

Obtención de membranas a partir de óxido de grafeno para la desalinización de agua de producción

Brayan Alberto Arenas Blanco

Trabajo de grado como requisito para optar al título de

Físico

Director

Rafael Cabanzo Hernández

Físico, Mcs.

Codirector

Nelson Gutiérrez Niño

Químico

Universidad industrial de santander

Facultad de ciencias

Escuela de física

Bucaramanga

2017

DEDICATORIA

*A todos las personas que me brindaron su
apoyo para la realización de este trabajo*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma especial al profesor Rafael Cabanzo Hernández por su acompañamiento, motivación y orientación durante todo el desarrollo de la investigación.

Al profesor Enrique Mejía Ospino, por sus recomendaciones para el desarrollo del proyecto.

A Nelson Gutiérrez Niño por su gran apoyo, colaboración y amistad brindada.

Al doctor Emiliano Ariza León por suministrar las aguas de producción tratadas en la investigación.

Al laboratorio de microscopia, que por medio del profesional Carlos Chacón se realizaron las mediciones por microscopia electrónica de barrido.

A la empresa Filtros Partmo por suministrar el material utilizado para la realización de este trabajo.

Al laboratorio de electroquímica a cargo del profesor Ángel Meléndez por el préstamo del equipo para la medición de conductividad.

A todos los integrantes del laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM, y de manera especial a Ximena Calderón Cascavita, Nathalia Contreras y David Cañas por su gran apoyo y colaboración durante todo el proceso.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	12
1.MARCO TEÓRICO.....	13
1.1.El grafeno.....	13
1.2.Propiedades del grafeno.....	14
1.3.Oxidación y reducción del grafito.....	16
1.4.Membranas de óxido de grafeno.....	17
1.5.Aguas de producción.....	19
1.6.Técnicas de caracterización.....	20
1.6.1.Espectroscopia de infrarrojo.....	20
1.6.2.Espectroscopia Raman.....	20
1.6.3.Difracción de rayos X.....	21
1.6.4.Microscopia electrónica de barrido.....	22
1.6.5.Espectroscopia de absorción atómica.....	23
1.6.6.Medidas de conductividad.....	23
2.SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	24
2.1.Selección del grafito.....	24
2.2.Síntesis de óxido de grafeno.....	24
2.3.Purificación del óxido de grafeno.....	26
2.4.Fabricación de las membranas óxido de grafeno reducido.....	26
2.4.1. Síntesis de las membranas de óxido de grafeno reducido por la técnica de filtración al vacío.....	26
2.4.2. Fabricación de las membranas por inmersión en óxido de grafeno en baño coagulante reductor de Cloruro de calcio y Borohidruro de sodio.....	29
3.ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
3.1.Análisis por espectroscopia de infrarrojo.....	30
3.2.Análisis por espectroscopia Raman.....	36
3.3.Análisis por Difracción de rayos X.....	41
3.4.Análisis por microscopia electrónica de barrido.....	46
3.5.Análisis por espectroscopia de absorción atómica.....	49
3.6.Análisis por pruebas de conductividad.....	53
4. CONCLUSIONES	55
5.RECOMENDACIONES.....	56
REFERENCIAS.....	57

Lista de tablas

<i>Tabla 1.</i> Bandas de absorción características del poliuretano.	31
<i>Tabla 2.</i> Bandas de absorción características del óxido de grafeno.	33
<i>Tabla 3.</i> Bandas de absorción obtenidas en los dos métodos de reducción del óxido de grafeno.	36
<i>Tabla 4.</i> Intensidades relativas de las bandas del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico.	39
<i>Tabla 5.</i> Intensidades relativas de las bandas del óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio.	39
<i>Tabla 6.</i> Intensidades relativas de las bandas de óxido de grafeno reducido con los dos métodos.	41
<i>Tabla 7.</i> Resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X para el óxido de grafeno con distintos tiempos de oxidación (Gómez, 2012).....	41
<i>Tabla 8.</i> Resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X para el óxido de grafeno reducido con distintos tiempos de oxidación (Gómez, 2012).....	42
<i>Tabla 9.</i> Posición de los picos de difracción del papel soporte.	43
<i>Tabla 10.</i> Distancia entre planos cristalográficos en el óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico. La longitud de onda utilizada fue de $\lambda = 0.1541$ nm.	43
<i>Tabla 11.</i> Posición de los picos de difracción.....	46
<i>Tabla 12.</i> Concentraciones de cada ion en el agua de producción.	50
<i>Tabla 13.</i> Valores para las curvas de calibración.	50
<i>Tabla 14.</i> Resultados obtenidos de los porcentajes de remoción para cada ion.	52
<i>Tabla 15.</i> Variación de la conductividad del agua de producción filtrada.	53

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Alótropos del carbono.....	13
<i>Figura 2.</i> Estructura de bandas del grafeno	15
<i>Figura 3.</i> Representación teórica del óxido de grafeno.....	16
<i>Figura 4.</i> Proceso de reducción del GO.....	17
<i>Figura 5.</i> Modelo de la membrana de óxido de grafeno.....	18
<i>Figura 6.</i> Transiciones entre niveles energéticos vibracionales de una molécula.....	21
<i>Figura 7.</i> Proceso de oxidación del grafito.....	25
<i>Figura 8.</i> Óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico.....	27
<i>Figura 9.</i> Montaje realizado para la fabricación de las membranas de rGO	28
<i>Figura 10.</i> Membrana obtenida por filtración al vacío.....	28
<i>Figura 11.</i> Esquema del proceso de reducción del GO capa por capa en baño de coagulación.	29
<i>Figura 12.</i> Membrana de óxido de grafeno obtenida por reducción con borohidruro de sodio.....	30
<i>Figura 13.</i> Espectro infrarrojo del papel de poliuretano utilizado como soporte.....	31
<i>Figura 14.</i> Espectro infrarrojo del óxido de grafeno con 6 horas de oxidación.....	32
<i>Figura 15.</i> Espectro infrarrojo del óxido de grafeno con 24 horas de oxidación.....	32
<i>Figura 16.</i> Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 6 horas de oxidación utilizando ácido ascórbico.....	33
<i>Figura 17.</i> Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 24 horas de oxidación utilizando ácido ascórbico.	34
<i>Figura 18.</i> Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 6 horas de oxidación utilizando Borohidruro de Sodio.....	34
<i>Figura 19.</i> Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 24 horas de oxidación utilizando Borohidruro de Sodio.....	35
<i>Figura 20.</i> Espectro Raman del a) grafito, b) óxido de grafeno reducido.....	37
<i>Figura 21.</i> Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico con 6 horas de oxidación.	38
<i>Figura 22.</i> Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico con 24 horas de oxidación.	38
<i>Figura 23.</i> Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio con 6 horas de oxidación.	40
<i>Figura 24.</i> Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio con 24 horas de oxidación.	40
<i>Figura 25.</i> Perfil de difracción del papel soporte prístino.....	42
<i>Figura 26.</i> Difractograma del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 6 horas de oxidación. Intervalo [15-50] (2θ)	43
<i>Figura 27.</i> Difractograma del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 24 horas de oxidación. Intervalo [15-42] (2θ).....	44
<i>Figura 28.</i> Difractograma del óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 6 horas de oxidación. Intervalo [5-40] (2θ).....	45

<i>Figura 29.</i> Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 6 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 8000x, (c) 30000x.	47
<i>Figura 30.</i> Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 24 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 8000x, (c) 30000x.	47
<i>Figura 31.</i> Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 6 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 10000x, (c) 30000x.	48
<i>Figura 32.</i> Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 24 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 2000x. (b) 10000x, (c) 40000x.	48
<i>Figura 33.</i> Análisis de composición porcentual por EDS.	49
<i>Figura 34.</i> Curvas de calibración para cada ion: a) Sodio, b) Magnesio, c) Calcio.	51
<i>Figura 35.</i> Agua de producción antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de filtración.	53

RESUMEN

TÍTULO: Obtención de membranas a partir de óxido de grafeno para la desalinización de agua de producción.

AUTOR: Brayan Alberto Arenas Blanco**.

PALABRAS CLAVES: Óxido de grafeno, reducción química, caracterización espectroscópica, agua de producción, filtración al vacío.

DESCRIPCIÓN:

Se desarrolló una metodología para la fabricación de membranas de óxido de grafeno y su aplicación en la desalinización de agua producción, utilizando la técnica de filtración al vacío.

La investigación consta en general de 6 etapas: (i) Síntesis del óxido de grafeno a partir de la exfoliación de polvo de grafito utilizando ácido sulfúrico y permanganato de potasio, (ii) obtención de hojuelas de grafeno en dispersión acuosa aplicando ultrasonido al óxido de grafeno, (iii) reducción química del óxido de grafeno, (iv) fabricación de las membranas de óxido de grafeno por filtración al vacío y por reducción parcial capa por capa, (v) caracterización espectroscópica de las membranas de óxido de grafeno y finalmente, (vi) ensayos de remoción de sales presentes en el agua de producción utilizando la técnica de filtración al vacío.

Tanto el óxido de grafeno como las membranas fueron caracterizadas por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, confirmando la presencia de grafeno.

Se prepararon soluciones con sales de cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de magnesio a concentraciones previamente establecidas, utilizadas en la técnica de espectroscopia de absorción atómica para medir la concentración de los cationes presentes en el agua de producción antes y después del tratamiento con las membranas. Se determinó la vida útil de las membranas mediante pruebas de conductividad sobre las aguas de producción luego de múltiples filtraciones, encontrando el punto de saturación de las membranas.

*Trabajo de grado.

**Director: Rafael Cabanzo Hernández. Codirector: Nelson Gutiérrez Niño. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular. Escuela de física. Facultad de ciencias.

ABSTRACT

TITLE: Obtaining of membranes from graphene oxide for produced water desalination.

AUTHOR: Brayán Alberto Arenas Blanco.

KEYWORDS: Graphene oxide, Chemical reduction, spectroscopy characterization, produced water, vacuum filtration.

DESCRIPTION:

A method for manufacturing of graphene oxide membranes applied for produced water desalination by vacuum filtration was developed.

In general, research consists of 6 stages: (i) Synthesis of graphene oxide by exfoliation of graphite powder using sulfuric acid and potassium permanganate, (ii) obtaining of graphene sheets in aqueous dispersion applying ultrasound to oxide graphene, (iii) chemical reduction of oxide graphene, (iv) making of graphene oxide membranes by vacuum filtration and layer by layer chemical reduction, (v) spectroscopy characterization of graphene membranes and finally, (vi) removal tests of salts presents in produced water by vacuum filtration.

Both oxide and graphene membranes were characterized by Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM), confirming the presence of graphene in membranes.

Solutions were prepared with salts of Sodium chloride, magnesium chloride and calcium chloride whose concentrations were previously established, used in the atomic absorption spectroscopy technique to measure the concentration of the cations present in production water before and after treatment with the membranes. The useful life of membranes was determined by conductivity tests on the production waters after of several filtrations, finding the point of saturation of the membranes.

*Degree work.

**Director:Rafael Cabanzo Hernández, Msc. Co-director: Nelson Gutiérrez Niño, Ch. Laboratory of atomic and molecular spectroscopy. Physics school. Faculty of science.

INTRODUCCIÓN

En el año 2004, los científicos K. Novoselov y A. Geim, lograron aislar hojas laminares de grafeno a partir de la exfoliación mecánica de grafito, utilizando cinta adhesiva. Dicho resultado era considerado imposible según las predicciones de Landau y Peierls , pues según ellos, las vibraciones del material a temperatura ambiente, harían que el material fuera muy inestable, generando el rompimiento de su estructura (Martínez, Cifuentes, & De Coss, 2009). No obstante, teóricamente ya se tenía conocimiento de algunas propiedades del material, tales como su alta conductividad térmica, eléctrica y elasticidad, despertando el interés de la comunidad científica.

Luego de su obtención, una gran cantidad de investigaciones se han realizado hasta la fecha, abarcando un amplio espectro de aplicaciones en diversas ramas de la ciencia, permitiendo desarrollar diferentes técnicas de síntesis con el fin de modificar o mejorar algunas de sus propiedades (Borrel & Moya, 2015).

Es por esto que actualmente el grafeno ha sido catalogado como el material del futuro, y por lo tanto es objeto de investigación para el desarrollo de nueva tecnología. Entre las tantas aplicaciones, en este trabajo se destaca la asociada a procesos de purificación de aguas contaminadas utilizando estructuras de barrera basadas en óxido de grafeno, específicamente al tratamiento del agua obtenida en las actividades de extracción de hidrocarburos (Gude, 2016). Esta agua, denominada agua de producción, se encuentra naturalmente en los yacimientos, y a menudo es separada del petróleo extraído por gravedad.

Generalmente, esta agua contiene diferentes tipos de sales e impurezas, que pueden afectar el ecosistema donde se encuentra el yacimiento si se riega de forma irresponsable y sin procesamiento adicional. Una de las formas de hacer el tratamiento, es depositándola en pozos de evaporación. La desventaja de este método es que puede generar grandes acumulaciones, problemas de filtración hacia suelos adyacentes y desbordamientos hacia los ríos (Subramani & Jacangelo, 2015).

Debido a esto, se han realizado investigaciones alternas dirigidas a controlar este tipo de contaminación, y minimizar el impacto ambiental en los campos anexos a los campos de producción que pueden resultar altamente afectados, e incluso generar desertización. Entre estas, se destaca la purificación de aguas utilizando filtros creados a partir de diferentes materiales y técnicas de síntesis.

Estas estructuras han sido utilizadas para procesos de purificación de aguas contaminadas y en la desalinización de agua de mar mediante ósmosis reversible, el cual es un método de purificación que requiere altos costos de producción y consumo de energía (Royal, Academy, & Sciences, 2010).

Por lo tanto, en esta investigación se desarrolla un método para la fabricación de membranas de óxido de grafeno, y su aplicación en la desalinización de agua de producción, caracterizando espectroscópicamente cada paso del proceso mediante las técnicas: Espectroscopia Raman, Espectroscopia FTIR, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de absorción atómica.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. El grafeno.

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza; tiene la capacidad de combinarse con muchos elementos y consigo mismo debido a su configuración electrónica.

Dicho elemento presenta distintas formas alotrópicas, como el diamante, grafito, fullerenos, nanotubos y el grafeno (Torres & López, 2011).

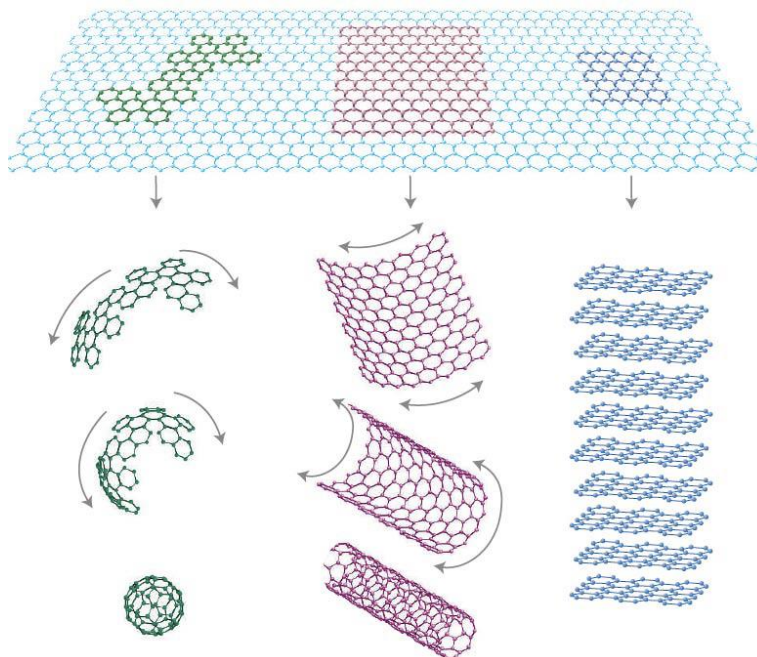


Figura 1. Alótropos del carbono.

Todos los alótropos conocidos del carbono poseen como estructura madre al grafeno, que es un arreglo cristalino empaquetado en forma hexagonal semejante a un panal de abejas conformado por átomos de carbono con hibridación sp^2 . A pesar de que años atrás ya se tenía conocimiento de la existencia del grafeno, resulta bastante curioso el por qué se obtuvo de forma aislada hasta hace pocos años. La razón de esto es que los estudios teóricos hechos por L. Landau y R. Peierls, demostraron que en un cristal bidimensional, el valor medio de las fluctuaciones térmicas de los fonones escalan logarítmicamente con el tamaño de la muestra, presentando una divergencia en el límite termodinámico, implicando que el cristal se desintegre.

La razón de que esto no ocurra, es que, las oscilaciones en la tercera dimensión se acoplan a las oscilaciones en la superficie del cristal, lo cual elimina la divergencia en las fluctuaciones y estabiliza al sistema (Barrios, 2012).

1.2. Propiedades del grafeno.

El espesor de una lámina de grafeno es del orden del diámetro de un átomo de carbono, es decir, se considera como una estructura bidimensional. Entre las propiedades físicas que posee este material, las más destacadas son las siguientes (Singh et al., 2011).

- Es 200 veces más resistente que el mejor de los aceros y es más duro que el diamante.
- Posee alta elasticidad.
- Reacciona químicamente con muchas sustancias para formar nuevos compuestos.
- En este material no hay calentamiento por transporte de carga, es decir, no presenta efecto Joule.
- En él se presenta el efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente.

Además, posee otras propiedades cuánticas muy peculiares; los portadores de carga en el grafeno se comportan como fermiones de Dirac, es decir, partículas sin masa, cuya velocidad de movimiento es tan solo 300 veces menor que la velocidad de la luz en el vacío.

Por otra parte, la estructura de bandas cónica del grafeno lo cataloga como un material con propiedades entre semiconductor y metal, debido a que el nivel de Fermi se encuentra situado sobre unos puntos llamados puntos de Dirac, que son los puntos donde las bandas de valencia y de conducción se tocan.

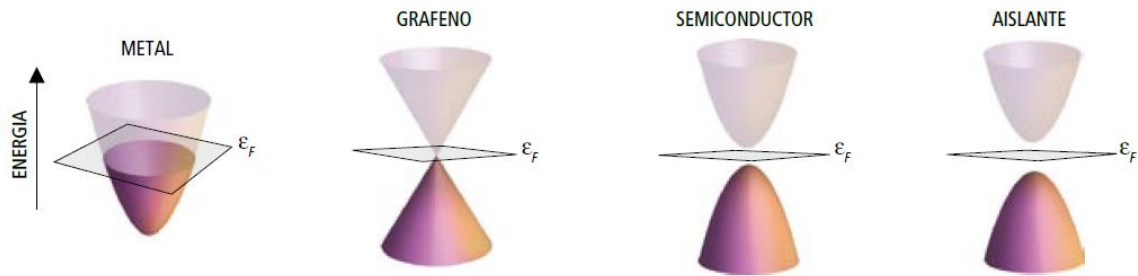


Figura 2. Estructura de bandas del grafeno

En general, las propiedades del grafeno se pueden clasificar de la siguiente manera:

Propiedades electrónicas: La hibridación sp^2 entre los átomos de carbono del grafeno forman una estructura trigonal plana en la que cada átomo se encuentra enlazado covalentemente por enlaces σ con otros tres átomos, dejando un orbital molecular π deslocalizado perpendicular al plano basal. Estos electrones deslocalizados se encuentran débilmente ligados, por lo que son capaces de pasar de un orbital a otro, formando una distribución continua arriba y abajo del plano basal. Esta característica es la responsable de la alta movilidad de sus portadores de carga.

Propiedades mecánicas: En el grafeno, el módulo de Young que se ha reportado alrededor de los TPa, haciendo que sea capaz de soportar tensiones muy elevadas sin deformación o ruptura del material. No obstante, el grafeno presenta simultáneamente alta flexibilidad, hecho reflejado en la formación de pliegues y arrugas en sus hojas. Además, la conductividad térmica en el grafeno se ha reportado con un valor de $5000 \frac{W}{mK}$ a temperatura ambiente, superando por casi el doble al valor reportado para nanotubos de carbono.

Propiedades químicas: Debido a la forma anisotrópica del grafeno y su alta capacidad para enlazarse con otros átomos, la funcionalización de las redes gráficas por ambos lados de las hojas hace posible la síntesis de nuevas moléculas con características únicas, permitiendo el desarrollo de estructuras para diferentes aplicaciones (Hernández & Quiroz, 2015)

1.3. Oxidación y reducción del grafito.

En el grafito, los átomos de carbono se encuentran organizados en capas mediante enlaces covalentes. Sin embargo, la fuerza de unión entre capas es de tipo Van der Waals, la cual es una interacción débil. Debido a esto, ha sido posible desarrollar diferentes formas de romper tales uniones para así obtener múltiples hojas de grafeno.

En la actualidad, se destaca el método de Hummers modificado, que consiste en la oxidación y reducción de grafito agregando grupos funcionales oxigenados entre las capas de carbonos y así debilitar las fuerzas de Van der Waals, obteniéndose un material estable en dispersión acuosa con defectos o huecos sobre cada hoja, el cual es llamado en la literatura como óxido de grafeno (GO: graphene oxide). Debido a los grupos oxigenados presentes, el material es altamente hidrofílico, por lo que resulta sencillo aumentar la distancia entre hojas de grafeno en solventes polares como el agua y mediante la aplicación de perturbaciones y fuerzas externas como ultrasonido. (A. Castro, Sepúlveda, De la Cruz, & Rodolfo, 2011). La siguiente figura ilustra un modelo de la estructura del óxido de grafeno.

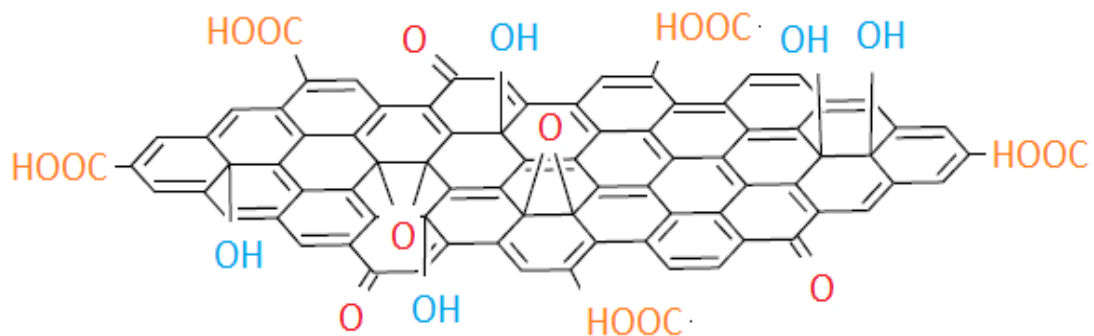


Figura 3. Representación teórica del óxido de grafeno.

Con el fin de eliminar los grupos funcionales para restaurar las propiedades del grafeno, se realiza una reducción química o térmica al GO obtenido.

Investigaciones recientes han reportado reducciones de GO utilizando hidracina, el cual es un agente reductor muy eficiente, pero debido a su alto nivel de toxicidad es muy poco utilizado para la tal fin (García, 2014). Por otra parte, la reducción térmica se destaca debido a que es menos invasiva, además de que es posible establecer condiciones para tener un mayor control del proceso.

Uno de los agentes reductores con buena eficiencia y bajo impacto ambiental, es el ácido ascórbico o vitamina C ($C_6H_8O_6$), el cual ha mostrado ser un buen candidato para la producción a gran escala y bajo costo de óxido de grafeno reducido (Guardia, Paredes, Soli, & Tasco, 2010). Otro agente reductor utilizado es el Borohidruro de Sodio, el cual actúa eficientemente sobre los grupos carbonilo, pero su efectividad baja con los grupos epoxi y carboxílicos (Yang, Zhen, Qiu, Li, & Jun-he, 2015). La siguiente figura muestra un modelo del proceso de reducción del GO.

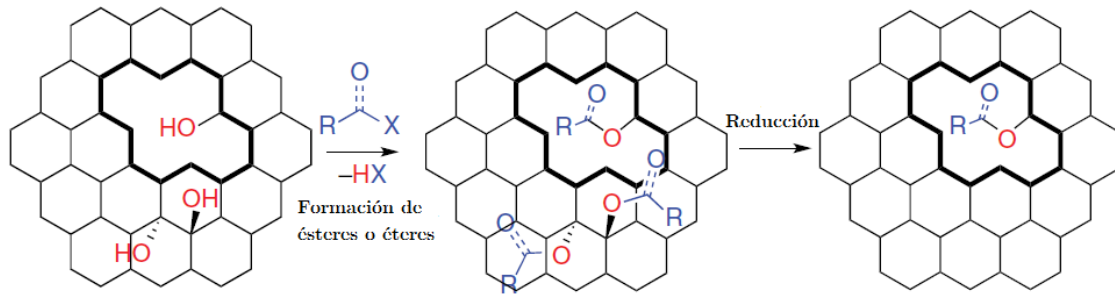


Figura 4. Proceso de reducción del GO.

En el proceso de reducción química del óxido de grafeno, se eliminan en gran medida los grupos funcionales oxigenados presentes en cada capa de carbonos, lo cual permite restaurar las propiedades del grafeno. Debido a esto, sobre la superficie de cada capa se generan regiones en las que dichos átomos presentan hibridación sp^2 , indicando la presencia de grafeno en la muestra.

Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el proceso de reducción química no es ideal, reportando la existencia de regiones parcialmente oxidadas, lo cual da origen a defectos y huecos. Estas imperfecciones en el proceso son las responsables de que el grafeno químicamente reducido posea poros en su estructura, convirtiéndolo así en un material adecuado para procesos de separación de sustancias (Gómez, 2007).

1.4. Membranas de óxido de grafeno.

Las membranas son sistemas selectores que restringen el paso de sustancias a través de ellas. En general, se clasifican en cuatro tipos según su escala de operación: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), membranas por ósmosis reversible (RO) y nanofiltración (NF).

Las dos primeras (MF y UF) son comúnmente utilizadas en bacteriología y microbiología. Las dos últimas se utilizan para procesos de purificación de aguas contaminadas. La diferencia entre estas radica en que las membranas utilizadas en los procesos por ósmosis reversible requieren presiones osmóticas bastante altas y procesos de microfiltrado previos para la obtención de agua destilada (Munir & Hashsham, 2006).

Las membranas para nanofiltración, normalmente de base polimérica que se sintetizan, requieren la evaluación de dos propiedades importantes: la permeabilidad y la selectividad.

La permeabilidad se entiende como la capacidad de un material para permitir el flujo de una sustancia a través de esta sin sufrir cambios en su composición interna, y la selectividad está asociada a la restricción o clasificación de las partículas que atraviesan la membrana.

Dichas propiedades se relacionan inversamente, es decir, a mayor es la permeabilidad en la membrana, menor será su selectividad (Dimiev & Eigler, 2017).

Por otra parte, una lámina ideal de grafeno es totalmente impermeable, debido a los anillos aromáticos con alta densidad electrónica presentes en la capa. Es por esto que es necesario crear poros o huecos nanométricos en las membranas de grafeno, con el fin de especificar la selectividad y la permeabilidad de la misma. Como se mencionó en la sección anterior, una forma de incorporar tales poros o huecos en cada capa es mediante el proceso de oxidación y reducción química del GO, debido a que este proceso no logra eliminar en su totalidad los grupos funcionales oxigenados remanentes en la estructura del GO, dejando zonas con defectos en cada plano basal de grafeno.

Según se observa en la figura 5, además de los huecos generados en las hojas de grafeno, la separación entre capas luego del proceso de oxidación se ha reportado entre 0.6 - 1.2 nm, lo cual hace que el GO reducido forme un arreglo de hojas intercaladas con perforaciones, permitiendo así el flujo del agua y la retención de partículas (Dimiev & Eigler, 2017).

Por otra parte, las hojuelas de grafeno que conforman las membranas presentan zonas hidrofóbicas e hidrofílicas, debido a que el proceso de reducción del óxido de grafeno no logra eliminar en su totalidad los grupos funcionales oxigenados incorporados en su síntesis, haciendo que las membranas posean propiedades tanto del óxido de grafeno como del óxido de grafeno reducido (Kim, Choi, Kim, & Jung, 2016).

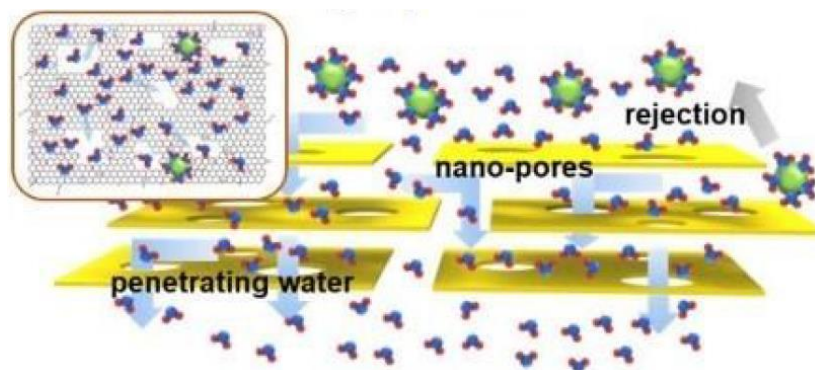


Figura 5. Modelo de la membrana de óxido de grafeno.

1.5. Aguas de producción.

En las actividades de extracción de hidrocarburos, se encuentra que además de petróleo se obtiene gran cantidad de agua, cuya proporción de hidrocarburo-agua es del 5-95 %v/v. Esta, se denomina agua de producción, definida como el agua que se encuentra naturalmente en el yacimiento y que usualmente es separada del petróleo extraído por gravedad. Esta agua contiene diferentes tipos de sales, que afecta el ecosistema donde se encuentra el yacimiento si se riega sin procesamiento adicional. Una de las formas de tratarla, es depositándola en pozos de evaporación. Esto puede generar grandes acumulaciones, problemas de filtración hacia suelos adyacentes y desbordamientos hacia los ríos.

Teniendo en cuenta su origen, las aguas de producción se clasifican de la siguiente manera (Alexander, Rodríguez, & Mejía-ospino, 2013):

- **Agua meteórica:** Esta agua está involucrada con los procesos atmosféricos y se integra al yacimiento mediante mecanismos tales como la lluvia, nieve, etc. Por lo cual hace que su tiempo cronológico sea diferente al del yacimiento.
- **Agua fósil:** Es el agua confinada en los intersticios de las rocas, que usualmente se encuentra en lagos y océanos, que logró conservarse durante la sedimentación. Una característica importante de esta agua es que presenta alta salinidad y densidad respecto al agua común.
- **Agua diagenética:** Este tipo de agua ha sufrido cambios en sus propiedades físicas y químicas durante todo el proceso de sedimentación, debido a la actividad bacteriana, intercambio iónico y contacto con otros fluidos.
- **Agua juvenil:** El agua juvenil es proveniente del interior de la tierra, que no ha existido antes en forma de agua atmosférica o superficial.

La composición del agua de producción puede verse afectada por los siguientes factores: interacción entre la roca y el agua durante la compactación y migración, combinación del agua con otros sistemas acuosos, interacciones biológicas entre el agua y sistemas orgánicos e inorgánicos, etc.

1.6. Técnicas de caracterización.

1.6.1. Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja ha sido una de las técnicas comúnmente utilizadas para el análisis estructural de compuestos en el intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ debido a la rapidez con que se obtienen los resultados, su bajo costo y por no ser destructiva. Se basa en la absorción de la radiación en el rango del infrarrojo del espectro electromagnético, en la que la molécula sufre una variación neta en su momento dipolar, haciendo que el campo eléctrico de la radiación incidente interactúe con el momento dipolar de dicha molécula, generando variaciones en algunos de sus grados de libertad.

Debido a esto, las moléculas pueden absorber radiación infrarroja a determinadas longitudes de onda e intensidades, obteniéndose un conjunto de bandas o señales que se relacionan directamente con los modos vibracionales de los enlaces presentes en la molécula, por lo que se hace posible su identificación.

Entre las diferentes técnicas y variantes que existen para el análisis de la materia en el rango infrarrojo, el ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo, la cual se produce cuando la radiación infrarroja interactúa con un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción, el cual está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto continuo con el cristal, registrándose el espectro infrarrojo del analito (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

1.6.2. 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).

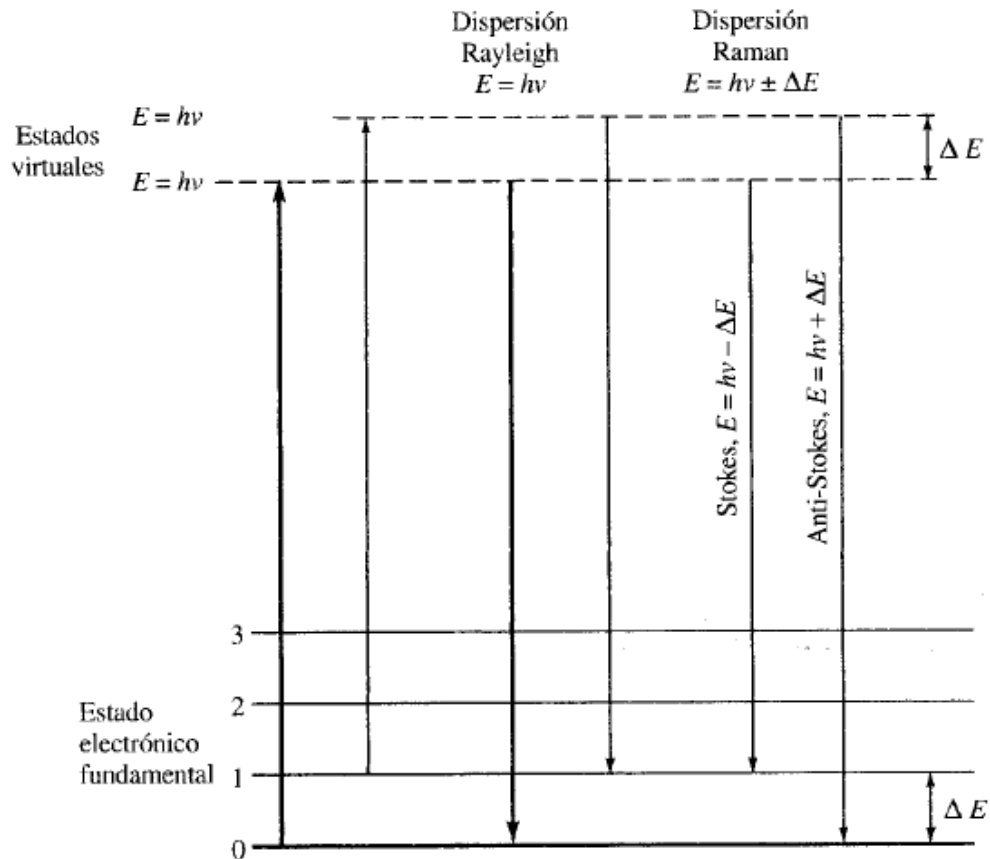


Figura 6. Transiciones entre niveles energéticos vibracionales de una molécula

1.6.3. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para el análisis estructural de materiales cristalinos. Este tipo de caracterización nos arroja información del ordenamiento y espaciado entre planos cristalográficos, permitiendo determinar propiedades físicas de un material.

Su estudio se basa en la redistribución de la energía de la onda electromagnética a medida que el haz atraviesa los planos atómicos del cristal, fenómeno conocido como difracción, el cual es producto de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación.

La longitud de onda del haz utilizada en este método se encuentra en la región de los rayos X, cuyo intervalo está entre los 10-25 nm. De forma cuantitativa, el espaciado entre planos cristalográficos se calcula a partir de la conocida condición de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

donde d es la distancia entre planos cristalográficos, θ es el ángulo entre el haz y la normal al plano cristalográfico, n es un entero y λ es la longitud de onda del haz. Esta expresión permite predecir los ángulos en los que el haz difractado por los planos atómicos de un cristal periódico producen interferencia constructiva.

En la práctica, los difractogramas consisten de picos bien definidos, cuya forma y anchura dependen del tamaño promedio de las partículas que conforman el cristal y de las imperfecciones que éste presente (Pecharsky & Zavalij, 2005).

1.6.4. Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas que más se utilizan para el análisis morfológico y topográfico de sólidos. Esta técnica proporciona imágenes en alta resolución de las superficies de materiales orgánicos e inorgánicos, permitiendo así su caracterización.

A diferencia de las técnicas mencionadas previamente, en SEM se utilizan rayos catódicos altamente energéticos enfocados por un campo magnético, haciendo que el haz de electrones barra toda la superficie del sólido, generando señales emitidas por la muestra debido en su mayoría a la retrodispersión de electrones y a la fluorescencia de rayos X.

A pesar de que la preparación de las muestras es relativamente fácil, es necesario que sea conductora, pues de lo contrario se podrían presentar problemas de acumulación de carga.

Para muestras que no son conductoras, comúnmente se les hace recubrimiento con algún material conductor que debe ser delgado, pues de lo contrario se podrían obtener imágenes enmascaradas de la muestra (Skoog et al., 2001).

1.6.5. Espectroscopia de absorción atómica.

Esta técnica de caracterización es utilizada para la determinación de la concentración de iones o átomos presentes en una muestra. El principio físico se basa en la atomización de la muestra, en la cual los átomos absorben la energía proveniente de una fuente de calor, convirtiéndose en un vapor atómico y llegando a estados excitados. Usualmente se trabaja con dos mecanismos de generación de calor: llama (FAAS) y fuentes electrotérmicas (ETAAS). Cuando la muestra absorbe la radiación emitida por la lámpara, cuya longitud de onda es propia del elemento de interés, la diferencia entre la energía de la fuente y la medida por el detector es proporcional a la cantidad de sustancia, es decir, se obtiene la concentración del elemento en la muestra (Skoog et al., 2001).

1.6.6. Medidas de conductividad.

Mediante esta técnica es posible realizar un análisis cuantitativo de las cargas iónicas presentes en disoluciones electrolíticas, basada en la medida de la conductividad o facilidad con la que una corriente eléctrica pasa a través de un conductor. En general la conductividad electrolítica depende de diferentes factores, tales como el tamaño, la carga y velocidad de los iones, viscosidad, temperatura del medio y la concentración de iones en la disolución.

La dependencia de la conductividad con la concentración se puede describir mediante la ecuación de Kohlrausch, la cual dice que a bajas concentraciones, la conductividad molar está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 - B \sqrt{C} \quad (2)$$

donde σ_0 es la conductividad molar límite y B es el coeficiente que depende de la naturaleza del electrolito, del disolvente y la temperatura (Yandún, 2012).

2. SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

2.1. Selección del grafito.

Como una etapa previa al proceso de oxidación, se procedió a tamizar 2 g de polvo de grafito prístino, garantizando un tamaño nominal de partícula menor a $38 \mu\text{m}$. Esto con el fin de mejorar el proceso de oxidación, pues estudios recientes han mostrado que la difusión de los grupos oxigenados entre las capas gráficas ocurre con mayor eficiencia cuando el camino de difusión es más corto, es decir, cuando el tamaño de las partículas de grafito se hace más pequeño.

2.2. Síntesis de óxido de grafeno.

El proceso de oxidación del grafito fue realizado utilizando el método de síntesis utilizado en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM. En un vaso de precipitado, se dispusieron 2g de polvo de grafito tamizado en una mezcla con 100 mL de ácido sulfúrico H_2SO_4 previamente refrigerado, con agitación de 1000 rpm con el fin de aumentar la separación entre las capas gráficas.

Posteriormente, se adicionó a la mezcla 9 g de permanganato de potasio $KMnO_4$, 0.5 g cada dos minutos, garantizando que la temperatura no exceda los 50°C , ya que la mezcla del ácido sulfúrico con el permanganato de potasio se vuelve explosiva. Estas condiciones se mantuvieron durante 6 y 24 horas obteniendo dos productos con diferentes estados de oxidación. Transcurrido este tiempo, se llevó la mezcla a temperatura ambiente y se adicionó gota a gota peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30 %, con el fin de reducir el agente oxidante residual.

Finalmente se adicionó agua destilada hasta obtener un volumen aproximado de 500 mL, y se dejó decantar durante 24 horas a temperatura ambiente. La siguiente figura ilustra el proceso descrito (Dimiev & Eigler, 2017).

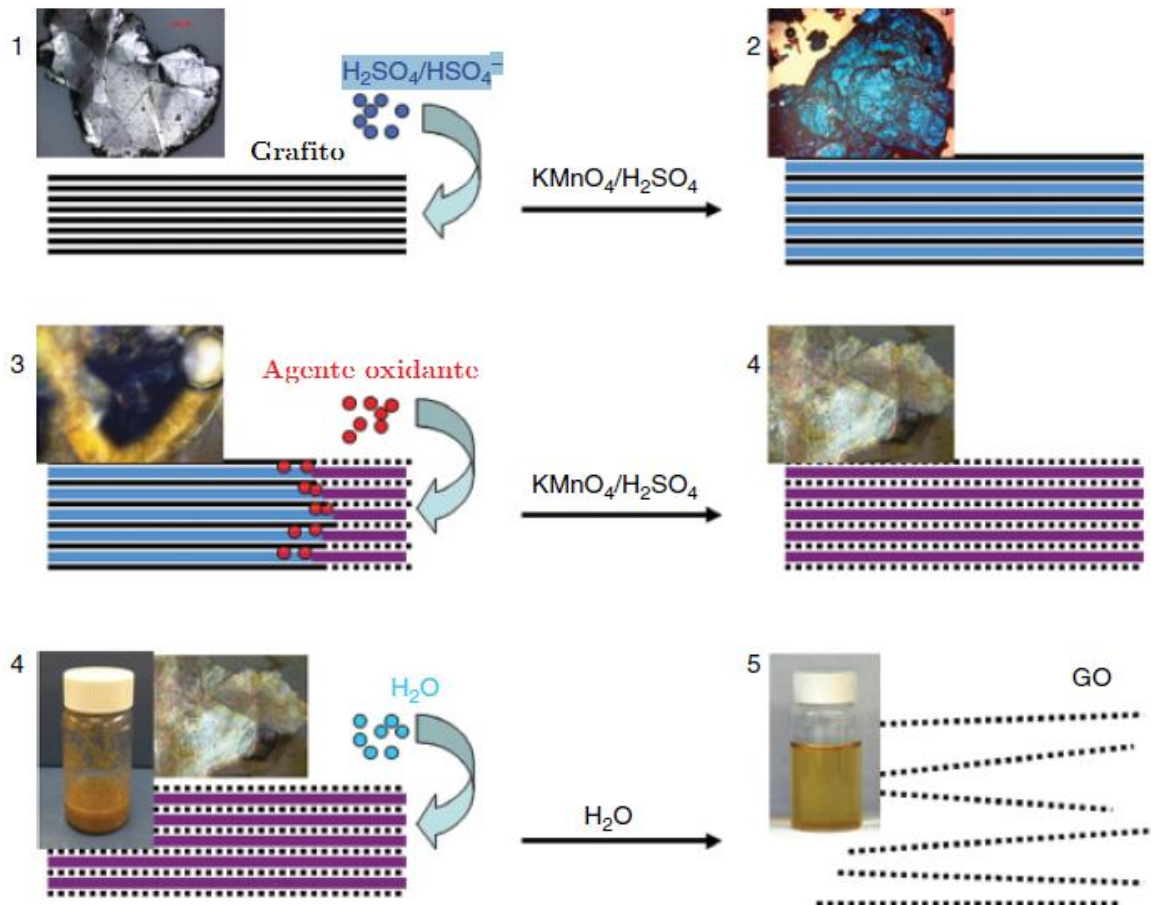


Figura 7. Proceso de oxidación del grafito

En la Figura 7 se resume el método de Hummers. El efecto del ácido sulfúrico es generar un leve aumento en la distancia interplanar del grafito, convirtiendo el polvo de grafito prístino en grafito intercalado. El segundo paso consiste en la incorporación de los grupos funcionales oxigenados entre los planos del grafito utilizando permanganato de potasio, aumentando aún más la distancia entre planos, resultando en óxido de grafito prístino.

El último paso consiste en la conversión de óxido de grafito prístino en óxido de grafito, la cual ocurre debido a la interacción con las moléculas de agua durante la eliminación de los ácidos y del agente oxidante residual.

2.3. Purificación del óxido de grafeno.

Con el fin de eliminar los ácidos presentes en el óxido y los residuos producidos por el permanganato de potasio, se redistribuyó la solución obtenida en 12 tubos Falcon. Las muestras fueron sometidas a centrifugación a 6000 rpm, 10 veces durante 20 minutos. En cada ciclo, la solución sobrenadante de cada tubo fue depositada en un vaso de precipitado para tener control del pH, y nuevamente se completaron los 40 mL en cada tubo con agua desionizada.

El pH de la solución final fue de aproximadamente 5, indicando la eliminación en gran medida de ácidos en el material. El producto final fue transferido a un vaso de precipitado y almacenado para su posterior uso.

Se tomó una alícuota de la solución anterior para calcular la concentración, la cual fue ajustada a $4.4 \frac{mg}{mL}$.

2.4. Fabricación de las membranas óxido de grafeno reducido.

2.4.1. Síntesis de las membranas de óxido de grafeno reducido por la técnica de filtración al vacío.

La solución obtenida se sometió a ultrasonido de 750 w durante 3 horas en intervalos de 20 minutos con una amplitud de potencia del 90% y refrigeración entre ciclos, esto para evitar el calentamiento de la dispersión y con el fin de convertir el óxido de grafito en óxido de grafeno, además de romper las hojuelas más grandes y reducir el tamaño de las partículas de GO, según el reporte de (Gómez, 2012).

Posteriormente, se adicionó 3 g de ácido ascórbico al GO sonicado, se elevó la temperatura a 90°C en baño de aceite con agitación constante durante 24 horas, obteniéndose al final una dispersión de óxido de grafeno químicamente modificado (Figura 8).

Finalmente, la dispersión obtenida se dispuso nuevamente a ultrasonido por 2 horas, para evitar aglomeración del polvo de rGO.

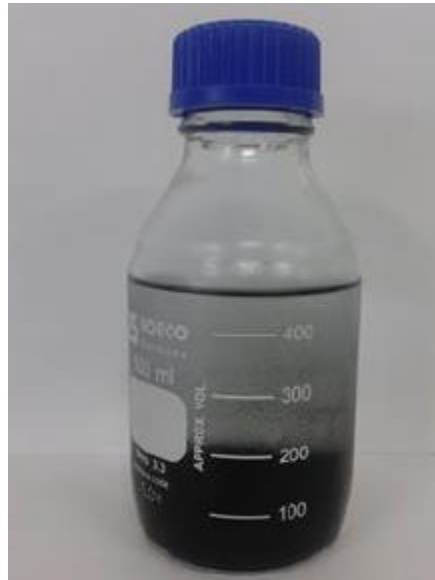


Figura 8. Óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico

Las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico fueron fabricadas a partir de la técnica de filtración al vacío, según se observa en el esquema de la figura 9.

Se tomaron 3 mL de la dispersión de óxido de grafeno reducido y se diluyeron en 60 mL de agua desionizada. El soporte sobre el cual se formó la película de rGO fue suministrado por la empresa FILTROS PARTMO S.A, el cual consiste de un papel termoplástico hidrofílico de poliuretano con tamaño nominal de poro de 6 μm . La membrana obtenida se ilustra en la figura 10.

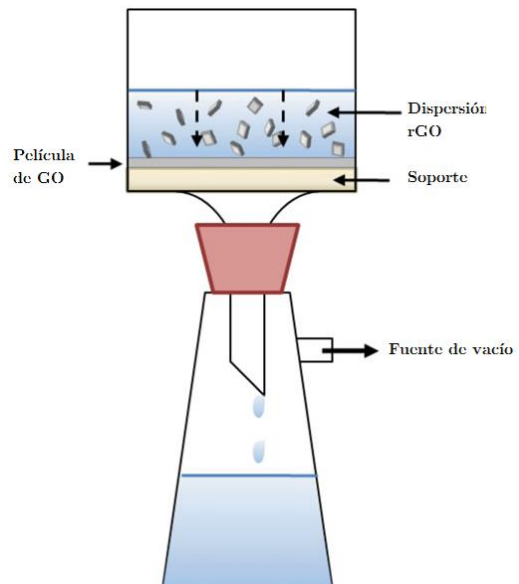


Figura 9. Montaje realizado para la fabricación de las membranas de rGO

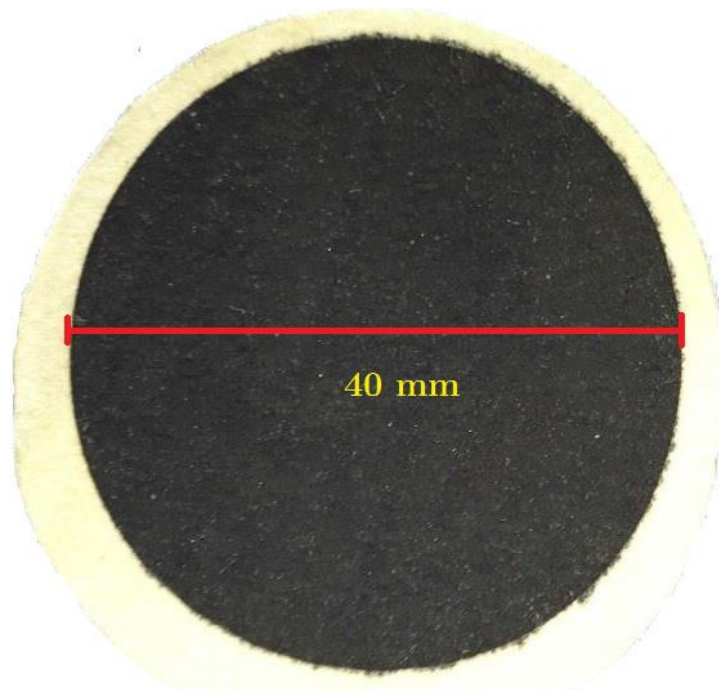


Figura 10. Membrana obtenida por filtración al vacío

2.4.2. Fabricación de las membranas por inmersión en óxido de grafeno en baño coagulante reductor de Cloruro de calcio y Borohidruro de sodio.

Se tomaron 20 mL de la dispersión de _óxido de grafeno, el cual fue puesto a ultrasonido durante 10 minutos con amplitud de potencia de 675 W. Se tomó un trozo del papel de poliuretano utilizado como soporte y se introdujo en la dispersión de óxido de grafeno, garantizando que quedara totalmente cubierto. Posteriormente, se dispuso el papel en estufa a 100°C durante 10 minutos, con el fin de hacer una reducción térmica parcial del óxido capa por capa. Este proceso se realizó 15 veces.

Seguido de esto, se prepararon dos soluciones; la primera fue una solución coagulante de cloruro de calcio al 1% y la segunda una solución reductora de cloruro de Calcio y Borohidruro de Sodio. El óxido de grafeno parcialmente reducido térmicamente se sumergió en el baño coagulante durante 10 minutos, de manera que el óxido de grafeno tomara una forma más compacta y se adhiriera con mayor fuerza a la estructura del papel, quedando el óxido de grafeno reducido superpuesto en la estructura del papel. Finalmente, se retiró del baño coagulante y se llevó a la solución reductora durante 10 minutos, obteniéndose la membrana ilustrada en la figura 12.

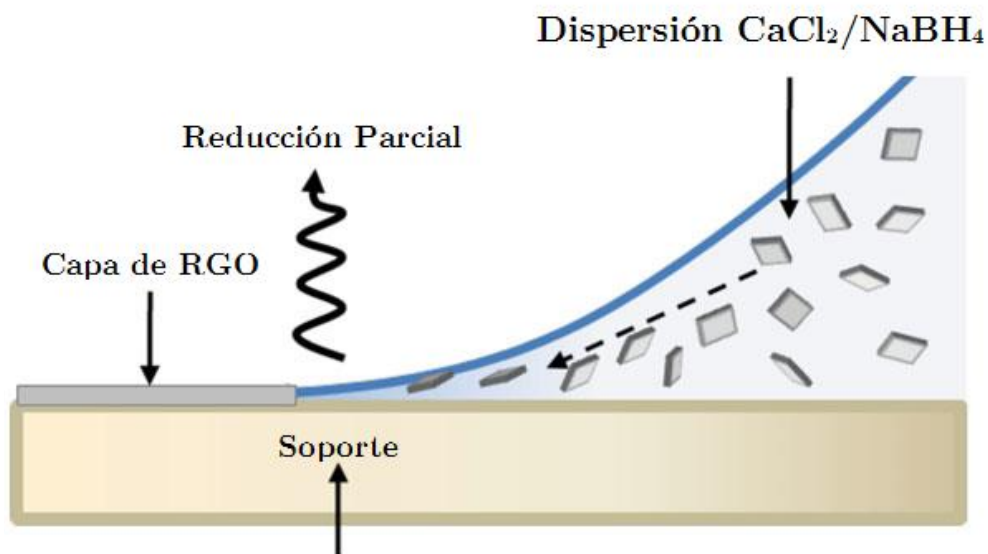


Figura 11. Esquema del proceso de reducción del GO capa por capa en baño de coagulación.

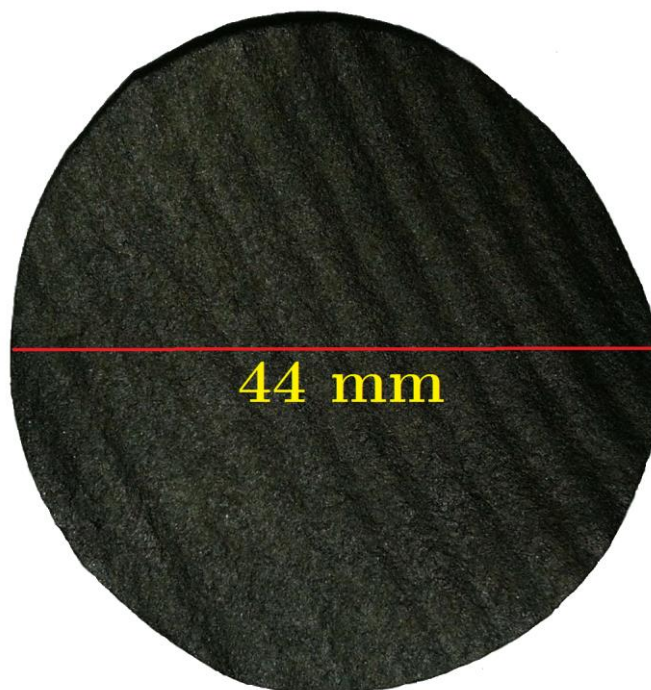


Figura 12. Membrana de óxido de grafeno obtenida por reducción con borohidruro de sodio.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.

Se utilizó la espectroscopia FTIR con el fin de analizar las variaciones en las bandas de absorción del óxido de grafeno y a las membranas de óxido de grafeno reducido fabricadas por las dos técnicas mencionadas previamente. El análisis se realizó haciendo un barrido desde 400 hasta 4000 cm^{-1} , usando un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27) en modo ATR. 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 de los óxidos de grafeno sin reducir y de las membranas de óxido de grafeno reducido por los dos métodos, se ilustran en los espectros de las siguientes figuras.

Se tomó una muestra del papel utilizado como soporte, con el fin de analizar la interferencia o ruido generado sobre el óxido de grafeno reducido depositado en dicho soporte (figura 13, Tabla 1).

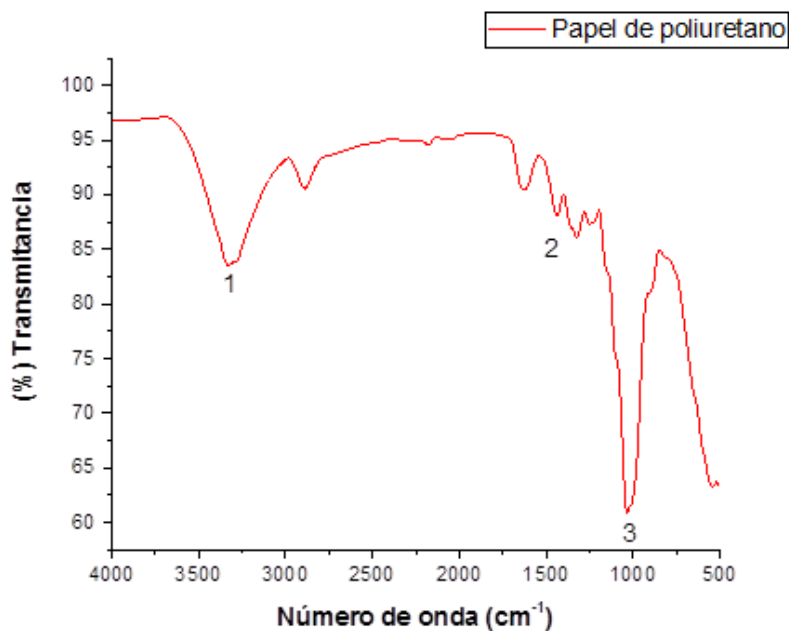


Figura 13. Espectro infrarrojo del papel de poliuretano utilizado como soporte.

Tabla 1. Bandas de absorción características del poliuretano.

Banda	Grupo funcional	Posición (cm^{-1})
1	NH	3316
2	C=C , C=O	1626
3	C-O	1320
4	C-O-C	1041

En las figuras 14 y 15, se ilustran los espectros de absorción de los óxidos de grafeno de 6 y 24 horas de oxidación respectivamente. Las bandas características y sus modos vibracionales de las moléculas en el óxido de grafeno se encuentran en la tabla 2.

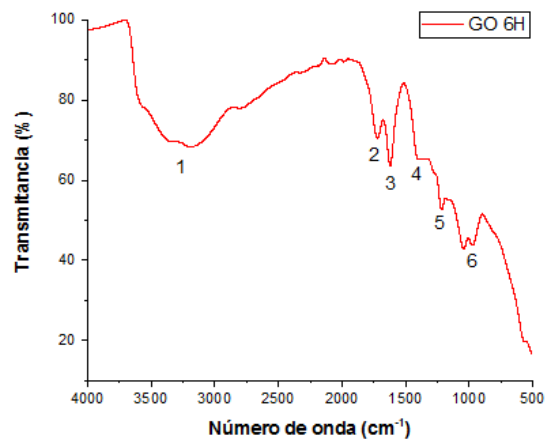


Figura 14. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno con 6 horas de oxidación

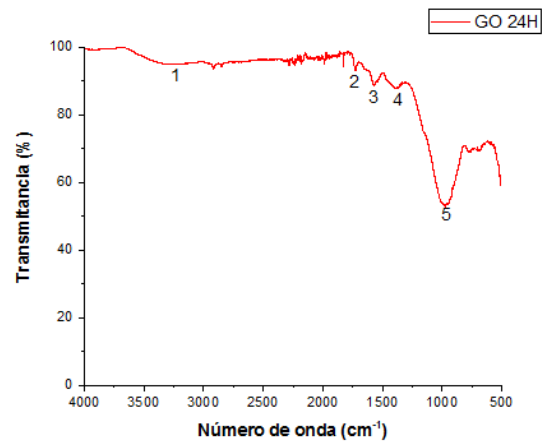


Figura 15. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno con 24 horas de oxidación

Tabla 2. Bandas de absorción características del óxido de grafeno.

Banda	Modo vibracional	Posición (6h) cm^{-1}	Posición (24h) cm^{-1}
1	Tensión de los enlaces - OH	3228	3261
2	Tensión de los enlaces C=O	1700	1720
3	Tensión de los enlaces C=C del grafito	1612	1564
4	Tensión de los enlaces C- OH	1400	1388
5	Tensión de los enlaces C- O (ácidos) y C-O (epóxidos)	1218	--
6	Tensión de los enlaces C- O (alcoholes)	1048	960

Los espectros infrarrojos de las membranas de óxido de grafeno reducido utilizando ácido ascórbico, se encuentran en las figuras 16 y 17.

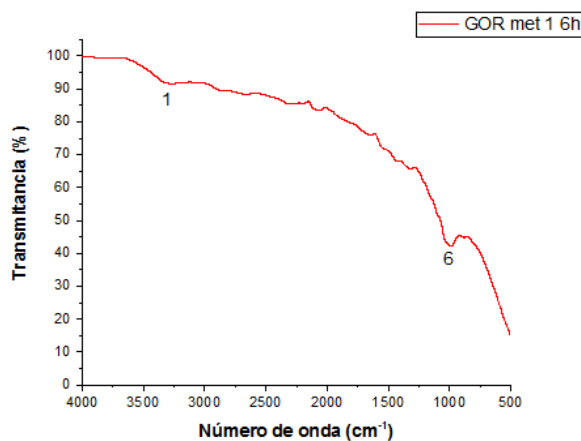


Figura 16. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 6 horas de oxidación utilizando ácido ascórbico

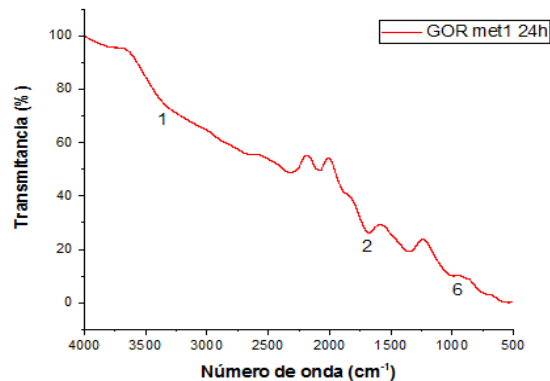


Figura 17. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 24 horas de oxidación utilizando ácido ascórbico.

De los espectros anteriores, se puede observar la disminución de las intensidades de las bandas de absorción del óxido de grafeno reducido, debido al proceso de reducción que elimina en gran parte los grupos funcionales en el óxido de grafeno. También se puede observar que el efecto del ácido ascórbico es más notorio en el óxido de grafeno de 6 horas de oxidación que en el de 24, pues el primero posee una menor cantidad de grupos funcionales, lo cual hace que sea más sencillo eliminar dichos grupos sobre las capas gráficas. De la misma forma, se realizó el análisis para las membranas de óxido de grafeno reducido con el baño coagulante de borohidruro de sodio y cloruro de calcio. Los resultados se encuentran en las figuras 18 y 19.

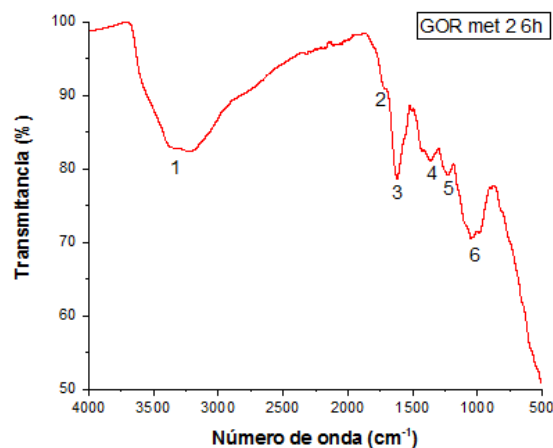


Figura 18. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 6 horas de oxidación utilizando Borohidruro de Sodio.

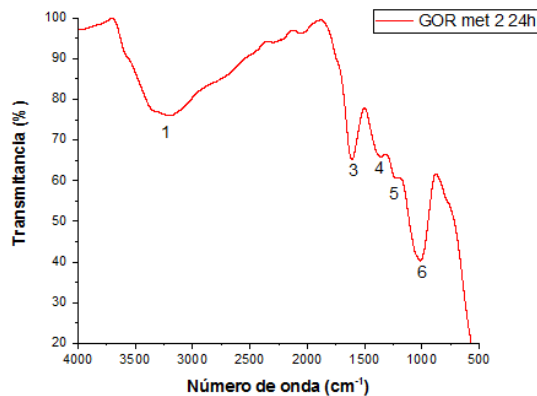


Figura 19. Bandas de absorción del óxido de grafeno reducido de 24 horas de oxidación utilizando Borohidruro de Sodio

Comparando los espectros de las figuras 18 y 19 con el espectro 13, se observa una gran similitud entre sus bandas de absorción. Esto quiere decir que dichas bandas se atribuyen en mayor parte al soporte de papel de poliuretano utilizado como soporte, pues el grafito es un material que no absorbe radiación infrarroja, debido a que el movimiento vibracional en la red de carbonos, no producen una variación neta en el momento dipolar de la estructura (Gómez, 2012).

Por lo tanto, estos resultados indican que el procedimiento de fabricación de las membranas por reducción del GO utilizando el baño coagulante de borohidruro de sodio con cloruro de calcio, es más favorable que el método de reducción utilizando el ácido ascórbico, pues los espectros obtenidos muestran que aparte de que hay mayor eliminación de grupos funcionales, la interferencia de las señales producidas por el papel de poliuretano indican que el óxido de grafeno reducido no se encuentra depositado como una película delgada, sino que se encuentra impregnado sobre los poros y estructura del soporte. Esta afirmación es respaldada por los resultados de las otras técnicas de caracterización. En la tabla 4-3 se resume los resultados obtenidos de esta técnica.

Tabla 3. Bandas de absorción obtenidas en los dos métodos de reducción del óxido de grafeno.

Banda	Modo vibracional	rGO ácido ascórbico		rGO borohidruro de sodio	
		Posición 6h (cm^{-1})	Posición 24h (cm^{-1})	Posición 6h (cm^{-1})	Posición 24h (cm^{-1})
1	Tensión de los enlaces -OH	3309	3343	3316	3234
2	Tensión de los enlaces C=O	--	1673	1734	--
3	Tensión de los enlaces C=C del grafito	--	--	1625	1612
4	Tensión de los enlaces C-OH	--	--	1374	1353
5	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O (epóxidos)	--	--	1225	1245
6	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)	987	990	1055	1014

3.2. Análisis por espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman fue utilizada en las membranas de _oxido de grafeno creadas por los dos métodos, con el fin de analizar la variación en la relación entre las bandas D y G características del óxido de grafeno, y así medir el desorden estructural de la muestras. Se utilizó un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Spectrometer de distancia focal de 600 mm, con filtro para eliminar la radiación Rayleigh y resolución de 1 cm^{-1} . No fue necesario realizar un tratamiento previo a las muestras analizadas.

La figura 20 muestra el espectro Raman típico del grafito y del óxido de grafeno reducido.

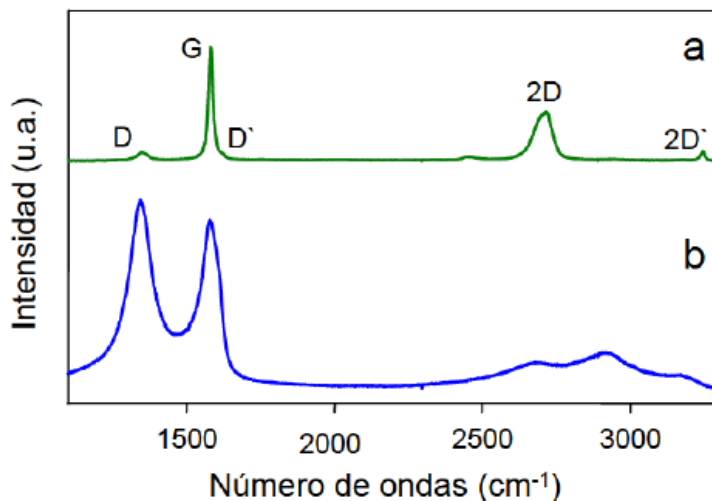


Figura 20. Espectro Raman del a) grafito, b) óxido de grafeno reducido.

Según la literatura, el espectro Raman del grafito muestra una única banda, denominada banda G, la cual está relacionada con el orden de los planos grafíticos. Cuando el grado de oxidación aumenta, o en otras palabras, el desorden estructural incrementa, aparece una nueva banda, denominada banda D, la cual se atribuye a movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos (Herrera, 2016).

En los espectros 21 y 22, se muestran las bandas D y G de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico; la banda G, que se encuentra aproximadamente a 1582 cm^{-1} , es típica del grafeno, óxido de grafeno y nanotubos de carbono, la cual se atribuye a la hibridación sp^2 (O. Castro & Lesmes, 2016), 2016). A 1340 cm^{-1} aproximadamente aparece la banda D, asociada a los defectos estructurales en los planos grafíticos. Esta banda permite determinar el grado de oxidación del óxido de grafeno, cuya intensidad relativa aumenta con el tiempo de oxidación según se observa en la tabla 4.

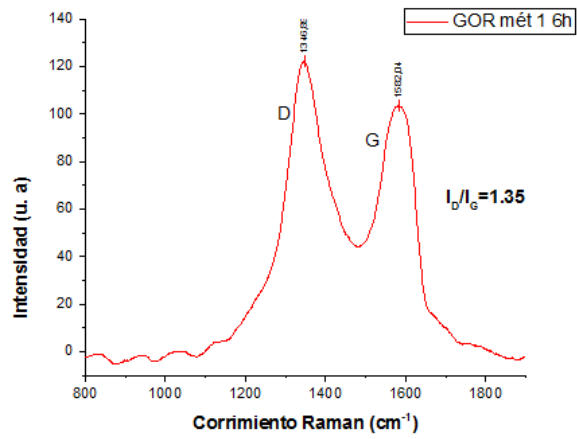


Figura 21. Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico con 6 horas de oxidación.

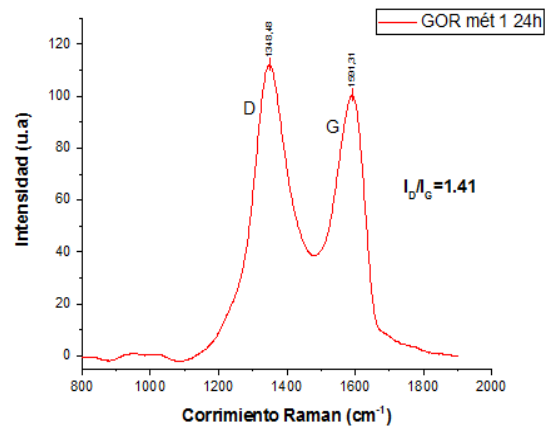


Figura 22. Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico con 24 horas de oxidación.

Tabla 4. Intensidades relativas de las bandas del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico.

Tiempo de oxidación (horas)	Área banda D (u.a)	Área banda G (u.a)	$\frac{I_D}{I_G}$
6	17385.88	12871.11	1.35
24	20068.49	14214.97	1.41

De igual manera, se obtuvieron los espectros Raman para las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de Sodio, los cuales se encuentran en las figuras 23 y 24.

De las figuras anteriores, se observa una relación de intensidades entre las bandas D y G mayores que las obtenidas en los espectros de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico, indicando un mayor desorden estructural en cada plano grafitico y un crecimiento en el dominio de los movimientos radiales de los anillos aromáticos en el plano.

En la tabla 5, se observan las intensidades relativas de cada una de las bandas presentes en las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio.

Tabla 5. Intensidades relativas de las bandas del óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio.

Tiempo de oxidación (horas)	Área banda D (u.a)	Área banda G (u.a)	$\frac{I_D}{I_G}$
6	8402.84	5049.80	1.66
24	7743.26	4078.51	1.89

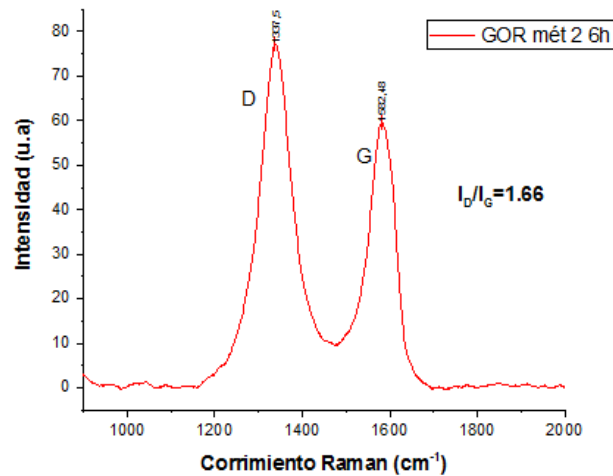


Figura 23. Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio con 6 horas de oxidación.

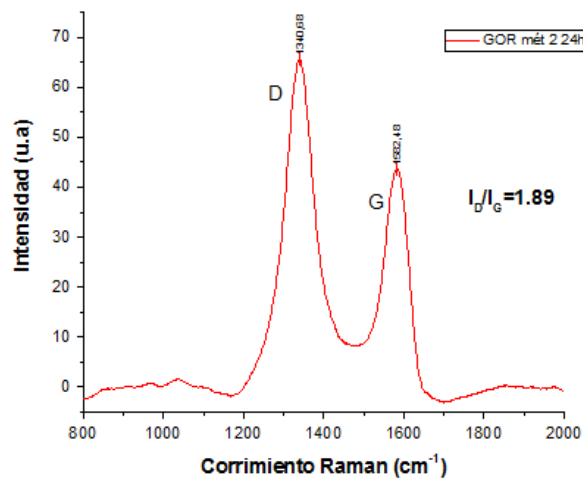


Figura 24. Corrimiento Raman de la membrana de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio con 24 horas de oxidación.

De los resultados obtenidos por esta técnica, se concluye que las membranas sintetizadas a partir de la reducción del óxido de grafeno utilizando borohidruro de sodio y cloruro de calcio como catalizador, presentan un mayor desorden estructural y por lo tanto, mayores defectos respecto a las membranas creadas por reducción con ácido ascórbico, hecho que es consistente con los resultados de las otras técnicas utilizadas en esta investigación. La tabla 6 resume los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla 6. Intensidades relativas de las bandas de óxido de grafeno reducido con los dos métodos.

Tiempo de oxidación	rGO ácido ascórbico	rGO borohidruro de sodio
	$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_D}{I_G}$
6	1.35	1.66
24	1.41	1.90

3.3. Análisis por Difracción de rayos X.

Se obtuvieron los difractogramas del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico y de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio, utilizando un difractómetro D8-ADVANCE (BRUKER) con geometría Davinci. Las muestras de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico fueron molturados, homogeneizados y montados en un portamuestra de polimetilmetacrilato con centro de silicio mediante la técnica de llenado frontal.

Las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio fueron montadas directamente en un portamuestra de polimetilmetacrilato para arcillas mediante la técnica de llenado frontal.

Según el reporte de (Gómez, 2012), a medida que el tiempo de oxidación del grafito se hace mayor, la distancia entre los planos cristalográficos aumenta, y el pico de difracción (002) se desplaza hacia ángulos menores. Algunos de los resultados obtenidos en dicho reporte se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X para el óxido de grafeno con distintos tiempos de oxidación (Gómez, 2012).

Tiempo de oxidación del GO (horas)	Ángulo de reflexión (002) (2θ)	Distancia entre planos d_{002} (Å)
0	26.53	3.358
2	10.23	8.638
4	9.64	9.166
6	9.59	9.215
12	9.42	9.383

Tabla 8. Resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X para el óxido de grafeno reducido con distintos tiempos de oxidación (Gómez, 2012).

Material	Ángulo de reflexión (002) (2θ)	Distancia entre planos d_{002} (Å)
Grafito exfoliado	26.53	3.357
Óxido de grafito	10.23	8.638
Grafeno	9.64	3.473

De los resultados obtenidos por Gómez, se evidencia que el proceso de reducción del óxido de grafeno restaura en gran medida el carácter cristalino del grafito, además de la atenuación de la banda (001) atribuida al óxido, la cual se encuentra en el intervalo de 9-11 (2θ).

Teniendo esto en cuenta, en las figuras 25, 26 y 27 se ilustran los perfiles de difracción del papel soporte, óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 6 y 24 horas de oxidación respectivamente.

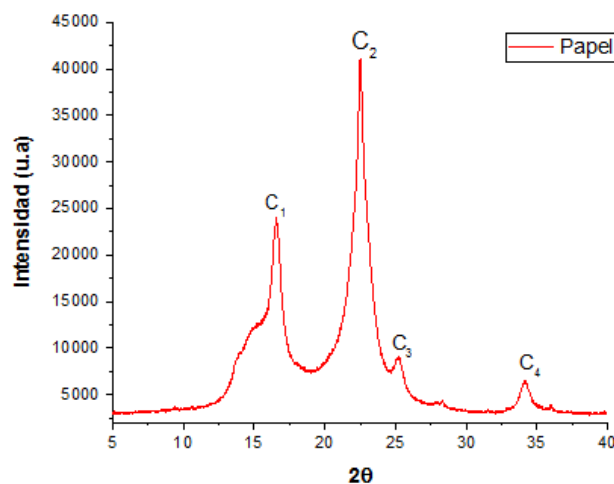


Figura 25. Perfil de difracción del papel soporte prístino.

En este difractograma, se observan los picos característicos asociados a la celulosa (Valdés, Guerra, Mieres, & Alba, 2008), cuyas posiciones se encuentran registradas en la

tabla 9, con el fin de contrastar dicho espectro con los espectros de las membranas de óxido de grafeno reducido.

Tabla 9. Posición de los picos de difracción del papel soporte.

Pico	Posición (2θ)
C_1	16.25
C_2	22.50
C_3	25.21
C_4	34.10

De igual forma, a partir de los espectros ilustrados en las figuras 26 y 27 se procedió a calcular el espaciamento entre los planos cristalográficos del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico utilizando la condición de Bragg. Los resultados se encuentran en la tabla 10.

Tabla 10. Distancia entre planos cristalográficos en el óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico. La longitud de onda utilizada fue de $\lambda = 0.1541$ nm.

Tiempo de oxidación (horas)	Ángulo de reflexión (002) (2θ)	Distancia entre planos d_{002} (Å)	Ángulo de reflexión (101) (2θ)	Distancia entre planos d_{101} (Å)
6	25.28	3.52	40.32	2.23
24	25.24	3.53	43.38	2.08

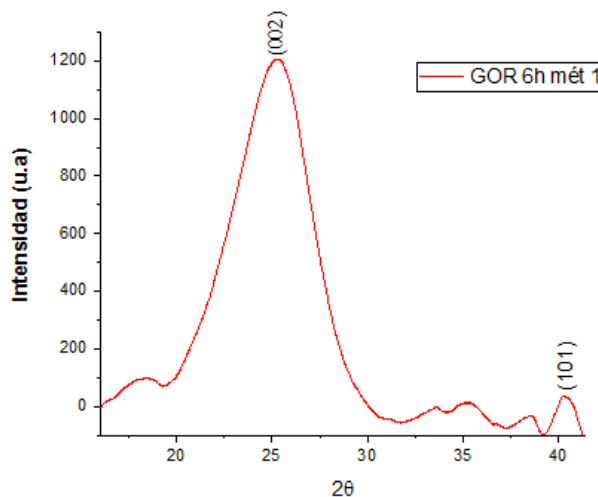


Figura 26. Diffractograma del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 6 horas de oxidación. Intervalo [15-50] (2θ)

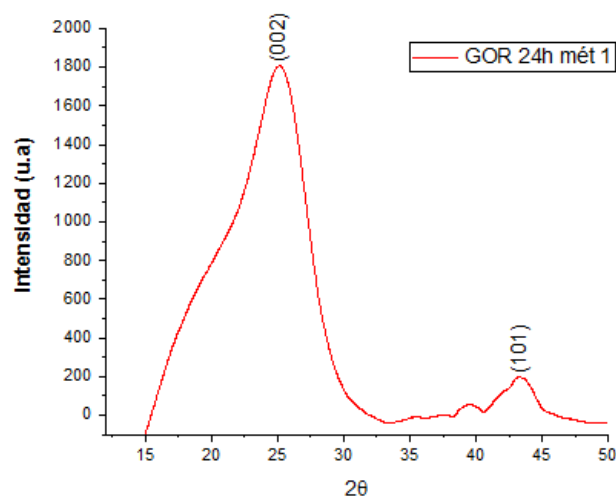


Figura 27. Difractograma del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 24 horas de oxidación. Intervalo [15-42] (2θ).

Los resultados obtenidos muestran que efectivamente hubo restauración de la estructura cristalina, además de que la distancia de separación entre planos en el óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico coincide con el reportado en la literatura (O. Castro & Lesmes, 2016). En dichos espectros, se pueden observar los picos característicos del grafeno en las posiciones $25.28 (2\theta)$ y $40.51(2\theta)$, confirmándose la presencia de grafeno en las membranas.

Por otra parte, en el difractograma correspondiente al óxido de grafeno de 24 horas de oxidación se presenta una leve deformación y ensanchamiento del pico (002) respecto al óxido de grafeno de 6 horas de oxidación, que puede deberse a que a mayores tiempos de oxidación, se generan mayores defectos estructurales durante la etapa de síntesis proceso de oxidación.

Otro factor importante es que, comparando los perfiles de difracción de los óxidos de grafeno con el del papel soporte, no se genera ninguna interferencia o solapamiento de las señales.

Según el reporte de (O. Castro & Lesmes, 2016), en la posición $10(2\theta)$ se encuentra el pico asociada al óxido, el cual es común que aparezca debido a que en ese trabajo se emplearon tiempos de reducción relativamente cortos, necesarios para la formación de los hidrogeles de óxido de grafeno. Sin embargo, por cuestión de claridad, en las figuras 26 y 27 no se presentan dichos picos, ya que para el rango de los $[0-12] (2\theta)$ no se presentaba ninguno, concluyéndose así que el ácido ascórbico es buen reductor del óxido de grafeno.

Los difractogramas de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de Sodio se encuentran en las figuras 28 y 29.

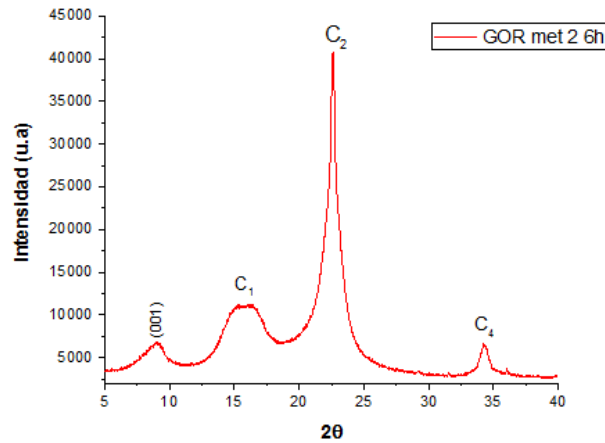


Figura 28. Difractograma del óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 6 horas de oxidación. Intervalo [5-40] (2θ).

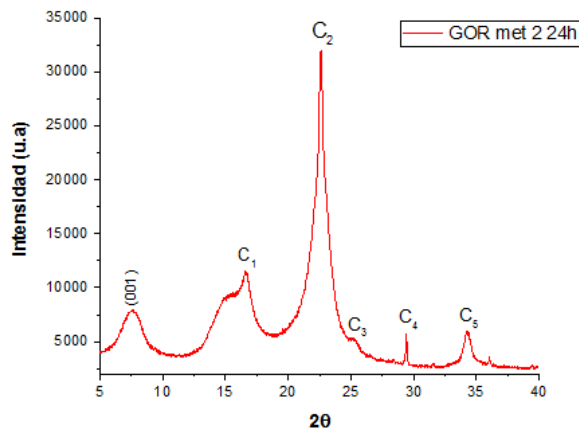


Figura 29. Difractograma del óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 24 horas de oxidación. Intervalo [5-40] (2θ).

Tabla 11. Posición de los picos de difracción.

Pico	Papel soporte	6h	24h
C_1	16.59	16.32	16.57
C_2	22.56	22.63	22.62
C_3	25.34	--	25.14
C_4	34.24	34.31	34.31

Comparando estos perfiles de difracción con el perfil del papel soporte, se evidencia el solapamiento de los picos de la celulosa sobre los picos del óxido de grafeno reducido. Esto puede deberse inicialmente a que la cantidad de óxido de grafeno reducido es muy poca comparada con el total de la matriz del soporte, lo cual hace que la intensidad de los picos de difracción sea muy baja y se pierda en el difractograma.

Sin embargo, en la región comprendida entre los 5-10 (2θ), aparece el pico característico del óxido de grafeno, confirmando así su presencia en las membranas.

De los difractogramas obtenidos en este método, se concluye que efectivamente el óxido de grafeno reducido con Borohidruro de Sodio tuvo una adherencia total sobre la estructura del papel soporte, lo que hace de estas membranas más estables y con mayor resistencia mecánica respecto a las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico.

3.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para analizar la morfología de las membranas fabricadas mediante las dos técnicas. Se cortó una sección de cada membrana, las cuales fueron depositadas sobre tres portamuestras. Se utilizó un potencial de aceleración de 10 kV, diferentes valores de magnificación y una distancia de trabajo de 9.4 mm. El equipo utilizado fue microscopio electrónico marca QUANTA FEG 650. Las micrografías obtenidas se encuentran en las figuras 30-33.

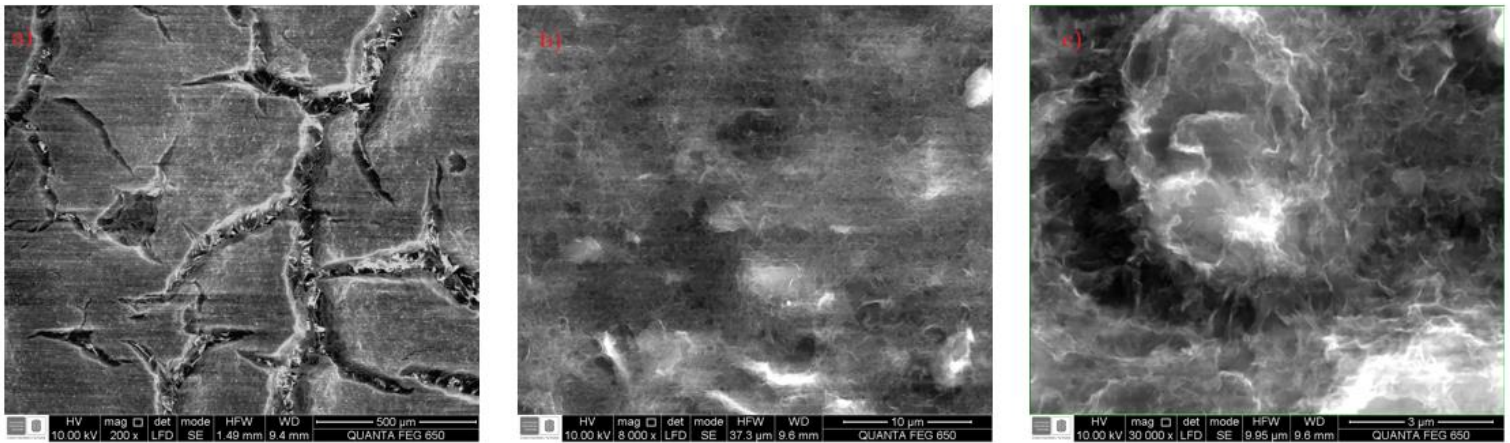


Figura 29. Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 6 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 8000x, (c) 30000x.

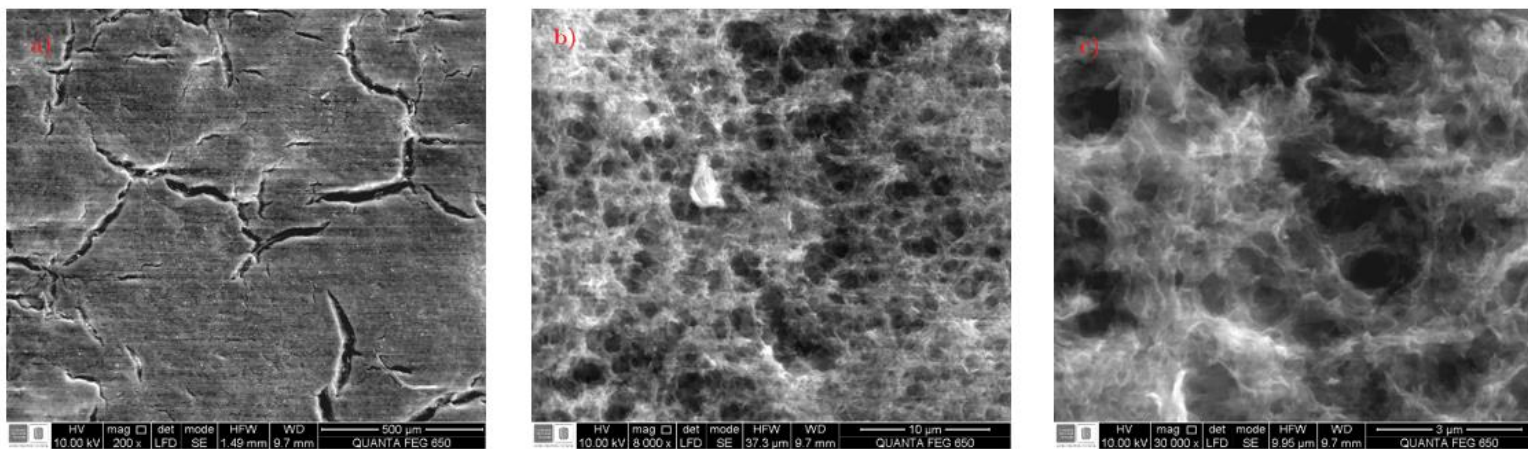


Figura 30. Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico de 24 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 8000x, (c) 30000x.

De estas micrografías, se puede observar la formación de grietas sobre la superficie, que van disminuyendo su tamaño a medida que el tiempo de oxidación aumenta. También se logra observar que las capas de óxido de grafeno tienden a formar una configuración ordenada, debido al acoplamiento sobre la estructura del soporte.

De la misma manera, se obtuvieron las micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio, las cuales se encuentran en las figuras 31 y 32.

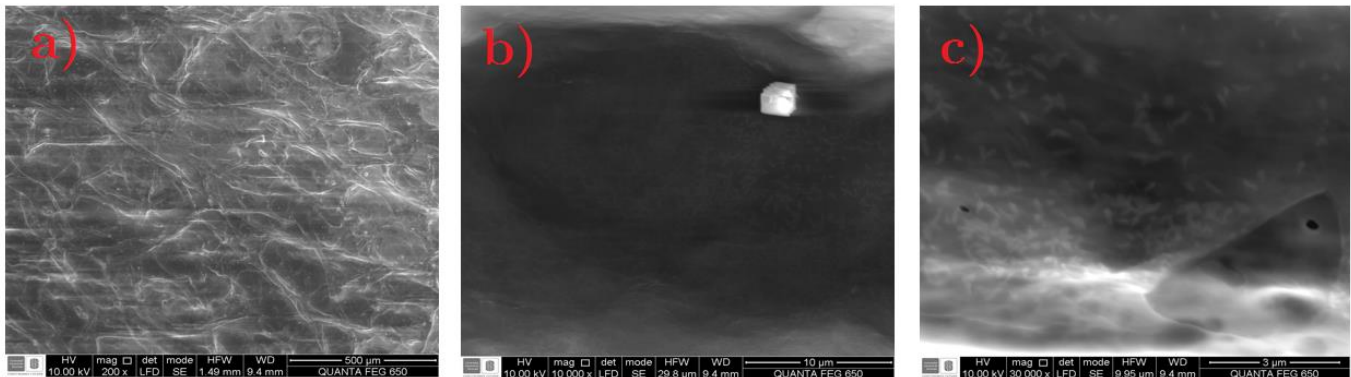


Figura 31. Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 6 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 200x. (b) 10000x, (c) 30000x.

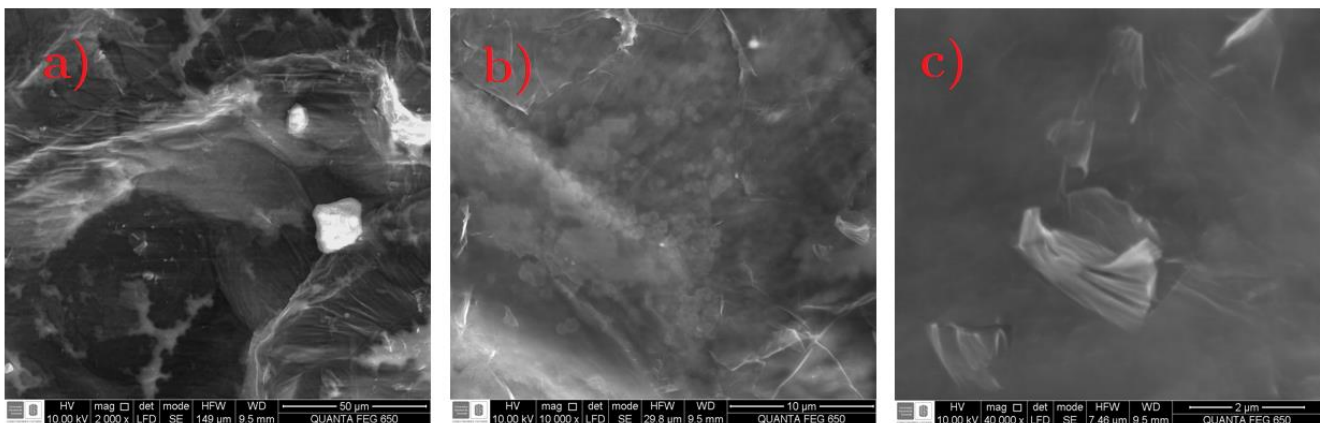


Figura 32. Micrografías de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio de 24 horas de oxidación a distintos valores de magnificación: (a) 2000x. (b) 10000x, (c) 40000x.

Estos resultados muestran que la fabricación de las membranas a partir de la reducción del GO utilizando borohidruro de sodio, hace posible obtener una distribución mucho más homogénea y sin fisuras o grietas sobre cada capa. También se logran observar las hojas intercaladas de grafeno (Figura 33c), semejantes a las encontradas en la literatura (Kim et al., 2016).

Por otra parte, utilizando la técnica de energía dispersiva de rayos X (Figura 34), se logró identificar los cristalitas que adornan la estructura de la membrana, correspondientes

al Calcio (peso porcentual: 31.97 %), producto del proceso de coagulación al momento de fabricar las membranas.

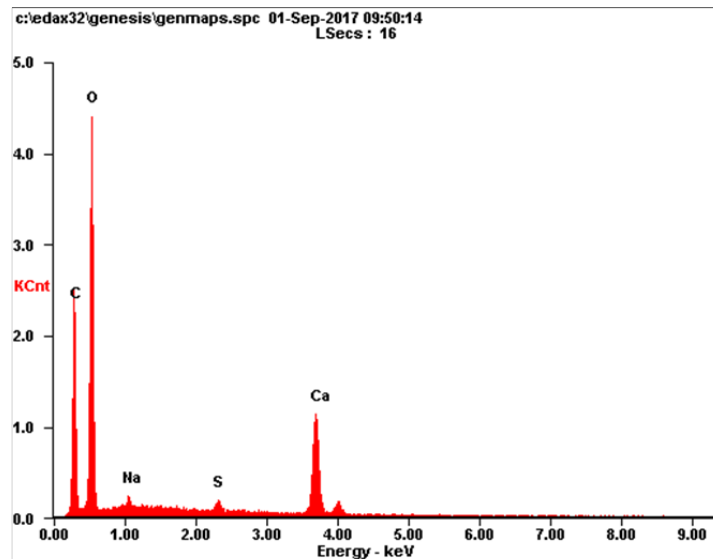


Figura 33. Análisis de composición porcentual por EDS.

3.5. Análisis por espectroscopia de absorción atómica.

Las concentraciones de las sales presentes en el agua de producción y el porcentaje de remoción, fueron obtenidas y calculadas a partir de las curvas de calibración utilizando la técnica de espectroscopia de absorción atómica, mediante el uso del espectrofotómetro de absorción atómica de llama (SOLAAR AA).

Los ensayos de remoción de sales presentes en las aguas de producción, se realizaron utilizando las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de Sodio. Se realizaron curvas de calibración correspondientes a los iones de Sodio, Magnesio y Calcio respectivamente, a partir de soluciones patrón de $NaCl$, $MgCl_2$ y $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, a concentraciones de 1000 ppm cada una. Se ajustó el pH de las soluciones patrón a un valor de 2 utilizando ácido nítrico (HNO_3), según el protocolo utilizado en el equipo de absorción atómica de la Universidad Industrial de Santander.

Para el agua de producción, fue necesario realizar una dilución 1/100 después de realizar la filtración, debido a que las concentraciones de iones de Sodio, Magnesio y Calcio se salían del rango de detección del equipo. Las concentraciones de los iones presentes en el agua de producción se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 12. Concentraciones de cada ion en el agua de producción.

Ión	Concentración (ppm)
<i>Na</i>⁺	309.96
<i>Mg</i>⁺²	194.53
<i>Ca</i>²⁺	60.34

Las curvas de calibración para cada ion se encuentran en la figura 35.

En el proceso de filtración del agua de producción se utilizaron las membranas de GO reducidas con borohidruro de Sodio de 6 y 24 horas de oxidación respectivamente. Se tomó un volumen de 20 mL de agua de producción. El proceso de filtración se realizó utilizando el montaje ilustrado en la figura 9. La presión ejercida por la bomba de vacío fue de 45 cmHg y el tiempo del proceso de filtración tardó 15 minutos aproximadamente para cada membrana, mientras que el tiempo empleado por las membranas de GO reducido con ácido ascórbico fue de 10 segundos, indicando la baja selectividad debido a las grietas de orden micrométrico observadas por microscopía. Debido a esto no se realizaron pruebas de remoción de sales con dichas membranas creadas por filtración al vacío. La figura 35 muestra el producto obtenido luego del proceso de filtrado utilizando la membrana de óxido de grafeno reducido con borohidruro de Sodio de 24 horas de oxidación.

Tabla 13. Valores para las curvas de calibración.

Concentración <i>NaCl</i> (ppm)	Absorbancia (u.a)
0	0
2	0.015
80	0.112
160	0.185
240	0.324
320	0.454
400	0.523

Concentración <i>MgCl</i>₂ (ppm)	Absorbancia (u.a)
0	0.004
0.2	0.041
5	0.673
10	1.176
15	1.631
20	1.921

Concentración CaCl_2 (ppm)	Absorbancia (u.a)
0	0.006
0.2	0.025
5	0.267
10	0.706
15	0.912
20	1.121

Además de las grandes concentraciones de sales que el agua de producción contiene, en esta también se puede apreciar la presencia de crudo, el cual le da la coloración amarillenta al agua. En el reporte obtenido por (O. Castro & Lesmes, 2016), se comprobó que el óxido de grafeno reducido también sirve como agente para la remoción de hidrocarburos en el agua.

Debido a esto, es de esperarse que las membranas también sean capaces de adsorber el hidrocarburo residual presente en el agua de producción, dándole la coloración semejante a la del agua libre de contaminantes.

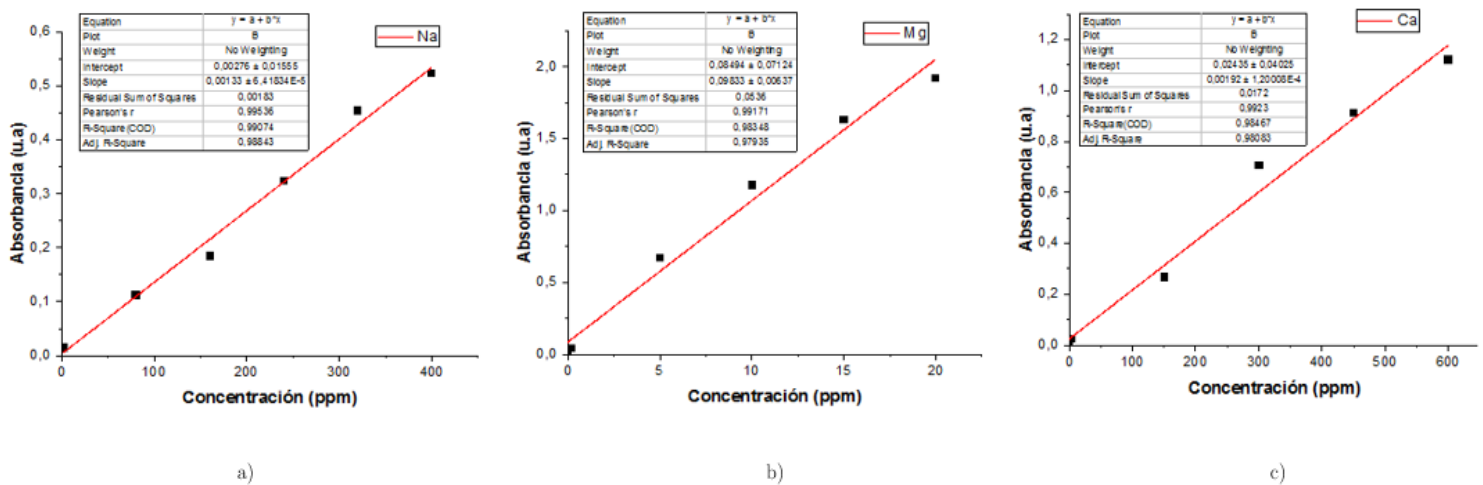


Figura 34. Curvas de calibración para cada ion: a) Sodio, b) Magnesio, c) Calcio.

Los resultados del porcentaje de remoción de cada sal para una sola filtración utilizando cada membrana se encuentran en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados obtenidos de los porcentajes de remoción para cada ion.

Ion	Concentración inicial (ppm)	Concentración final 6h (ppm)	% de remoción	Concentración final 24h (ppm)	% de remoción
Na⁺	309.96	293.34	5.36	225.08	2 7.38
Mg⁺²	194.53	138.47	28.81	102.25	4 7.44
Ca⁺²	6.034	5.703	5.49	7.741	--

De los resultados obtenidos, se observa que hay una dependencia directa entre porcentaje de remoción y el tiempo de oxidación del óxido de grafeno, lo cual puede deberse a que, en el proceso de oxidación del grafito, se gasifican átomos de carbono de cada hoja de grafeno, lo cual genera defectos o huecos, que vuelven más selectivas a las hojas de óxido de grafeno.

Por otra parte, aumentar el tiempo de oxidación del grafito implica agregar un mayor número de grupos funcionales oxigenados sobre cada hoja de grafeno, que a pesar de aplicarse la reducción respectiva, no logra eliminar del totalidad dichos grupos, haciendo que el material obtenido tenga zonas parcialmente oxidadas que adsorben a los cationes presentes en el agua mediante interacción electrostática e intercambio iónico (Rivera, 2013).

A pesar de que no fue posible medir con exactitud el tamaño de poro de las membranas, los resultados de la tabla 14 permiten dar una idea aproximada, pues en la literatura se encuentra que el diámetro estimado de los iones hidratados son: $Na^+ = 7.1 \text{ \AA}$, $Mg^{2+} = 9.4 \text{ \AA}$ y $Ca^{2+} = 8.2 \text{ \AA}$ (Abraham et al., 2017), y los resultados obtenidos indican un mayor porcentaje de remoción para el magnesio que para el sodio, por lo que se puede decir que el tamaño de poro aproximado de las membranas de GO es menor que 9 \AA .

Para los resultados correspondientes al calcio, se debe tener en cuenta que las membranas fueron fabricadas a partir del baño coagulante con cloruro de calcio, lo cual hace que en el proceso, quede calcio residual en las capas de GO, hecho revelado en las micrografías obtenidas.

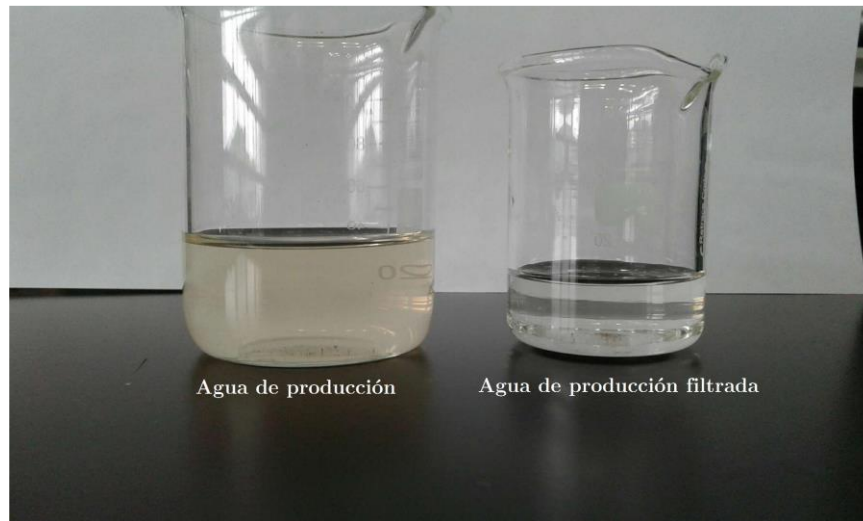


Figura 35. Agua de producción antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de filtración

3.6. Análisis por pruebas de conductividad.

Se evaluó la vida útil de las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de Sodio de 6 y 24 horas de oxidación, realizando mediciones de la conductividad del agua de producción luego de múltiples filtraciones. Se utilizó un conductímetro Hanna Edge HI 2030 a temperatura ambiente. Se tomó un volumen de 20 mL de agua de producción que fue filtrada por una sola membrana de cada tiempo de oxidación. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 15.

Tabla 15. Variación de la conductividad del agua de producción filtrada.

Ciclo	$\sigma \left(\frac{mS}{cm} \right)$	
	6h	24h
0	17.36	17.36
1	15.48	11.22
2	12.84	10.43
3	11.85	9.86
4	11.21	9.01
5	11.15	8.74
6	11.12	8.25
7	11.12	8.19
8	11.10	8.15
9	11.10	8.12

Los resultados de esta técnica indican que las membranas alcanzan un punto de saturación que aumenta con el tiempo de oxidación del óxido de grafeno; para las membranas de GO de 6 horas de oxidación a partir del cuarto ciclo en adelante, la variación en la conductividad es muy baja, indicando que los poros de la membrana se saturaron, y que los grupos funcionales oxigenados que no se lograron reducir, adsorbieron la mayor cantidad de iones posibles del agua. Para la membrana de 24 horas de oxidación, el punto de saturación se encuentra alrededor del séptimo ciclo.

Con esto se concluye que el tiempo de oxidación juega un papel crucial sobre la capacidad de retención de los iones presentes en las aguas de producción.

4. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, el cual se desarrolla en el Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM de la Universidad Industrial de Santander.
- Se realizaron dos métodos de reducción química del óxido de grafeno utilizando ácido ascórbico, y borohidruro de sodio acompañado con reducción térmica.
- Se sintetizaron membranas de óxido de grafeno reducido mediante la técnica de filtración al vacío y por reducción parcial capa por capa del óxido de grafeno, demostrándose que en el segundo método se obtiene un mayor orden estructural y no se presenta el problema de las grietas sobre la superficie, que afectan la efectividad de las membranas.
- Se caracterizó por diferentes técnicas espectroscópicas (Infrarrojo, Raman, DRX y SEM) tanto el óxido de grafeno como las membranas sintetizadas por los dos métodos, obteniéndose información estructural del material resultante.
- Se determinaron las concentraciones de Sodio, Magnesio y Calcio presentes en las aguas de producción mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.
- Se realizaron ensayos de remoción de sales en el agua de producción mediante la técnica de filtración al vacío, permitiendo calcular el porcentaje de remoción de cada catión analizado luego de una sola filtración con las membranas de óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio.
- Se determinó la vida útil de las membranas utilizando pruebas de conductividad sobre las aguas de producción, encontrando que dicho punto aumenta en función con el tiempo de oxidación del óxido de grafeno.

5. RECOMENDACIONES

Con el fin de obtener mejores resultados para la técnica de filtración al vacío, se recomienda utilizar un soporte cuyo tamaño nominal de poro sea menor que $1 \mu m$, ya que en la literatura se utilizan soportes cuyo poro se encuentra alrededor de dicho valor.

Así mismo, para optimizar los tiempos de filtración, se sugiere aplicar presiones de vacío mayores que la usada en esta investigación.

Se recomienda utilizar técnicas más precisas (Ej. TEM y AFM) que den información exacta acerca del tamaño nominal de poro de las membranas y su estabilidad en función del tiempo.

Para futuros estudios se recomienda analizar el efecto de la temperatura y la humedad del medio sobre las membranas sintetizadas.

Es importante plantear alguna metodología para la reutilización de las membranas, realizando algún tipo de desorción de los contaminantes retenidos.

Respecto a las membranas sintetizadas capa por capa, es importante eliminar el calcio residual en la superficie, producto del proceso de coagulación del óxido de grafeno sobre las paredes del soporte, con el fin de mejorar los resultados obtenidos para la retención de Calcio en el agua.

REFERENCIAS

- Abraham, J., Vasu, K. S., Williams, C. D., Gopinadhan, K., Su, Y., Cherian, C. T., ... Nair, R. R. (2017). Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature Nanotechnology*, 12(6), 546–550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>
- Alexander, F., Rodríguez, T., & Mejía-ospino, E. (2013). Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos en agua de formación mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIPS). Universidad Industrial de Santander.
- Barrios, J. (2012). Transporte Electrónico en Grafeno con desorden. Unam.
- Borrel, A., & Moya, S. (2015). Materiales de carbono: del grafito al grafeno. España.
- Castro, A., Sepúlveda, S., De la Cruz, W., & Rodolfo, C. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito, XIV(52), 34–42.
- Castro, O., & Lesmes, S. (2016). Síntesis de espumas de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua. Universidad Industrial de Santander.
- Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). Graphene oxide: Fundamentals and applications. Wiley.
- García, V. (2014). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Universidad de Oviedo.
- Gómez, I. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander.
- Guardia, L., Paredes, J. I., Soli, P., & Tasco, J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions *´n*, 6426–6432.
- Gude, V. G. (2016). Desalination and sustainability - An appraisal and current perspective. *Water Research*, 89, 87–106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.012>
- Hernández, C., & Quiroz, D. (2015). “grafeno: estado del arte.” Unam.
- Herrera, I. N. (2016). Remoción de cromo y plomo empleando óxido de grafeno como adsorbente. Universidad Industrial de Santander.
- Kim, D. W., Choi, J., Kim, D., & Jung, H.-T. (2016). Enhanced water permeation based on nanoporous multilayer graphene membranes: the role of pore size and density. *J. Mater. Chem. A*, 4(45), 17773–17781. <https://doi.org/10.1039/C6TA06381K>

- Martínez, E., Cifuentes, M., & De Coss, R. (2009). Revista Interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología. Grafeno: Un Paso Hacia El Futuro, p. 15,16.
- Munir, A., & Hashsham, S. (2006). Dead End Membrane Filtration.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. (Springer, Ed.). USA.
- Royal, T. H. E., Academy, S., & Sciences, O. F. (2010). Graphene: Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences, 50005(October), 0–10. <https://doi.org/10.1038/news.2010.620>
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. Progress in Materials Science, 56(8), 1178–1271. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>
- Skoog, D., Holler, J., & Nieman, T. (2001). Principios de Analisis Instrumental (5th ed.). Mc Graw Hill.
- Subramani, A., & Jacangelo, J. G. (2015). ScienceDirect Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. Water Research, 75, 164–187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.032>
- Torres, H., & López, J. (2011). Aspectos quirales del grafeno Graphene chiral elements. Revista Chilena de Ingeniería, 19, p. 67–75.
- Yandún, C. (2012). Conductividad en disoluciones electrolíticas. Revista Fundamentos de Química, 1(1), 1–12.
- Yang, Z., Zhen, Q., Qiu, H., Li, J., & Jun-he, Y. (2015). A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl_2 as catalyst. New Carbon Materials, 30(1).