Evaluación ambiental de pinturas al agua para exteriores de los edificios modificadas con óxido de grafeno

Environmental assessment of water-based paints for building outdoor modified with graphene oxide

P.R. de la Peña-Benítez^{*}, A. García-Santos, R. Santonja Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 28040, España

> M. Sapiña, E. Jiménez-Relinque, M. Castellote, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción, Madrid, 28033, España

> > M. Sánchez-Cifuentes

Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España (Received: June 28th, 2016; Accepted: October 5th, 2016)

En este estudio se determinaron los efectos del envejecimiento sobre pinturas al agua para exteriores con refuerzo de óxido de grafeno, mediante dos ensayos de envejecimiento acelerado por empleo de cámara de luz UV y por cámara higrotérmica, y un ensayo mediante envejecimiento natural por exposición directa a los agentes atmosféricos. Las muestras se prepararon y se sometieron a los tres tipos de ensayos, posteriormente se retiraron para su examen colorimétrico mediante la determinación de sus parámetros CIELab. Se evaluaron los distintos comportamientos de las pinturas ante los ensayos, determinando el grado de estabilidad obtenido en función del grado de adición del óxido de grafeno.

Palabras clave: Óxido de grafeno, pinturas para exteriores, ensayos de envejecimiento, grupos funcionales, amarilleamiento.

In this study, we try to determinate the effects of aging on outdoor water-based paints with a reinforcement of graphene oxide by means of essays. Two essays are about accelerated aging by using UV light and hydrothermal chamber; and, the other essay is about using natural aging by direct exposure to atmosphere agents. Samples were prepared and put to three types of tests; lately, they were tested by colorimetric exam of their parameters of CIELab. The different behaviors of paints were assessed during the essays, determinating the degree of stability, depending on the degree of addition of graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide, outdoor paints, aging tests, functional groups, yellowing.

Introducción

La aparición del grafeno ha supuesto una revolución en muchas áreas de la ciencia, debido a sus extraordinarias propiedades [1,2]. Las propiedades mecánicas que presenta el grafeno [3] le hacen ser un candidato ideal como agente de refuerzo en materiales compuestos poliméricos y muchas investigaciones demuestran, que tanto el grafeno como el óxido de grafeno (GO), actúan como refuerzos eficaces dentro de las reacciones de polimerización [4-6].

El GO es un material obtenido, a gran escala y de forma barata, a partir de la oxidación del grafito [7], su estructura está formada por una lámina de carbono de un solo átomo de espesor, poseyendo una gran área superficial específica [8], lo que le hace ideal para su empleo en recubrimientos [9], además, la estructura de las láminas de GO presentan grupos funcionales [10], siendo los responsables de la reactividad y de las propiedades químicas, muchos de los cuales, están también presentes en la composición de las pinturas utilizadas en la construcción.

Dichos grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas de GO son los hidroxilos y los epoxis, mientras que en los bordes hay carbonilos y carboxilos [10]. Las pinturas acrílicas, alquídicas, de poliuretano y las resinas epoxi, empleadas en arquitectura poseen estructuras similares a los mencionados grupos funcionales en la composición de las resinas poliméricas de sus aglutinantes. Esta similitud supone una gran oportunidad de combinarlos y mejorar, con ello, sus propiedades, ya que su compatibilidad no se verá alterada. Además al ser el GO soluble en agua [11], su mezcla con pinturas cuyo disolvente sea el agua las hace más idóneas para su combinación.

Su compatibilidad con este tipo de polímeros se ha hecho patente en numerosas investigaciones, donde se han estudiado en combinación con distintas variantes del grafeno (Tabla 1) [12-25], obteniéndose resultados positivos en comportamientos físicos, químicos y ópticos. Por lo que es lógico entender que estos buenos comportamientos se reproduzcan con las pinturas.

Por otro lado, es importante mejorar la durabilidad de los materiales externos en una edificación ya que esto supone un importante ahorro en mantenimiento y una mejor gestión medioambiental de los productos. Los efectos de la contaminación atmosférica repercuten en los materiales con los que están construidos los edificios, generando un coste económico importante, al provocar una disminución del valor patrimonial del edificio y ocasionar gastos elevados

Tipo de polímero empleado	de polímero Tipo de grafeno empleado Objetivo		Porcentaje óptimo empleado (wt%)	Ref.
Acrílico	Multiláminas de grafeno	Mejorar conductividad eléctrica	0.6 - 2.4	[12]
Acrílico	GO	Mejorar conductividad eléctrica	1 - 4	[13]
Alquídico	GO	Resistencia a la corrosión y propiedades antibacterianas	16	[14]
Vinílico – acrílico	Grafeno modificado químicamente	Resistencia a la corrosión	1 - 10	[15]
Alquídico – epoxi	GO	Mejorar propiedades térmicas y mecánicas	1 - 3	[16]
Poliuretano	Hojas de grafeno funcionalizadas	Mejorar conductividad eléctrica y propiedades mecánicas	0.5 - 2	[17]
Poliuretano	GO	Mejorar conductividad eléctrica y reducir la permeabilidad al nitrógeno	3	[18]
Poliuretano – acrilato	ano – acrilato GO Mejorar propiedades mecánicas y estabilidad térmica		1	[19]
Poliuretano	Nanocopos de grafeno	Mejorar comportamiento ante UV y protección contra la corrosión	2	[20]
Epoxi	GO	Aislamiento electromagnético	15	[21]
Epoxi	Hojas de grafeno funcionalizadas	Mejorar propiedades mecánicas y estabilidad térmica	1.5	[22]
Epoxi	Hojas de grafeno funcionalizadas	Mejorar propiedades mecánicas	0.1 - 0.125	[23]
Epoxi	GO	Mejorar propiedades mecánicas	0.4	[24]
Epoxi	Grafeno	Mejorar propiedades mecánicas y eléctricas	0.46	[25]

Tabla 1. Experimentación de distintos polímeros compuestos con variantes de grafeno para la mejora de sus propiedades.

en el mantenimiento de las fachadas.

Las pinturas para exteriores suponen la envolvente protectora de los materiales a los que recubren, mientras esta película se mantenga intacta y se adhiera al sustrato, el material sobre el que se ha pintado estará protegido. Son varios los factores críticos que afectan a la vida útil de los recubrimientos de pintura ante exposiciones atmosféricas: la luz UV, la temperatura, la humedad relativa, la contaminación, etc. Las pinturas exteriores de los edificios expuestas a los agentes atmosféricos experimentan una degradación con el tiempo que conduce a una pérdida de sus propiedades [26].

El estudio de comportamiento ante estos factores es fundamental para determinar las propiedades de un material protector de construcción, como son las pinturas de exteriores.

En esta experimentación se estudió la evolución de distintas pinturas mezcladas con GO, a través de diversos ensayos de comportamiento ante los agentes atmosféricos. Para ello, se analizó la evolución del color, obteniéndose los valores mediante la utilización de un espectrofotómetro dentro del espectro visible.

Se centró la investigación en los siguientes objetivos:

- Establecer qué tipos de pinturas para exteriores son susceptibles de mejora con la adición de GO.
- Realizar un estudio comparativo de la evolución del color de las diferentes pinturas seleccionadas reforzadas con GO y las que no lo llevan.
- Establecer en qué medida se mejora la durabilidad de las pinturas.

Este trabajo presenta los resultados de los ensayos de exposición controlada a los que se ha sometido a las pinturas, para determinar la evolución y las diferencias entre las distintas muestras, con objeto de determinar su durabilidad.

Experimental

Materiales

Las pinturas empleadas (pintura acrílica, pintura a la cal, pintura de poliuretano, pintura de silicato y resina epoxi) fueron proporcionadas por la empresa Proliser, España. El GO fue adquirido a la empresa Avanzare, España.

Caracterización

Las pinturas se caracterizaron determinando su densidad, viscosidad y pH, además se realizó una difracción de rayos X (D8 Advance de Bruker).

Para la caracterización del GO se utilizó: un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, por dispersión de longitudes de onda, S8 Tiger de Bruker; un difractómetro de rayos X, D8 Advance, de Bruker; y un zetámetro Zeta-Meter 3.0 +, de Zeta Meter Inc.

Adicionalmente se realizó un ensayo de tinción con resazurina para determinar su acción fotocatalítica en todas las muestras, tanto las reforzadas con distintos porcentajes como las muestras sin reforzar.

Preparación de muestras

Se seleccionaron pinturas en cuya composición entrara el agua como disolvente, para facilitar la homogeneización con el GO, por su carácter hidrofílico [11], combinándose en porcentajes del 0.5 % y del 1 % en peso (wt%) de GO. Se emplearon estos porcentajes en peso, ya que proporciones superiores al 1 % suponían modificar mucho de inicio el color de las pinturas y una mayor variedad de

 Tabla 2.
 Nomenclatura utilizada para las distintas muestras según su tipología y porcentajes empleados.

	Disolvente	0 wt% GO	0.5 wt% GO	1 wt% GO
Pintura acrílica	Agua	PAa0	PAa05	PAa1
Pintura a la cal	Agua	PCa0	PCa05	PCa1
Pintura poliuretano	Agua	PPa0	PPa05	PPa1
Pintura de silicato	Agua	PSa0	PSa05	PSa1
Resina epoxi	Agua	REa0	REa05	REa1

porcentajes, entre 0 - 1 %, suponía multiplicar el número de muestras a ensayar sin obtener diferencias significativas. Todas las pinturas empleadas han sido de color blanco para resaltar el efecto del GO.

Posteriormente se sometieron a una agitación mecánica durante una hora, mediante un agitador magnético, tres horas de agitación por ultrasonidos y 20 minutos de una última agitación mecánica antes de su aplicación sobre los portaobjetos preparados al efecto según la norma UNE-EN ISO1514:2004. Una vez hecho esto, se almacenaron en atmósfera limpia y seca hasta su uso.

Después de realizadas las mezclas se vertieron sobre portaobjetos de vidrio, en un área de 2 cm × 5 cm, extendiendo la mezcla de forma homogénea sobre la superficie, limitando el espesor de la lámina a 100 µm, manteniendo el mismo espesor en todas las muestras, mediante el empleo de una cinta adhesiva del mismo espesor que las películas a obtener, situada sobre el portaobjetos y delimitando su zona de aplicación, eliminando la pintura sobrante mediante el empleo de una varilla de vidrio aplicada sobre la muestra. El sustrato sobre el que se aplicaron las pinturas dopadas es vidrio al borosilicato, por considerarse un material inerte que no iba a aportar más variables en la experimentación. Una vez preparadas las muestras se dejaron secar durante un mes, en una cámara a temperatura y humedad controlada (23 ± 2 °C v 50 \pm 5 % HR), con objeto de garantizar la estabilización de las muestras durante el proceso de secado.



Figura 1. Ciclos de oscilaciones diarios de frío/calor-humedad

© Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales



Figura 2. Temperaturas medias y precipitaciones a las que se sometieron las muestras.

Evaluación del color

Para la evaluación del color de las muestras se empleó el sistema CIELab, como método del análisis del color establecido por la Comisión Internacional de la Iluminación. Obteniéndose un método cuantificable que permitiera determinar de manera conveniente la resistencia colorimétrica de dichas pinturas ante la degradación de los agentes atmosféricos. Para ello se establecieron tres parámetros adimensionales (L*, a* y b*) que componen una representación gráfica de un espacio de color, donde L* representa planos de luminosidad constante que van del 0 al 100 (del negro al blanco), a* representa la tendencia del verde al rojo, y b* la tendencia del azul al amarillo.

El espectrofotómetro empleado ha sido el Konika Minolta CM-2300D, haciéndose tres lecturas y obteniéndose la media de cada una de las muestras.

Ensayo de exposición

Para el estudio de la evolución de las pinturas se las sometió a tres ensayos de exposición a los agentes atmosféricos: exposición ante luz UV, ciclos higrotérmicos y exposición ante los agentes atmosféricos. Cada uno de estos tres ensayos nos aportó datos de su comportamiento específico.

Ensayo de comportamiento ante la luz UV

El ensayo de exposición a la luz UV es un ensayo acelerado de degradación, que nos permite determinar en qué medida los rayos solares van a afectar el comportamiento de las pinturas. Para este estudio las muestras se sometieron a una intensidad luminosa de 10 w/m^2 con una lámpara tipo Ultra Vitalux de la marca Osram con radiación UVA y UVB, durante períodos de 10 días y analizadas por el espectrofotómetro a 10, 20, 30, 40 y 50 días de exposición.

Tabla 3. Valores obtenidos para las muestras de pintura.

Muestras	PAa	PCa	PPa	PSa	REa
ρ (g/cm ³)	1.57	1.25	1.25	1.40	1.40
μ (uK 20 °C)	115	115	65	95	112
pH	8	9	7	12	10

Ensayo de FRX											
GO	С	SO ₃	Cl	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	3 MnO	CaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Compton
%	98.30	1.176	0.262	0.0997	0.0575	0.038	0.0135	0.0102	0.0060	0.0040	0.442
kCps	-	56.0	19.3	68.7	1.0	0.5	7.2	1.0	1.8	0.4	580.6
Ensayo Zetámetro											
	Muestra	pН	Concent	tración	V	Count	Average	Desv. Est.	Cond.	Espec.	
			(g/	l)			(mV)		(μS	/cm)	
	GO	3.978	0.2	20	40	20	-38.7	9.437	0	.4	

Ensayo de comportamiento ante ciclos higrotérmicos

En el ensayo de comportamiento ante ciclos de frío/calorhumedad, las muestras se introdujeron en una cámara donde las condiciones eran conocidas, alcanzándose picos de temperatura de + 47 °C a - 6.5 °C y porcentajes de humedades relativas entre 59.64 % y 15 % (Figura 1), comprobándose su evolución mediante el espectrofotómetro, cada siete días.

Ensayo de comportamiento ante los agentes atmosféricos

Por último, una tercera tanda de muestras se sometió directamente a un envejecimiento natural, al ser depositadas en la cubierta del Instituto Eduardo Torroja, donde se realizaba la investigación. El panel sobre el que se sustentaban las muestras estaba orientado hacia el sur, con una inclinación de 45° con respecto a la horizontal. Controlando las temperaturas, precipitaciones y humedades que soportaban las muestras (Figura 2).

Resultados y discusión

Caracterización

Los parámetros básicos de las pinturas obtenidos de la densidad, viscosidad y pH, se reflejan en la Tabla 3. En el gráfico de la Figura 3 se indican los difractogramas obtenidos del ensayo de caracterización mediante difracción de rayos X. En los difractogramas de las cinco muestras de pintura se determinó la presencia de rutilo



Figura 3. Representación esquemática de los difractogramas, donde se aprecia la presencia de rutilo en todas las muestras.

 (TiO_2) en la composición, empleado como pigmento blanqueante. Los difractogramas obtenidos se compararon con la tarjeta JCPDS del rutilo 65-0190 (Figura 3), donde se comprobó la coincidencia en los picos característicos.

Por lo que se procedió a realizar el ensayo de tinción fotocatalítica, para determinar su actividad. Dicho ensayo se basa en el uso de una tinta, en cuya composición entra una disolución de resazurina, que al aplicarla sobre una superficie con propiedades fotocatalizadoras, cambia de color rápidamente y de forma irreversible por la acción de la luz UV, con una velocidad proporcional a su actividad fotocatalizadora. Siendo negativa en todos los casos, excepto las que tenían como base la pintura REa, que al aplicar la luz UV la resazurina (color azul) cambió a resorufina (color rosa):



En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por FRX del GO determinaron la presencia de pequeñas trazas de materiales ajenos al C, H y O, debido al proceso tipo Hummers seguido para su obtención [7].

El potencial zeta es un factor importante a la hora de caracterizar la estabilidad de las dispersiones coloidales. El valor de pH cercano a 4 y el valor del potencial zeta obtenido con el zetámetro, confirmaron su estabilidad en la dispersión acuosa [27].

Las láminas de GO forman una dispersión estable para valores de potencial zeta cercanos a -30 mV, o inferiores, y para valores de pH comprendidos entre 4 y 12. El valor del pH, obtenido en la caracterización para el GO, quedó por debajo de 4, pero al mezclarse con las distintas pinturas, este pH aumenta, al tener las pinturas pH muy superiores (Tabla 3).

Se observó la evolución de las muestras de pintura una vez que se expusieron a las condiciones atmosféricas exteriores, donde se apreció la degradación de las mismas, observándose una menor resistencia en las muestras de PCa, PPa y REa, siendo menos estables las muestras sin refuerzo.

Discusión – cámara UV

Cuando las macromoléculas naturales o sintéticas son sometidas a condiciones ambientales, una amplia gama de reacciones químicas y procesos físicos se producen. El más importante mecanismo de degradación está asociado a la luz UV, ya que aporta energía superior a la energía de enlace de las moléculas de los polímeros, lo que altera su



Figura 4. Porcentaje de mejora de la luminosidad de las muestras, con respecto a las muestras sin reforzar, sometidas a luz UV.



Figura 5. Comportamiento del valor b* de las muestras, sometidas a la luz UV, frente a las que están sin reforzar.



Figura 6. Comportamiento del valor b* de las muestras, sometidas a la cámara HT, frente a las que están sin reforzar.



Figura 7. Comportamiento del valor b* de las muestras, sometidas al ambiente exterior, frente a las que están sin reforzar.



Figura 8. Fotografía comparativa de las muestras patrón sin haber sido sometidas a ningún tipo de ensayo y los daños sufridos en las muestras expuestas al ambiente exterior.

estructura.

La absorción de la luz UV por un polímero, provoca en él un estado de foto-excitación, lo que da lugar a escisiones de los enlaces que generan radicales libres, estos a su vez reaccionan con el oxígeno circundante, provocando la degradación de la pintura [28].

En la figura 4, se aprecia como las muestras mezcladas con GO y sometidas a la luz UV manifiestan una evolución en el aumento del parámetro L* en las todas muestras reforzadas con GO, tanto en valor absoluto como en valor relativo con respecto a las muestras sin reforzar. Se apreció también, una tendencia hacia el verde (valor a* cada vez más negativo) y hacia el azul (valor b* cada vez más negativo) de las muestras, siendo este último factor importante para las pinturas blancas, ya que al tender hacia el azul, evita el amarilleamiento clásico de las mismas durante su envejecimiento. Sólo las muestras REa05 y REa1 no tienen una tendencia hacia el azul mejor que la muestra patrón (Figura 5), debido a que la luz UV activa en mayor medida las reacciones de foto-polimerización en las pinturas, sobrepasando el efecto del GO. La acción fotocatalítica en las pinturas REa (estas muestras fueron las únicas que dieron positivo en el test de tinción fotocatalítica), al aplicar de forma intensa y continua la luz UV, provoca la cesión de electrones del TiO₂ al GO reduciéndolo a rGO (graphene oxide reduced) y generando



Figura 9. Representación esquemática del apantallamiento del GO ante la luz UV y los efectos del O_2 .

 Tabla 5. Porcentajes de mejora, ante el amarilleamiento, con respecto a las muestras no reforzadas con GO.

	0.	5 wt%	GO	1 wt% GO			
	UV HT AmbExt		UV	HT	AmbExt		
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
PAa	409.09	41.44	8.42	427.27	50.45	15.79	
PCa	43.59	31.87	50.73	51.28	38.46	60.19	
PPa	103.33	51.09	9.36	180.00	46.74	14.29	
PSa	8.82	68.89	64.77	35.29	101.11	69.89	
REa	- 67.91	35.26	3.49	- 82.09	39.88	37.21	

radicales libres que favorecen la foto-polimerización en detrimento de la estabilidad del color [29]:



La coloración amarillenta de las pinturas, se produjo por el mecanismo oxidativo de polimerización que transcurre durante el secado y la formación de la película sólida, proceso que ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia [30]. El GO actúa sobre las muestras de pinturas provocando un apantallamiento de la luz UV, lo que desacelera los procesos de polimerización, ya que impide que los fotones que actúan como activadores de la formación de radicales libres en la superficie del polímero, puedan hacerlo [22].

Lo que se evidencia en el aumento de luminosidad de las muestras reforzadas y el comportamiento ante el amarilleamiento, debido a que los efectos de la fotooxidación se ven atenuados por la presencia de GO, en mayor medida para el porcentaje más alto de refuerzo.

Discusión – cámara HT

Los procesos de comportamiento que se apreciaron en este ensayo (Figura 6), vienen marcados por el factor de la humedad presente en las muestras, determinante en su envejecimiento, ya que puede provocar cambios químicos irreversibles al absorber la humedad [31]. En este ensayo no se observaron cambios significativos en el comportamiento de la luminosidad, debido a que la posible influencia de la degradación de la humedad en el ciclo, es recuperada por la evaporación de la misma cuando aumenta la temperatura. Pero con respecto al amarilleamiento, las muestras con adición de GO, mantuvieron valores mejores que las muestras sin reforzar, en todos los casos. Se observa en la figura 6 como la comparativa está en valores positivos para todos los casos.

Discusión – exposición al ambiente exterior

Durante la realización del ensayo de exposición al ambiente exterior, las muestras se sometieron a todos los posibles agentes de degradación a la vez (luz, aire, temperatura, agua), interrelacionándose y actuando de forma sinérgica. Algunas muestras presentaron un acelerado deterioro, por su falta de adherencia, al encontrarse sobre un sustrato que no es el idóneo para su aplicación, pero que se eligió por su carácter inerte químicamente y no aportar más variantes a la experimentación. Las muestras de pinturas PCa aguantaron un total de 111 días, las muestras PPa tan sólo 66 días, mientras que las muestras REa soportaron 81 días de exposición. Se observa (Figura 8) como las muestras con mayor cantidad de refuerzo son más estables a los agentes atmosféricos, presentando una mejor adherencia al sustrato, mientras que las muestras sin reforzar presentan una estabilidad menor.

Los datos obtenidos con el espectrofotómetro determinaron disminución de los valores L*, debido al efecto del agua sobre la superficie de las muestras, aún así, presentaron unos valores estables excepto para la muestra REa1, que sufrieron un deterioro importante en los últimos días de exposición. El parámetro colorimétrico b* tendió a alejarse del amarillo en todos los casos de las muestras reforzadas, tanto con un 0.5 % como con un 1 % en peso de GO. Se aprecia en la figura 7, como todas las pinturas reforzadas con GO, mejoraron con respecto a las muestras sin reforzar, tanto en valores de 0.5 wt% como de 1 wt%.

Como se observa en la tabla 5, para los tres tipos de ensayos, el GO atenuó la tendencia a la coloración amarilla de las pinturas estimándose que los procesos oxidativos de polimerización, se ven ralentizados por el apantallamiento del GO, actuando en mayor medida cuanto mejor es la homogeneización en la matriz. Siendo los porcentajes relativos de mejora mayores en la pintura acrílica para su exposición ante la luz UV, mejores en la pintura de silicato en su exposición ante los ciclos higrotérmicos y ambiente exterior, y muy dispares en la resina epoxi, siendo incluso negativos para su ensayo ante la luz UV.

Conclusiones

El GO se añadió en diferentes porcentajes a las pinturas exteriores al agua y posteriormente se llevaron a cabo ensayos para comprobar la variación en las propiedades de los recubrimientos. Las muestras para los ensayos se prepararon por la adición de 0.5 % y 1 % en peso de porcentajes de GO. Las pruebas confirmaron el objetivo de que la adición de GO mejora el comportamiento ante la luz UV, los ciclos higrotérmicos y los agentes atmosféricos, para porcentaje cercanos al 1 % en peso, previniendo el amarilleamiento de las pinturas durante su envejecimiento con respecto a las muestras sin reforzar, mediante la reducción de la velocidad de oxidación de las resina por la acción del apantallamiento del GO, estabilizando la composición prácticamente en todos los casos (28 muestras de 30), tan sólo la muestra REa05 y la REa1 no mejoran en la cámara UV. Además se comprueba una mayor estabilidad mecánica de las muestras reforzadas ante los agentes atmosféricos.

Se demuestra con esta investigación, una mejora en la estabilización del color de las pinturas exteriores para edificios y una mayor resistencia mecánica con la aplicación de pequeños porcentajes de GO.

Se consigue una técnica fácil de aplicación, rentable, escalable y de fácil manejo.

Agradecimientos

Agradecer a la dirección del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción el apoyo prestado en la redacción de este artículo y a la constante ayuda de Dña. María Grande Jara.

Referencias

- [1]. A.K. Geim, *Science* 24, 5934 (2009).
- [2]. K.S. Novoselov, V.I. Fal, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, *Nature* **490**, 7419 (2012).

[3]. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, <u>Science 321, 5887</u> (2008).

[4]. H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, <u>Macromolecules 43, 16</u> (2010).

[5]. O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small* 6, 6 (2010).

[6]. R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, *J. Mater. Chem.* **21**, 10 (2011).

[7]. W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, <u>J. Am. Chem. Soc. 80, 6</u> (1958).

[8]. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 3 (2007).

[9]. R. Dong, L. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 368, 378 (2016).

[10]. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, <u>J. Phys. Chem. B</u> 102, 23 (1998).

[11], A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, <u>J. Phys. Chem. B 110, 45</u> (2006).

[12]. J.E. Mates, I.S. Bayer, M. Salerno, P.J. Carroll, Z. Jiang, L. Liu, C.M. Megaridis, *Carbon* **87**, 163 (2015).

[13]. R. Giardi, S. Porro, A. Chiolerio, E. Celasco, M. Sangermano, J. Mater. Sci. 48, 3 (2013).

[14]. K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan,G. Subbiah, H.S. Shin, S.J. Kim, *Carbon* 72, 328 (2014).

[15]. L. Romo, R. Cruz-Silva, S. Sepúlveda-Guzman, C. Menchaca-Campos, J.U. Chavarín, <u>*ECS Transactions*</u> 36, 1 (2011).

[16]. P. Gogoi, R. Boruah, S.K. Dolui, *Prog. Org. Coat.* 84, 128 (2015).

[17]. A.V. Raghu, Y.R. Lee, H.M. Jeong, C.M. Shin, *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 24 (2008).

[18]. H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko, <u>*Chem. Mat.* 22, 11</u> (2010).

[19]. B. Yu, X. Wang, W. Xing, H. Yang, L. Song, Y. Hu, <u>Ind.</u> <u>Eng. Chem. Res. 51, 45 (2012)</u>.

[20]. N. Nuraje, S.I. Khan, H. Misak, R. Asmatulu, *<u>ISRN Polym.</u> Sci.* **2013**, 514617 (2013).

[21]. J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, *Carbon* **47**, 3 (2009).

[22]. M. Martín-Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, *Polymer* 52, 21 (2011).

[23]. M.A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.Z. Yu, N. Koratkar, *Small* **6**, 2 (2010).

[24]. W. Liu, K.L. Koh, J. Lu, L. Yang, S. Phua, J. Kong, J., Z. Chen, X. Lu, *J. Mater. Chem.* **22**, 35 (2012).

[25]. A.S. Wajid, H.S. Ahmed, S. Das, F. Irin, A.F. Jankowski, M.J. Green, *Macromol. Mater. Eng.* **298**, 3 (2013).

[26]. T.E. Graedel, R. McGill, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 11 (1986).

[27]. B. Konkena, S. Vasudevan, J. Phys. Chem. Lett. 3, 7 (2012).

[28]. S.P. Pappas, Prog. Org. Coat. 17, 2 (1989).

[29]. G. Williams, B. Seger, P. Kamat, ACS Nano 2, 7 (2008).

[30]. J. Mallégol, J. Lemaire, J.L. Gardette, <u>Stud. Conserv. 46, 2</u> (2001).

[31]. H. Aglan, M. Calhoun, L. Allie, *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, 1 (2008).