trombosis Acumulación en bazo, hígado y riñón
Otras	Catalizadores, revestimientos, biomedicina, placas solares	Estrés oxidativo

7.2 Problemas del óxido de grafeno

Desde la Universidad de California aseguraron que el óxido de grafeno podría interactuar con el medio ambiente, ya que el equipo de investigación halló que, en las fuentes de agua subterráneas, donde hay poco material orgánico y el agua tiene un alto grado de dureza, las nanopartículas tienden a ser menos estables y desaparecer [303]. Y en aguas superficiales, como lagos o ríos, donde existe mayor materia orgánica y menos dureza, las partículas permanecen mucho más estables, mostrando una tendencia a mantenerse en el seno de la corriente. Por lo que este compuesto es susceptible de causar impactos ambientales negativos en caso de vertido.

El equipo de investigación de la Universidad de Brown examinó la toxicidad del grafeno en las células humanas y descubrieron que los bordes dentados del material pueden perforar fácilmente las membranas celulares y la piel [303].

Aún no se tiene información sobre este nanocompuesto sobre la toxicidad y/o efectos carcinogénicos, pero es considerado irritante para ojos y piel, así que se recomienda prevenir su inhalación e ingestión [305].

8 CONCLUSIONES

En este último capítulo se discutirán cada una de las conclusiones finales extraídas de los diferentes estudios realizados por los investigadores, tanto de las nanopartículas en general, como específicamente de los nanocompuestos de óxido de grafeno en la adición de los geopolímeros.

8.1 Geopolímeros y nanopartículas

Los nanomateriales pueden proporcionar beneficios en el diseño y el proceso de construcción, pero debido al alto coste inicial de los nanomateriales, la demanda de éstos en la industria de la construcción es muy baja. Aun así, se han realizado investigaciones y se ha comprobado que el uso de la nanotecnología mejora significativamente la vida útil de los materiales de construcción y reduce los costes de mantenimientos. Por lo que la rentabilidad del uso de estos compuestos en materiales cementosos se puede evaluar indirectamente a partir de la durabilidad, la vida útil y el coste de mantenimiento reducido de las estructuras.

Tras resumir el extenso estudio sobre los efectos que tienen diferentes nanomateriales al adicionarlo en los geopolímeros, se pueden deducir estas conclusiones:

- Al añadir nano-sílice a pastas de geopolímero, mortero y hormigón se obtiene una mayor concentración de partículas finas, lo que conlleva a una mayor superficie específica reduciendo la trabajabilidad. La velocidad de disolución de las fases de sílice y alúmina se mejora y se acelera la velocidad de reacción de geopolimerización, y reduce significativamente los tiempos de fraguado, las propiedades de estado endurecido y de durabilidad en todos los regímenes de curado. Se encuentra que la cantidad óptima de nano-sílice es del 2% en peso, un aumento de este porcentaje provoca una dispersión no uniforme de las partículas de sílice que da como resultado la formación de huecos y una microestructura menos densa.
- El alto contenido en aluminio que contiene la nano-alúmina se agrega a geopolímeros formados a partir de bajos precursores en aluminio para mejorar la geopolimerización y reducir la porosidad. Pueden mejorar las propiedades mecánicas de los geopolímeros, pero se necesita más investigación sobre las propiedades de endurecimiento y durabilidad.
- El nano-TiO₂ acelera el proceso de fraguado del geopolímero debido a su efecto de nucleación, ya que mejora la reacción de geopolimerización, pero afecta negativamente a la fluidez. Se densifica la microestructura debido al efecto de relleno de poros de nano-TiO₂. Existe poca bibliografía disponible que informe sus efectos sobre las propiedades mecánicas de los geopolímeros.

- Dopar a los geopolímeros de compuestos de nano-tubos de carbono ofrece sitios de nucleación adicionales para la geopolimerización. Estos nanocompuestos se usan para mejorar la geopolimerización si se controla su dispersión y logra mejores propiedades mecánicas y de durabilidad.
- La adición de nano-arcilla tiene un contenido óptimo en el 2% que mejora la reacción de geopolimerización, debido a que, a concentraciones más altas, las partículas pertenecen en estado inactivo.

8.2 Geopolímero y óxido de grafeno

Tras la discusión de varias de las investigaciones y estudios sobre como afecta la adición del nanocompuesto de óxido de grafeno al geopolímero, se muestran, como característica más común, mejoras en las propiedades del módulo de elasticidad, la resistencia a tracción, conductividad eléctrica y estabilidad térmica. Estas propiedades son observadas a baja carga de dopado, ya que es característico que debido a su gran área interfacial requiere poca cantidad de relleno para lograr la filtración.

A la hora de añadir rGO al geopolímero, se tiene como efecto la aceleración de la conversión de sitios Al-O, sin cambiar la estructura de red final rGO/GP, muestra una microestructura más densa y un menor grado amorfo con el aumento del tiempo de reacción, por lo que se demuestra, que la adición de óxido de grafeno es adecuada en la preparación de compuestos rGO/GP, mejorando el rendimiento mecánico del geopolímero con un adición baja de 0,05-1% en peso a temperatura ambiente.

La resistencia a la fractura y la resistencia a la flexión aumenta en un 30% y un 7% respectivamente, con añadir un 1% de óxido de grafeno. La mejora en la resistencia mecánica es una de las motivaciones de utilización de este compuesto en diversas aplicaciones.

Se confirma, tras los estudios, que el geopolímero modificado exhibe excelentes propiedades mecánicas y propiedades termoeléctricas, mejorando el óxido de grafeno el rendimiento del geopolímero, pero se ha de tener cuidado en las dosis de dopaje ya que superar ciertos límites hace que la dispersión en la matriz se vuelva difícil y pueda llegar a destruir la estructura del geopolímero. Sin embargo, el óxido de grafeno tiene una baja conductividad eléctrica, siendo necesario reducirlo.

Por otro lado, la posibilidad de dopar los geopolímeros con Si no es una buena opción, ya que provoca un deterioro severo de las propiedades mecánicas del grafeno con respecto al método tradicional de oxidación.

La eficacia de adsorción de los geopolímeros dopados con óxido de grafeno resultaron tener una mejoría para la adsorción de metales pesados con respecto a los geopolímeros puros, ya que los grupos funcionales que contienen oxígeno pueden actuar como sitios de unión para metales pesados. Se ha observado que el Pb se une más fuertemente sobre los átomos de carbono que el Cd. La adsorción aumenta conforme se aumenta la cantidad de compuesto.

En los geopolímeros a base de escorias de alto horno y humo de sílice se han realizado varios ensayos en los

que se determinan las siguientes características:

- La adición de rGO acelera la reacción alcalina, lo que conduce a más productos de reacción y aumenta la densidad de rGO-geopolímero.
- Al añadir 0,04% de rGO las resistencias a la compresión y a la flexión aumentaron en un 29,8% y 26,5% debido a que este compuesto acelera el grado de hidratación y mejora la resistencia mecánica.
- La superficie arrugada de rGO contribuye al fuerte estado de unión entre el rGO y la matriz geopolimérica mejorando las propiedades mecánicas.
- La conductividad térmica disminuye drásticamente al añadir óxido de grafeno reducido, por lo que se puede denotar que este compuesto mejora el aislamiento térmico.

REFERENCIAS

- [1] Ajay Kumar and Chee Huei Lee (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends, *Advances in Graphene Science*, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed).
- [2] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8), 1178-1271.
- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [4] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.
- [5] An, X., Butler, T. W., Washington, M., Nayak, S. K., & Kar, S. (2011). Optical and sensing properties of 1-pyrenecarboxylic acid-functionalized graphene films laminated on polydimethylsiloxane membranes. *ACS nano*, 5(2), 1003-1011.
- [6] Bunch, J. S. (2008). Mechanical and electrical properties of graphene sheets. (Doctoral dissertation, Cornell University)
- [7] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
- [8] Inagaki, M., Kim, Y. A., & Endo, M. (2011). Graphene: preparation and structural perfection. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3280-3294.
- [9] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., ... & Banerjee, S. K. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *science*, 324(5932), 1312-1314.
- [10] Prada, O., Rondón, H., González, G., & Reyes, F. (2010). Comportamiento de dos mezclas asfálticas venezolanas en caliente, modificadas con desecho de policloruro de vinilo. *Ciencia e Ingeniería*, 31(2), 119-124.
- [11] Wang, H., Nezich, D., Kong, J., & Palacios, T. (2009). Graphene frequency multipliers. *IEEE Electron Device Letters*, 30(5), 547-549. [12] Alexander A. Balandin. *Nature Materials*, (2011) 10, 569-581.
- [13] Grafeno in the lab. Bitacora de investigación de grafeno. Último acceso: 03/06/2020. <https://grafenofuturo.wordpress.com/about/>
- [14] Grafeno: El material del presente con mucho futuro. *Automática e instrumentación.com*. Año 2019 Último acceso: 03/06/2020.: <http://www.automaticaeinstrumentacion.com/es/notices/2019/03/grafeno-el-material-del-presente-con-mucho-futuro-45301.php>
- [15] Graphene Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Electronics, Composites, Energy), By Product (Graphene Nanoplatelets, Graphene Oxide), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027. Último acceso: 03/06/2020: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/graphene-industry>
- [16] The Investors' Guide to Graphene "Disruptive technology that is opening the door to a new age in industry". *Far East Capital*. Año 2015. Último acceso: 03/06/2020: <http://www.talgroup.com/irm/PDF/1db47fcc-3718-47dd-bf28-cd59feebf29/AnInvestors39GuidetoGraphenebyFarEastCapital>
- [17] España, potencial mundial en grafeno, el material de la electrónica del futuro. *Periódico El Español*. Año 2017. Último acceso: 03/06/2020 https://www.elspanol.com/ciencia/tecnologia/20170125/188731985_0.html

- [18] He, Q., Sudibya, H. G., Yin, Z., Wu, S., Li, H., Boey, F., ... & Zhang, H. (2010). Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications. *Acs Nano*, 4(6), 3201-3208
- [19] Ang, P. K., Li, A., Jaiswal, M., Wang, Y., Hou, H. W., Thong, J. T., & Loh, K. P. (2011). Flow sensing of single cell by graphene transistor in a microfluidic channel. *Nano letters*, 11(12), 5240-5246.
- [20] No es grafeno todo lo que reluce. Futurizable. Año 2016. Último acceso: 03/06/2020 <https://futurizable.com/grafeno/>
- [21] Grafeno: Síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas. Alba Rodríguez Villalón. Universidad Complutense. Facultad de Farmacia. Año 2016.
- [22] Yan, S., He, P., Jia, D., Yang, Z., Duan, X., Wang, S., & Zhou, Y. (2016). Effects of treatment temperature on the reduction of GO under alkaline solution during the preparation of graphene/geopolymer composites. *Ceramics International*, 42(16), 18181-18188.
- [23] Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- [24] Li, J., Zeng, X., Ren, T., & Van der Heide, E. (2014). The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2(3), 137-161. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems
- [25] Wissler, M. Graphite and carbon powders for electrochemical application. *J. Power Sources* 2006, 156, 142–150.
- [26] Brodie, B.C. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1859, 149, 249–259.
- [27] Ruess, G. Uber das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatsch. Chem.* 1946, 76, 381–417.
- [28] Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339.
- [29] Fernández-Merino, M. J., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Guardia, L., Solís-Fernández, P., Salinas-Torres, D., ... & Tascón, J. M. D. (2012). Investigating the influence of surfactants on the stabilization of aqueous reduced graphene oxide dispersions and the characteristics of their composite films. *Carbon*, 50(9), 3184-3194.
- [30] Ruoff, R. (2008). Graphene: Calling all chemists. *Nature Nanotechnology*, 3(1), 10.
- [31] Botas, C., Pérez-Mas, A. M., Álvarez, P., Santamaría, R., Granda, M., Blanco, C., & Menéndez, R. (2013). Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon*, 63, 576-578.
- [32] Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Ares, P., ... & Menéndez, R. (2012). The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, 50(1), 275-282.
- [33] Taeño, M. (2016). “Óxido de grafeno: el más desconocido de la familia del carbono”. Fundación telefónica. Último acceso: 03/06/2020. Disponible en: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/> [Último acceso: 22 Oct. 2017]
- [34] H. Kinoshita, Y. Nishina, A. A. Alias, M. Fujii, *Carbon* 2014, 66, 720. Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives.
- [35] Properties and Applications of Graphene Oxide and Functionalized Graphene <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4044>
- [36] Graphenw-info, The Graphene experts. The Graphene Handbook (2020 Edition) <https://www.graphene-info.com/graphene-oxide>

- [37] Lorf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J., Schöttl, S., Dekany, I., Szabo, T., & Boehm, H. P. (2006). Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 1106-1110.
- [38] Park, J. E., Jang, Y. J., Kim, Y. J., Song, M. S., Yoon, S., Kim, D. H., & Kim, S. J. (2014). Sulfur-doped graphene as a potential alternative metal-free electrocatalyst and Pt-catalyst supporting material for oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(1), 103-109.
- [39] Tapping into graphene-oxide's antibacterial properties to fight infections: <https://physicsworld.com/?s=graphene-oxide>
- [40] Graphene-oxide framework packs in hydrogen. <https://physicsworld.com/a/graphene-oxide-framework-packs-in-hydrogen/>
- [41] J. Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications. market: trends and potential breakthroughs, in: *Proceedings of the Geopolymer Conference 10, 2002*, pp. 1–16.
- [42] Yan, S., He, P., Jia, D., Yang, Z., Duan, X., Wang, S., & Zhou, Y. (2015). In situ fabrication and characterization of graphene/geopolymer composites. *Ceramics International*, 41(9), 11242-11250.
- [43] S. Yan, P. He, D. Jia, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou Effect of reduced graphene oxide content on the microstructure and mechanical properties of graphene-geopolymer nanocomposites *Ceram. Int.*, 42 (1) (2016), pp. 752-758
- [44] Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
- [45] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material *Nat Nanotechnol*, 3 (5) (2008), pp. 270-274
- [46] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan New insights into the structure and reduction of graphite oxide *Nat Chem*, 1 (5) (2009), pp. 403-408.
- [47] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (2004), pp. 666-669
- [48] P. Avouris. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Lett.*, 10 (2010), pp. 4285-4294
- [49] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer
Ultra-high electron mobility in suspended Graphene. *Solid State Commu.*, 146 (2008), pp. 351-
- [50] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei. Approaching ballistic transport in suspended Graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008), p. 491.
- [51] A.K. Geim. Graphene: Status and prospects. *Science*, 324 (2009), pp. 1530-1534
- [52] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012).
- [53] X. Yu, H. Cheng, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qu, G. Shi. Graphene-based smart materials. *Nat. Rev. Mater.*, 2 (2017), p. 17046
- [54] C. Tabtimsai, T. Somtua, T. Motongsri, B. Wannoo. A dft study of h₂co and hcn adsorptions on 3d, 4d, and 5d transition metal-doped graphene nanosheets.
- [55] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov
Detection of individual gas molecules adsorbed on Graphene
- [56] D.L. Carballeira, N. Ramos-Berdullas, I. Perez-Juste, J.L.C. Fajin, M.N.D.S. Cordeiro, M. Mandado. A computational study of the interaction of graphene structures with biomolecular units *Phys. Chem. Chem.*

Phys., 18 (2016), pp. 15312

[57] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie. Graphene in photocatalysis: A review. *Small*, 12 (2016), pp. 6640

[58] M. Hu, Z. Yao, X. Wang. Graphene-based nanomaterials for catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (2017), pp. 3477

[59] M.N. Groves, A.S.W. Chan, C. Malardier-Jugroot, M. Jugroot. Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping.

[60] S.J. Zhang, S.S. Lin, X.Q. Li, X.Y. Liu, H.A. Wu, W.L. Xu, P. Wang, Z.Q. Wu, H.K. Zhong, Z.J. Xu. Opening the band gap of graphene through silicon doping for the improved performance of graphene/gaas heterojunction solar cells. *Nanoscale*, 8 (2016), pp. 226

[61] Z.M. Ao, A.D. Hernández-Nieves, F.M. Peeters, S. Li. The electric field as a novel switch for uptake/release of hydrogen for storage in nitrogen doped graphene

[62] M. Dragoman, D. Dragoman. Graphene-based quantum electronics. *Prog. Quant. Electron.*, 33 (2009), pp. 165

[63] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 8 (2008), pp. 3498-3502

[64] R. Sordan, F. Traversi, V. Russo Logic gates with a single graphene transistor *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009), p. 073305

[65] Y. Qiu, Z. Wang, A.C.E. Owens, I. Kulaots, Y. Chen, A.B. Kane, R.H. Hurt. Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology *Nanoscale*, 6 (2014), pp. 11744-11755

[66] F.M. Tonelli, V.A. Goulart, K.N. Gomes, M.S. Ladeira, A.K. Santos, E. Lorençon, L.O. Ladeira, R.R. Resende. Graphene-based nanomaterials: Biological and medical applications and toxicity

[67] S. Kim, C.M. Park, M. Jang, A. Son, N. Her, M. Yu, S. Snyder, D.-H. Kim, Y. Yoon. Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review

[68] S.C. Smith, D.F. Rodrigues. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications

[69] K.C. Kemp, H. Seema, M. Saleh, N.H. Le, K. Mahesh, V. Chandra, K.S. Kim. Environmental applications using graphene composites: Water remediation and gas adsorption. *Nanoscale*, 5 (2013), pp. 3149-317

[70] S. Dubey, K. Gopal, J.L. Bersillon. Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents

[71] K. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chem. Eng. J.*, 226 (2013), pp. 336-347

[72] K. Lü, G. Zhao, X. Wang. A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management

[73] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites

[74] D. Gu, J.B. Fein. Adsorption of metals onto graphene oxide: Surface complexation modeling and linear free energy relationships.

[75] S. Verma, R.K. Dutta. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient

removal of uranyl ions from aqueous medium

[76] B. Feng, K. Xu, A. Huang. Covalent synthesis of three-dimensional graphene oxide framework (gof) membrane for seawater desalination. *Desalination*, 394 (2016), pp. 123-130

[77] X. Liu, C.Z. Wang, M. Hupalo, W.C. Lu, M.C. Tringides, Y.X. Yao, K.M. Ho. Metals on graphene: Correlation between adatom adsorption behavior and growth morphology

[78] M. Hupalo, X. Liu, C.-Z. Wang, W.-C. Lu, Y.-X. Yao, K.-M. Ho, M.C. Tringides. Metal nanostructure formation on graphene: Weak versus strong bonding

[79] Elgengehi, S. M., El-Taher, S., Ibrahim, M. A., Desmarais, J. K., & El-Kelany, K. E. (2020). Graphene and graphene oxide as adsorbents for cadmium and lead heavy metals: A theoretical investigation. *Applied Surface Science*, 507, 145038.

[80] H. Gao, J. Zhou, M. Lu, W. Fa, Y. Chen. First-principles study of the iva group atoms adsorption on Graphene. *J. Appl. Phys.*, 107 (2010), p. 114311

[81] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al.. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (2004), pp. 666-669

[82] J. Liu, C.K. Poh, D. Zhan, L. Lai, S.H. Lim, L. Wang, et al. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy*, 2 (2013), pp. 377-386

[83] Candelaria, S. L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J. G., ... & Cao, G. (2012). Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy*, 1(2), 195-220.

[84] Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1(1), 107-131.

[85] J. Hou , R. Wu , P. Zhao , A. Chang , G. Ji , B. Gao , et al.. Graphene-TiO₂ nanowires composite material: synthesis, characterization and application in lithium-ion batteries. *Materials Letters* , 100 (2013) , pp. 173 - 176

[86] Gupta, R. K., Alahmed, Z. A., & Yakuphanoglu, F. (2013). Graphene oxide based low cost battery. *Materials Letters*, 112, 75-77.

[87] WS Hummers , RE Offeman. Preparation of graphite oxide. *Revista de la American Chemical Society*.

[88] G. Wang , J. Bai , Y. Wang , Z. Ren , J. Bai. Preparation and electrochemical performance of a cerium-graphene oxide nanocomposite as anodic material of a lithium-ion battery *Scripta Materialia* , 65 (2011) , págs. 339 - 342

[89] TecnologíaZen. Asus. Xalaka. <https://www.xataka.com/tecnologiazen/el-numero-mas-importante-de-la-bateria-de-tu-movil-que-debes-conocer>

[90] Korkmaz, S., & Kariper, İ. A. (2020). Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 27, 101038.

[91] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai. Nitrogen-Doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 323 (2009), pp. 760-764.

[92] L. .T. Song, Z.Y. Wu, H.W. Liang, F. Zhou, Z.Y. Yu, L. Xu, Z. Pan, S.H. Yu. Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates. *Nano Energy*, 19 (2016), pp. 117-127

[93] X. Wei, X. Jiang, J. Wei, S. Gao. Functional groups and pore size distribution do matter to hierarchically porous carbons as high-rate-performance supercapacitors *Chem. Mater.*, 28 (2016), pp. 445-458

[94] J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M.A. Worsley, M.M. Biener, K.A. Rose, T.F. Baumann. Advanced

- carbon aerogels for energy applications. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), pp. 656-667
- [95] H. Gao, Y.J. Ting, N.P. Kherani, K. Lian Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 222 (2013), pp. 301-304
- [96] B. Hui, Y. Zhang, L. Ye. Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal. *Chem. Eng. J.*, 235 (2014), pp. 207-214
- [97] C. Liu, G. Han, Y. Chang, Y. Xiao, M. Li, W. Zhou. Monolithic porous carbon derived from polyvinyl alcohol for electrochemical double layer capacitors. *Electrochim. Acta*, 188 (2016), pp. 175-183
- [98] W. Deng, Y. Zhang, Y. Tan, M. Ma. Three-dimensional nitrogen-doped graphene derived from poly-o-phenylenediamine for high-performance supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, 787 (2017), pp. 103-109
- [99] C.D. Blasi, C. Branca, A. Galgano. Thermal and catalytic decomposition of wood impregnated with sulfur and phosphorus-containing ammonium salts. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (2008), pp. 335-346
- [100] W.C. Li, A.H. Lu, S.C. Guo. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde. *Carbon N Y*, 39 (2001), pp. 1989-1994
- [101] Z. Song, W. Liu, P. Xiao, Z. Zhao, G. Liu, J. Qiu. Nano-iron oxide (Fe₂O₃)/three-dimensional graphene aerogel composite as supercapacitor electrode materials with extremely wide working potential window. *Mater Lett*, 145 (2015), pp. 44-47
- [102] T.T. Chen, W.L. Song, L.Z. Fan. Engineering graphene aerogels with porous carbon of large surface area for flexible all-solid-state supercapacitors
- [103] Y. Liu, D. He, H. Wu, J. Duan, Y. Zhang. Hydrothermal self-assembly of manganese dioxide/manganese carbonate/reduced graphene oxide aerogel for asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 164 (2015), pp. 154-162
- [104] W. Yuan, L. Cheng, Y. Zhang, Y. Li, X. Guo, H. Wu, L. Zheng. Mesoporous nitrogen-doped graphene aerogels with enhanced rate capability towards high performance supercapacitors. *Ceram. Int.*, 43 (2017), pp. 11563-11568
- [105] Gupta, R. K., Alahmed, Z. A., & Yakuphanoglu, F. (2013). Graphene oxide based low cost battery. *Materials Letters*, 112, 75-77.
- [106] G.C. Bryant, M.J. Cook, T.G. Ryan, A.J. Thorne. Liquid crystalline polymeric phthalocyanines. *J Chem Soc Chem Commun*, 4 (1995), pp. 467-468
- [107] A.C. Tedesco, J.C. Rotta, C.N. Lunardi. Synthesis, photophysical and photochemical aspects of phthalocyanines for photodynamic therapy. *Curr Org Chem*, 7 (2) (2003), pp. 187-196
- [108] Y.S. Hsiao, W.T. Whang, S.C. Suen, J.Y. Shiu, C.P. Chen. Morphological control of CuPc and its application in organic solar cells. *Nanotechnology*, 19 (41) (2008), Article 415603
- [109] H. Sis, M. Birinci. Wetting and rheological characteristics of hydrophobic organic pigments in water in the presence of non-ionic surfactants
- [110] Z. Wen, Y. Feng, X. Li, Y. Bai, X. Li, J. An, et al. Surface modification of organic pigment particles for microencapsulated electrophoretic displays. *Dyes Pigments*, 92 (1) (2012), pp. 554-562
- [111] S. Fu, C. Du, M. Zhang, A. Tian, X. Zhang. Preparation and properties of polymer-encapsulated phthalocyanine blue pigment via emulsion polymerization
- [112] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of Graphene. *Nat Mater*, 6 (3) (2007), pp. 183-191
- [113] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li. Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications. *Adv Sci*, 3 (7) (2016), p. 1500413

- [114] L. Wang, H.K. Bisoyi, Z. Zheng, K.G. Gutierrez-Cuevas, G. Singh, S. Kumar et al. Stimuli-directed self-organized chiral superstructures for adaptive windows enabled by mesogen-functionalized Graphene. *Mater Today*, 20 (5) (2017), pp. 230-237
- [115] F. Zhai, Y. Feng, K. Zhou, L. Wang, Z. Zheng, W. Feng, et al. Graphene-based chiral liquid crystal materials for optical applications
- [116] L. Wang, Q. Li. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld
- [117] L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications
- [118] . Fan, Z. Zhao, W. Wan, Q. Zhou, H. Hu, J. Qiu Research progress of non-covalent functionalization and applications of graphene
- [119] J. Yang, D. Mu, Y. Gao, J. Tan, A. Lu, D. Ma- Cobalt phthalocyanine-graphene complex for electro-catalytic oxidation of dopamine
- [120] J.P. Mensing, T. Kerdcharoen, C. Sriprachuabwong, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, T. Lomas, et al. Facile preparation of graphene-metal phthalocyanine hybrid material by electrolytic exfoliation
- [121] Xiao, L.; Zhao, S. Study on structure and properties of SSBR/SiO₂ co-coagulated rubber and SSBR filled with nanosilica composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 109, 3900–3907.
- [122] Li, H.; Sun, J.; Song, Y.; Zheng, Q. The mechanical and viscoelastic properties of SSBR vulcanizates filled with organically modified montmorillonite and silica. *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 1881–1888
- [123] Wan, S., Lu, X., Zhao, H., Chen, S., Cai, S., He, X., & Zhang, R. (2020). Effect of Graphene Oxide Modified with Organic Amine on the Aging Resistance, Rolling Loss and Wet-Skid Resistance of Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber. *Materials*, 13(5), 1025. [124] Dikin, D.A.; Stankovich, S.; Zimney, E.J.; Piner, R.D.; Dommett, G.H.B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S.B.T.; Ruoff, R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 2007, 448, 457–460.
- [125] Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene oxide: preparation, functionalization and electrochemical applications. *Chem. Rev.* 2012, 112, 6027–6053.
- [126] Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.; Potts, J.; Ruoff, R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Cheminform* 2010, 22, 3906–3924.
- [127] Mao, Y.; Wen, S.; Chen, Y.; Zhang, F.; Panine, P.; Chan, T.; Zhang, L.; Liang, Y.; Liu, L. High performance graphene oxide based rubber composites. *Sci. Rep.* 2013, 3, 2508
- [128] Li, C.; Feng, C.; Peng, Z.; Gong, W.; Kong, L. Ammonium-assisted green fabrication of graphene/natural rubber latex composite. *Polym. Compos.* 2013, 34, 88–95.
- [129] Song, S.H.; Jeong, H.K.; Kang, Y.G. Preparation and characterization of exfoliated graphite and its styrene butadiene rubber nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2010, 16, 1059–1065.
- [130] Rouf, T.B.; Kokini, J.L. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2016, 51, 9915–9945.
- [131] Halley, P.J.; Dorgan, J.R. Next-generation biopolymers: Advanced functionality and improved sustainability. *MRS Bull.* 2011, 36, 687–691.
- [132] Mørch, Y.A.; Holtan, S.; Donati, I.; Strand, B.L.; Skjåk-Bræk, G. Mechanical properties of C-5 epimerized alginates. *Biomacromolecules* 2008, 9, 2360–2368
- [133] Draget, K.I. *Handbook of Hydrocolloids*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2000.
- [134] Olivas, G.I.; Barbosa-Cánovas, G.V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical

- properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT Food Sci. Technol.* 2008, 41, 359–366.
- [135] Vauchel, P.; Kaas, R.; Arhaliass, A.; Baron, R.; Legrand, J. A new process for extracting alginates from *Laminaria digitata*: Reactive extrusion. *Food Bioprocess Technol.* 2008, 1, 297–300.
- [136] Dodero, A.; Pianella, L.; Vicini, S.; Alloisio, M.; Ottonelli, M.; Castellano, M. Alginate-based hydrogels prepared via ionic gelation: An experimental design approach to predict the crosslinking degree. *Eur. Polym. J.* 2019, 118, 586–594
- [137] Shchipunov, Y. Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future. *Pure Appl. Chem.* 2012, 84, 2579–2607.
- [138] Larraza, I., Ugarte, L., Fayanas, A., Gabilondo, N., Arbelaiz, A., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2020). Influence of Process Parameters in graphene oxide Obtention on the Properties of mechanically strong alginate nanocomposites. *Materials*, 13(5), 1081.
- [139] Chen, Y.; Yin, Q.; Zhang, X.; Jia, H.; Ji, Q.; Xu, Z. Impact of various oxidation degrees of graphene oxide on the performance of styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2018, 58, 1409–1418.
- [140] Nie, L.; Liu, C.; Wang, J.; Shuai, Y.; Cui, X.; Liu, L. Effects of surface functionalized graphene oxide on the behavior of sodium alginate. *Carbohydr. Polym.* 2015, 117, 616–623.
- [141] Appel, A.K.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. *Polymer* 2012, 53, 4931–4939.
- [142] May, P.; Khan, U.; O'Neill, A.; Coleman, J.N. Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 1278–1282.
- [143] Nawaz, K.; Ayub, M.; Ul-Haq, N.; Khan, M.B.; Niazi, M.B.K.; Hussain, A. Effects of selected size of graphene nanosheets on the mechanical properties of polyacrylonitrile polymer. *Fibers Polym.* 2014, 15, 2040–2044.
- [144] Szparaga, G.; Brzezińska, M.; Pabjańczyk-Wlazole, E.; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Structure-Property of Wet-Spun Alginate-Based Precursor Fibers Modified with Nanocarbons. *Autex Res. J.* 2019, 1–11.
- [145] Davidovits, J. 1999. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: *Proceedings of 2nd International Conference Geopolymere'99*. Saint-Quentin, Francia. 9-39.
- [146] Davidovits, J. 1993. From ancient concrete to geopolymers. *Arts et Metiers Mag* 180, 8-16.
- [147] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-3. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933
- [148] Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-1. Effect of source materials on geopolymerisation. *Industrial Engineering and Chemical Research* 42, 1698-1706.
- [149] Glukhovskiy, V. D. (1959). *Soil silicates*. Gosstroyizdat, Kiev, 154.
- [150] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-1. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933.
- [151] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2005. Mid-infrared spectroscopy studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, 207-214.
- [152] Provis, J.L.; Duxson, P.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2005-1. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. *Chemical Engineering Research and Design* 83 (7), 853-860.

- [153] Davidovits, J. 1988. Soft mineralogy and geopolymers. In: Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers '88. Compiegne, Francia. Volumen 1, 19-23.
- [154] Spence, R.D.; Shi, C. 2005. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. CRC Press.
- [155] Fletcher, R.A.; MacKenzie, K.J.D.; Nicholson, C.L.; Shimada, S. 2005. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (9), 1471-1477
- [156] Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* 10 (7), 659-669.
- [157] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2006-1. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 111-119.
- [158] Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2010. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* 89, 3185-3192.
- [159] Oelkers, E.H.; Schott, J.; Devidal, J.L. 1994. The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2011-2024.
- [160] Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2007-2. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research* 37, 1590-1597.
- [161] Komnitsas, K.; Zaharaki, D. 2007. Geopolymerization: A review and prospect for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, 1261-1277.
- [162] Wang, H.; Li, H.; Yan, F. 2005. Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE. *Wear* 258 (10), 1562-1566.
- [163] Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-1. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based concretes. *Cement Concrete Research* 32 (4), 577-584.
- [164] Sofi, M.; Van Deventer, J.S.J.; Mendis, P.A.; Lukey, G.C. 2007. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and Concrete Research* 37 (2), 251-257.
- [165] Lyon, R.E.; Balaguru, P.N.; Foden, A.; Sorathia, U.; Davidovits, J.; Davidovits, M. 1997. Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire Materials* 21 (2), 67-73.
- [166] Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656
- [167] Cheng, T.W.; Chiu, J.P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205-210.
- [168] Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2006-1. Thermal evolution of metacaolin geopolymer: part 1-physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (52-54), 5541-5555.
- [169] Bakharev, T. 2005-1. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 35 (4), 658-670.
- [170] Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656.
- [171] Sindhunata; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C.; Xu, H. 2006-1. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly ash-based geopolymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 3559-3568.
- [172] Bell, J.L.; Gordon, M.; Kriven, W.M. 2005. Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26 (3), 407-413.

- [173] Davidovits, J. 1988. Soft mineralogy and geopolymers. In: Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers '88. Compiegne, Francia. Volumen 1, 19-23.
- [174] Khale, D.; Chaudhary, R. 2007. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science* 42 (3), 729-746.
- [175] Perera, D.S.; Blackford, M.G.; Vance, E.R.; Hanna, J.V.; Finnie, K.S.; Nicholson, C.L. 2004. Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 824, 607-612.
- [176] Davidovits, J. 2002. Environmentally driven geopolymer cement applications. In: Proceedings of International Conference Geopolymer 2002. Melbourne, Australia.
- [177] Developments in porous, biological and geopolymer ceramics: a collection of papers presented at the 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 21-21, 2007, Daytona Beach, Florida
- [178] Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review
- [179] Hewlett, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier Science & Technology Books. 4th ed. 200
- [180] Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-1. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933. [37] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, J. 2006-2. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción* 56 (281), 51-65
- [181] Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2002. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15 (12), 1131-1139
- [181] Kumar, S.; Kumar, R.; Alex, T.C.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra, S.P. 2005. Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement. In: *Proceeding of the World Congress Geopolymer 2005*. Saint-Quentin, Francia. 113-116
- [182] Wang, K.; Shah, S.P.; Mishulovich. 2004. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders
- [183] Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. Effect of silicate pH on the microstructural characteristic of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66, 121-143
- [184] Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2008. Alkali activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Materiales de Construcción* 58 (291), 35-52.
- [185] Van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P.; Lukey, G.C. 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials* A139 (3), 506-513.
- [186] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. 2005-3. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35, 1204-1209.
- [187] Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* 14 (3), 289-304.
- [188] F. Puertas. *Dra. En Ciencias Químicas*. ICCER/CSC. España. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico.
- [189] UCKIKAWA. H. VIII Congreso Internacional de la Química del Cemento (Rio de Janeiro). Vol I, Tema III, pp. 249-280 (1986)
- [190] Saha, S., & Rajasekaran, C. (2017). Enhancement of the properties of fly ash based geopolymer paste by

- incorporating ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 146, 615-620.
- [191] Jindal, B. B., & Sharma, R. (2020). The effect of nanomaterials on properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 252, 119028.
- [192] F. Fan, Mechanical and Thermal Properties of Fly ash-based Geopolymer Cement, MSc Thesis. (2015) 92.
- [192] C. Ng, U.J. Alengaram, L.S. Wong, K.H. Mo, M.Z. Jumaat, S. Ramesh. A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. *Constr. Build. Mater.*, 186 (2018), pp. 550-576,
- [194] B.B. Jindal, D. Singhal, S.K. Sharma, D.K. Ashish. Parveen, Improving compressive strength of low calcium fly ash geopolymer concrete with alccofine. *Adv. Concr. Constr.*, 5 (2017)4
- [195] J. Temuujin, A. Minjigmaa, M. Lee, N. Chen-Tan, A. Van Riessen Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions. *Cem. Concr. Compos.* (2011)
- [196] M. Albitar, P. Visintin, M.S. Mohamed Ali, M. Drechsler. Assessing behaviour of fresh and hardened geopolymer concrete mixed with class-F fly ash. *KSCE J. Civ. Eng.*, 19 (2015), pp. 1445-1455
- [197] T. Xie, T. Ozbakkaloglu. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Ceram. Int.* (2015),
- [198] P. Chindaprasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad. Role of microwave radiation in curing the fly ash geopolymer. *Adv. Powder Technol.* (2013)
- [199] M.W. Hussin, M.A.R. Bhutta, M. Azreen, P.J. Ramadhansyah, J. Mirza. Performance of blended ash geopolymer concrete at elevated temperatures. *Mater. Struct.*, 48 (2014), pp. 709-720,
- [200] P. Nath, P.K. Sarker. Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature. *Cem. Concr. Compos.* (2015)
- [201] A. Mehta, R. Siddique. Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers. *Constr. Build. Mater.*, 141 (2017), pp. 325-334
- [202] S. Inti, M. Sharma, V. Tandon, Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS) and Rice Husk Ash (RHA) Uses in the Production of Geopolymer Concrete, in: *Geotech. Spec.*
- [203] V. Supraja, M. Kanta Rao. Experimental study on geopolymer concrete incorporating GGBS, *Int. J. Electron. Commun. Soft. Comput. Sci. Eng.* (2011)
- [204] M.R. Wiesner, J.-Y. Bottero. *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*. McGraw-Hill Education, New York (2007)
- [205] P. Aggarwal, R.P. Singh, Y. Aggarwal. Use of nano-silica in cement based materials—A review. *Cogent Eng.*, 2 (2015)
- [206] D. Adak, M. Sarkar, S. Mandal. Structural performance of nano-silica modified fly-ash based geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.*, 135 (2017), pp. 430-439,
- [207] M. Safiuddin, M. Gonzalez, J. Cao, S.L. Tighe. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. *Int. J. Pavement Eng.*, 15 (2014), pp. 940-949
- [208] H. Li, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Compos. Part B Eng.*, 35 (2004), pp. 185-189.
- [209] M.S.M. Norhasri, M.S. Hamidah, A.M. Fadzil. Applications of using nano material in concrete: a review. *Constr. Build. Mater.*, 133 (2017), pp. 91-97

- [210] A.C. Aydın, V.J. Nasl, T. Kotan. The synergic influence of nano-silica and carbon nano tube on self-compacting concrete. *J. Build. Eng.*, 20 (2018), pp. 467-475
- [211] D. Adak, M. Sarkar, S. Mandal. Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar. *Constr. Build. Mater.*, 70 (2014), pp. 453-459
- [212] K. Behfarnia, N. Salemi. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete. *Constr. Build. Mater.*, 48 (2013), pp. 580-584
- [213] M.A. Massa, C. Covarrubias, M. Bittner, I.A. Fuentevilla, P. Capetillo, A. Von Marttens, J.C. Carvajal. Synthesis of new antibacterial composite coating for titanium based on highly ordered nanoporous silica and silver nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C*, 45 (2014), pp. 146-153
- [214] T. Manzur, N. Yazdani, M.A.B. Emon. Potential of carbon nanotube reinforced cement composites as concrete repair material. *J. Nanomater.*, 2016 (2016), pp. 1-10,
- [215] M.H.H. Zhang, J. Islam, S. Peethamparan. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cem. Concr. Compos.*, 34 (2012), pp. 650-662.
- [216] G. Quercia, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012), pp. 344-357
- [217] H.J.H. Brouwers, G. Quercia, Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures, 8th Fib PhD Symp. Kgs, Lyngby, Denmark. (2010)
- [218] K. Wefers, Alumina chemicals: science and technology handbook, Am. Ceram. Soc. Westerville, Ohio. 13 (1990).65
- [219] C.B. Reid, J.S. Forrester, H.J. Goodshaw, E.H. Kisi, G.J. Suaning. A study in the mechanical milling of alumina powder. *Ceram. Int.*, 34 (2008), pp. 1551-1556
- [220] A.H. Shekari, M.S. Razzaghi. Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete. *Procedia Eng.*, 14 (2011), pp. 3036-3041
- [221] M. Safiuddin, M. Gonzalez, J. Cao, S.L. Tighe. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. *Int. J. Pavement Eng.*, 15 (2014), pp. 940-949
- [222] Z. Li, B. Han, X. Yu, S. Dong, L. Zhang, X. Dong, J. Ou. Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure of reactive powder concrete. *Mater. Res. Express.*, 4 (2017), p. 95008
- [223] J. Chen, S. Kou, C. Poon. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. *Cem. Concr. Compos.*, 34 (2012), pp. 642-649
- [224] R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage. *Constr. Build. Mater.*, 81 (2015), pp. 35-41
- [225] H. Elia. Using nano- and micro-titanium dioxide (TiO₂) in concrete to reduce air pollution. *J. Nanomed. Nanotechnol.* (2018)
- [226] T. Report, D. Page, P. Covered, Nanotechnology-Based System for Damage-Resistant Concrete Pavements 7., 7 (2012).
- [227] G. Ferro, J.-M. Tulliani, S. Musso. Carbon nanotubes cement composites. *Frat. Ed Integrità Strutt.*, 5 (2016), pp. 34-44
- [228] S.M. Abbasi, H. Ahmadi, G. Khalaj, B. Ghasemi. Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 15171-15176

- [229] M.M. Hassaan, H.M. Khater, M.S. El-Mahllawy, A.M. El Nagar. Production of geopolymer composites enhanced by nano-kaolin material. *J. Adv. Ceram.*, 4 (2015), pp. 245-252
- [230] G.M. Kim, I.W. Nam, B. Yang, H.N. Yoon, H.K. Lee, S. Park. Carbon nanotube (CNT) incorporated cementitious composites for functional construction materials: The state of the art *Compos. Struct.*, 227 (2019), Article 111244.
- [231] P.S. Deb, P.K. Sarker, S. Barbhuiya. Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica. *Cem. Concr. Compos.*, 72 (2016), pp. 235-245
- [232] S. Deb, P.K. Sarker, S. Barbhuiya. Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperatura. *Constr. Build. Mater.*, 101 (2015), pp. 675-683,
- [233] K. Gao, K.-L. Lin, D. Wang, C.-L. Hwang, H.-S. Shiu, Y.-M. Chang, T.-W. Cheng. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.*, 53 (2014), pp. 503-51053
- [234] M. Ibrahim, M.A.M. Johari, M. Maslehuddin, M.K. Rahman. Influence of nano-SiO₂ on the strength and microstructure of natural pozzolan based alkali activated concrete
- [235] Y. Huang, M. Han. The influence of α -Al₂O₃ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products. *J. Hazard. Mater.*, 193 (2011), pp. 90-94
- [236] L. Zheng, W. Wang, Y. Shi. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere*, 79 (2010), pp. 665-671,
- [237] A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, The effect of nanoparticle seeding on the mechanism of one-part geopolymer gel formation, in: *Proc. 8th World Congr. Chem. Eng. (WCCE8)*, Montr. Canada, 2009: pp. 23–27
- [238] T. Alomayri. Experimental study of the microstructural and mechanical properties of geopolymer paste with nano material (Al₂O₃). *J. Build. Eng.*, 25 (2019)
- [239] J.R. Gasca-Tirado, A. Manzano-Ramírez, P.A. Vazquez-Landaverde, E.I. Herrera-Díaz, M.E. Rodríguez-Ugarte, J.C. Rubio-Ávalos, V. Amigó-Borrás, M. Chávez-Páez. Ion-exchanged geopolymer for photocatalytic degradation of a volatile organic compound. *Mater. Lett.*, 134 (2014), pp. 222-224
- [240] P. Duan, C. Yan, W. Luo, W. Zhou. Effects of adding nano-TiO₂ on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste
- [241] F.-L. Jin, S.-J. Park. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites
- [242] H.M. Khater, H.A. Abd el Gawaad. Characterization of alkali activated geopolymer mortar doped with MWCNT
- [243] A. Hakamy, F.U.A.A. Shaikh, I.M. Low. Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites
- [244] H. Assaedi, F.U.A.U.A.A. Shaikh, I.M.M. Low, Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2016) 19–28. doi:10.1016/j.jascer.2015.10.004.
- [245] H. Assaedi, F.U.A.U.A. Shaikh, I.M.M. Low. Characterizations of flax fabric reinforced nanoclay-geopolymer composites.
- [246] A. Ravitheja, N.L.N.K.L.N.K. Kumar, *Materials Today : Proceedings* A study on the effect of nano clay and GGBS on the strength properties of fly ash based geopolymers, *Mater. Today Proc.* (2019) 1–4.

doi:10.1016/J.MATPR.2019.06.761.

- [247] E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Paya, J.M. Monzo, M.V. Borrachero. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder
- [248] X. Gao, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. Characterization of alkali activated slag–fly ash blends containing nano-silica
- [249][61] F.T. Isfahani, E. Redaelli, F. Lollini, W. Li, L. Bertolini, F. Torabian Isfahani, E. Redaelli, F. Lollini, W. Li, L. Bertolini. Effects of nanosilica on compressive strength and durability properties of concrete with different water to binder ratios
- [250] T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan, S. Hatanaka. The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature
- [251] P. Chindaprasirt, P. De Silva, K. Sagoe-Crentsil, S. Hanjitsuwan. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems
- [252] L. Guzmán-Aponte, R. Mejía de Gutiérrez, A. Maury-Ramírez. Metakaolin-based geopolymer with added TiO₂ particles: physicomechanical characteristics
- [253] F. Shahrajabian, K. Behfarnia. The effects of nano particles on freeze and thaw resistance of alkali-activated slag concrete
- [254] Y.-M.M. Liew, C.-Y.Y. Heah, A.B. Mohd Mustafa, H. Kamarudin. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review
- [255] M. Steveson, K. Sagoe-Crentsil. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers
- [256] H. Assaedi, F.U.A. Shaikh, I.M. Low. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites
- [257] H.M. Khater. Effect of nano-silica on microstructure formation of low-cost geopolymer binder
- [258] K. Lo, K. Lin, T. Cheng, Y. Chang, J. Lan, Effect of nano-SiO₂ on the alkali-activated characteristics of spent catalyst metakaolin-based geopolymers, 143 (2017) 455–463.
- [259] J. Wang, P. Du, Z. Zhou, D. Xu, N. Xie, X. Cheng. Effect of nano-silica on hydration, microstructure of alkali-activated slag
- [260] D. Syamsidar, Nurfadilla, Subaer, The Properties of Nano TiO₂-Geopolymer Composite as a Material for Functional Surface Application, in: MATEC Web Conf., EDP Sciences, 2017: p. 1013. doi:10.1051/mateconf/20179701013
- [261] Sanchez, F., & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete—a review. *Construction and building materials*, 24(11), 2060-2071.
- [262] H. Assaedi, F.U.A. Shaikh, I.M. Low. Effect of nanoclay on durability and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites
- [263] M. Sumesh, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, K.H. Mo, M.F. Alnahhal. Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review
- [264] Zhang, W. L., Liu, Y. D., & Choi, H. J. (2011). Graphene oxide coated core–shell structured polystyrene microspheres and their electrorheological characteristics under applied electric field. *Journal of Materials Chemistry*, 21(19), 6916-6921.
- [265] Kalaitzidou, K., Fukushima, H., & Drzal, L. T. (2007). A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold.

Composites Science and Technology, 67(10), 2045-2051.

[266] Li, Q., Guo, Y., Li, W., Qiu, S., Zhu, C., Wei, X., ... & Mishra, A. K. (2014). Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite. *Chemistry of Materials*, 26(15), 4459-4465.

[267] Kim, H., & Macosko, C. W. (2008). Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites. *Macromolecules*, 41(9), 3317-3327. [268] E. T. Thostenson , CY Li , TW Chou , *Compos. Sci. Technol.* 2005 , 65 , 491 .

[269] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.

[270] T. Ramanathan , AA Abdala , S. Stankovich , DA Dikin , M. Herrera - Alonso , RD Piner, DH Adamson , HC Schniepp , X. Chen , RS Ruoff , ST Nguyen , IA Aksay , RK Prud'homme , LC Brinson , *Nat. Nanotechnol* 2008 , 3 , 327 .

[271] J. J. Liang , Y. Huang , L. Zhang , Y. Wang , YF Ma , TY Guo , YS Chen , *Adv. Funct. Mater.* 2009 , 19 , 2297

[272] Wang, S., Tambraparni, M., Qiu, J., Tipton, J., & Dean, D. (2009). Thermal expansion of graphene composites. *Macromolecules*, 42(14), 5251-5255.

[273] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., & Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 3(12), 3884-3890.

[274] S. H. Lee , DR Dreyer , J. An. , A. Velamakanni , RD Piner , S. Park , Y. Zhu , SO Kim , CW Bielawski , RS Ruoff , *Macromol. Comunicación rápida* 2009 , 30

[275] Yan, S., He, P., Jia, D., Duan, X., Yang, Z., Wang, S., & Zhou, Y. (2017). Effects of graphene oxide on the geopolymerization mechanism determined by quenching the reaction at intermediate states. *RSC advances*, 7(22), 13498-13508. [276] H. Wang , H. Li and F. Yan , *Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer*, *Colloids Surf., A*, 2005, 268 , 1 —6

[277] S. Yan , P. He and D. Jia , et al., *In situ fabrication and characterization of graphene/geopolymer composites*, *Ceram. Int.*, 2015, 41 , 11242 —11250

[278] S. Yan , P. He and D. Jia , et al., *Effect of reduced graphene oxide content on the microstructure and mechanical properties of graphene-geopolymer nanocomposites*, *Ceram. Int.*, 2016, 42 , 752 —758 23

[279] Zhang, L. W., Kai, M. F., & Chen, X. H. (2020). Si-doped graphene in geopolymer: Its interfacial chemical bonding, structure evolution and ultrastrong reinforcing ability. *Cement and Concrete Composites*, 109, 103522.

[280] J. Lu , M. Luo , BI Yakobson. *Compuestos de vidrio reforzados con nano-tubos de carbono dopados con silicio*. *Carbono* , 128 (2018) , pp. 231 - 236

[281] JA Boatz , MS Gordon , LR Sita. *Estudios teóricos de los metalaciclopropenos c- [MX₂C₂H₂] (M = C, Si, Ge, Sn; X = H, F)*

[282] P. Duxson , JL Provis , GC Lukey , SW Mallicoat , WM Kriven , JS Van Deventer. *Comprender la relación entre la composición del geopolímero, la microestructura y las propiedades mecánicas*

[283] S.J. Lyu, T.T. Wang, T.W. Cheng, T.H. Ueng. *Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis*

[284] M. Saafi, L. Tang, J. Fung, M. Rahman, F. Sillars, J. Liggat, X. Zhou. *Graphene/fly ash geopolymeric composites as self-sensing structural material.*

- [285] S. Yan, P. He, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, S. Wang, Y. Zhou. Crystallization kinetics and microstructure evolution of reduced graphene oxide/geopolymer composites
- [286] Lertcumfu, N., Jaita, P., Thammarong, S., Lamkhao, S., Tandorn, S., Random, C., ... & Rujijanagul, G. (2020). Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125080.
- [287] D. Wang, G. Zhang, L. Zhou, M. Wang, D. Cai, Z. Wu. Synthesis of a multifunctional graphene oxide-based magnetic nanocomposite for efficient removal of Cr(VI)
- [288] Hummers, W.S., Jr.; Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1334–1339
- [289] Long, W. J., Lin, C., Tan, X. W., Tao, J. L., Ye, T. H., & Luo, Q. L. (2020). Structural Applications of Thermal Insulation Alkali Activated Materials with Reduced Graphene Oxide. *Materials*, 13(5), 1052.
- [290] ASTM C 642-13 Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened; American Concrete Institute: Farmington Hills, Mi, USA, 2013.
- [291] Saafi, M.; Tang, L.; Fung, J.; Rahman, M.; Liggat, J. Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement. *Cem. Concr. Res.* 2015, 67, 292–299.
- [292] Sayadi, A.A.; Tapia, J.V.; Neitzert, T.R.; Clifton, G.C. Effects of expanded polystyrene (EPS) particles on fire resistance, thermal conductivity and compressive strength of foamed concrete
- [293] Yan, S.; He, P.; Jia, D.; Yang, Z.; Duan, X.; Wang, S.; Zhou, Y. Effect of reduced graphene oxide content on the microstructure and mechanical properties of graphene-geopolymer nanocomposites.
- [294] Durán-Herrera, A.; Campos-Dimas, J.K.; Valdez-Tamez, P.L.; Bentz, D.P. Effect of a micro-copolymer addition on the thermal conductivity of fly ash mortars. *J. Build. Phys.* 2016, 40, 3–16.
- [295] J. Lee, S. Mahendra, P.J.J. Alvarez. Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations
- [296] G.U. Shinde, S.S. Valunekar. An experimental study on compressive strength, void ratio and infiltration rate of pervious concrete
- [297] Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08). Capítulo VII. Artículo 37. Ministerio de transportes, movilidad y agenda urbana. Gobierno de España. https://www.mitma.gob.es/recursos_mfom/capituloviiiborde.pdf.
- [298] S. Abulmagd, Z.A. Etman. Nanotechnology in Repair and Protection of Structures State-of-the-Art
- [299] Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Universidad de Burgos. Último acceso: 03/06/2020 <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- [300] Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido. Izasa Scientific. A werfen Company. Universidad de Córdoba
- [301] Fundamento teórico de difracción de rayos X. https://investigacion.us.es/docs/web/files/fundamentos_drx.pdf
- [302] ThermoFisher Scientific. <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [303] Los peligros del grafeno y sus efectos secundarios. CH. Miguel Martínez. Año 2014. Último acceso: 03/06/2020. <https://computerhoy.com/noticias/hardware/peligros-del-grafeno-sus-efectos-secundarios-12591>

[304] Veiga-Álvarez, Á., Sánchez-de-Alcázar, D., Martínez-Negro, M., Barbu, A., González-Díaz, J. B., & Maquea-Blasco, J. (2015). Riesgos para la salud y recomendaciones en el manejo de nanopartículas en entornos laborales. *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 61(239), 143-161.

[305] ¿Es el grafeno un peligro? El blog de QuercusLab. El blog sobre la ciencia y sobre la vida en el laboratorio. Año 2014. Último acceso: 03/06/2020.<https://quercuslab.es/blog/grafenopeligro/>