

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DE AGUAS  
UTILIZANDO POLIURETANO DE GRAFENO**

**LUIS FELIPE SÁNCHEZ TRIANA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2018**

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DE AGUAS  
UTILIZANDO POLIURETANO DE GRAFENO**

**LUIS FELIPE SÁNCHEZ TRIANA**

**Trabajo de grado para optar Al Título de Químico**

**Director:**

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO**

**Doctor en Ciencias Químicas**

**Codirector:**

**RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ**

**Doctor en Ciencias Físicas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

## DEDICATORIA

*Cuando vine al mundo conocí al más maravilloso ser, sin amada madre, sin ella a donde iría a parar, ella me enseñó la vida y formo mi personalidad. Pero en mi camino conocí más de una institución, la escuela, el colegio y luego el batallón. Pero a la academia le debo lo que soy, en la grandiosa UIS me vine a Educar, conocí a grandes personas, amigos y más, encontré grandes profesores que edifican la universidad, aprendí muchas cosas y sufrí aún más. Pero le doy gracias a la vida por permitirme estudiar, gracias a mis papás que siempre me motivaron a continuar, gracias a la UIS que me permitió regresar, y por sobre todo gracias al profesor Enrique Mejía, quien me dio la oportunidad de poderme graduar, y por supuesto al profe Rafael Cabanzo no lo puedo olvidar. Pero por sobre todo... Gracias a Dios Pues al fin me voy a graduar.*

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1. MARCO REFERENCIAL.....	19
1.1 ANTECEDENTES.....	19
1.2 EL AGUA Y LA INDUSTRIA .....	21
1.3 ETAPAS DE PRODUCCIÓN PETROLERA.....	23
1.3.1 Exploración .....	23
1.3.2 Perforación.....	24
1.3.3 Extracción .....	25
1.4. AGUA CONTAMINADA POR HIDROCARBUROS.....	26
1.5 NORMATIVIDAD PARA EL VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES ASOCIADAS CON HIDROCARBUROS .....	27
1.6 LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO .....	29
1.6.1 El Grafito .....	30
1.6.2 El Óxido de Grafito.....	30
1.6.3. El Óxido de Grafeno .....	31
1.6.4. El Grafeno.....	32
1.6.5. El Poliuretano de Grafeno.....	33
1.7 MODELOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL GO .....	34
1.8 APLICACIONES DEL GRAFENO.....	36
1.9. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	42

1.9.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible .....	42
1.9.2. Espectroscopia de Infrarrojo .....	44
1.9.3 Difracción de Rayos X.....	44
1.9.4. Espectroscopia Raman .....	46
1.10 TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS .....	48
1.10.1 Ultrasonido.....	48
1.10.2 Análisis Sara .....	48
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	50
2.1 METODOLOGÍA .....	50
2.1.1 Tratamiento de Exfoliación Preoxidativa del Grafito .....	50
2.2 OBTENCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE GRAFITO Y GRAFENO.....	51
2.2.1 Oxidación en Fase Líquida del Grafito.....	51
2.3 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	55
2.4 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO .....	55
2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo .....	55
2.4.2. Espectroscopia Raman .....	56
2.4.3. Difracción de Rayos X.....	56
2.5 OBTENCIÓN DEL POLIURETANO DE GRAFENO .....	57
2.6 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL POLIURETANO DE GRAFENO .....	59
2.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo .....	59
2.6.2 Espectroscopia Raman .....	59

2.6.3. Difracción de Rayos X.....	59
2.7 EXPERIMENTOS DE ABSORCIÓN .....	59
2.7.1 Obtención de la curva de calibración UV-VIS en diclorometano (DCM) .....	59
2.7.2. Procedimiento de filtración usando el poliuretano de grafeno.....	61
2.8 CAPACIDADES DE TRABAJO DEL FILTRO PURGO .....	62
2.8.1. Saturación del Filtro .....	62
2.8.2. Capacidad de Recuperación del Filtro .....	62
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	63
3.1 CARACTERIZACIÓN DE RGO POR ESPECTROSCOPIA IR .....	63
3.2 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA IR .....	65
3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	67
3.4 REALIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN CRUDO - DCM.....	69
3.5 ANÁLISIS DE LA CAPACIDADES DE TRABAJO DEL FILTRO PURGO.....	74
4. CONCLUSIONES .....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	76

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Vertimientos para la industria de extracción de petróleo crudo y gas natural. Proyecto de norma – Colombia.....	27
Tabla 2. Valores Experimentales análisis SARA crudo San Fernando 187 .....	49
Tabla 3. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito. ....	51
Tabla 4. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis de GO.....	52
Tabla 5. Especificaciones del tratamiento con ultrasonido para la dispersión y estabilización del GO en agua. ....	53
Tabla 6. Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX. ....	56
Tabla 7. Condiciones del tratamiento de ultrasonido para la homogenización de la mezcla RGO - DMSO.....	58
Tabla 8. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito. ....	58
Tabla 9. Valores usados para la curva de calibración Crudo en DCM.....	60
Tabla 10. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido .....	64
Tabla 11. Bandas de absorción del Poliuretano de grafeno .....	66
Tabla 12. Valores de Concentración y absorbancia para la curva de calibración de crudo en DCM.....	69

Tabla 13. Valores de Concentración, absorbancia y porcentajes de remoción de hidrocarburos de crudo en DCM por espectrometría UV-VIS .....72

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Representación esquemática del grafito y el óxido de grafeno.....	32
Figura 2. Estructura cristalina del grafeno. ....	33
Figura 3. Diferentes modelos de la estructura química del GO .....	35
Figura 4. Ilustración del proceso de desemulsificación después de agregar GO. .	40
Figura 5. Ilustración esquemática del proceso de coalescencia de las gotas de aceite. ....	41
Figura 6. Transiciones entre niveles energéticos vibracionales de una molécula ..	47

## LISTA DE ESQUEMAS

	<b>Pág.</b>
Esquema 1. Procedimiento de exfoliación del grafito empleando ultrasonido. ....	50
Esquema 2. Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito. ....	51
Esquema 3. Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno. ....	53
Esquema 4. Procedimiento para la obtención del óxido de grafeno reducido (RGO) .....	55
Esquema 5. Procedimiento para la obtención del Poliuretano de grafeno.....	57
Esquema 6. Filtración con Poliuretano de grafeno .....	61

## LISTA DE GRAFÍCAS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1. Espectro infrarrojo óxido de grafeno Reducido .....	63
Gráfica 2. Espectro infrarrojo del Poliuretano de grafeno .....	65
Gráfica 3. Espectro Raman del Poliuretano de grafeno.....	67
Gráfica 4. Patrones DRX de grafito, GO, RGO, PURGO y PU comercial.....	68
Gráfica 5. Picos de Absorbancia Curva de Calibración Crudo - DCM .....	70
Gráfica 6. Curva de Calibración de Crudo en DCM .....	70
Gráfica 7. Graficas de Curvas de Absorbancia para los análisis de remoción de hidrocarburos en patrones de Crudo en agua .....	73

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	<b>Pág.</b>
Fotografía 1. Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis del óxido de grafeno.....	55
Fotografía 2. Óxido de grafeno (RGO) antes y después de liofilizar.....	55
Fotografía 3. Poliuretano de grafeno .....	55
Fotografía 4. Proceso de Homogenización y Filtración.....	55
Fotografía 5. Saturación y recuperación del filtro PURGO .....	55

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DE AGUAS UTILIZANDO POLIURETANO DE GRAFENO\*.

**AUTOR:** LUIS FELIPE SÁNCHEZ TRIANA\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** Grafito, óxido de grafito, óxido de grafeno (GO), grafeno, técnicas espectroscópicas, ultrasonido, poliuretano, filtración, hidrocarburos.

### DESCRIPCIÓN:

En la actualidad uno de los principales problemas a nivel global es la contaminación de aguas en medio de los diferentes procesos de la petroquímica. Por ello se busca una metodología eficiente y rentable que permita el tratamiento de estas aguas. Así en el presente trabajo se estudia el proceso de remoción de hidrocarburos en aguas, recurriendo al grafeno como aditivo en la síntesis de poliuretanos, los cuales son implementados en un sistema de filtración, empleando como referencia una curva de calibración realizada con crudo y estudiando la absorción del material sintetizado en dispersiones de crudo en agua de concentración conocida y modificando las condiciones de síntesis del poliuretano en busca de las mejores condiciones de trabajo. Los resultados obtenidos en los análisis de caracterización a través de las diferentes técnicas espectroscópicas (Espectroscopia Raman, Espectroscopia infrarroja, difracción de Rayos X y Espectroscopia Uv-Vis) permiten identificar tanto los materiales sintetizados como los cambios en las concentraciones de los hidrocarburos dispersos en las aguas sintetizadas para el estudio. Por consiguiente el presente trabajo demuestra que el procedimiento de síntesis aparte de ser simple es bastante eficiente, presentando ventajas significativas en su implementación, permitiendo recuperar tanto el solvente de trabajo como los compuestos filtrados con el polímero, lo cual lo convierte en un compuesto con un uso importante tanto en la remoción de hidrocarburos como en la recuperación de los mismos mientras se conserva la vida útil del polímero.

---

\* Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández, Doctor en Ciencias Físicas.

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF REMOVAL OF WATER HYDROCARBONS USING GRAPHENE POLYURETHANE\***

**AUTHOR: LUIS FELIPE SÁNCHEZ TRIANA\*\***

**KEYWORDS:** Graphite, graphite oxide, graphene oxide (GO), graphene, spectroscopic techniques, ultrasound, polyurethane, filtration, hydrocarbons.

### **DESCRIPTION:**

Currently, one of the main problems at a global level is the contamination of water in the middle of the different processes of the petrochemical industry. Therefore, an efficient and profitable methodology that allows the treatment of these waters is sought. Thus, in the present work, the process of removing hydrocarbons in water is studied, using graphene as an additive in the synthesis of polyurethanes, which are implemented in a filtration system, using as a reference a calibration curve made with crude oil and studying the absorption of the material synthesized in crude dispersions in water of known concentration and modifying the synthesis conditions of the polyurethane in search of the best working conditions. The results obtained in the characterization analysis through the different spectroscopic techniques (Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and Uv-Vis spectroscopy) allow to identify both the synthesized materials and the changes in the concentrations of the dispersed hydrocarbons in the waters synthesized for the study. Therefore, the present work shows that the synthesis procedure, apart from being simple, is quite efficient, presenting significant advantages in its implementation, allowing to recover both the working solvent and the compounds filtered with the polymer, which makes it a compound with an important use both in the removal of hydrocarbons and in the recovery of them while conserving the useful life of the polymer.

---

\* Degree Work.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández, Doctor en Ciencias Físicas.

## INTRODUCCIÓN

El agua y el petróleo son recursos naturales no renovables de fuerte incidencia en la sustentabilidad de la vida y el desarrollo económico de la sociedad. Donde el petróleo es una sustancia orgánica compuesta por moléculas llamadas hidrocarburos y una combinación de átomos de carbono tetravalente, he hidrogeno monovalente. El petróleo es extraído del interior de la tierra y constituye una de las sustancias más importantes utilizadas en la industria. En el caso del agua aunque cabe destacar que el 70% del planeta tierra está cubierto por esta, solo el 2,5% de los reservorios contienen agua dulce, y gran parte de esta última se encuentra congelada en glaciares y el resto es agua salada<sup>1</sup>.

En la actualidad el consumo de recursos naturales no renovables como el petróleo, se ha convertido en una necesidad apremiante para la industria, pues su explotación representa un impulso fundamental para el desarrollo económico de nuestras sociedades. Por ello se mantiene una constantemente búsqueda de nuevos pozos y maneras de explotar la mayor cantidad posible de recursos. Esto con el fin de suplir la creciente demanda de los productos derivados del petróleo para el consumo; Pero como resultado de este proceso se generan una gran cantidad de agentes contaminantes que representan un riesgo para la salud y generan impactos negativos sobre el ambiente. Entre estos agentes contaminantes, uno de los más relevantes son los hidrocarburos, los cuales pueden llegar a los sistemas de almacenamiento, a las fuentes de abastecimiento subterráneas y superficiales, así como a otros cuerpos de agua mediante fugas, derrames, vertimientos o al deficiente manejo de residuos que contengan este tipo de compuestos orgánicos.

---

<sup>1</sup> CÁCERES Verónica. La problemática de la regulación de los hidrocarburos y el agua en Argentina. Revista Facultad de Derecho y Ciencias políticas. Universidad Pontificia Bolivariana, Junio 2017, vol. 17, núm. 126. Pág. 75 – 109. DOI: <http://dx.doi.org/10.18566/rfdcp.v47n126.a05>

Este problema aumenta debido a dos factores fundamentales, el primer factor se presenta debido al agua extraída de los pozos de producción petrolera y el segundo es a la gran cantidad de agua que se emplea en medio de los diferentes procesos de explotación, transporte y tratamiento del petróleo. Por tanto grandes cantidades de agua se ven contaminadas, causando diferentes efectos en el medio ambiente. Estos Efectos son debidos a las propiedades del agua, ya que es un compuesto en el cual los hidrocarburos tienden a flotar debido a la diferencia de densidad que presentan con respecto al agua, bloqueando de esta manera la penetración de la luz y el intercambio de gases. Por otra parte el carácter polar del agua permite que algunos compuestos tóxicos de los hidrocarburos pueden disolverse, mientras otros presentan la capacidad de depositarse en los sedimentos, generando gran cantidad de problemas ambientales. Debido a esto se han estudiado diferentes métodos para la descontaminación de estas aguas, los cuales presentan un alto costo y muy baja eficiencia al aislar los hidrocarburos encontrados como contaminantes en el agua. Por lo tanto hay una necesidad imperativa de encontrar un método eficiente, confiable y económico, que permita descontaminar el agua de manera eficaz y así el agua pueda ser devuelta a las fuentes hídricas o pueda ser reutilizada para el consumo de las diferentes ramas de la industria, actividades agrícolas o uso humano, sin riesgos para la salud o el medio ambiente. En este proceso de búsqueda se han encontrado grandes aplicaciones para las estructuras carbonadas, en particular el grafeno, cuya estructura y propiedades la convierten en un material novedoso apto para realizar investigaciones más exhaustivas en la descontaminación de aguas.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 ANTECEDENTES

Desde que se conocen los problemas de contaminación causados por la industria petrolera en el agua, se han buscado diferentes métodos los cuales de manera sencilla, efectiva y económica, ayuden a descontaminar las aguas. Entre ellos se ha trabajado con polímeros como el polietileno y polipropileno, entre otros. Estas fibras son usadas como absorbente, aprovechando que estos materiales fibrosos son termoplásticos y fácilmente manejables, lo cual los hace muy llamativos para la industria. Mediante el uso de este método se observó que la capacidad de absorción está dada selectivamente para compuestos insolubles en el agua, siendo estas recomendadas para uso en procesos de filtración para la purificación de grasas en aguas residuales<sup>2</sup>.

Por otra parte se ha estudiado la Funcionalización química de membranas de microfiltración cerámicas de alúmina, con ácido cisteico. Las cuales crean una superficie superhidrofílica. Aunque estas presentan problemas de rendimiento, haciéndolas funcionales solo a flujos y presiones bajas<sup>3</sup>.

Por otra parte se ha estudiado un método de descontaminación del agua mediante una suspensión de esporas. Las cuales ejercen un fuerte efecto sobre la estabilidad de emulsiones hechas de solventes, aceites y surfactantes

---

<sup>2</sup> GALTSEVA, S.; BORDUNOV, V.; NATALINOVA, M., and MAZIKOV, S. Improvement of the Quality of Water Purification from Hydrocarbons Using the Fibers from Recycled Thermoplastics. En IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016. p. 012003. DOI:10.1088/1757-899X/132/1/012003

<sup>3</sup> MAGUIRE, Samuel; HUSEMAN, Joseph; AINSCOUGH, Thomas and OATLEY Darren. Superhydrophilic Functionalization of Microfiltration Ceramic Membranes Enables Separation of Hydrocarbons from Frac and Produced Water. Scientific Reports Num 7. Article number: 12267. Septiembre 2017 <https://www.nature.com/articles/s41598-017-12499-w>

comerciales. Tales esporas presentan un carácter hidrofóbico, que varía con el medio de cultivo utilizado durante el crecimiento. Donde la capacidad de romper las emulsiones de agua/aceite de los crudos pesados se basa en la hidrofobicidad de estas esporas. Este sistema de trabajo resulta ser muy metódico y aunque las esporas muestran una alta hidrofobicidad, esta varía mucho con el tiempo y el método de cultivo. Lo que lo hace un método poco eficaz<sup>4</sup>.

En comparación con los métodos anteriores, las nanoestructuras de carbono poseen un carácter extraordinario que las convierte en uno de los materiales de nueva generación con mayor aplicabilidad. Su interés engloba un elevado número de disciplinas de la ciencia y la tecnología. La clave se encuentra en la perfección de la estructura nanométrica que caracteriza a estas estructuras. Por tanto; la obtención de estos nanomateriales de carbono (grafeno, nanotubos de carbono) y el desarrollo de tecnologías de bajo costo para su síntesis, se ha convertido en una perspectiva para utilizarlos en la creación de estructuras tridimensionales que pueden servir como absorbentes hidrofóbicos para petróleo y productos derivados del petróleo. Los recientes estudios demuestran que con los nanomateriales de carbono utilizados actualmente y los óxidos de grafeno reducido sintetizados, junto a los nanotubos de carbono de paredes múltiples, se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas, son superhidrofóbicos y repelen completamente el agua y al mismo tiempo absorben selectivamente aceite y líquidos orgánicos de diferentes densidades. Se cree que los materiales superhidrófobos y superoleofílicos, cuyas paredes están recubiertas con grafeno, son candidatos en perspectiva para sorbentes reutilizables para la recolección de aceite y productos derivados del petróleo de la superficie del agua y además,

---

<sup>4</sup> VALLEJO, Alba; MARTÍNEZ, Rafael; CHÁVEZ, Benjamín y GARCÍA, Graciela. Demulsification of crude oil-in-water emulsions by means of fungal spores. PLoS ONE 12(2). February 2017. pp 1 - 17. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170985>

debido a sus excelentes propiedades mecánicas, pueden servir como materiales para un filtro hidrofóbico para separar el aceite de la superficie del agua<sup>5</sup>

## 1.2 EL AGUA Y LA INDUSTRIA

Uno de los principales aspectos en los cuales la química tiene su mayor aplicación es en el trabajo con materiales. Esta característica está dada a la búsqueda y la eliminación de contaminantes medio ambientales, mediante el tratamiento de productos de desecho industrial y productos de consumo. Los principales avances en este aspecto están centrados en recursos de primera necesidad para el sostenimiento de la vida, como el agua.

El agua es un líquido transparente, incoloro, inodoro e insípido en estado puro, cuyas moléculas están formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, que constituye el componente más abundante de la superficie terrestre y el mayoritario de todos los organismos vivos. Para el hombre el agua es un recurso básico e insustituible y de gran significación, sin el cual no es posible la vida, ni la actividad del hombre. Así también es el determinante en los procesos físicos, químicos y biológicos que gobiernan el medio natural. Por lo tanto, es el elemento estructurante de la dinámica natural y social de la vida en un territorio.

El agua es un recurso de alta demanda en gran parte de los procesos industriales que se conocen en la actualidad. Pero ¿Quién diría que el agua es un recurso escaso? cuando las tres cuartas partes de nuestro planeta son agua y el setenta por ciento de nuestro cuerpo es agua. Pero el problema no es la cantidad de agua que nos rodea o de la que estamos hechos, sino la calidad del agua que

---

<sup>5</sup> PIN-HSUAN, Chen; MIN-CHUN, Sie; PEI-DI, Jeng, and CHEN-BIN, Wang. Graphene sponge as an efficient and recyclable oil sorbent. Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, AIP Conference Proceedings, Volume 1877, Issue 1, pp. 1 – 11. Taoyuan, Taiwan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4999861>

necesitamos. Tomamos el agua y la utilizamos en nuestros campos, casas y en la industria, finalmente la devolvemos contaminada e inservible. En el caso particular de la industria, se consume gran cantidad de agua y en la misma medida se contamina, dejándola inservible para su uso o consumo. Por ende se han estudiado diferentes medidas que las distintas industrias pueden adoptar para reducir las consecuencias ambientales de su actividad.

La dificultad radica en que; en la actualidad, el crecimiento de la economía global está estrictamente ligado a la disponibilidad de cierto tipo de recursos, particularmente combustibles como el Petróleo, gas y carbón. Por lo cual la economía se ve impulsada con la creciente demanda de gran variedad de productos de consumo masivo en la industria de la química, farmacéutica, alimenticia, energética y demás. De lo anterior se deriva uno de los problemas que enfrenta la sociedad, pues muchos de estos productos son derivados del petróleo, un producto explotado a nivel industrial y en el cual se usa una gran cantidad de recursos hídricos<sup>6</sup>.

El uso del agua por parte de la industria petrolera representa aproximadamente el 20% de las extracciones globales y está predominantemente destinado a la producción de energía, la cual es responsable de alrededor del 75% de las extracciones de agua de este sector, mientras que el 25% restante se destina a la producción. (WWAP, 2014). Las estimaciones sugieren que la demanda general de agua por parte de la industria aumentará en todas las regiones del mundo hasta un 85% durante el periodo 2018 al 2035, donde la demanda de agua para usos industrial y doméstico probablemente crecerá mucho más rápido que la demanda para uso agrícola<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> *Ibíd.*

<sup>7</sup> PROGRAMA MUNDIAL DE LAS NACIONES UNIDAS DE EVALUACIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS – WWAP / ONU-AGUA. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. París, UNESCO. 2018. Disponible en: <http://unesdoc.unesco.org/images/0026/002614/261494s.pdf>.

Por su parte la actividad petrolera es una de las industrias que más impactos ambientales y en la biodiversidad genera a nivel local y global. Para analizar estos impactos de la industria petrolera, no podemos limitarnos a analizar el impacto que el petróleo crudo tiene en cada una de las especies o en los ecosistemas, sino que hay que entender cómo funciona la industria de la extracción petrolera, pues para extraer petróleo del subsuelo, hay una serie de prácticas operacionales que alteran el equilibrio ecológico y afectan a las comunidades biológicas, contaminando tanto el aire, suelo y el agua de una región particular. Esto debido a que en los procesos de extracción de crudo, refinación y petroquímica, se emplea abundante agua que al cumplir su función, se desecha contaminada con sustancias de distinta índole (polvos, iones metálicos, hidrocarburos, aceites y otros compuestos orgánicos). En una buena parte de los casos, la complejidad química de los contaminantes presentes en estas aguas dificulta su tratamiento de forma económica; específicamente cuando se trata de mezclas crudo/agua, la separación se hace muy complicada si el crudo se encuentra emulsionado en el agua (químicamente estabilizado o no) y más aún si las gotas del mismo son sumamente pequeñas. En todo caso los procesos de tratamiento son siempre de naturaleza física. La fracción de los hidrocarburos que se disuelve es siempre la más difícil de tratar<sup>8</sup>.

### **1.3 ETAPAS DE PRODUCCIÓN PETROLERA**

**1.3.1 Exploración.** En esta se usa la prospección sísmica, que consiste en un proceso geofísico que crea temblores artificiales de tierra, con el uso de explosivos que causan ondas con las que se hace una ecografía del subsuelo, donde aparecen las diversas estructuras existentes, incluyendo estructura que

---

<sup>8</sup> RUBIO, J.; SOUSA, M., and SMITH, R. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Marzo de 2002. Vol. 15, Núm. 3. pp. 139-155 [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00216-3)

potencialmente pueden almacenar hidrocarburos. Estas detonaciones afectan los acuíferos produciéndose contaminación de las aguas subterráneas, pozos y vertientes de agua. A nivel de cuerpos de agua superficial se produce erosión de las zonas de playa y sedimentación de los ríos.

**1.3.2 Perforación.** Luego de la prospección sísmica se inicia la fase de perforación, donde se inicia la generación de desechos contaminantes, siendo los más importantes los cortes y lodos de perforación. Los cortes de perforación están compuesto de una mezcla heterogénea de rocas, puede incluir metales pesados, sustancias radioactivas u otros elementos contaminantes y pueden contener en mayor o menor grado por hidrocarburos. Son pues agentes contaminantes y entre mayor es la profundidad a la que se perfora, mayores serán los niveles de toxicidad. En cuanto a los lodos de perforación, estos pueden ser en base a aceite o agua. Estos contienen una gran cantidad de aditivos químicos, los cuales se bombean al pozo productor para actuar como lubricante y refrigerante para la broca. También contienen además biocidas para controlar la presencia de agentes biológicos presentes en las distintas formaciones geológicas. Los desechos producidos en la perforación son colocados en piscinas abiertas en el medio ambiente sin ningún tratamiento. En estas piscinas se colocan también los desechos que se generan cuando se reacondicionan los pozos petroleros, se limpia el crudo u otras sustancias que se adhieren a la tubería. Estas piscinas abiertas son un importante foco de contaminación, pues los desechos migran a las capas subterráneas del suelo y las piscinas se desbordan cuando la lluvia es abundante, contaminando las fuentes de agua superficiales.

En cuanto a la técnica de la fractura hidráulica o también conocido en inglés como hydraulic fracture o fracking, es una práctica que se realiza con el objetivo de extraer gas o petróleo no convencional que se encuentra atrapado en las rocas madre. Dichas rocas se encuentran aproximadamente a dos kilómetros de

profundidad. Para ello se perfora la tierra inyectando agua, arena y más de 260 químicos de los cuales según el Informe de 2011 de la Comisión de Medio Ambiente, Salud Pública y Alimentaria del Parlamento Europeo, la mayoría son sustancias tóxicas, alergénicas, mutágenas y carcinógenas. Según datos de los estudios realizados, solo se devuelve a la superficie entre un 15% y un 80% de la mezcla, lo cual pone de manifiesto que por lo menos un 20%, siendo optimistas se desvía de alguna forma, y esta forma es mediante la filtración que se da a la tierra por medio de las fracturas producidas y de la tierra se contaminan los mantos subterráneos que abastecen de agua potable a la población<sup>9</sup>.

**1.3.3 Extracción.** En esta fase el problema más significativo es el agua salobre presente en los yacimientos petroleros, la cual sale a la superficie asociada con el crudo. Es conocida también como agua de formación, y representa uno de los problemas con mayor dificultad enfrenta la industria petrolera. El agua de formación es un agua sedimentaria de 150 millones de años. La cual debido al prolongado contacto agua/roca, concentra altos niveles de salinidad, particularmente cloruro de sodio y otros sólidos. En 1993 La Agencia de Protección Ambiental (EPA) estableció límites de toxicidad de 29 ppm de petróleo y grasas como promedio mensual de descargas de aguas de producción, con un promedio diario máximo de 42 ppm. En cuanto a la EPA, esta identifica y clasifica los sitios de desechos peligrosos más serios en los Estados Unidos, en particular los que están contaminados con componentes de los hidrocarburos totales de petróleo liberados producto de la explotación petrolera<sup>10</sup>.

---

<sup>9</sup> THOMAS, Merryn; PARTRIDGE, Tristan; BARBARA, Harthorn and PIDGEON, Nick. Deliberating the perceived risks, benefits, and societal implications of shale gas and oil extraction by hydraulic fracturing in the US and UK. *Nature Energy* volume 2, Article number: 17054. 2017. pp. 1 - 7.

<sup>10</sup> AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES. División de Toxicología y Medicina Ambiental. [En Línea]. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. Septiembre de 1999. Recuperado el 01 de 2012, de Resumen de Salud Pública Hidrocarburos Totales de Petróleo. [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs123.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs123.pdf)

El término hidrocarburos totales de petróleo (TPH) se usa para describir a un grupo extenso de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo. En este sentido, los TPH son realmente una mezcla de sustancias químicas. Se les llama hidrocarburos, porque casi todos los componentes están formados enteramente de hidrógeno y carbono.

#### **1.4. AGUA CONTAMINADA POR HIDROCARBUROS**

La contaminación del agua por hidrocarburos totales de petróleo (TPH) es un hecho que ocurre con relativa frecuencia en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimiento tanto subterráneas como superficiales y en otros cuerpos de agua. Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud.

De acuerdo con Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, algunos componentes de los TPH, especialmente los compuestos más pequeños como el benceno, tolueno y xileno, pueden afectar el sistema nervioso de seres humanos. Las exposiciones a cantidades suficientemente altas pueden ser fatales. La inhalación de concentraciones de benceno más altas que 100 partes por millón durante varias horas puede producir fatiga, dolor de cabeza, náusea y adormecimiento. Sin embargo, la exposición durante un período prolongado puede producir daño permanente del sistema nervioso central. En el caso de ingestión de algunos productos de petróleo tales como gasolina y kerosén, produce irritación de la garganta y el estómago, depresión del sistema nervioso, dificultad para respirar y neumonía debido al paso de líquido hacia los pulmones. Los componentes de algunas fracciones de los TPH también pueden afectar la sangre, el sistema

inmunitario, el hígado, el bazo, los riñones y los pulmones. Algunos componentes de los TPH pueden irritar la piel y los ojos<sup>11</sup>.

## 1.5 NORMATIVIDAD PARA EL VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES ASOCIADAS CON HIDROCARBUROS

En la RESOLUCIÓN 631 DE 2015 Del MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE de Colombia en El ARTÍCULO 11, se establecen los parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas a cuerpos de aguas superficiales de actividades asociadas con hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural y derivados). Los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de Aguas Residuales no Domésticas (ARnD) a cuerpos de aguas superficiales de las actividades asociadas con hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural y derivados) a cumplir, serán los siguientes:

Tabla 1. Vertimientos para la industria de extracción de petróleo crudo y gas natural. Proyecto de norma – Colombia

Parámetro	Unidades	Cuerpo de agua superficial	Alcantarillado público
<b>GENERALES</b>			
<b>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</b>	mg/L O <sub>2</sub>	400	800
<b>Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)</b>	mg/L O <sub>2</sub>	200	280
<b>Sólidos Suspendidos Totales</b>	mg/L	50	900
<b>Sólidos sedimentables (SSED)</b>	mL/L	15	25
<b>Material Flotante</b>	mg/L	0,5	-
<b>Grasas y Aceites</b>	mg/L	15	50

<sup>11</sup> Ibíd.

Fenoles	mg/L	0,2	0,2
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	8	10
<b>HIDROCARBUROS</b>			
Hidrocarburos Totales(HTP)	mg/L	10	20
Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP)	mg/L	0,05	0,5
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	µg/L	20	100
Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles (AOX)	mg/L	0,05	0,5
<b>NUTRIENTES</b>			
Fósforo Total (P)	mg/L	2	4
<b>COMPUESTOS NITROGENADOS</b>			
Nitrógeno Total (N)	mg/L	10	-

Parámetro	Unidades	Cuerpo de agua superficial	Alcantarillado público
<b>IONES</b>			
Cianuro (CN <sup>-</sup> )	mg/L	1	2
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	1200	3000
Fluoruros (F <sup>-</sup> )	mg/L	5	10
Sulfatos (SO <sup>2-</sup> ) <sub>4</sub>	mg/L	300	500
Sulfuros (S <sup>2-</sup> )	mg/L	1	2,5
<b>METALES Y METALOIDES</b>			
Aluminio (Al)	mg/L	0,5	1,5
Arsénico (As)	mg/L	0,1	0,3
Bario (Ba)	mg/L	0,5	5
Boro (B)	mg/L	0,5	2
Cadmio (Cd)	mg/L	0,1	0,1
Cinc (Zn)	mg/L	3	5,5
Cobre (Cu)	mg/L	1	2,5
Cromo (Cr)	mg/L	0,5	1,4
Estaño (Sn)	mg/L	1	1,5
Hierro (Fe)	mg/L	1	2,5
Litio (Li)	mg/L	0,1	2,5
Magnesio (Mg)	mg/L	No definido	No definido
Manganeso (Mn)	mg/L	0,1	3
Mercurio (Hg)	mg/L	0,01	0,2

<b>Molibdeno (Mo)</b>	mg/L	0,01	0,1
<b>Níquel (Ni)</b>	mg/L	0,5	2
<b>Plata (Ag)</b>	mg/L	0,5	1
<b>Plomo (Pb)</b>	mg/L	0,2	0,25
<b>Selenio (Se)</b>	mg/L	0,2	0,25
<b>Vanadio (V)</b>	mg/L	1	2

Fuente: COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 631. (Marzo 17 de 2015). “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público, y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial. Bogotá D.C. No. 49.486 de 18 de abril de 2015.

## 1.5 LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el universo (después del hidrógeno, helio y oxígeno). Además de ser un elemento polimórfico, el cual puede existir en tres formas diferentes, diamante, grafito y como fullerenos. La principal diferencia entre el diamante y el grafito es que los enlaces del carbono presentan una hibridación  $sp^3$  (tetraédrica) en el diamante y una hibridación  $sp^2$  (trigonal) en el grafito. Como resultado, el diamante tiene estructuras cristalinas tridimensionales, mientras que el grafito consiste en láminas de carbono.

Estos compuestos poseen un carácter extraordinario que las convierte en uno de los materiales de nueva generación con mayor aplicabilidad. Su interés engloba un elevado número de disciplinas de la ciencia y la tecnología. La clave se encuentra en la perfección de la estructura nanométrica que los caracteriza. Están constituidas por una lámina de átomos de carbono organizados en una red hexagonal con espesor atómico. Esta lámina bidimensional es conocida con el nombre de grafeno. Si se enrolla sobre sí misma y se cierra en los extremos por la inclusión de defectos topológicos pentagonales se obtiene una estructura

unidimensional llamada nanotubo de carbono. Una versión similar con formato esférico constituye la familia de fullerenos.

**1.6.1 El Grafito.** Es una forma de carbono elemental que presenta una estructura cristalina con morfología laminar. En cada capa o plano basal, los átomos de carbono establecen enlaces covalentes y generan una red de anillos de tipo bencénico fusionados. En sus dos formas cristalinas (hexagonal y romboédrica), las láminas interaccionan “débilmente” a través de fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje c (perpendicular a los planos basales) y presentan una separación  $d_{002} \approx 3,35 \text{ \AA}$ <sup>12</sup>.

El grafito en hojuelas (“flakes”) es probablemente la forma natural de grafito más empleada en reacciones químicas, incluyendo su oxidación. Se purifica para remover la contaminación heteroatómica a través de procesos de separación mecánica, flotación, tratamiento químico o térmico. Esta variedad de grafito exhibe un alto grado de cristalización y una morfología laminar muy delgada. Actualmente la fuente más abundante y económica para la obtención de grafeno es el grafito<sup>13</sup>.

**1.6.2 El Óxido de Grafito.** Se considera como producto de la oxidación vigorosa del grafito empleando mezclas oxidantes fuertes que contienen uno o más ácidos concentrados y compuestos con alta capacidad oxidativa. La estructura química depende principalmente del tipo de grafito empleado como base y de las condiciones del proceso oxidativo a través del cual este material es derivado. En cuanto al óxido de grafito con alto grado de exfoliación, este se puede considerar como óxido de grafeno, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida. Estos dos materiales se denotan indistintamente

---

<sup>12</sup> CAREY, Francis. Química Orgánica. 6 ed., Ed. Mc Graw Hill, México. 2006, pp. 445.

<sup>13</sup> WISSLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. Elsevier, Journal of Power Sources. 2006. No. 156. pp. 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>

en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide). El óxido de grafito presenta una morfología laminar. Aunque conserva parte de la cristalinidad y la conjugación electrónica del grafito, estos dos materiales exhiben propiedades estructurales muy diferentes el uno del otro.

La estructura exacta del GO ha sido difícil de determinar y aún no se ha dilucidado por completo; sin embargo, está claro que durante la oxidación una fracción de los átomos de carbono en las capas de grafito establece nuevos enlaces con átomos de oxígeno. Esto da origen a los grupos funcionales característicos de este material: epóxido, hidroxilo, ceto y carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales induce un incremento en la distancia que separa las capas. Adicionalmente, moléculas o iones pueden intercalarse entre las láminas de GO, contribuyendo de esta forma al incremento de la distancia interplanar lo que conlleva a la obtención del óxido de grafeno<sup>14</sup>.

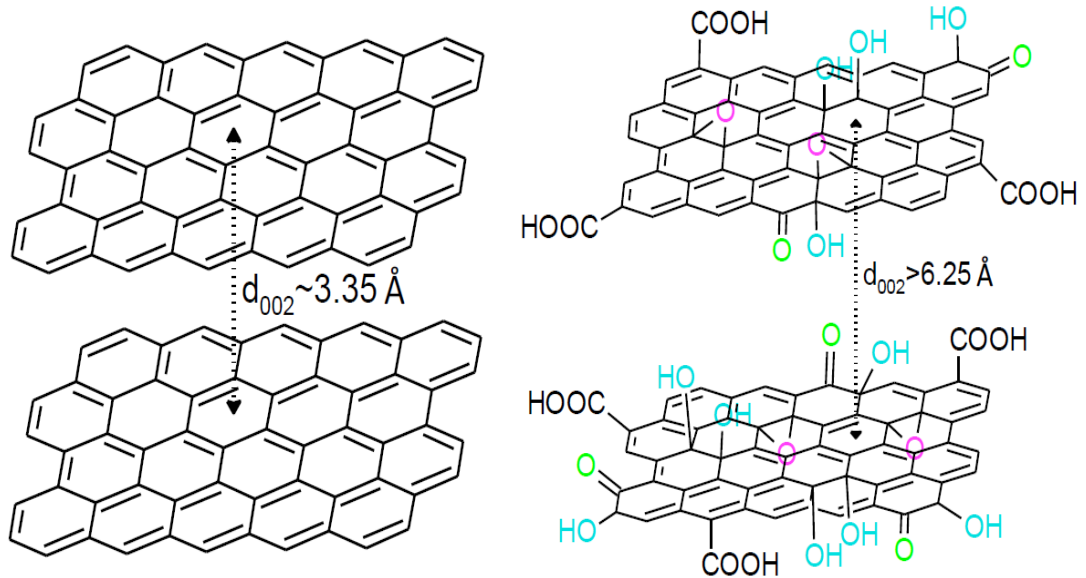
**1.6.3. El Óxido de Grafeno.** Es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, THF, DMF, etc. Basados en estudios de carga superficial, la estabilización de las dispersiones coloidales de GO también se atribuye a la repulsión electrostática entre sus láminas. Algunos modelos estructurales del óxido de grafeno sugieren que los grupos –OH y –O– se encuentran sobre los planos basales de la red de carbono, mientras que los grupos –COOH y C=O se ubican en la periferia<sup>15</sup>.

---

<sup>14</sup> MARTÍNEZ-GUERRA, M., y CIFUENTES-QUINTAL, R. Grafeno: Un paso hacia el futuro. Mundo Nano. Universidad Autónoma de México. 2009. 1 (2), pp. 15-16.

<sup>15</sup> GENG, Yan; WANG, Jun and KIM, Jang. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. [On Line]. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336, pp. 592–598. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.005>

Figura 1. Representación esquemática del grafito y el óxido de grafeno



**1.6.4. El Grafeno.** Es un nanomaterial bidimensional de carbono, con capas simples de carbonos hibridizados  $sp^2$  acomodados en anillos de seis miembros. Tiene el aspecto de un enrejado de átomos de carbono unidos por enlaces  $\sigma$ . Cada átomo de carbono en la malla tiene un orbital  $\pi$  que contribuye en la deslocalización electrónica<sup>16</sup>. La principal diferencia entre el grafito y el grafeno, es la separación laminar de las capas del enrejado. La ruptura de las capas es reflejada en el incremento del espacio interlaminal desde 3,35 Å para el grafito y más de 6,25 Å para el GO (figura 1)<sup>17</sup>.

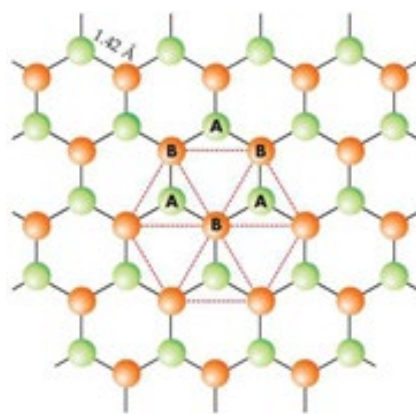
El grafeno tiene buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, con valores teóricos de área específica de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ . El óxido de grafeno (GO) es un grafeno con muchos grupos funcionales que contienen oxígeno (hidroxil, epoxy, carbonil,

<sup>16</sup> ZHU, Yanwu, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 2010, vol. 22, no 35, p. 3906-3924.

<sup>17</sup> CANO, Manuela, Desarrollo de materiales avanzados basados en nanotubos de carbono y grafeno. Universidad de Zaragoza. Tesis Doctoral. 2013.

carboxil), localizados en el plano basal C-C y sus bordes, que se mantendrán unidos por fuerzas Wan der Waals como se muestra en la figura 2, La celda unidad del grafeno contiene dos átomos de carbono y encierra una superficie de  $0.052 \text{ nm}^2$ . Así, es posible calcular su densidad, la cual tiene un valor de  $0.77 \text{ mg/m}^2$ . Una red hipotética de grafeno con una superficie de  $1 \text{ m}^2$ , pesaría tan sólo  $0.77 \text{ mg}$ <sup>18, 19</sup>

Figura 2. Estructura cristalina del grafeno.



**1.6.5. El Poliuretano de Grafeno.** Es un compuesto sintetizado a partir del Oxido de grafeno Reducido (RGO). Es un compuesto novedoso desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander. En general, este material se obtiene a partir del proceso de polimerización entre el óxido de grafeno y un diisocianato como el Diisocianato de 4,4' difenilmetano. Con el cual se planean realizar diferentes estudios, entre ellos el presente, aplicado a la remoción de hidrocarburos en aguas.

<sup>18</sup> RODRIGUEZ, Claramaria. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocomposites poliméricos. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis Doctoral. San Nicolás de los Garza. 2012.

<sup>19</sup> CAO, J. KAI, G. and YONG, K. Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction. 2012. pp. 5097–5105. DOI: 10.1007/s10853-012-6383-5

## 1.7 MODELOS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL GO

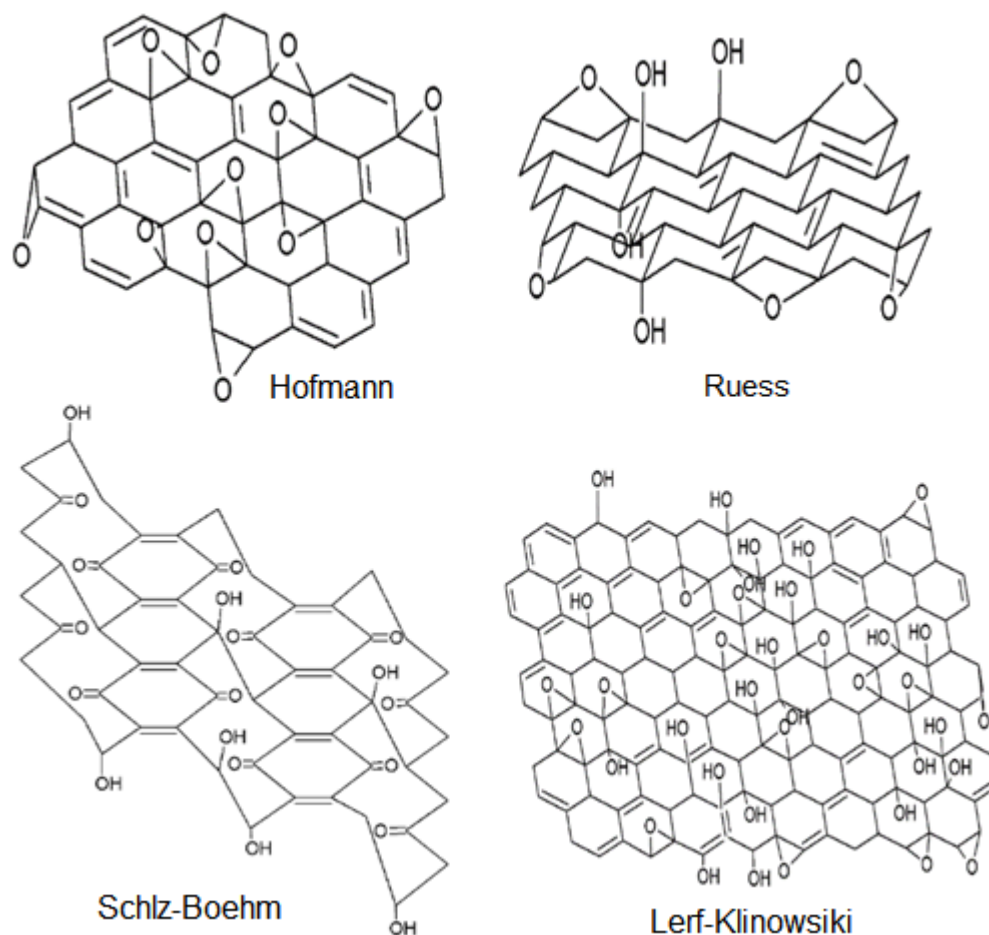
Con el paso del tiempo, se han venido desarrollando diferentes modelos estructurales para el GO. Primero, Hofmann propuso que sólo los grupos epoxy (-O-) son situados en la superficie. A pesar que este modelo explica la presencia de grupos con oxígeno, no proporciona información sobre otros grupos químicos<sup>20,21</sup>. Más adelante, Ruess sugiere que las capas de carbono son rugosas y contienen hidrógeno. El modelo de Ruess fue revisado por Scholz y Boehm, quienes sugieren la presencia de grupos de cetona en el GO y que las capas de carbón están apiladas. En 1998, Lerf y Klinowsky propusieron un nuevo modelo estructural basado en experimentos de RMN. Ellos asumen que los grupos hidroxil (-OH) y epoxy (-O-) están presentes en la superficie del GO y los grupos carboxil (-COOH) están localizados en los bordes de las capas (figura 3). En general, el GO usualmente tiene varios grupos que contienen oxígeno en su superficie, esto es debido a que el GO es un compuesto no estequiométrico con una variedad de composiciones dependiendo de las condiciones de síntesis<sup>21</sup>.

---

<sup>20</sup> HUMMERS JR, William S., and OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American chemical society*, 1958, vol. 80, no 6, p. 1339-1339.

<sup>21</sup> LOW H., Sen and BEGUM, Shahida. Model, synthesis and applications of graphene oxide: a review. *Center for Advance Materials, Universiti Tenaga Nasional, Kajang, Selangor, Malaysia, Volume 3 Issue 2, March 2014*, pp. 61-65. DOI: <http://dx.doi.org/10.1680/nme.13.00031>

Figura 3. Diferentes modelos de la estructura química del GO



El óxido de grafeno (GO) es sintetizado por oxidación y exfoliación química del grafito siguiendo ya sea el método de Brodie, Staudenmaier, Hummers o modificaciones de éstos<sup>22</sup>. En los primeros hallazgos se reporta a Brodie quien encuentra que la mezcla oxidante ( $\text{KClO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  fumante) puede formar GO solo con carbonos grafitizables que contiene regiones con estructura gráfica<sup>23</sup>. Más adelante, Staudenmaier reporta la formación de GO cuando se calienta grafito con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{KClO}_4$  y en 1957, Hummers y Offeman preparan GO usando

<sup>22</sup> HUMMERS JR, William S., and OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American chemical society*, 1958, vol. 80, no 6, p. 1339-1339.

<sup>23</sup> MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KMnO<sub>4</sub><sup>24</sup>. Finalmente Marcano y colaboradores sustituyen el nitrato de sodio por ácido fosfórico, un ácido orgánico que no produce gases tóxicos durante la oxidación y está libre de producción de ácido nítrico in situ<sup>25</sup>.

La exfoliación es un importante paso en la síntesis de GO y es usualmente logrado en soluciones líquidas usando ultrasonido. En general, los procedimientos para obtener óxido de grafeno, involucran polvo de grafito mezclado con solventes y una exposición de las soluciones a sonicación. Recientemente, se han desarrollado otros métodos para exfoliación y reducción simultánea de GO y obtener hojuelas de grafeno por tratamiento térmico y microondas.

## 1.8 APLICACIONES DEL GRAFENO

Hay avances notables en la síntesis de hojas de óxido de grafeno que ofrecen posibilidades de uso en la confección de membranas con permeabilidad controlada, en conductores iónicos anisotrópicos, en superconductores y en materiales para almacenaje molecular. Las nanoláminas de GO pueden acoplarse por entrecruzamiento para la obtención de papel de óxido de grafeno, el cual exhibe una elevada rigidez y fuerza mecánica. También se emplea El óxido de grafeno como sustrato para una variedad de transformaciones químicas, entre las que se destaca su conversión en grafeno químicamente reducido<sup>26</sup>.

---

<sup>24</sup> HOFMANN, Ulrich; HOLST, Rudolf. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1939, vol. 72, no 4, p. 754-771.

<sup>25</sup> BRODIE, B. C.; TRANS, P. and LOND, R. S. On the Atomic Weight of Graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, vol. 149, p. 249-259.

<sup>26</sup> WANG, G., YANG, J., PARK, J., X. GOU, B., and WANG, Liu. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no 22, p. 8192-8195.

Desde la última década, se ha visto un aumento en el uso de grafeno y materiales basados en grafeno para la remediación ambiental, ya que estos materiales, gracias a su larga área superficial, su deslocalización electrónica y a los fuertes grupos funcionales en la superficie, pueden ser potentes adsorbentes<sup>27</sup>.

La utilización de los materiales basados en grafeno como adsorbentes puede ofrecer varias ventajas. Primero, estos materiales poseen dos planos basales disponibles para la adsorción de contaminantes. Segundo, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) pueden ser fácilmente sintetizados por exfoliación química del grafito, sin usar aparatos complejos o catálisis<sup>28</sup>. Diferentes estudios muestran que la adsorción de aceite está relacionada con las propiedades de los grupos funcionales que lo componen. Grupos como el O-H, C=O y C-O son responsables de la adsorción del aceite. Además, el GO funcionalizado tiene una excelente capacidad de separar rápidamente las emulsiones O/W<sup>29</sup>.

Siguiendo esa línea, pero involucrando más al grafeno, Jing Li y colaboradores diseñaron un aerogel de grafeno reforzado con tri-isocianato para la adsorción de crudo. Al igual que en otros casos, el óxido de grafeno fue preparado por exfoliación del óxido de grafito en agua por sonicación. El óxido de grafeno fue después amino-funcionalizado usando trietilentetramina y el hidrogel amino-funcionalizado formado fue reducido y auto ensamblado bajo condiciones hidrotérmicas. El hidrogel de grafeno fue reforzado con tri-isocianato. Para probar su efectividad, usaron el hidrogel en una dispersión de 1mg/mL de crudo en

---

<sup>27</sup> ZHAO, G.; LI, J.; REN, X.; CHEN, C., and WANG X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental science & technology*, 2011, vol. 45, no 24, p. 10454-10462.

<sup>28</sup> RAO, G., LU, C. and SU, F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and Purification Technology*, 2007, vol. 58, no 1, p. 224-231.

<sup>29</sup> GUO J., LIU Q, LI M, WU Z. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 273, no 1-3, p. 213-218.

octano. Después de la adsorción a 35°C por dos días, la concentración de la solución se redujo a 0,15mg/mL. Ellos explican que la capacidad de adsorción del hidrogel es debido a que el grafeno tiene alta capacidad de adsorción hacia moléculas orgánicas, especialmente para moléculas aromáticas con interacciones  $\pi$ - $\pi$ ; y que los hidrogeles tienen una estructura con abundantes poros, por lo que las moléculas orgánicas pueden ser adsorbidas por estos poros<sup>30</sup>.

De igual manera, Can Liu y colaboradores, diseñaron una espuma de poliuretano con nanopartículas de magnetita en donde el GO fue soportado. El óxido de grafeno y la magnetita fueron depositados por inmersión y sellados en un microondas. Con este trabajo se pudo mostrar un método fácil de funcionalizar espumas de poliuretano con capacidad adsorbente y reutilizable. Al funcionalizarla con el GO, la espuma se vuelve superhidrofóbica y superoleofílica, demostrando así una alta eficacia en absorción de heptano, octano, hexano, aceite de maní y aceite hidráulico en agua<sup>31</sup>.

A lo largo de los últimos años se ha venido investigando a gran escala sobre estas aplicaciones, en el caso de la separación de aceite y agua, se han presentado diferentes trabajos en donde se involucra el óxido de grafeno. Uno de ellos es en la formación de espumas. En este caso, Ricky Tjandra y colaboradores de la universidad de Waterloo, unieron covalentemente el óxido de grafeno reducido (rGO) a la superficie de una espuma de poliuretano usando dos agentes de acoplamiento: (3-aminopropil) trietoxilano y el (trietanolaminato) isopropoxido de titanio (IV). Con este trabajo evaluaron la capacidad de absorción de la espuma en emulsiones de aceite de bomba y agua donde lograron una absorción de

---

<sup>30</sup> LI, Jing; WANG, Fu, and LIU, Chun-yan. Tri-isocyanate reinforced graphene aerogel and its use for crude oil adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 2012, vol. 382, no 1, p. 13-16.

<sup>31</sup> LIU, Can, et al. Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, vol. 468, p. 10-16.

alrededor de 30 g/g, pudiendo reutilizarla hasta por cinco ciclos, aunque con cada ciclo se disminuía su capacidad absorbente<sup>32</sup>.

Siguiendo la misma línea, Safarpour y colaboradores de la universidad de Tabriz en Irán, diseñaron una modificación con óxido de grafeno reducido y TiO<sub>2</sub> a una membrana de PVDF (polifluoruro de vinilideno). En este trabajo también demostraron que al modificar la membrana hay una mejora en la hidrofiliidad. En este caso, la mejora de la membrana GO/PVDF comparada con la membrana sin modificar, es debido a la gran cantidad de grupos oxigenados de las nanohojuelas de GO dispersadas en la matriz polimérica. Y en el caso de la membrana TiO<sub>2</sub>/PVDF, la alta hidrofiliidad de la membrana modificada puede ser relacionada a la alta afinidad del TiO<sub>2</sub> al agua<sup>33</sup>.

Por otro lado, en 2015, Juan Liu y colaboradores, determinan que, al agregar una pequeña cantidad de suspensión de GO en una emulsión de O/W fabricada por ellos con crudo de China, se logra una eficiente ruptura de la estabilidad de la emulsión, logrando separar la parte oleosa del agua (figura 4)<sup>34</sup>.

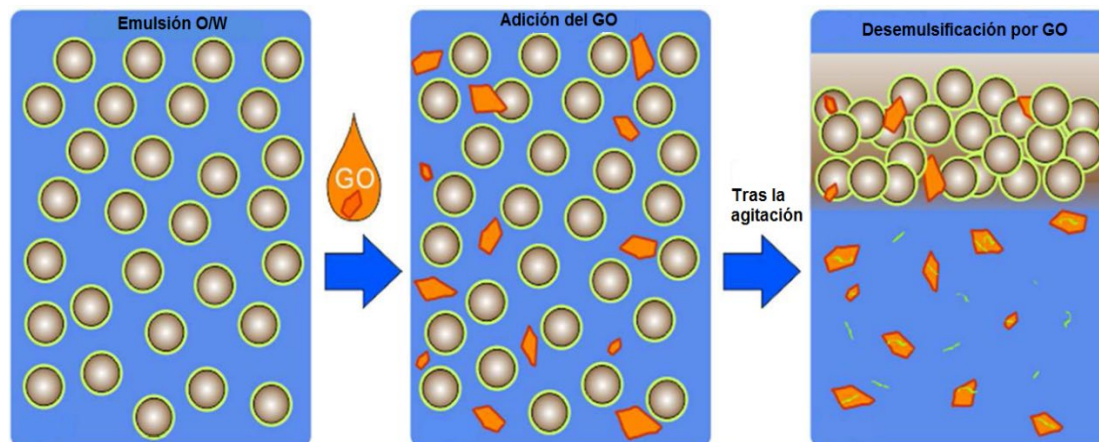
---

<sup>32</sup> TJANDRA, Ricky, et al. Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, no 14, p. 3657-3663.

<sup>33</sup> SAFARPOUR, Mahdie; KHATAEE, Alireza; VATANPOUR, Vahid. Effect of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 140, p. 32-42.

<sup>34</sup> LIU, Juan, et al. Demulsification of crude oil-in-water emulsions driven by graphene oxide nanosheets. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 7, p. 4644-4653.

Figura 4. Ilustración del proceso de desemulsificación después de agregar GO.



Esto se explica porque como un anfipático, el GO con bordes hidrofílicos y plano basal hidrofóbico, puede dispersarse en la fase agua. Una vez esto se ha adicionado en la emulsión, el GO se dispersará uniformemente en la fase acuosa y alcanzará la interface aceite-agua contactando las moléculas de asfaltenos y resinas<sup>35</sup>. El GO al tener una estructura química similar de anillos aromáticos conjugados que los asfaltenos y resinas, tienen un gran sistema  $\pi$  deslocalizado. Las interacciones no covalentes tales como interacciones  $\pi$ - $\pi$  son usualmente usadas para explicar la fuerte adsorción y el decrecimiento de las fuerzas de repulsión en la interface aceite-agua<sup>36</sup>.

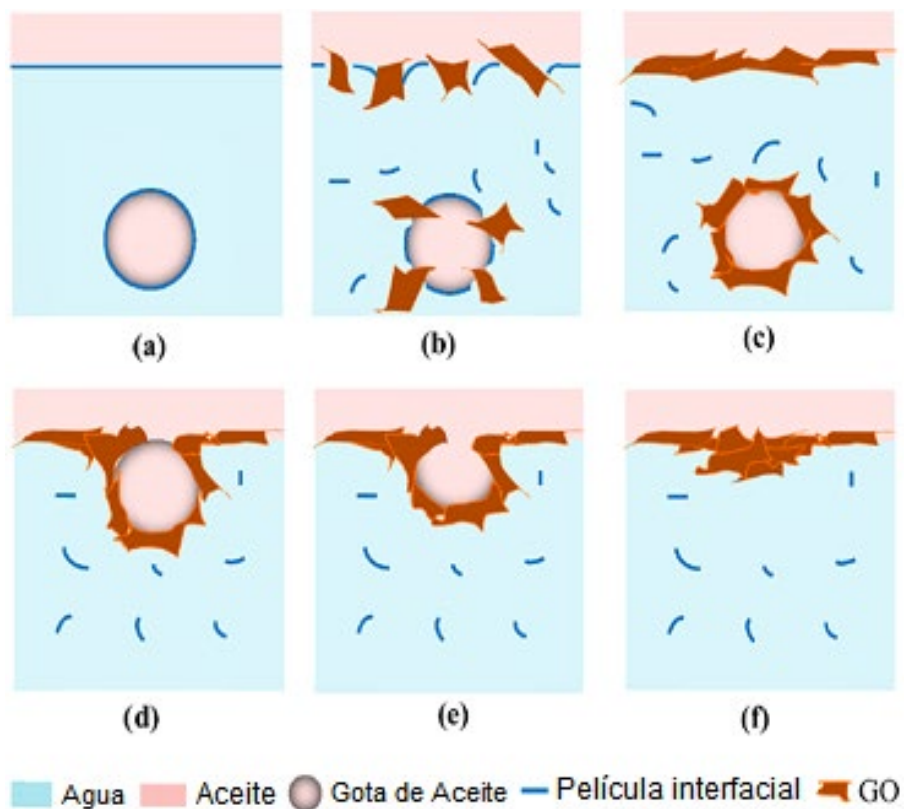
Más adelante, Wang y colaboradores, evaluaron el proceso de rompimiento de una emulsión de aceite en agua con una suspensión de GO. En este caso se siguió el proceso mirando el cambio del tamaño de las gotas con un microscopio y el potencial  $\zeta$ . Con esto demostraron que las hojuelas de óxido de grafeno son capaces de disminuir la tensión interfacial de la emulsión, logrando así el

<sup>35</sup> WANG, Huanjiang, et al. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. RSC Advances, 2016, vol. 6, no 108, p.

<sup>36</sup> Ibíd.

rompimiento de la emulsión y la separación del crudo. Explican que el grafeno al tener contacto con el aceite, desestabiliza la tensión interfacial de las gotas, permitiendo que se rompan y coalescan permitiendo su superación. En la figura 5 se puede ver cómo las hojuelas de GO penetran en la película interfaz. Cuando la gota de aceite fue liberada a la interfaz, las hojuelas de GO superiores tienen a apilarse con las hojuelas de GO que envuelven el aceite y se va aglomerando en la parte superior<sup>37</sup>.

Figura 5. Ilustración esquemática del proceso de coalescencia de las gotas de aceite.



<sup>37</sup> HU, Xuebing, et al. Graphene oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane with efficient salt rejection for water purification. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2018, vol. 18, no 6, p. 2162-2169.

Siguiendo con la problemática de descontaminación de aguas con crudo en la industria petrolera y teniendo en cuenta la problemática que generan las emulsiones al taponar las membranas, Xuebing Hu y colaboradores de la academia China de ciencias, mejoraron la capacidad de separación de una membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con óxido de grafeno. Esta modificación hace que la membrana tenga un flujo mayor que la no modificada, ya que al modificarla con el óxido de grafeno logran que se comporte más hidrofóbica y más oleofílica, reteniendo el crudo en su superficie, dejando pasar el agua libre y evitando así su taponamiento<sup>38</sup>.

## 1.9. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

La espectroscopia comprende el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (REM) con la materia. La química moderna experimental requiere el empleo de muchas técnicas espectroscópicas, las cuales desempeñan un papel fundamental en la investigación científica. La radiación utilizada en cada técnica se encuentra en una región específica del espectro electromagnético.

**1.9.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible.** La espectroscopia UV-Vis es una técnica que permite analizar las transiciones electrónicas de compuestos iónicos o moleculares que ocurren en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético (180-800 nm). A través de esta técnica es posible determinar las longitudes de onda de máxima absorción de cada sustancia que pueda excitarse electrónicamente en dicha región. Las medidas de absorción de la radiación UV-Vis encuentran una enorme aplicación en la identificación de una gran variedad de compuestos. Generalmente, la espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia **T** o de la absorción **A** de

---

<sup>38</sup> Ibíd.

disoluciones que se encuentran en celdas transparentes con un camino óptico de cm. Bajo determinados parámetros, la concentración de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia de acuerdo a la siguiente expresión matemática, conocida como **ley de Beer**:

$$A = - \log T = \epsilon bc \quad (E1)$$

El coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) es característico de cada sustancia y su determinación proporciona información sobre la identidad de la misma. La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio.

Los electrones no enlazantes también contribuyen a la absorción de la radiación UV-Vis.

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis en compuestos orgánicos se basan en transiciones de los electrones  $\eta$  y  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$  porque la energía requerida para estos procesos produce bandas de absorción dentro de una región espectral experimentalmente accesible (~200 - 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de grupos funcionales insaturados que aportan los electrones  $\pi$ . A estos grupos absorbentes se les denomina cromóforos. Aunque la espectroscopia UV-Vis no puede proporcionar la identificación inequívoca de un compuesto orgánico o inorgánico, el espectro de absorción puede ser útil para detectar la presencia de ciertos grupos funcionales que actúan como cromóforos<sup>39</sup>.

---

<sup>39</sup> SKOOG, D., y NIEMAN, Holler. Principios de análisis instrumental. 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, España, 2001, pp. 322, 353-355 (UV-Vis). 411, 438-441, 450-452 (IR). 291, 297-298, 315 (DRX). 578, 592-593 (Microscopías).

**1.9.2. Espectroscopia de Infrarrojo.** La espectroscopia de Infrarrojo (IR) es una técnica muy valiosa en el análisis estructural e identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, donde la radiación más empleada se encuentra en el rango de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo medio). Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencias e intensidades específicas. La espectroscopia IR incluye la recolección de la información y el análisis de la absorción en la forma de un espectro. Las frecuencias en las que hay absorción de la radiación infrarroja ("picos" o "señales") se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales de los enlaces del compuesto analizado, contribuyendo de esta forma a su identificación. Con frecuencia, la preparación de la muestra es la parte que más tiempo requiere en la toma de un espectro IR. Una de las técnicas más empleadas en la preparación de las muestras sólidas consiste en la formación de pastillas de bromuro de potasio (KBr). Las sales de haluros de metales alcalinos, pueden ser finamente pulverizadas y comprimidas para formar pastillas traslúcidas como el vidrio. Al usar esta técnica, se prepara una mezcla homogénea de 1 mg o menos de la muestra pulverizada con aproximadamente 100 mg de KBr, y luego se presiona en un troquel especial hasta obtener un disco transparente. Finalmente, la pastilla se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su análisis espectroscópico.<sup>39</sup>

**1.9.3 Difracción de Rayos X.** El análisis de polvos cristalinos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. La mayor parte de los conocimientos sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos se ha dilucidado directamente de estudios de difracción, lo cual ha suministrado un

entendimiento más claro de las propiedades físicas de metales, polímeros y muchos otros sólidos. El método de análisis es usualmente no destructivo, requiere solo pequeñas cantidades de muestra (~0.1 mg), la cual puede presentarse en forma de polvo, sección sólida o película delgada soportada en algún sustrato.

La espectroscopia de rayos X convencional emplea radiación electromagnética (REM) con una longitud de onda en el intervalo de 0.1-25 Å. Cuando los rayos X interactúan con el entorno ordenado de un cristal, se produce interferencia (constructiva y destructiva) de la radiación dispersada, dando origen al fenómeno conocido como difracción. Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva se pueden representar matemáticamente a través de una expresión, conocida como **Ley de Bragg**:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\Theta$$

Donde  $d_{(hkl)}$  es la distancia en Å entre los planos ( $hkl$ ),  $\Theta$  es el ángulo entre el haz incidente de los rayos X y un plano atómico de la red cristalina,  $n$  es un número entero que da el orden de la difracción,  $hkl$  son los índices de Miller que definen la orientación espacial de algún plano del cristal, y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada. La reflexión ocurre solo en aquellos ángulos donde la dispersión desde planos sucesivos está en fase, y esto requiere que la diferencia de trayectoria sea un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda<sup>40</sup>.

DRX también se emplea para la determinación del tamaño de partículas cristalinas, las cuales usualmente presentan imperfecciones y una estructura tipo mosaico, semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas, denominadas cristalitos. Para un material policristalino constituido por cristalitos

---

<sup>40</sup> MARTÍNEZ, M., et al. Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. Estudios geológicos, 2003, vol. 59, no 5-6, p. 267-276.

suficientemente grandes y libres de deformación, los picos de difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá de líneas rectas. En los experimentos reales no se observan líneas en el difractograma, sino picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será la semianchura del pico de difracción. Para determinar el tamaño promedio de los cristalitos se emplea la **ecuación de Scherrer**:

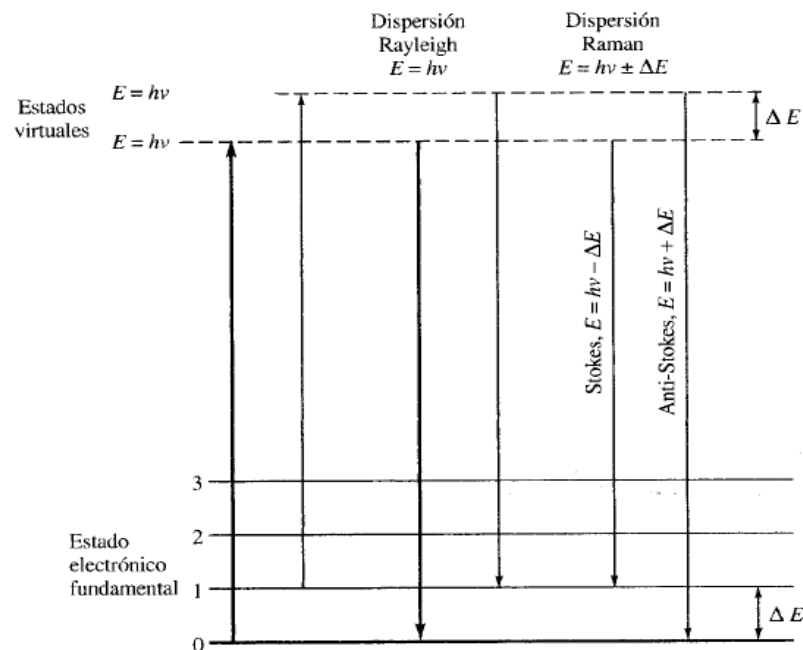
$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_{(hkl)}} \cos\theta_{\beta} \quad (E3)$$

Donde  $L_{(hkl)}$  es el tamaño promedio de los cristalitos medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl),  $\beta$  (ó FWHM) es la anchura del pico a la mitad de su altura,  $\theta$  el ángulo de máxima intensidad del pico expresado en radianes, y  $k$  es la constante de Scherrer que depende tanto de la forma del cristalito como de la manera de definir  $\beta$  y  $L_{(hkl)}$ . Para los materiales con una estructura gráfica  $k \cong 0,9$ .

**1.9.4. Espectroscopia Raman.** La espectroscopia Raman es una de las técnicas de caracterización no destructivas que más se utiliza para determinar la estructura interna de compuestos químicos. El principio físico se basa en el análisis de la dispersión inelástica de un haz, que al interactuar con la muestra experimenta una leve variación en su frecuencia, perturbando el estado vibracional de la molécula. La pequeña fracción de luz dispersada es conocida como dispersión Raman y es característica de cada material e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La luz que no es dispersada se le conoce como dispersión Rayleigh y no genera ninguna información estructural.

En la figura 6, la flecha gruesa de la izquierda representa la variación de la energía de la molécula cuando interactúa con un fotón, absorbiendo una energía igual a  $\hbar\omega$ . Este proceso no está cuantizado, por lo que la molécula puede tomar cualquiera de los infinitos estados virtuales entre el estado fundamental y el primer estado excitado. Las flechas centrales representan las variaciones que dan origen a la dispersión Rayleigh, en las que no hay pérdida de energía. Las flechas de la derecha representan las variaciones que producen la emisión Stokes y anti Stokes. Según la figura 6, La dispersión Stokes ocurre si la energía del fotón dispersado inelásticamente es menor que la del fotón incidente, por lo que la molécula absorbe tal energía perdida por el fotón, llevándola a un estado electrónico vibracional de mayor energía. Por el contrario, si la energía del fotón dispersado es mayor que la del fotón incidente, implica que la molécula cedió parte de su energía hacia el fotón, llevándola a un estado vibracional menor respecto al inicial. Esto se conoce como dispersión Raman Anti-Stokes (Skoog et al., 2001).

Figura 6. Transiciones entre niveles energéticos vibracionales de una molécula



## 1.10 TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS

**1.10.1 Ultrasonido.** La sonicación de alta intensidad es una tecnología versátil empleada en procesos de homogeneización, emulsificación, dispersión, estabilización y reducción del tamaño de partículas sólidas que se encuentran suspendidas en un líquido. La sonoquímica también se fundamenta en la aplicación del ultrasonido para catalizar reacciones químicas. La homogeneización ultrasónica se basa en el fenómeno de la cavitación. Cuando un líquido es sonificado, se producen ondas de sonido que se propagan a través de él en ciclos alternantes de altas y bajas presiones (aprox. 20 kHz). Durante el ciclo de baja presión (rarefacción), se originan pequeñas burbujas de vacío en el líquido y este alcanza la presión de vapor. Cuando las burbujas alcanzan cierto tamaño, colapsan violentamente durante el ciclo de alta presión (compresión). La implosión de las burbujas genera una presión elevada y chorros del líquido a nivel local que se mueven a gran velocidad (~1000 Km/h).

Los procesadores ultrasónicos son dispositivos que pueden emplearse como homogeneizadores, debido a que la cavitación generada por estos equipos produce la ruptura de aglomerados, transformándolos en partículas individuales dispersas, con una distribución más uniforme y estable<sup>41</sup>.

**1.10.2 Análisis Sara.** Este es un método de caracterización de petróleos pesados basado en fraccionamiento, por el cual se separa una muestra de petróleo pesado en cantidades más pequeñas o fracciones, de modo que cada fracción tenga una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de

---

<sup>41</sup> SONICS. Sonics & Materials, Inc. Liquid processing: VibraCel. High intensity liquid processors. (On Line). Disponible en: <http://www.sonics.com/lp.htm>

diferentes especies de peso molecular. En este método, se fracciona el petróleo crudo en cuatro clases de solubilidad, llamadas colectivamente "SARA": Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. Los saturados son, en general, iso y ciclo parafinas, mientras que los aromáticos, las resinas y los asfáltenos forman un continuo de moléculas con peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos en aumento. Los asfáltenos también pueden contener metales como níquel y vanadio. En ocasiones, este método se denomina análisis de deposición de asfalteno/cera/hidrato.

Tabla 2. Valores Experimentales análisis SARA crudo San Fernando 187

Análisis Convencionales	VR-T	VR-P	VP-S	AR-MX
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.0337	1.0251	1.0687	1.0336
<b>Análisis Composicional SARA:</b>				
Saturados (wt %)	14	11	3	21
Aromáticos (wt %)	36	46	36	30
Resinas (wt %)	44	37	34	24
Asfaltenos (wt %)	6	6	27	25
<b>Análisis Elemental:</b>				
Carbón (Fracción)	0.86	0.86	0.84	0.82
Nitrógeno (Fracción)	0.009	0.009	0.007	0.004
Azufre (Fracción)	0.023	0.018	0.021	0.057
Residuo Carbonoso (wt %)	18.8	19.5	35.1	23.2
Ceras (Fracción)	0.009	0.009	0.006	0.007
Peso Molecular Promedio (g/mol)	784	809	871	704
<b>Destilación Simulada a Alta Temperatura:</b>				
0.5 wt % (°C)	439	448	461	438
5 wt %	504	519	532	538
50 wt %	674	670	730	800*
90 wt %	824*	834*	863*	1023*
99 wt %	909*	927*	947*	1141*
<b>Resonancia Magnética Nuclear (RMN):</b>				
<sup>13</sup> C RMN - CH <sub>3</sub> Alifático (Fracción)	0.12	0.12	0.11	0.10
<sup>13</sup> C RMN - CH <sub>2</sub> y CH Alifático (Fracción)	0.57	0.54	0.51	0.56
<sup>13</sup> C RMN - Aromático C (Fracción)	0.23	0.25	0.28	0.26
<sup>13</sup> C RMN - C Aromático sustituido (Fracción)	0.08	0.09	0.10	0.08

Fuente: RAMÍREZ, Claudia X., et al. Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. Energy & Fuels, 2017, vol. 31, no 12, p. 13353-13363.

## 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 2.1 METODOLOGÍA

**2.1.1 Tratamiento de Exfoliación Preoxidativa del Grafito.** Para la síntesis del óxido de grafeno químicamente reducido como material precursor se empleó 1 g de grafito en polvo previamente tamizado ( $<38 \mu\text{m}$ ). Inicialmente se sometió el grafito a un proceso de exfoliación en fase líquida mediante la aplicación de ultrasonido, tomando como referencia el método descrito por Y. Geng et al. Posteriormente se preparó una mezcla de grafito con ácido fosfórico, la cual se homogeneizó con ayuda de un vórtice y se sometió al proceso de exfoliación en un baño ultrasónico (BRANSON, modelo 1510) por un periodo de 2 horas.

Esquema 1. Procedimiento de exfoliación del grafito empleando ultrasonido.

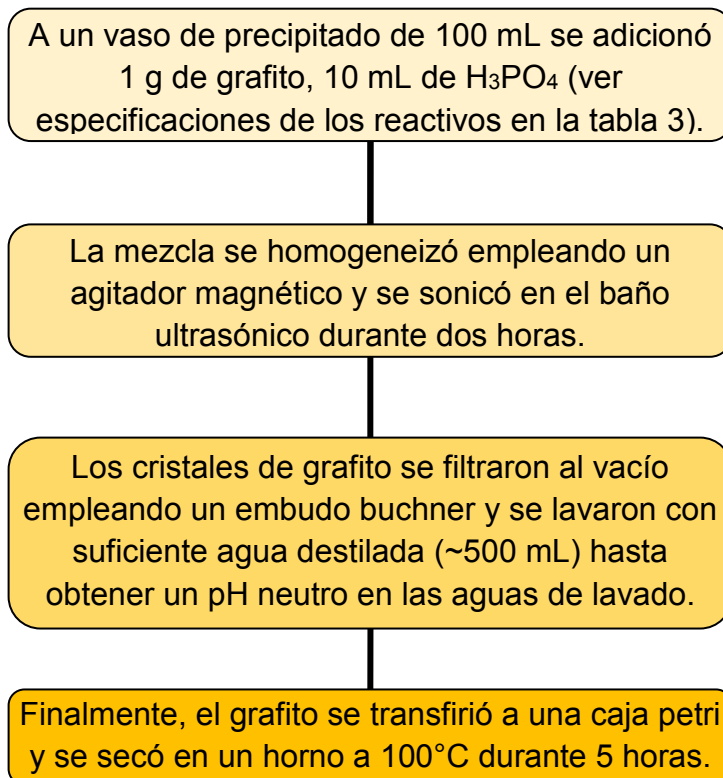


Tabla 3. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito.

Reactivo	Cantidad	Pureza o Concentración
Grafito	1 g	Grado SP1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 mL	85% ACS
H <sub>2</sub> O	~500 mL	Destilada

## 2.2 OBTENCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE GRAFITO Y GRAFENO

**2.2.1 Oxidación en Fase Líquida del Grafito.** El óxido de grafito fue sintetizado tomando como referencia y modificando el método descrito por W. Hummers, et al (1958). Algunas especificaciones de los reactivos empleados para llevar a cabo el proceso oxidativo se resumen en la tabla 4.

Esquema 2. Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito.

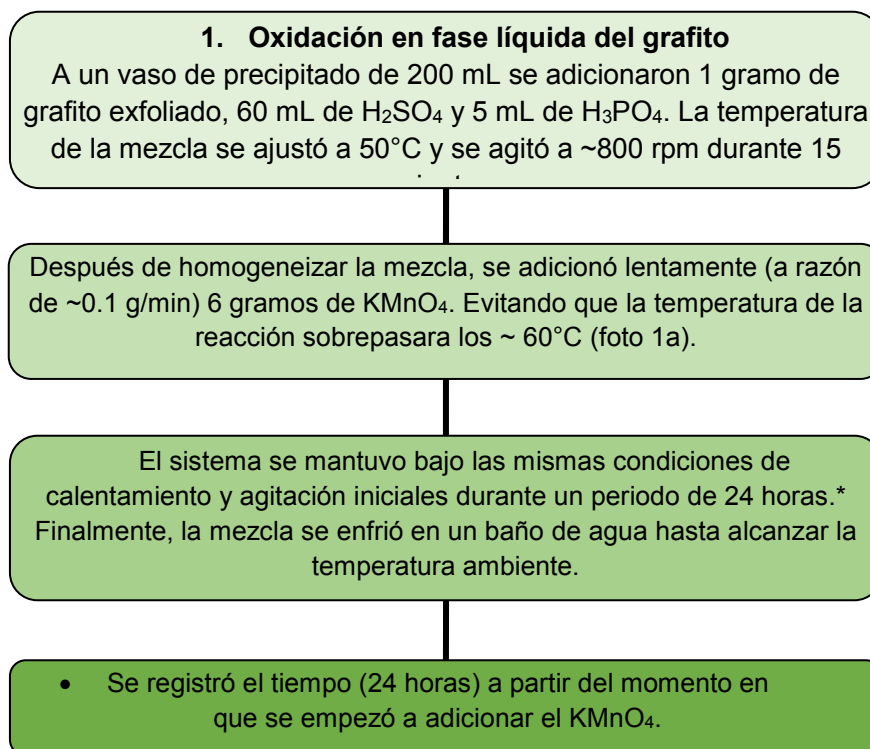


Tabla 4. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis de GO.

Proceso	Reactivo	Cantidad	Pureza o Concentración
Oxidación en fase líquida del grafito	Grafito	1 g	Grado SP1
	KMnO <sub>4</sub>	6 g	95% ACS
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 mL	98% ACS
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL	85% ACS
Reducción del agente	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15 mL	30% ACS
oxidante residual	H <sub>2</sub> O	~150 mL	Destilada

Esquema 3. Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno.

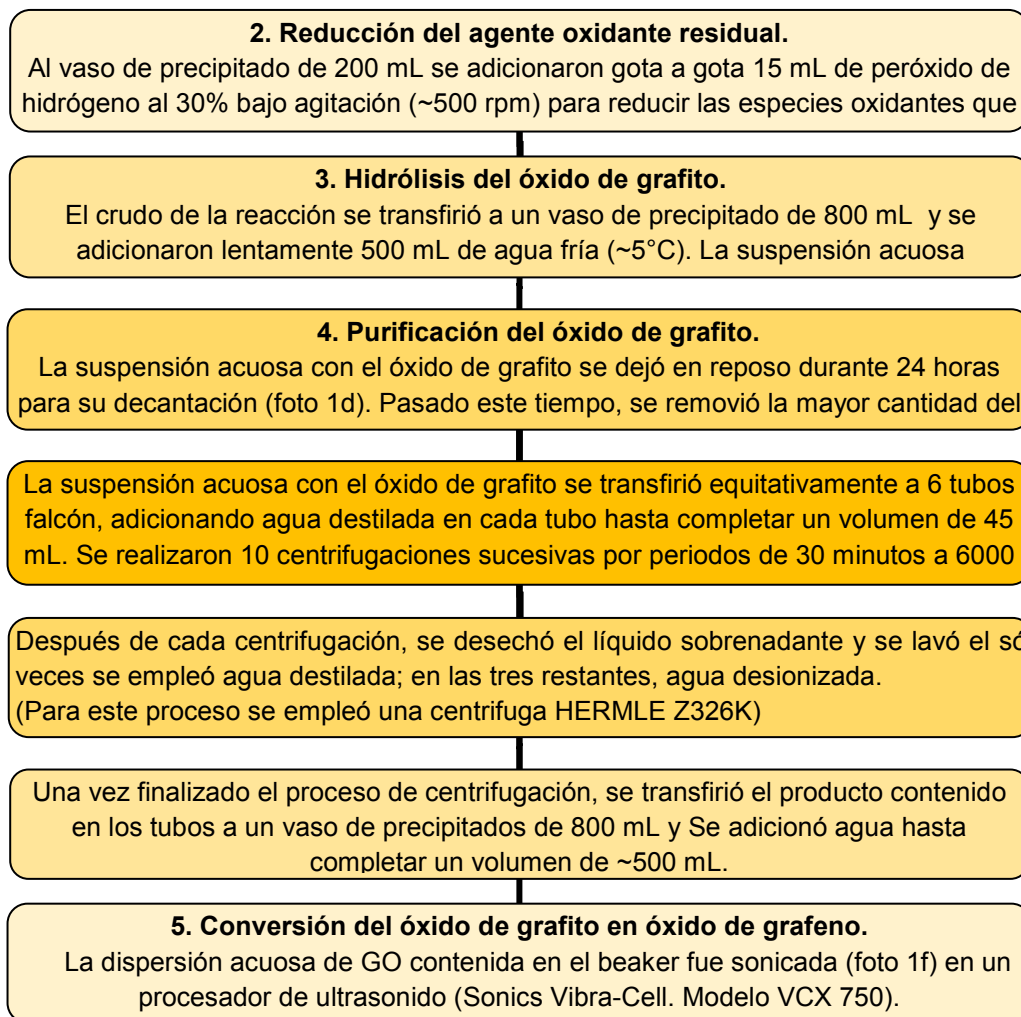
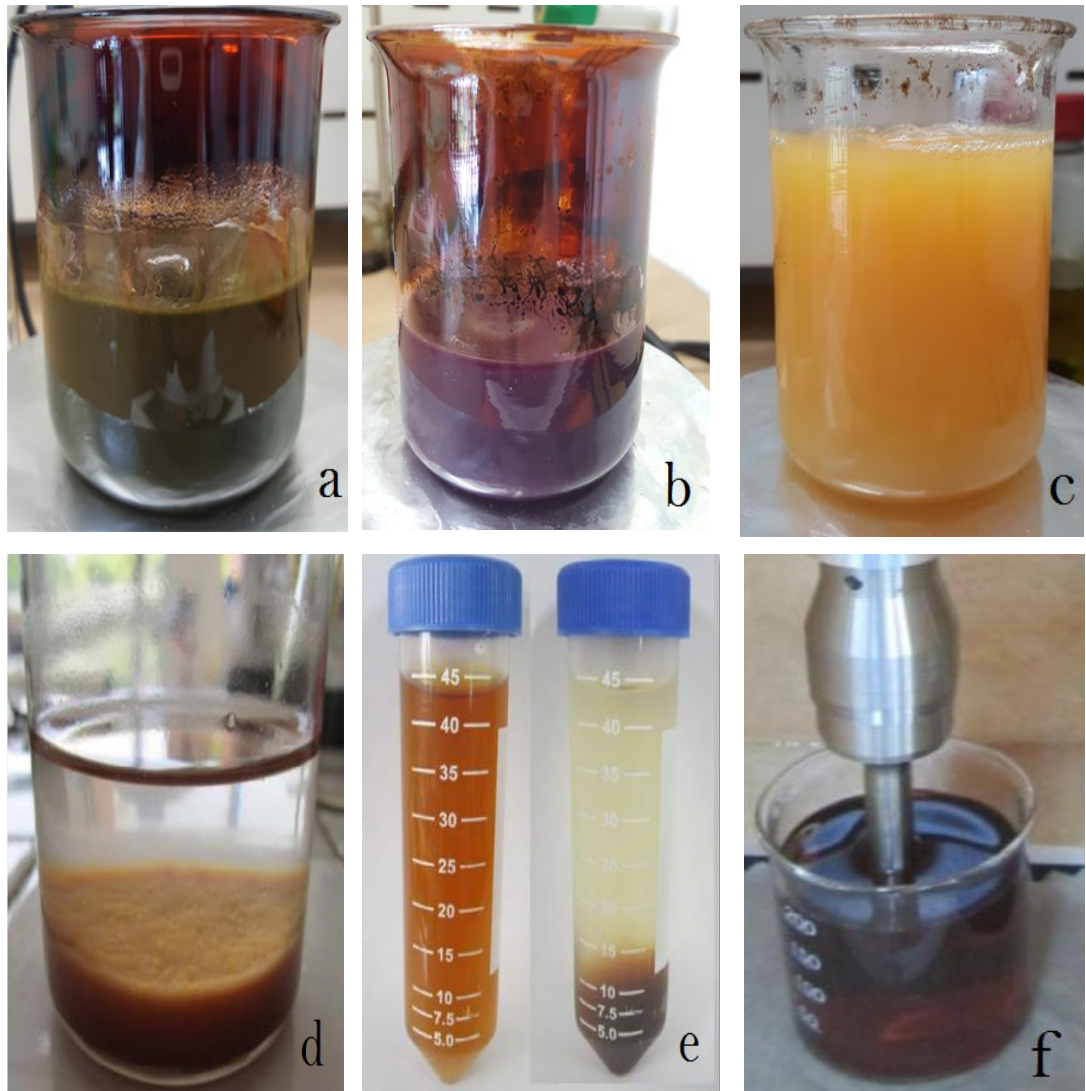


Tabla 5. Especificaciones del tratamiento con ultrasonido para la dispersión y estabilización del GO en agua.

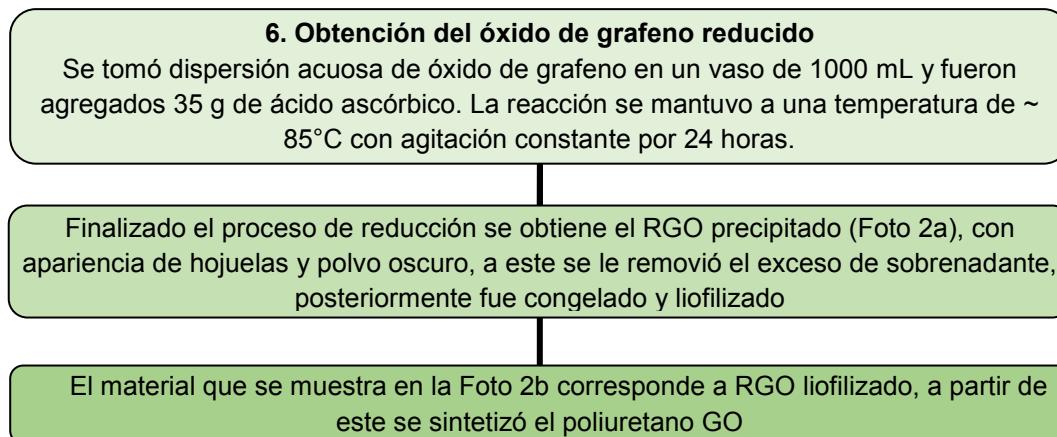
Parámetro	Valor
Diámetro de la sonda	19 mm
Potencia de la sonda	750 Watts
Amplitud	40%
Pulsos On/Off	1:1 [s]
Tiempo	90 min
Frecuencia	20 kHz

Fotografía 1. Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis del óxido de grafeno. (a) Mezcla inicial de la reacción. (b) Reducción de las especies oxidantes remanentes. (c) Mezcla después de hidrolizar el óxido de grafito. (d) Mezcla ácida del GO decantado. (e) Dispersión acuosa del GO antes y después cada centrifugación. (f) Aplicación de US durante la conversión de óxido de grafito en óxido de grafeno.

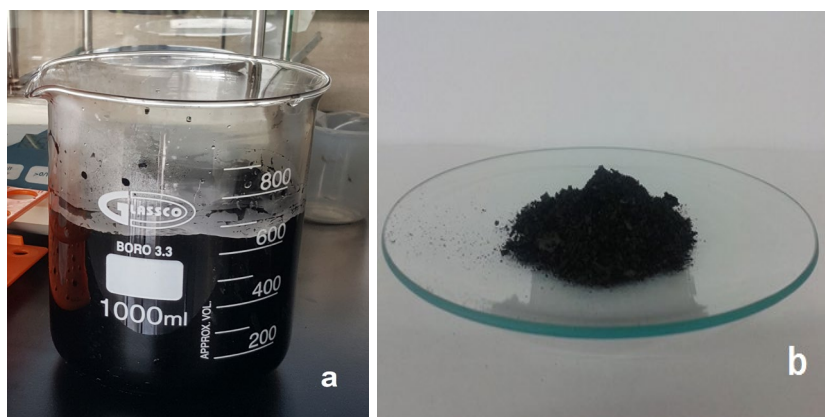


## 2.3 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Esquema 4. Procedimiento para la obtención del óxido de grafeno reducido (RGO)



Fotografía 2. Óxido de grafeno (RGO) antes y después de liofilizar



## 2.4 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO

**2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo.** La muestra se preparó mezclando ~5 mg de GO con 100 mg de KBr. Después de homogeneizar el polvo en un mortero, este se comprimió en un troquel hasta obtener una pastilla translúcida que se ubicó en el porta muestra del equipo. Los espectros se realizaron empleando un espectrómetro FTIR Nicolet IS50 (Thermo Fischer Scientific) equipado con una reflexión total atenuada (ATR) con cristal de diamante y un detector DTGS. Los

espectros FTIR-ATR se registraron desde 4000 hasta 500  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32  $\text{cm}^{-1}$  en modo de transmitancia. Se registró el espectro suministrado por el equipo.

**2.4.2. Espectroscopia Raman.** Los espectros Raman de las muestras se registraron con el microscopio-espectrómetro RamR LabRAM HR evolution (HORIBA, ltd), equipado con tres microscopios de (10X, 50X y 100X) y con tres fuentes de láser (473, 532 y 675 nm). En este trabajo, utilizamos láser de 532 nm como fuente de excitación, con filtro para eliminar la radiación Rayleigh y resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ . No fue necesario realizar un tratamiento previo a las muestras analizadas.

**2.4.3. Difracción de Rayos X.** A través de DRX se efectuó el análisis de algunas características estructurales de la muestra. La cual fue finamente pulverizada y se montó en un porta muestra mediante la técnica de llenado frontal. Para el análisis utilizó en un difractómetro de polvo y la difracción de rayos X de las muestras se obtuvo utilizando un difractómetro de rayos X en polvo (Bruker, D8) con geometría DaVinci, con exploración por pasos de 0.02 ° en un rango de  $2\theta$  de 5 a 30°. Bajo los parámetros instrumentales indicados en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Muestreo	0.02°/s en barrido continuo
Rango de Medición	5 - 30° en términos de $2\theta$
Radiación	CuK $\alpha$ 1 (1.54059 Å)
Monocromador	Grafito
Detector	Centelleo

## 2.5 OBTENCIÓN DEL POLIURETANO DE GRAFENO

Esquema 5. Procedimiento para la obtención del Poliuretano de grafeno

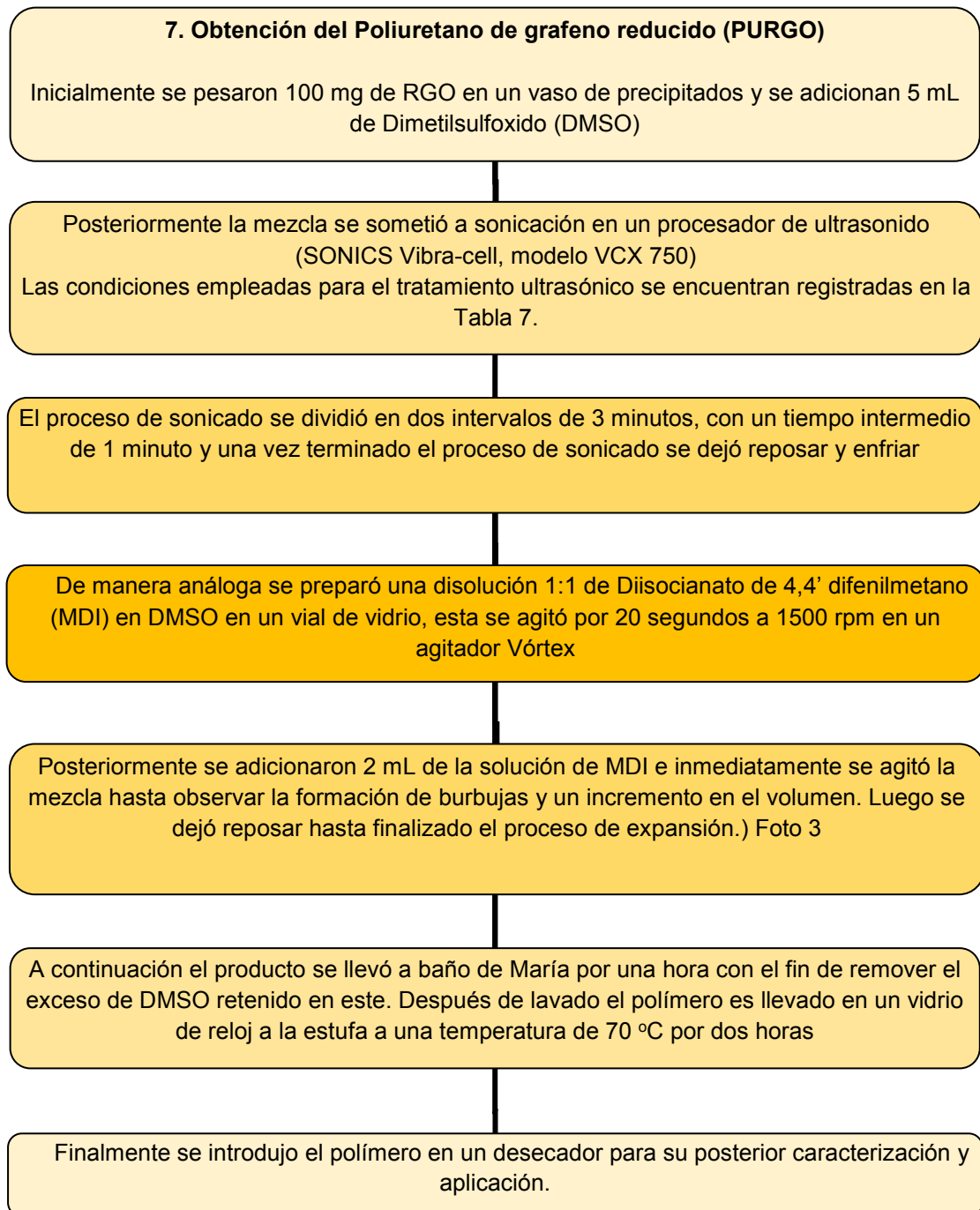


Tabla 7. Condiciones del tratamiento de ultrasonido para la homogenización de la mezcla RGO - DMSO

Parámetro	Valor
Amplitud	40%
Pulsos On/Off	1:1 [s]
Tiempo	6 min
Frecuencia	20 kHz

Tabla 8. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito.

Reactivo	Cantidad	Pureza o Concentración
Diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI)	3 mL	90% ACS
Dimetilsulfoxido (DMSO)	8 mL	98% ACS

Fotografía 3. Poliuretano de grafeno



## **2.6 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL POLIURETANO DE GRAFENO**

**2.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo.** Se tomó una sección laminar del poliuretano de grafeno, la cual se ubicó en el porta muestra del equipo. Se realizó un barrido espectral en el intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet IS50 (Thermo Fischer Scientific) en modo de transmitancia. Se registró el espectro suministrado por el equipo.

**2.6.2 Espectroscopia Raman.** Para los espectros Raman del poliuretano de grafeno PURGO, las muestras se registraron en las mismas condiciones que para el óxido de grafeno reducido usadas en el numeral 3.4.2. De la misma manera no fue necesario realizar un tratamiento previo a las muestras analizadas.

**2.6.3. Difracción de Rayos X.** La preparación de la muestra de poliuretano de grafeno y el análisis de las mismas se hicieron bajo las mismas condiciones y parámetros que las muestras óxido de grafeno reducido usadas en el numeral 3.4.3.

## **2.7 EXPERIMENTOS DE ABSORCIÓN**

### **2.7.1 Obtención de la curva de calibración UV-VIS en diclorometano (DCM).**

Para la determinación de la concentración de hidrocarburos en el Crudo SF187 en las muestras se preparó un patrón de 500 mg/L disolviendo 5 mg el crudo San Fernando 187 en DCM en un balón aforado de 10 mL, A partir de ella se prepararon diluciones de concentraciones comprendidas en el intervalo de 5 - 35 mg/L para las cuales se tomaron volúmenes de 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700  $\mu\text{L}$  y se aforaron a 10 mL tal como se muestra en la tabla 9. Usando la regla para calcular diluciones o concentraciones:  $V_1C_1 = V_2C_2$ . Posteriormente se realizó

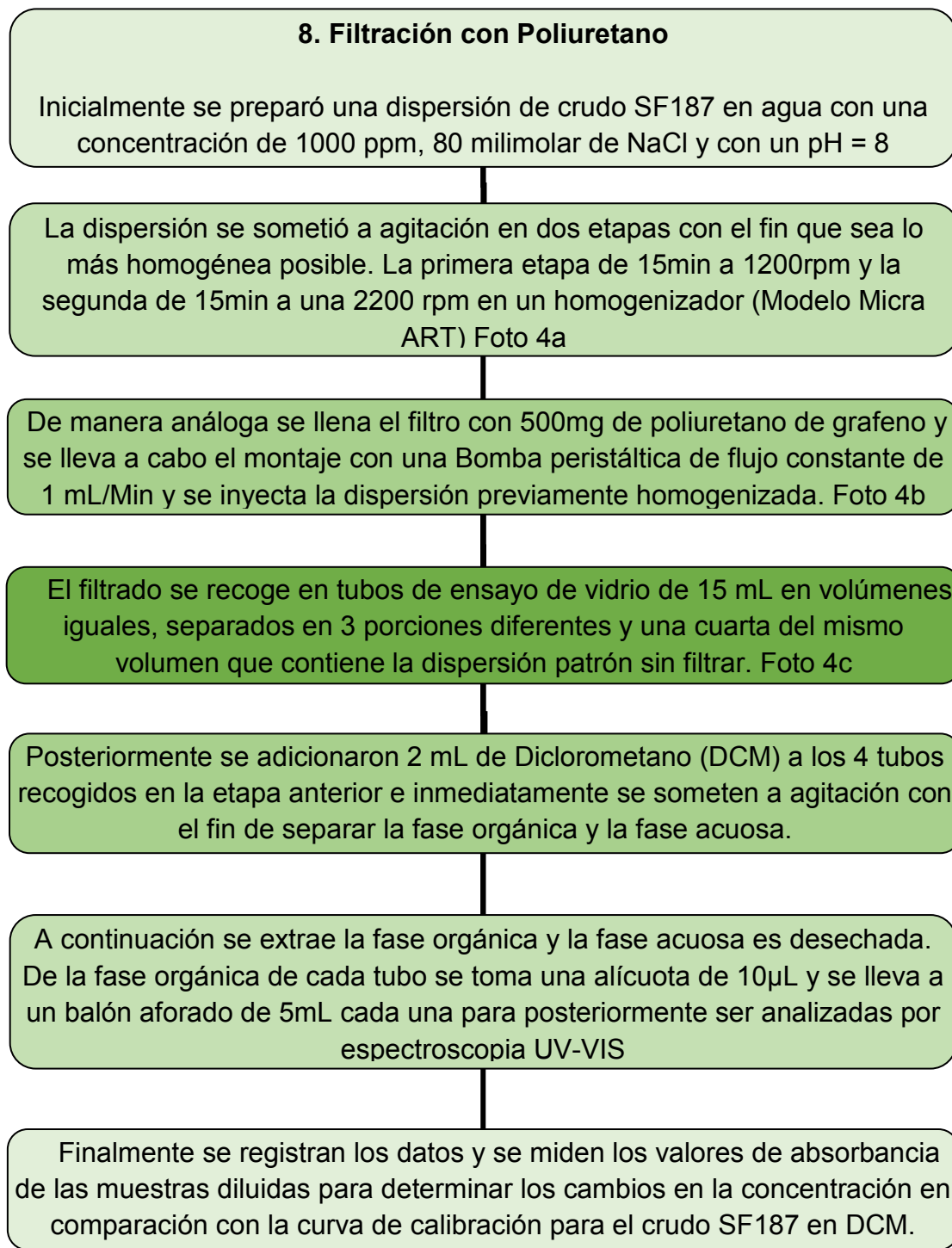
un barrido espectral de 200-600 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, 2401PC) para la muestra, empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de línea base se efectuó tomando el diclorometano como blanco. Y se registró del espectro de absorción de las diluciones analizadas.

Tabla 9. Valores usados para la curva de calibración Crudo en DCM

	Volumen aforo DCM (mL)	10
	Concentración madre (mg/mL)	500
	Masa madre Crudo (mg)	5
<b>Aforo</b>		
	<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Vol alicuota uL</b>
Balon de 10mL	35	700
Balon de 10mL	30	600
Balon de 10mL	25	500
Balon de 10mL	20	400
Balon de 10mL	15	300
Balon de 10mL	10	200
Balon de 10mL	5	100

## 2.7.2. Procedimiento de filtración usando el poliuretano de grafeno:

Esquema 6. Filtración con Poliuretano de grafeno



Fotografía 4. Proceso de Homogenización y Filtración



## 2.8 CAPACIDADES DE TRABAJO DEL FILTRO PURGO

**2.8.1. Saturación del Filtro.** Para la saturación del filtro se observaron las medidas de volúmenes de 10 ml de dispersión filtrada recogidas, teniendo en cuenta que el flujo de 1mL/Min y Posteriormente reduciendo el volumen de la dispersión filtrada recogida a 3 mL.

**2.8.2. Capacidad de Recuperación del Filtro.** Para el análisis de la recuperación del filtro se observó la capacidad de reparación del mismo siendo lavado con 2 mL de solvente (DCM) para extraer los componentes retenidos en el mismo. Teniendo en cuenta los datos obtenidos durante las filtraciones donde se recogieron volúmenes de 10mL en series de tres filtraciones usando 500mg del PURGO. Y Reutilizando posteriormente el filtro tras haber sido lavado secado a 80°C por una hora y dejado en reposo al aire por 8 días.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE RGO POR ESPECTROSCOPIA IR

Se utilizó la espectroscopia FTIR con el fin de analizar las variaciones en las bandas de absorción del óxido de grafeno. El análisis se realizó haciendo un barrido desde 400 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27) en modo Transmitancia. Las muestras de óxido de grafeno fueron congeladas y posteriormente liofilizadas antes de realizar el análisis espectral. Para el óxido de grafeno reducido no fue necesario realizar ningún tratamiento previo. Las bandas de absorción del óxido de grafeno reducido se ilustran en la tabla 8.

Gráfica 1. Espectro infrarrojo óxido de grafeno Reducido

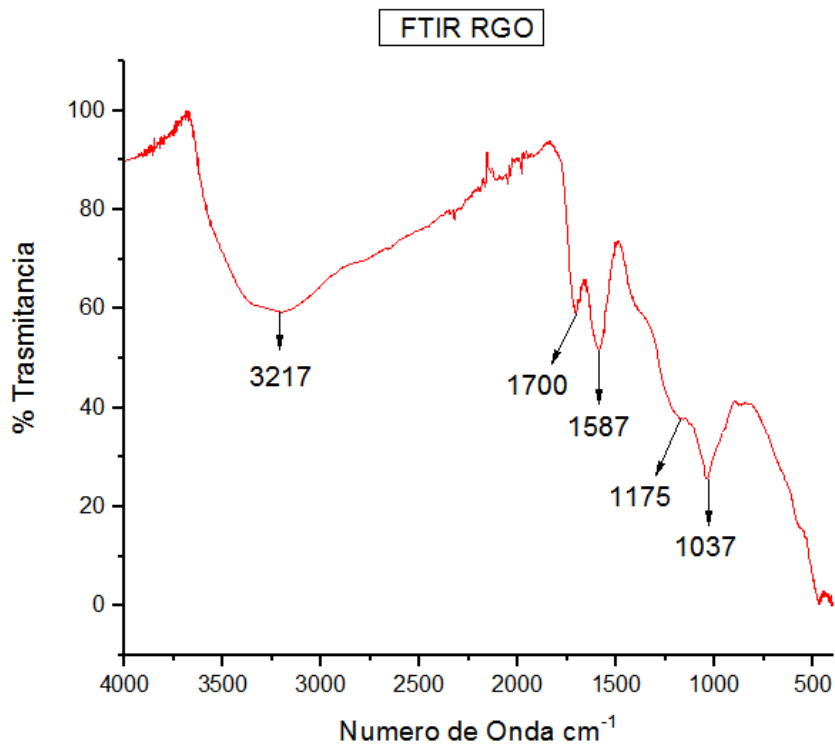


Tabla 10. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido

Banda	Modo Vibracional	Posición $\text{cm}^{-1}$
1	Tensión de los enlaces -OH	3217
2	Tensión de los enlaces C=O	1700
3	Tensión de los enlaces C=C	1587
4	Tensión de los enlaces C- O (ácidos) y C-O (epóxidos)	1175
5	Tensión de los enlaces C - O (alcoholes)	1037

Para la caracterización del RGO los análisis que se han reportado en la literatura muestran que los espectros IR del grafeno obtenido por reducción química generalmente conservan las mismas bandas de absorción características del GO, aunque con una intensidad reducida. Esto indica que los agentes reductores y los procedimientos de síntesis empleados no logran remover en su totalidad los grupos funcionales del material oxidado contienen productos de una reducción incompleta. Así, en la tabla 10 podemos observar la identificación de las bandas de absorción del espectro infrarrojo del óxido de grafeno de la Gráfica 1.

El análisis por espectroscopia infrarroja reveló que el producto obtenido en la tercera etapa de síntesis presenta los grupos funcionales característicos que se han propuesto en los modelos estructurales del óxido de grafeno. El espectro IR de la figura x es semejante a los reportados en la literatura.<sup>42,43</sup>

En cuanto a la banda ancha comprendida en el intervalo de  $2500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  es producto del estiramiento en los enlaces O-H de los grupos hidroxilo y carboxilo.

<sup>42</sup> GENG, Yan; WANG, Shu Jun; KIM, Jang-Kyo. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of colloid and interface science*, 2009, vol. 336, no 2, p. 592-598.

<sup>43</sup> MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814.

Es factible que existan moléculas de agua atrapadas entre las láminas de GO y que éstas contribuyan a la absorción de la radiación infrarroja en esta región.<sup>42</sup>

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA IR

Gráfica 2. Espectro infrarrojo del Poliuretano de grafeno

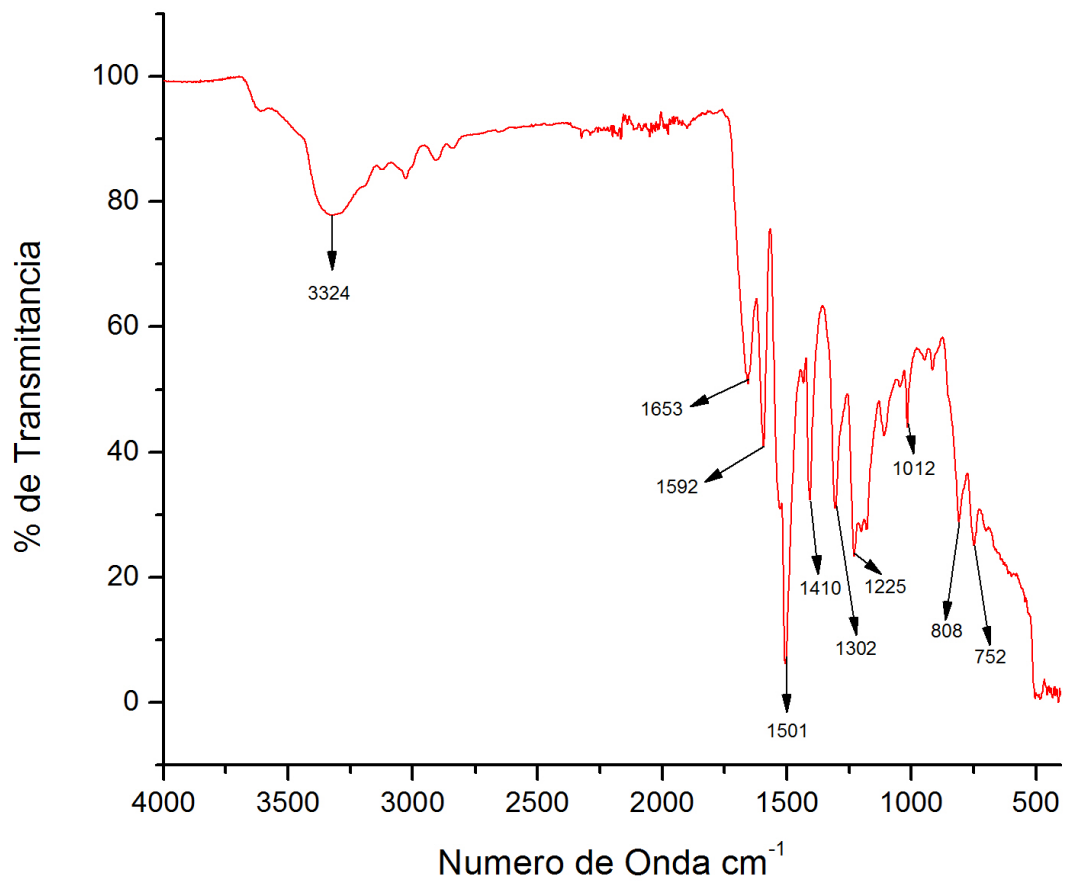


Tabla 11. Bandas de absorción del Poliuretano de grafeno

Banda	Modo Vibracional	Posición $\text{cm}^{-1}$
1	Tensión de los enlaces NH	3324
*	Isocianatos libres	2270
2	Tensión de los enlaces C=O y C=C	1653
3	Tensión de los enlaces C=C y N-H del grupo uretano	1592
4	Tensión de los enlaces C- O (ácidos) y C-O (epóxidos)	1501
5	Tensión de los enlaces C - O (alcoholes)	1410
6	Tensión de los enlaces N-H y C-N uretano aromático	1302
7	Tensión de los enlaces C-C=(O)O éster	1225
8	Tensión de los enlaces C-O-C grupo éster	1012
9	Tensión de los enlaces C-H Del anillo aromático	808
10		752

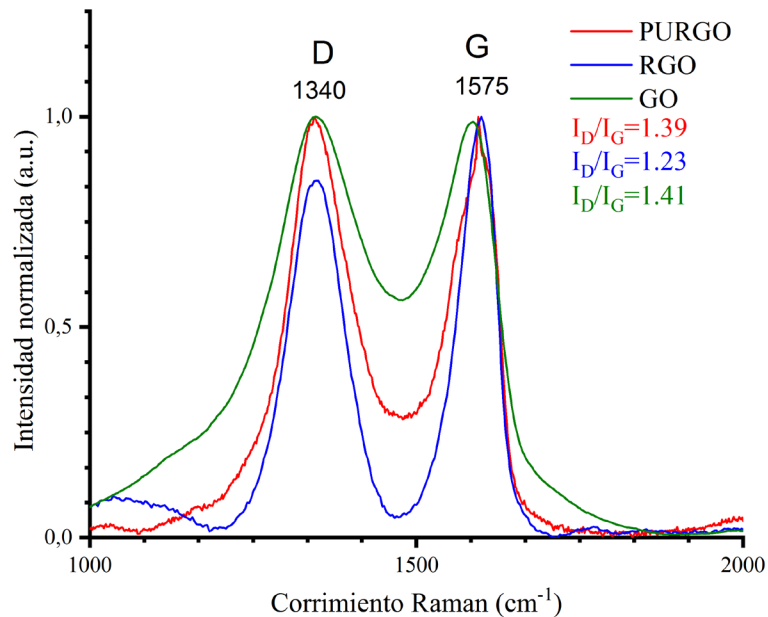
El análisis por espectroscopia infrarroja reveló que el producto obtenido en la última etapa de síntesis presenta los grupos funcionales característicos que se han propuesto en los modelos estructurales del Poliuretano de grafeno. El espectro IR de la Gráfica 2 es semejante a los reportados en la literatura<sup>44,45</sup>.

<sup>44</sup> GREGORÍ, Bárbara; ALBA, Livan; GUERRA, Mercedes y OCHOA Estael. Síntesis de poliuretanos. Caracterización por espectrometría infrarroja. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 2008, vol. 42, no 1-3, p. 3-7.

<sup>45</sup> JIMENEZ, Cesar, MANRIQUE Andrea. Síntesis y reforzamiento estructural de un Composite de Poliuretano a diferentes composiciones de Grafeno, Universidad Industrial de Santander. Tesis de Pregrado. Escuela de Ingeniería Química. 2017.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANO DE GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

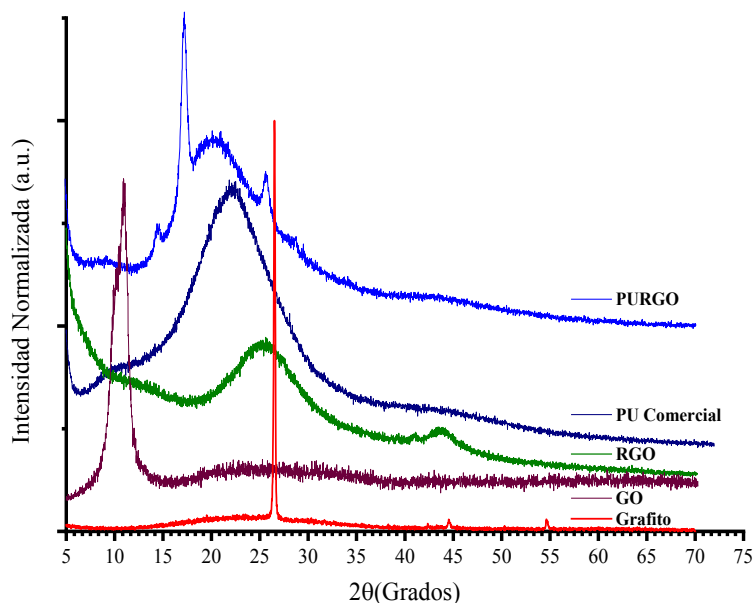
Gráfica 3. Espectro Raman del Poliuretano de grafeno



La Gráfica 3 muestra los espectros Raman de GO, RGO y PURGO a base de grafeno, como se puede observar, el pico típico de Raman a 1340 y 1575  $\text{cm}^{-1}$  aparece en todas las muestras. Estos picos se denominan generalmente bandas D y G, respectivamente. La banda D se asigna al modo vibratorio de los carbonos  $sp^3$  en estructuras carbonosas. Además, la banda D está relacionada con defectos y trastornos en las láminas de grafeno u óxido de grafeno. Mientras, la banda G corresponde al modo de vibración  $sp^2$  de las estructuras de carbono y se asocia con el orden en el grafeno o las hojas del óxido grafeno. Cuando el grafito se oxida o se transforma, la banda G disminuye y la banda D aumenta debido a la conversión de los carbonos  $sp^2$  en carbonos  $sp^3$ . En consecuencia, la conversión de GO a RGO debe mostrar un aumento de la banda G. Para medir la modificación de las estructuras de grafeno, las intensidades de la relación de

banda D y G ( $I_D/I_G$ ) se utilizan comúnmente. En la Gráfica 3 se observa que el valor de la relación de intensidad ( $I_D/I_G$ ) disminuye para la conversión de GO a RGO. Sin embargo, vuelve a aumentar debido al incremento relativo de carbonos  $sp^3$  en el polímero (PURGO) sintetizado.

Gráfica 4. Patrones DRX de grafito, GO, RGO, PURGO y PU comercial.



La Gráfica 4 presenta el patrón DRX de grafito, GO, RGO, PU comercial típico y el PURGO sintetizado en este trabajo. El grafito muestra una alta cristalinidad corroborada por un pico fuerte y agudo a  $26.5^\circ$  que corresponde al espaciado típico entre capas (002) de 0.36 nm. El patrón DRX del GO muestra un pico amplio en ángulo bajo,  $2\theta = 9.8^\circ$ , asociado a la distancia entre capas de 0.94 nm. El diagrama DRX del RGO muestra dos picos anchos en valores similares observados en el patrón DRX de grafito ( $24.6^\circ$  y  $43.4^\circ$ ). El RGO recupera su espacio entre capas (0,41 nm). Sin embargo, la ampliación del pico indica un trastorno elevado debido a la disminución del tamaño de la cristalinidad. El patrón DRX del PU presenta un pico ancho típico de polímero

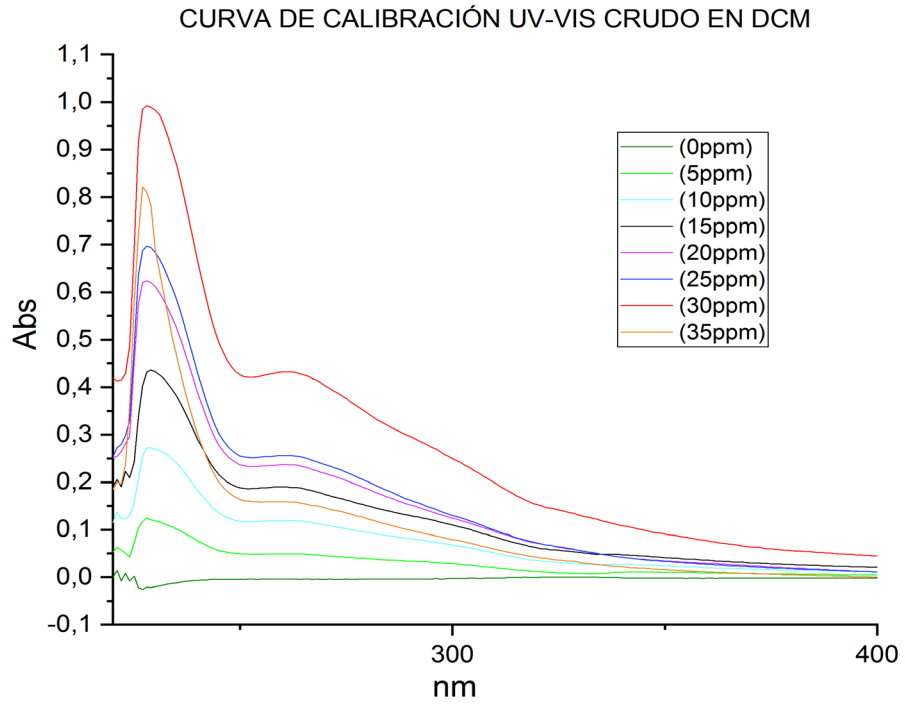
amorfo. El patrón DRX del PURGO muestra tres picos correspondientes a diferentes estructuras RGO superpuestas por un pico amplio asociado al polímero.

### 3.4 REALIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN CRUDO - DCM

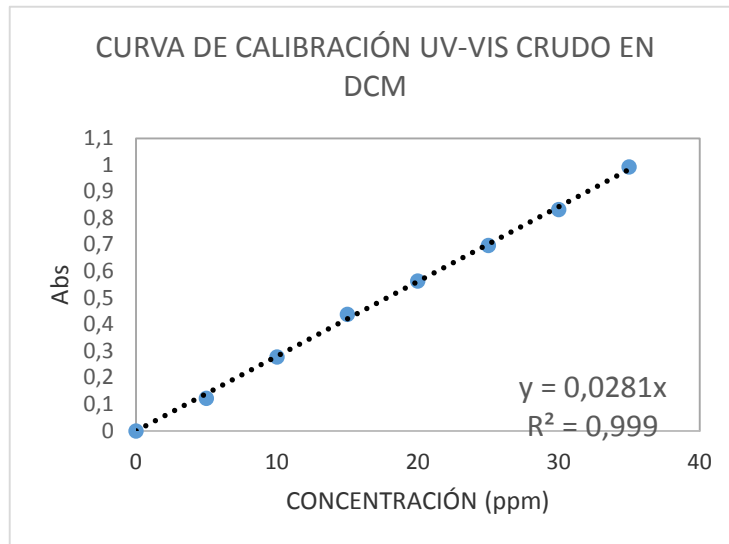
Tabla 12. Valores de Concentración y absorbancia para la curva de calibración de crudo en DCM con  $\lambda = 228$  nm

<b>CONCENTRACIÓN [mg/L]</b>	<b>ABSORBANCIA</b>
0	0
5	0,122
10	0,278
15	0,438
20	0,564
25	0,697
30	0,832
35	0,992

Gráfica 5. Picos de Absorbancia Curva de Calibración Crudo – DCM



Gráfica 6. Curva de Calibración de Crudo en DCM



En la Gráfica 6 podemos encontrar el coeficiente de determinación lineal  $R^2 = 0,999$ . El cual a la vista del resultado podemos afirmar que el ajuste del modelo es bueno, ya que el valor de  $R^2 = 0,999$  es cercano a 1. De donde podemos concluir que el modelo lineal es adecuado para describir la relación que existe entre estas variables.

En la Gráfica 6 también encontramos la ecuación de la recta, la cual nos permite hallar las concentraciones de las muestras a analizar que tenemos.

Ecuación de la recta;  $Y = 0,0281X$

Donde:

$Y =$  Absorbancia a ( $\lambda = 228 \text{ nm}$ )

$X =$  Concentración de hidrocarburos en ppm (mg/L)

Ejemplo de los cálculos para hallar la concentración del poliuretano de grafeno reducido In vitro y su capacidad de remoción:

$$X = Y / 0,0283$$

$$X = 0,214 / 0,0283$$

$$X = 7,806 \text{ mg/L}$$

$$\% \text{ de Remoción de hidrocarburos} = ((12,31 - 7,806) / 7,806) * 100$$

$$\% \text{ de Remoción de hidrocarburos} = 37,8 \%$$

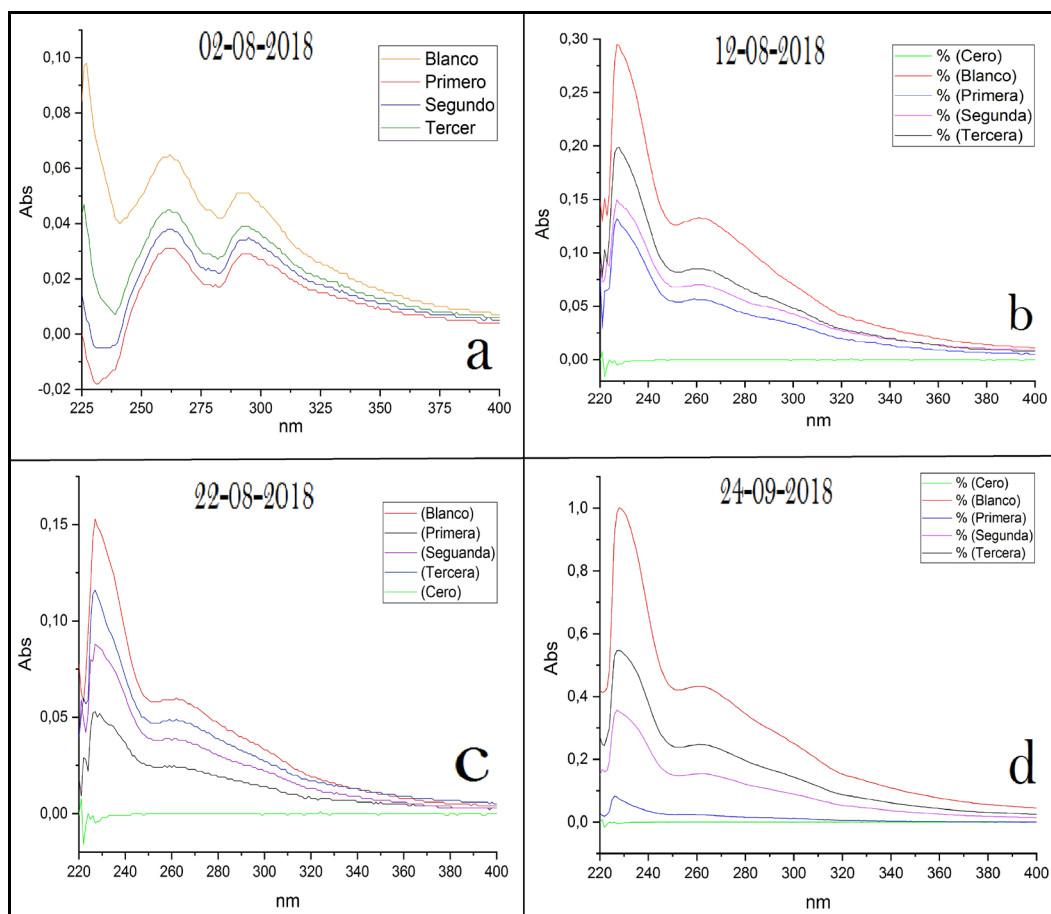
La concentración de PU Red IN vitro es de 7,806 mg/L. Teniendo en cuenta que la concentración de hidrocarburos en la dispersión patrón es de 12,31 mg/L, el filtro de Poliuretano de grafeno habrá removido un 37,8% de los hidrocarburos presentes en la dispersión inicial.

De la misma manera se realizan los cálculos para las concentraciones de hidrocarburos en las muestras de los diferentes ensayos realizados, así como los porcentajes de remoción de hidrocarburos respectivos, los cuales se encuentran en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de Concentración, absorbancia y porcentajes de remoción de hidrocarburos de crudo en DCM por espectrometría UV-VIS

	<b>Abs</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>% de Remoción</b>
Análisis Primario			
<b>PATRÓN A</b>	0,342	12,24	
PU Red IN vitro	0,214	7,616	37,8
PURGO	0,153	5,445	55,5
02/08/2018 Figura 7a			
Primera	0,031	1,103	68,37
Segunda	0,038	1,352	61,22
Tercera	0,045	1,601	54,08
<b>PATRÓN</b>	0,098	3,488	
12/08/2018 Figura 7b			
Primera	0,132	4,698	55,25
Segunda	0,151	5,338	49,15
Tercera	0,199	7,082	32,54
<b>PATRÓN</b>	0,295	10,498	
22/08/2018 Figura 7c			
Primera	0,053	1,886	65,36
Segunda	0,088	3,132	42,48
Tercera	0,116	4,128	24,18
<b>PATRÓN</b>	0,153	5,445	
24/09/2018 Figura 7d			
Primera	0,083	2,954	91,71
Segunda	0,357	12,705	64,34
Tercera	0,547	19,466	45,35
<b>PATRÓN</b>	1,001	35,623	

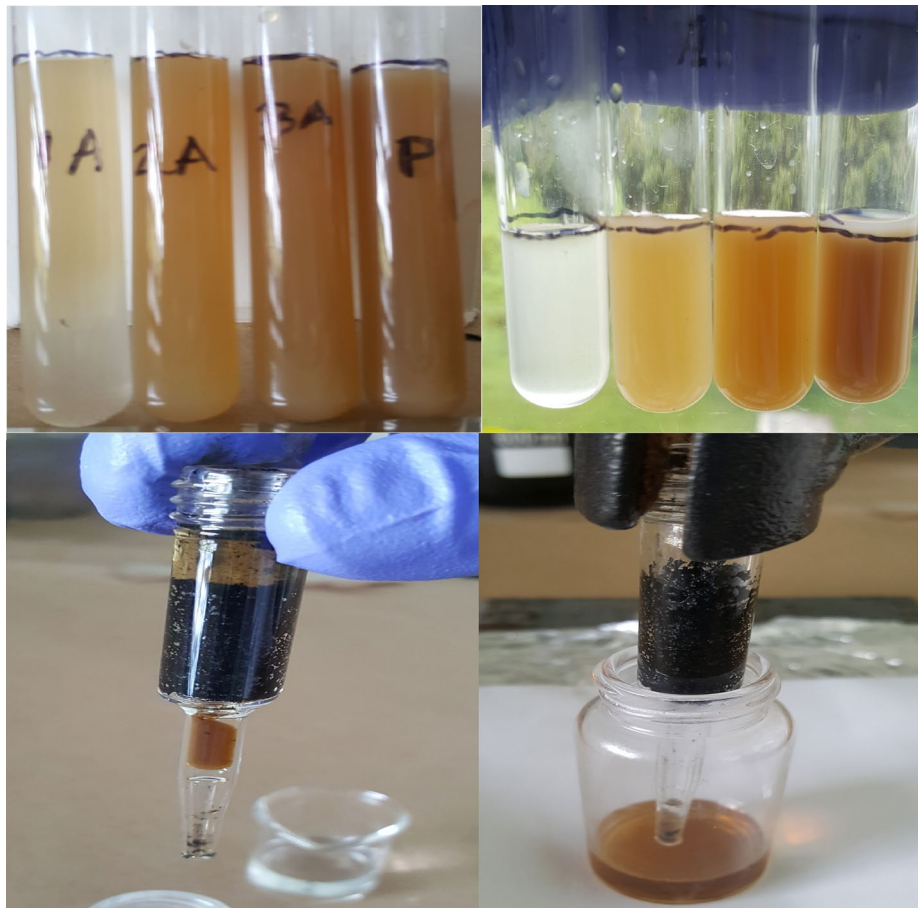
Gráfica 7. Graficas de Curvas de Absorbancia para los análisis de remoción de hidrocarburos en patrones de Crudo en agua.



De los valores encontrados en la tabla 13 se observa que el filtro PURGO presenta una buena capacidad de trabajo para la remoción de hidrocarburos en agua manteniendo su capacidad de remoción por varios ciclos de filtrado para una cantidad de 500 mg del material usado en el filtro.

### 3.5 ANÁLISIS DE LA CAPACIDADES DE TRABAJO DEL FILTRO PURGO

Fotografía 5. Saturación y recuperación del filtro PURGO



La saturación del filtro se empieza a dar lentamente a partir del primer ciclo de filtrado y mantiene su eficiencia hasta el tercer ciclo, donde su capacidad decae a aproximadamente un 30% en volúmenes de 10mL por ciclo y a un 50% en volúmenes de 3mL por ciclo. En cuanto a la recuperación del filtro se da completa después de una lavada con 3 mL de solvente. Lo cual permite su reutilización en cortos periodos de tiempo sin perder ninguna de sus características.

#### 4. CONCLUSIONES

- Por medio de los análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas DRX, Raman e IR, se mostró que la metodología de síntesis empleada permitió obtener el poliuretano de óxido de grafeno reducido con las características deseadas.
- Por medio de la espectroscopia UV-VIS se demostró que el poliuretano de óxido de grafeno reducido posee la capacidad para la remoción de hidrocarburos emulsionados en aguas.
- Se observó que el sistema usado para la filtración es confiable y permite tener un buen control sobre el flujo y cantidad de material usado como filtro, permitiendo variar estas condiciones y mejorar el proceso de remoción. Así mismo permite el uso del filtro y su recuperación de manera sencilla.
- Se demostró que el poliuretano de óxido de grafeno reducido usado como filtro mantiene sus capacidades de remoción de hidrocarburos hasta por tres ciclos, aumentando esta capacidad en su uso para la filtración de volúmenes menores de agua.

## BIBLIOGRAFÍA

BRODIE, B. C.; TRANS, P. and LOND, R. S. On the Atomic Weight of Graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, vol. 149, p. 249-259.

CÁCERES Verónica. La problemática de la regulación de los hidrocarburos y el agua en Argentina. Revista Facultad de Derecho y Ciencias políticas. Universidad Pontificia Bolivariana, Junio 2017, vol. 17, núm. 126. Pág. 75 – 109. DOI: <http://dx.doi.org/10.18566/rfdcp.v47n126.a05>

CANO, Manuela, Desarrollo de materiales avanzados basados en nanotubos de carbono y grafeno. Universidad de Zaragoza. Tesis Doctoral. 2013.

CAO, J. KAI, G. and YONG, K. Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction. 2012. pp. 5097–5105. DOI: 10.1007/s10853-012-6383-5

CAREY, Francis. Química Orgánica. 6 ed., Ed. Mc Graw Hill, México. 2006, pp. 445.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 631. (Marzo 17 de 2015). “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público, y se dictan otras disposiciones”. Diario Oficial. Bogotá D.C. No. 49.486 de 18 de abril de 2015.

GALTSEVA, S.; BORDUNOV, V.; NATALINOVA, M., and MAZIKOV, S. Improvement of the Quality of Water Purification from Hydrocarbons Using the

Fibers from Recycled Thermoplastics. En IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016. p. 012003. DOI:10.1088/1757-899X/132/1/012003

GENG, Yan; WANG, Jun and KIM, Jang. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. [On Line]. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336, pp. 592–598. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.005>

GUO J., LIU Q, LI M, WU Z. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, vol. 273, no 1-3, p. 213-218.

GREGORÍ, Bárbara; ALBA, Livan; GUERRA, Mercedes y OCHOA Estael. Síntesis de poliuretanos. Caracterización por espectrometría infrarroja. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 2008, vol. 42, no 1-3, p. 3-7.

HOFMANN, Ulrich; HOLST, Rudolf. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1939, vol. 72, no 4, p. 754-771.

HU, Xuebing, et al. Graphene oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane with efficient salt rejection for water purification. Water Science and Technology: Water Supply, 2018, vol. 18, no 6, p. 2162-2169.

HUMMERS JR, William S., and OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American chemical society, 1958, vol. 80, no 6, p. 1339-1339.

LI, Jing; WANG, Fu, and LIU, Chun-yan. Tri-isocyanate reinforced graphene aerogel and its use for crude oil adsorption. Journal of colloid and interface science, 2012, vol. 382, no 1, p. 13-16.

LIU, Can, et al. Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil–water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, vol. 468, p. 10-16.

LIU, Juan, et al. Demulsification of crude oil-in-water emulsions driven by graphene oxide nanosheets. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no 7, p. 4644-4653.

LOW H., Sen and BEGUM, Shahida. Model, synthesis and applications of graphene oxide: a review. Center for Advance Materials, Universiti Tenaga Nasional, Kajang, Selangor, Malaysia, Volume 3 Issue 2, March 2014, pp. 61-65. DOI: <http://dx.doi.org/10.1680/nme.13.00031>

JIMENEZ, Cesar, MANRIQUE Andrea. Síntesis y reforzamiento estructural de un Composite de Poliuretano a diferentes composiciones de Grafeno, Universidad Industrial de Santander. Tesis de Pregrado. Escuela de Ingeniería Química. 2017.

MAGUIRE, Samuel; HUSEMAN, Joseph; AINSCOUGH, Thomas and OATLEY Darren. Superhydrophilic Functionalization of Microfiltration Ceramic Membranes Enables Separation of Hydrocarbons from Frac and Produced Water. *Scientific Reports* Num 7. Article number: 12267. Septiembre 2017 <https://www.nature.com/articles/s41598-017-12499-w>

MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814.

MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814.

MARTÍNEZ, M., et al. Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios geológicos*, 2003, vol. 59, no 5-6, p. 267-276.

MARTÍNEZ-GUERRA, M., y CIFUENTES-QUINTAL, R. Grafeno: Un paso hacia el futuro. *Mundo Nano*. Universidad Autónoma de México. 2009. 1 (2), pp. 15-16.

PIN-HSUAN, Chen; MIN-CHUN, Sie; PEI-DI, Jeng, and CHEN-BIN, Wang. Graphene sponge as an efficient and recyclable oil sorbent. Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, AIP Conference Proceedings, Volume 1877, Issue 1, pp. 1 – 11. Taoyuan, Taiwan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4999861>

PROGRAMA MUNDIAL DE EVALUACIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS DE LAS NACIONES UNIDAS WWAP. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017: Aguas residuales: El recurso desaprovechado. UNESCO. Paris. 2017. Disponible en: <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002476/247647s.pdf>

RAMÍREZ, Claudia X., et al. Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no 12, p. 13353-13363.

RAO, G., LU, C. and SU, F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and Purification Technology*, 2007, vol. 58, no 1, p. 224-231.

RODRIGUEZ, Claramaria. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocomposites poliméricos. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis Doctoral. San Nicolás de los Garza. 2012.

SAFARPOUR, Mahdie; KHATAEE, Alireza; VATANPOUR, Vahid. Effect of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 140, p. 32-42.

SKOOG, D., y NIEMAN, Holler. *Principios de análisis instrumental*. 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, España, 2001, pp. 322, 353-355 (UV-Vis). 411, 438-441, 450-452 (IR). 291, 297-298, 315 (DRX). 578, 592-593 (Microscopías).

SONICS. Sonics & Materials, Inc. Liquid processing: VibraCel. High intensity liquid processors. (On Line). Disponible en: <http://www.sonics.com/lp.htm>

TJANDRA, Ricky, et al. Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, no 14, p. 3657-3663.

VALLEJO, Alba; MARTÍNEZ, Rafael; CHÁVEZ, Benjamín y GARCÍA, Graciela. Demulsification of crude oil-in-water emulsions by means of fungal spores. *PLoS ONE* 12(2). February 2017. pp 1 - 17. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170985>

WANG, G., YANG, J., PARK, J., X. GOU, B., and WANG, Liu. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no 22, p. 8192-8195.

WANG, Huanjiang, et al. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no 108, p.

WISSELER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. Elsevier, Journal of Power Sources. 2006. No. 156. pp. 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>

ZHAO, G.; LI, J.; REN, X.; CHEN, C., and WANG X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. Environmental science & technology, 2011, vol. 45, no 24, p. 10454-10462.

ZHU, Yanwu, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. Advanced materials, 2010, vol. 22, no 35, p. 3906-3924.