

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO
FUNCIONALIZADO PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS DE PRODUCCIÓN DE
LA INDUSTRIA PETROLERA

SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA

2021

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO
PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS DE PRODUCCIÓN DE LA INDUSTRIA
PETROLERA

QUÍMICA
SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ

Trabajo de grado para optar al título de Doctora en Química

Director
Enrique Mejia Ospino
Doctor en química

Codirector
Rafael Cabanzo Hernández
Magister en física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA

2021

*“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero...
¡Qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo,
tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado
para realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla,
Cueste lo que cueste”*

-Maria Salomea Sklodowska-Curie

DEDICATORIA

A Dios, que me ha dado más de lo que siempre quise o soñé. Que me llena de bendiciones día, tras día.

A mis padres que con mucho esfuerzo lograron sacarnos adelante a mí y a mis hermanas. Que me llenaron de enseñanzas para convertirme en una buena mujer, y que me han apoyado en todos y cada uno de mis proyectos. Especialmente a mi madre, que a pesar de las adversidades no ha desfallecido y nos ha dado el mejor ejemplo de lo que es una mujer empoderada.

A mis hermanas, que con mucho amor y paciencia me han acompañado y guiado, han sido un gran ejemplo de mujeres valiosas, dedicadas y perseverantes.

A mi esposo, que me ha acompañado en todo este proceso, que comenzó conmigo este gran sueño y hoy lo podemos celebrar juntos. Que además de su apoyo incondicional, me ha dado la familia que siempre soñé. Con su amor me ha hecho muy feliz cada día de mi vida.

A mi hija, Leticia, que, aún siendo tan pequeñita, me ha enseñado que soy capaz de muchas cosas. Me ha despertado el verdadero amor y las ganas de ser cada día una mejor persona.

A mis amigos, Camilo, Gustavo y Paola, que más de mis amigos, son mis hermanos, que juntos hemos compartido muchos momentos inolvidables. Que me han acompañado en las buenas y las malas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a COLCIENCIAS y COLFUTURO, por el apoyo económico representado en la beca de doctorados.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por los recursos, infraestructura y acompañamiento en el desarrollo de las actividades de investigación. Especialmente a los profesores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo, que con mucha paciencia me guiaron en todo este proceso.

Al CSIC-IQAC especialmente al profesor Jordi Esquena, que me abrieron las puertas de su laboratorio en Barcelona y fueron una ayuda importante para el desarrollo de este trabajo.

A David Cañas, que me acompañó en todo el proceso de investigación y escritura. Compartiendo toda su experiencia y conocimiento.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 EMULSIONES	23
1.1.1 Definición.	23
1.1.2 Clasificación de las emulsiones.	24
1.2 AGUAS DE PRODUCCIÓN	25
1.2 ÓXIDO DE GRAFENO.....	32
1.3 ÓXIDO DE GRAFENO AMINOFUNCIONALIZADO	42
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO Y DERIVADOS	47
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS	47
2.2. METODOLOGÍA	47
2.2.1 Exfoliación de grafito.	47
2.2.2 Oxidación del grafito.	48
2.2.3 Purificación del óxido de grafito.	50
2.2.4 Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno..	51
2.2.5 Amino-funcionalización completa.....	52
2.2.6 Amino-funcionalización parcial.....	53
2.3. Caracterización instrumental de GO y derivados.....	55
2.3.1 Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR).....	55
2.3.2 RAMAN.....	58
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	63

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..	65
2.3.4 Difracción de rayos X (DRX).	65
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	80
3.2 METODOLOGÍA	80
3.2.1 Preparación emulsión.	80
3.2.2 Emulsiones reales.	80
3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	80
3.3.2 Preparación de la emulsión sintética..	87
3.4.2 SAXS del crudo.	89
3.4.3 Caracterización de emulsiones reales..	91
3.4.5 Medición del potencial Z..	94
4. PRUEBAS DE EFECTIVIDAD DE GO Y GO-F EN AGUAS DE PRODUCCIÓN SINTÉTICAS Y REALES	99
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS	99
4.2 METODOLOGÍA	99
4.2.1 Preparación de emulsiones.	99
4.2.3 Tratamiento de las emulsiones.	99
4.2.3.1 Evaluación del efecto de la concentración de sal y de GO en las emulsiones.	99
4.2.3.2 GO en dispersión acuosa.:	100
4.2.3.3 GO liofilizado.	101
4.2.3.4 GO empaquetado en columna.	101
4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	102

4.3.1 Evaluación de la estabilidad por seguimiento de la retrodispersión de luz.	102
4.3.2 Evaluación del efecto de la concentración de sal y de GO en las emulsiones.	104
4.3.3 GO liofilizado.....	116
4.4 GO-DDA Y GO-DDA-D2000 EN DISPERSIÓN	119
4.4.1 Emulsiones sintéticas.....	119
4.4.2 Emulsiones reales.....	122
4.5.1 Emulsiones sintéticas	125
4.5.2 Emulsiones reales.....	127
4.5.3 GO-F en columna.	131
 5. CONCLUSIONES GENERALES	 134
BIBLIOGRAFÍA	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de adsorción, en donde las moléculas del adsorbato se acumulan en la superficie del adsorbente sin penetrar en él.	30
Figura 2. Representación esquemática del grafito y el óxido de grafeno.....	32
Figura 3. Diferentes modelos de la estructura química del GO.....	34
Figura 4. Esquema de la ruta general de síntesis del GO.	36
Figura 5. Ilustración del proceso de demulsificación después de agregar GO. ¹⁰ ..	41
Figura 6. Ilustración esquemática del proceso de coalescencia de las gotas de aceite.	42
Figura 7. Mecanismo posible de unión de la alquilamina con el GO.....	44
Figura 8. Representación de la exfoliación del grafito.	48
Figura 9. Mecanismo probable de la oxidación del grafito.	50
Figura 10. Esquema procedimiento de síntesis del óxido de grafeno.....	51
Figura 11. Esquema de la funcionalización del GO con DDA y D2000 ⁶⁹	54
Figura 12. Espectro ATR-FTIR del GO con diferentes tiempos de oxidación.	55
Figura 13. Espectro ATR-FTIR del GO y GO-F.	58
Figura 14. Espectro Raman del GO con diferentes tiempos de oxidación.....	60
Figura 15. Espectro Raman del GO y GO-F.	61
Figura 16. Imágenes SEM del GO con diferentes tiempos de oxidación.	64
Figura 17. Micrografías del GO y GO-F.	65
Figura 18. Difractograma de GOs a diferentes tiempos de oxidación. a) barrido completo desde 3.5° a 70°. b) ampliación de la señal.	68
Figura 19. Espectro DXR del GO y GO-F.	70
Figura 20. Difractogramas SAXs de los GOs con diferentes tiempos de oxidación	71
Figura 21. Cálculo del radio de giro en GO de diferentes tiempos de oxidación. Ajuste de Guinier.	72
Figura 22. a) Difractograma SAXs de GO-F y, b) cálculo del radio de giro de GO-F con el ajuste de Guinier de diferentes tiempos de oxidación.....	75

Figura 23. Ángulo de contacto del agua sobre películas de GO-F.....	77
Figura 24. Espectros UV-Vis de los solventes orgánicos usados.	81
Figura 25. Curva de calibración de crudo-bencina. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.....	82
Figura 26. Curva de calibración de crudo-cloroformo. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.....	83
Figura 27. Curva de calibración de crudo-tolueno. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.....	83
Figura 28. Curva de calibración de crudo-DCM. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.	83
Figura 29. Relación entre solventes para extracción de grasas en aguas de producción sintéticas.	84
Figura 30. Curva de calibración DCM-Crudo.	86
Figura 31. Cambio en la concentración de crudo en la emulsión a través del tiempo.	87
Figura 32. Espectro AR-FTIR del crudo.....	89
Figura 33. Espectro SAXS del crudo.	90
Figura 34. Línea de tendencia SAXS del crudo para determinar radio de giro.	90
Figura 35. Distribución de masas del crudo.....	93
Figura 36. Distribución de masas de las extracciones oleosas de las aguas de producción reales. Distribución de masas de las extracciones oleosas de las aguas de producción reales.....	94
Figura 37. Variación del potencial Z en función del pH en emulsiones sintéticas.	95
Figura 38. Variación del potencial Z en función del pH en emulsiones reales.	97
Figura 39. Montaje de GO empaquetado en columna ayudado con bomba peristáltica.....	101
Figura 40. Espectro UV-Vis del crudo y del GO en barrido de 200-600nm.....	102
Figura 41. Esquema del principio de trabajo del Turbiscan.	103
Figura 42. Evaluación de la turbidez por variación de sal a concentración constante de GO.....	105

Figura 43. Relación entre la velocidad de coagulación y la concentración de NaCl en la emulsión.....	106
Figura 44. Evaluación de la turbidez por variación de la concentración de GO con sal y pH constante.	107
Figura 45. Relación entre la velocidad de coagulación y la concentración de GO.	108
Figura 46. Fotografías de la evolución del experimento al variar la concentración de GO.	108
Figura 47. Fotografías de la evaluación del GO en emulsiones ES-1(0,3% NaCl) y ES-2 (2% NaCl).	111
Figura 48. Micrografía de emulsión blanco y emulsiones tratadas con GO de diferentes tiempos de oxidación.....	111
Figura 49. Fotografías de la evaluación del GO en aguas de producción reales.	113
Figura 50. Porcentaje de remoción de crudo en aguas de producción sintéticas y reales usando GO en dispersión.....	115
Figura 51. Fotografías de la evaluación del GO liofilizado en aguas de producción sintéticas.....	117
Figura 52. Fotografías de la evolución del óxido de grafeno liofilizado en aguas de producción reales.....	118
Figura 53. Porcentaje de remoción de crudo en aguas de producción sintéticas y reales usando GO liofilizado.	119
Figura 54. a. ES-1 y ES-2 tratadas con dispersión acuosa de GO-DDA de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.	120
Figura 55. a. ES-1 y ES-2 tratadas con dispersión acuosa de GO-DDA-D2000 de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.	121
Figura 56. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA.....	122
Figura 57. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA-D2000.....	123

Figura 58. Relación del porcentaje de remoción entre el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 en emulsiones reales y sintéticas.	124
Figura 59. a. ES-2 tratadas con GO-DDA sólido de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.	126
Figura 60. a. ES-1 tratadas con GO-DDA-D2000 sólido de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.	127
Figura 61. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA sólidos.	128
Figura 62. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA-D2000 sólidos.	129
Figura 63. Relación del porcentaje de remoción entre el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 sólido en emulsiones reales y sintéticas.	130
Figura 64. Fotografía del tratamiento de las emulsiones sintéticas: a) referencia, b) emulsión tratada con GO 20H 100ppm, c) emulsión tratada con GO-DDA-D2000 liofilizado, d) emulsión filtrada con GO-DDA-D2000 en columna.	132
Figura 65. Relación de volumen filtrado y porcentaje de remoción.	133

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación entre intensidades Raman del GO a diferentes tiempos de oxidación.	61
Tabla 2. Relación entre intensidades Raman del GO y GO-F.	62
Tabla 3. Parámetros característicos de DRX del GO para diferentes niveles de oxidación.	68
Tabla 4. Parámetros característicos de DRX del GO y sus diferentes modificaciones.	69
Tabla 5. Resumen de los valores de Radios de giro del GO y el GO-F.	76
Tabla 6. Ángulos de contacto calculados a partir de la formación de agua sobre películas de GO-F.	78
Tabla 7. Polaridad de los solventes empleados.	82
<i>Tabla 8. Relación entre concentraciones y solventes.</i>	84
Tabla 9. Curva de calibración DCM-Crudo.	86
Tabla 10. Cambio de concentración de crudo a través del tiempo.	87
Tabla 11. Caracterización composicional SARA, análisis elemental y RMN del crudo.	91
Tabla 12. Concentración inicial de las aguas de producción reales.	92
Tabla 13. Porcentaje promedio de remoción de grasa en las emulsiones después del tratamiento con GO en dispersión.	114
Tabla 14. Porcentaje promedio de remoción de grasa en las emulsiones después del tratamiento con GO liofilizado.	117
Tabla 15. Relación de porcentajes de remoción entre GO, GO-DDA y GO-DDA-D2000 con emulsiones sintéticas y reales.	125
Tabla 16. Relación de porcentajes de remoción entre GO, GO-DDA y GO-DDA-D2000 con emulsiones sintéticas y reales.	130

ABREVIATURAS

GO	Óxido de grafeno
RMN	Resonancia magnética nuclear
rGO	Óxido de grafeno reducido
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
O/W	Emulsión de aceite en agua
ES	Emulsión sintética
ER	Emulsión real
GO-F	Óxido de grafeno funcionalizado
ATR	Reflexión total atenuada
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
LD	Distancia entre defectos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
DRX	Difracción de rayos X
SAXS	Dispersión de rayos X de ángulo bajo
R_g	Radio de giro
β	Anchura del pico en altura media
La	Diámetro promedio de hojuela de óxido de grafeno
DDA	Dodecilamina
DCM	Diclorometano
DDA-D2000	Poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil éter)
UV-Vis	Ultravioleta visible
SD	Desviación estándar
Rem	Remediación
EE	Error estándar

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS DE PRODUCCIÓN DE LA INDUSTRIA PETROLERA*

AUTOR: SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ**

PALABRAS CLAVE: GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO, AMINOFUNCIONALIZACIÓN, AGUAS DE PRODUCCIÓN, EMULSIONES O/W.

DESCRIPCIÓN: Las nano-hojuelas de óxido de grafeno (graphene oxide, GO) han sido probadas experimentalmente como un rompedor eficiente, rápido y universal de emulsiones de crudo en agua. La funcionalización de óxido de grafeno por adición de alquil-aminas es bien conocida por incrementar la afinidad del GO frente a solventes orgánicos. En este trabajo, se presenta una variedad de materiales derivados del GO de naturaleza anfipática propuestos como una alternativa para acelerar la desestabilización de emulsiones de crudo en agua. Se hace una descripción detallada del procedimiento de síntesis, siguiendo el método de Hummers modificado por Marcano, y se complementa con la correspondiente caracterización de los materiales mediante las técnicas analíticas de: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (XRD), dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS) y evaluación de hidrofiliidad por medición de ángulo de contacto. El efecto como rompedor de emulsiones de crudo en agua del material sintetizado fue probado en emulsiones preparadas en condiciones de laboratorio con crudo colombiano en diferente relación de fase con agua y, adicionalmente, con emulsiones estables provenientes de la operación petrolera de campos colombianos. La evaluación como demulsificante muestra que el óxido de grafeno modificado con aminas puede separar las emulsiones de crudo en agua en un corto intervalo de tiempo. Esta evaluación fue desarrollada usando la prueba de botellas y cuantificado por espectroscopia UV-Vis para medir la concentración final de crudo en la emulsión después del tratamiento con el óxido de grafeno funcionalizado.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Doctorado en Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Química. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández, Magister en física.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FUNCIONALIZED GRAPHENE OXIDE FOR THE REMEDIATION OF PRODUCTION WATERS IN THE OIL INDUSTRY*

AUTHOR: SILVIA NATHALIA CONTRERAS ORTIZ

KEYWORDS: GRAPHENE, GRAPHENE OXIDE, AMINE MODIFIED, PRODUCTION WATER, EMULSION O/W

DESCRIPTION: Graphene oxide nano-flakes (graphene oxide, GO) have been experimentally tested as an efficient, fast and universal breaker of oil-in-water emulsions. The functionalization of graphene oxide by addition of alkyl amines is well known to increase the affinity of GO to organic solvents. In this work, a variety of GO derived materials with amphipathic nature is proposed as alternative to accelerate the destabilization of oil-in-water emulsions. A detailed description of the synthesis procedure is made, following the Hummers method modified by Marcano, and is complemented with the corresponding characterization of the materials using the analytical techniques of: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, diffraction of X-ray (XRD), Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and evaluation of hydrophilicity by contact angle measurement. The effect as a breaker of crude oil emulsions in water of the synthesized material was tested in emulsions prepared in laboratory conditions with Colombian crude oil in different phase relation with water and, additionally, with stable emulsions from the oil operation of Colombian fields. Evaluation as a demulsifier shows that amine modified graphene oxide can separate oil-in-water emulsions in a short time. This evaluation was developed using the bottle test and quantified by UV-Vis spectroscopy to measure the final concentration of crude oil in the emulsion after treatment with the functionalized graphene oxide.

*Degree work

**Faculty of Science. Chemistry School. PhD. In chemistry. Director: Enrique Mejia Ospino, Chemistry Ph.D. Co-director: Rafael Cabanzo Hernández, Fisic magister.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural no renovable indispensable para el desarrollo y el funcionamiento de organismos vivos, así como también una materia prima para prácticamente la totalidad de los procesos industriales o artesanales, ya que se puede utilizar como parte de la transformación, el lavado o la refrigeración, entre otros. La actividad industrial es el núcleo del desarrollo económico, especialmente de un país emergente como Colombia. Sin embargo, todo consumo de este recurso por parte de personas supone una carga de contaminación para los cuerpos de aguas tales como ríos, acuíferos, lagos y otros¹. Ejemplos importantes de esto incluyen, la extracción minera, el vertido de colorantes en los ríos, el uso de vapor de agua en calderas y el uso doméstico.

Un caso especialmente importante en la realidad colombiana es la contaminación de agua con petróleo en procesos de extracción y tratamiento de crudo en los diferentes campos presentes del país. La explotación de los recursos energéticos supone la obtención del petróleo desde el yacimiento. Sin embargo, y debido a que en la formación es frecuente encontrar tanto agua como hidrocarburos, en la superficie se debe manejar un fluido que contiene gas, petróleo y agua en relaciones muy diversas. Se ha reportado que se requieren manejar hasta 9 barriles de agua por cada barril de crudo producido².

¹ BARCELÓ, L. D., & López, J. (2008). Contaminación y calidad química del agua : el problema de los contaminantes emergentes. *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona)*, 1–27.

² MARFISI, S., & Salager, L. (2004). Principios y Tecnología, DESHIDRATACIÓN DE CRUDO. *Universidad de Los Andes, Cuaderno F*(No. 853PP), 1–37.

A pesar de que los hidrocarburos y el agua son sustancias inmiscibles, las condiciones de extracción y de transporte a superficie estabilizan la mezcla en una configuración cuasi estable conocida como emulsión. Por lo tanto, no es posible en todos los casos separar completamente los componentes mediante procesos físicos convencionales tales como el calentamiento o la decantación, y se requieren adicionar sustancias que desestabilicen la mezcla; a estos agentes se les conoce como desemulsificantes o rompedores de emulsión, una parte fundamental del tratamiento químico³⁴⁵

Para que los desemulsificantes cumplan con su labor, es necesario que puedan interactuar con ambas fases: la oleosa y la acuosa, es decir; deben ser sustancias anfipáticas. En la práctica se suelen utilizar macromoléculas como polímeros en los que se escoge cuidadosamente la composición para ajustar el efecto que puedan tener en los diferentes escenarios en los que se puedan necesitar. Dado que no existe tal cosa como un agente universal, es necesaria la permanente investigación

³ CHANG, Q., Zhou, J. er, Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Cerneaux, S., Wang, X., Zhu, Z., & Dong, Y. (2014). Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 456, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.029>

⁴ KRAUL, C. (2013). Water Treatment Challenge. *Living Energy*, 9, 53–54

⁵ WONG, S. F., Lim, J. S., & DoI, S. S. (2015). Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006>

en nuevas y mejores sustancias para dar solución al problema de la remediación del agua de producción del tratamiento de crudo⁶⁷.

En la actualidad, se ha reportado la efectividad del óxido de grafeno (GO) para la desestabilización de emulsiones de crudo en agua⁸. La capacidad de adsorción del GO en la interfaz agua-aceite se ha vuelto cada vez más interesante. Esta capacidad se atribuye a la intensa adsorción entre las nanoláminas del GO y las moléculas propias del crudo como asfaltenos y resinas, inducidas por la interacción π - π y n - π ⁹¹⁰. Por otra parte, se ha demostrado que se puede utilizar la reactividad de alquilaminas frente a la superficie del GO para modificar la carga de carbono y ajustar a voluntad la afinidad relativa frente al agua y el aceite y así facilitar la

⁶ LIU, C., Yang, J., Tang, Y., Yin, L., Tang, H., & Li, C. (2015). Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 468, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.005>

⁷ PINTOR, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters : Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies . A critical review. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>

⁸ FANG, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy & Fuels*, 30(4), 3355–3364. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00195>

⁹ LIU, J., Wang, H., Li, X., Jia, W., Zhao, Y., & Ren, S. (2017). Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel*, 189, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.066>

¹⁰ TAKEUCHI, K., Kitazawa, H., Fujishige, M., Akuzawa, N., Ortiz-Medina, J., Morelos-Gomez, A., Cruz-Silva, R., Araki, T., Hayashi, T., & Endo, M. (2017). Oil removing properties of exfoliated graphite in actual produced water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 20(December 2016), 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.009>

dispersión en disolventes orgánicos¹¹. La amino-funcionalización logra una característica especial: obtener partículas de óxido de grafeno con grupos aminos que puedan tener un mejor comportamiento rompiendo las emulsiones de crudo en agua¹²

En este trabajo de investigación se sintetizó y caracterizó una variedad de materiales derivados del óxido de grafeno (GO), que fueron evaluados como rompedores de emulsiones de crudo en agua. Este documento ha sido organizado en 4 capítulos para dar contexto, sentido cronológico y agrupar las actividades realizadas.

En el **capítulo 1**, se definen algunos conceptos sobre la estructura y características del GO y sus derivados, así como una descripción de las aguas de producción de la industria petrolera.

En el **capítulo 2**, se describe la metodología de síntesis y de modificación del GO. Se presenta la información de caracterización espectroscópica y microscópica, con la interpretación y análisis correspondiente en el marco del conocimiento actual de las estructuras basadas en el GO.

El **capítulo 3**, se discute la caracterización realizada al crudo con el que se prepararon las emulsiones que posteriormente fueron utilizadas para evaluar la

¹¹ JANG, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.018>

¹² CONTRERAS, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-ospino, E. (2019). Crude oil / water emulsion separation using graphene oxide and amine- modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240(November 2018), 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.151>

efectividad como rompedores de los materiales presentados en el capítulo 2. Adicionalmente, se discute la preparación y la estabilidad de dichas emulsiones.

Finalmente, en el **capítulo 4**, se describen las pruebas de efectividad realizadas y se discute el desempeño de los materiales sintetizados y modificados como rompedor de emulsiones sintéticas y reales.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

“Después de todo, ¿qué es un científico entonces?

Es un hombre curioso que mira a través del ojo de una cerradura,

La cerradura de la naturaleza, tratando de saber qué es lo que sucede”

-Jacques Yves Cousteau

1. MARCO TEÓRICO

1.1 EMULSIONES

1.1.1 Definición. Una emulsión se puede definir como un sistema cuasiestable con dos fases líquidas inmiscibles finamente dispersadas para formar un sistema macroscópicamente homogéneo, pero microscópicamente heterogéneo. Sin embargo, una emulsión es termodinámicamente inestable, por lo que sus propiedades cambiarán lentamente en el tiempo en dirección del estado más estable, esto es: la separación de las fases¹³. En un sistema emulsionado la energía libre de Gibbs (ΔG) presenta una variación positiva. Teniendo en cuenta que el término de entropía ($T\Delta S$) generalmente es muy bajo, la energía libre de Gibbs para formar una emulsión es definida como el producto entre la tensión superficial (o interfacial) y la variación del área de contacto ($\Delta G = \gamma \Delta A$). Como puede derivarse de esta expresión, y para una tensión interfacial constante, la energía de Gibbs será mínima para el estado en el que el área de contacto sea la menor posible, es decir, cuando las fases están completamente separadas. Esta definición energética de la tensión interfacial también permite identificar su papel en la formación y estabilización de las emulsiones: para un incremento de área equivalente se debe incrementar la energía de Gibbs en mayor medida si la tensión interfacial es más alta. Por lo tanto, la disminución de la tensión interfacial de un sistema supone el incremento de su estabilidad y un elemento indispensable en su formación^{14 15}. La tensión interfacial se puede disminuir por incremento de la temperatura o por la participación de un tercer compuesto que tenga la capacidad de interactuar con ambas fases. A esta clase de sustancias, de naturaleza, anfipática se le conoce como surfactante o tensoactivo.

¹³ ABDULREDHA, M. M., Siti Aslina, H., & Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403–3428.

1.1.2 Clasificación de las emulsiones. Las emulsiones pueden clasificarse según la naturaleza de la fase que está dispersa: en emulsiones de agua en aceite (W/O), cuando la fase dispersa es el agua (Water) y la fase continúa (o dispersante) es el aceite (Oil); o emulsiones de tipo (O/W) cuando la fase dispersa es el aceite y la continua es el agua¹⁶. Las emulsiones también se pueden dividir así: emulsiones simples y emulsiones múltiples¹⁷. Las emulsiones simples son microgotas dispersadas en otra fase, mientras que las emulsiones múltiples contienen gotas dentro de gotas, una emulsión dentro de otra emulsión (W/O/W o O/W/O) ¹⁸. Además, las emulsiones pueden ser clasificadas según el componente que las estabilice: estabilizadas por tensioactivos o partículas microscópicas mojables (pickering).

En resumen: una emulsión se forma mediante la agitación de la mezcla agua/aceite/surfactante con un artefacto mecánico que genere turbulencia, de tal manera que la fase dispersa pueda incorporarse en la fase dispersante en gotas microscópicas y quedar macroscópicamente homogénea ¹⁹.

¹⁴ ATKINS, P. . (1998). *Química Física* (Sexta edic). Ediciones Omega S.A.

¹⁵ MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, M. (2014). *Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua* [Universidad de Barcelona].

¹⁶ VOLD, R. D. (1965). Emulsions: Theory and practice (Becher, Paul). Journal of Chemical Education, 42(12), 692.

¹⁷ WAHI, R., Abdullah, L., Shean, T., Choong, Y., & Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. Separation and Purification Technology, 113, 51–63.

¹⁸ PAL, R. (2011). Rheology of simple and multiple emulsions. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16(1), 41–60

¹⁹ MARTÍNEZ Rodríguez, M. (2014). *Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua* [Universidad de Barcelona].

1.2 AGUAS DE PRODUCCIÓN

Aproximadamente el 50% del petróleo que se extrae en Colombia se trata de crudo pesado o extrapesado. Debido a las características geológicas particulares de los yacimientos de los que se obtiene este crudo, se obtienen unos nueve barriles de agua subterránea por cada barril de petróleo extraído.^{20 21}

El agua de producción es la fase acuosa del fluido de producción (siendo el petróleo la fase oleosa)²², que se presenta de dos formas: agua libre (que puede ser separada rápidamente por tratamientos físicos, como decantación por gravedad)²³ y agua encapsulada en gotas microscópicas en un estado conocido como agua emulsionada, un tipo de sistema discutido previamente. Hay tres factores importantes que causan las emulsiones: interacción entre dos fluidos inmiscibles como el agua y el crudo, la existencia de agentes emulsionantes en el interior del crudo como asfaltenos (entre otros), y difusión muy vigorosa de un líquido en otro debido a la operación de bombeo y transporte^{24 25}. Es frecuente que el agua libre esté contaminada con trazas de crudo emulsionado y que de la separación de primera instancia por efecto de la gravedad y la diferencia de densidad se obtengan

²⁰ COELHO, A., Castro, A. V., & Jr, G. L. S. A. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. 137, 178–184.

²¹ KRAUL, C. (2013). Water Treatment Challenge. *Living Energy*, 9, 53–54

²² KOKAL, S. (2005). Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE Production & Facilities*, 20(1), 5–13.

²³ AHMAD, A. L., Chong, M. F., Bhatia, S., & Ismail, S. (2006). Drinking water reclamation from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology. 191(August 2005), 35–44.

²⁴ ABDULREDHA, M. M., Siti Aslina, H., & Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403–3428

²⁵ AVEYARD, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 5766 LNCS, 503–546.

dos sistemas emulsionados: la emulsión directa (de aceite en agua) y la emulsión inversa (de agua en aceite).

A pesar que las emulsiones son termodinámicamente inestables, existen emulsiones que no se separan por largos periodos de tiempo ²⁶. Por lo que representan una demora en la operación de tratamiento posterior a la extracción, y un problema a resolver para poder incorporar el petróleo en el proceso de transporte y refinamiento. Debido a la alta demanda de petróleo, tanto las emulsiones como el agua libre han sido sujetos de estudio: en 1968 Berridge ²⁷(Fingas, 1995) propuso que las emulsiones eran formadas debido a la presencia de asfaltenos y resinas. Con base en su experiencia empírica, operadores de campo sugirieron en la década de 1970 que la emulsificación ocurre principalmente cuando se aumenta la energía de mezclado y la turbulencia. En 1981 surgió la hipótesis que la estabilidad de las emulsiones está relacionada con la formación de una película en la superficie de gotas de aceite que ofrecía una barrera física y evitaba la coalescencia y posterior separación. Alrededor de 1988, varios estudios en emulsiones y petróleo concluyeron que los asfaltenos y resinas son potentes surfactantes estabilizantes de las emulsiones ²⁸.

El petróleo crudo tiene entre sus componentes asfaltenos y resinas, que son moléculas con heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre. La presencia de estos elementos en las estructuras de algunos compuestos del petróleo le

²⁶ KOKAL, S. (2005). Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. SPE Production & Facilities, 20(1), 5–13.

²⁷ FINGAS, M. (1995). Water-in-Oil Emulsion Formation: A Review of Physics and Mathematical Modelling. 2(1), 55–59.

²⁸ FINGAS, M. (1995). Water-in-Oil Emulsion Formation: A Review of Physics and Mathematical Modelling. 2(1), 55–59.

confiere carácter ácido-básico y un grado de polaridad que permite que dichas moléculas tengan afinidad al agua y, por lo tanto, que sirvan como surfactantes que estabilizan las emulsiones que puedan formarse ²⁹. En general, los asfaltenos se consideran como un potente agente estabilizante en las emulsiones debido a su estructura aromática y policíclica y a la presencia de grupos funcionales heteroatómicos ³⁰.

Una eliminación rápida y efectiva de los hidrocarburos suspendidos en el agua es indispensable para poder incorporarla en procesos industriales o para el vertimiento en cuerpos de agua como ríos o sistemas de irrigación. Incluso una capa muy delgada de grasa puede disminuir considerablemente la transferencia de oxígeno entre el agua y el aire, además del paso de la luz, afectando la vida acuática ³¹. En el caso de los humanos, se puede crear bio-acumulación en el cuerpo por consumo del agua o de comida marina ³² debido a que el agua contaminada con crudo no solo trae hidrocarburos, también presenta alta salinidad y contaminantes como

²⁹ SUBRAMANIAN, D., May, N., & Firoozabadi, A. (2017). Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 31(9), 8967–8977.

³⁰ ABDULREDHA, M. M., Siti Aslina, H., & Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403–3428.

³¹ WAHI, R., Abdullah, L., Shean, T., Choong, Y., & Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51–63.

³² AGUILERA, F., Méndez, J., & Laffon, B. (2010). *Review on the effects of exposure to spilled oils on human health*. *April*, 291–301

amonio, sulfuros, cloruros, mercaptanos y fenoles ³³, produciendo daños genotóxicos o incluso cáncer ³⁴.

Entre los tratamientos para la limpieza de aguas residuales contaminadas con crudo, se encuentran diferentes técnicas: físicas, mecánicas, fotoquímicas³⁵, coagulación³⁶, flotación ³⁷, filtración por membrana ³⁸ y sorción que incluye absorción, adsorción, intercambio iónico y diálisis ³⁹. Entre las técnicas nombradas, la filtración por membrana es una de las que ha tenido una mayor demanda en el momento de limpiar agua con crudo, debido a su fácil operación, bajo costo y disponibilidad ⁴⁰. Pero tiene el problema que el crudo o partículas suspendidas

³³ YU, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1913–S1922

³⁴ HA, M., Kwon, H., Cheong, H., Lim, S., Jin, S., Kim, E., Gun, S., Lee, J., & Chul, B. (2012). Urinary metabolites before and after cleanup and subjective symptoms in volunteer participants in cleanup of the Hebei Spirit oil spill. *Science of the Total Environment*, The, 429, 167–173.

³⁵ WAHI, R., Abdullah, L., Shean, T., Choong, Y., & Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51–63.

³⁶ ZHAO, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A. G. L., & Ni, J. (2006). *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms*. 41, 1475–1483.

³⁷ PAINMANAKUL, P., Sastaravet, P., Lersjintanakarn, S., & Khaodhiar, S. (2009). Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF). *Chemical Engineering Research and Design*, 88(5–6), 693–702.

³⁸ YU, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1913–S1922

³⁹ PINTOR, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters : Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies . A critical review. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 297, 229–255.

⁴⁰ SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications : A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137

taponan eventualmente los poros de la membrana, dificultando su flujo⁴¹. Por otra parte, la adsorción tiene la ventaja que, al ser una técnica de separación física, es un proceso limpio y de fácil operación, pero tiene la limitación de que aún no se ha usado a gran escala comercial, debido a la ausencia de materiales adecuados con alta capacidad de adsorción o a los altos costos que suponen los procesos de recuperación y disposición del adsorbente ⁴². A pesar de estas limitaciones, se considera como una buena tecnología para el tratamiento en el futuro. Muchos trabajos se han enfocado en utilizar adsorbentes de diversas clases para la remoción de diferentes tipos de contaminantes del agua ⁴³. Inicialmente, el carbón activado fue uno de los adsorbentes más usados, pero ha sido reemplazado por otros más efectivos⁴⁴. En las dos últimas décadas, la nanotecnología ha surgido significativamente con esta aplicación, de hecho, se han preparado y usado varios nanomateriales para la remoción de contaminantes acuáticos.

En el proceso de adsorción, las moléculas de la sustancia que se quiere retener se acumulan en la superficie del material adsorbente, sin penetrar en él. En general, la adsorción de aceite ocurre en tres pasos: difusión de las moléculas de aceite en la superficie del adsorbente, atrapamiento del aceite en la estructura del adsorbente

⁴¹ CHANG, Q., Zhou, J. er, Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Cerneaux, S., Wang, X., Zhu, Z., & Dong, Y. (2014). Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 456, 128–133.

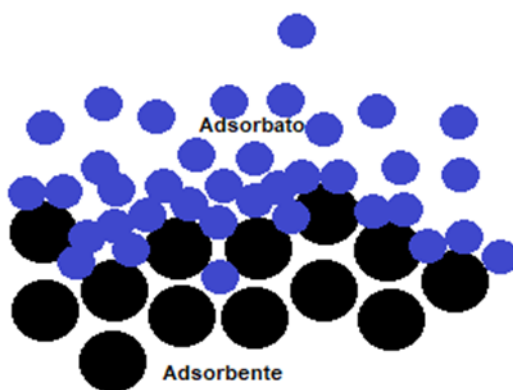
⁴² SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137.

⁴³ EN, I., & Uni, F. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Th Science of the Total Environment*, 249(1–3), 297–312.

⁴⁴ SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137.

por capilaridad y, finalmente, aglomeración de las gotas de aceite en los poros y rugosidad de la estructura del adsorbente (Figura 1). Recientes estudios han mostrado que la adsorción está muy relacionada con la presencia de algunos grupos funcionales del adsorbente, los grupos funcionales responsables de la adsorción de aceite son: O-H, C=O y C-O ^{45 46}

Figura 1. Proceso de adsorción, en donde las moléculas del adsorbato se acumulan en la superficie del adsorbente sin penetrar en él.



Fuente: elaboración propia.

Los nanoadsorbentes son partículas a nanoescala que provienen de materiales orgánicos o inorgánicos, y que tienen una alta afinidad para adsorber ciertas sustancias. Debido a su alta porosidad, reducido tamaño, gran área superficial, los nanoadsorbentes tienen un gran número de sitios activos para interaccionar con

⁴⁵ TANSEL, B., & Pascual, B. (2011). Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use : Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. *Chemosphere*, 85(7), 1182–1186.

⁴⁶ WAHI, R., Abdullah, L., Shean, T., Choong, Y., & Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51–63.

diferentes especies químicas y así poder retener contaminantes de diferente tipo molecular e hidrofobicidad ^{47 48}

Estudios reportados por Liu y colaboradores, prepararon tres tipos de rompedores de alta eficiencia de emulsión de crudo en agua utilizando metoxi polietilenglicol (MPEG) para modificar carboximetilquitosano alquilado (ACMC). El rendimiento de la desemulsificación se calculó empleando el método de la prueba de botellas con emulsiones preparadas en el laboratorio, obteniendo un rendimiento que va desde el 79,1% al 84,9% ⁴⁹

Por otra parte, también se reportan estudios con amonio cuaternario en donde logran la eliminación de aceite de aproximadamente el 99,5% a 30°C al agregar 80 mg/L del material sintetizado⁵⁰.

⁴⁷ PACHECO, S., Medina, M., Valencia, F., & Tapia, J. (2006). *Removal of Inorganic Mercury from Polluted Water Using Structured Nanoparticles*. 132(March), 342–349.

⁴⁸ SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137.

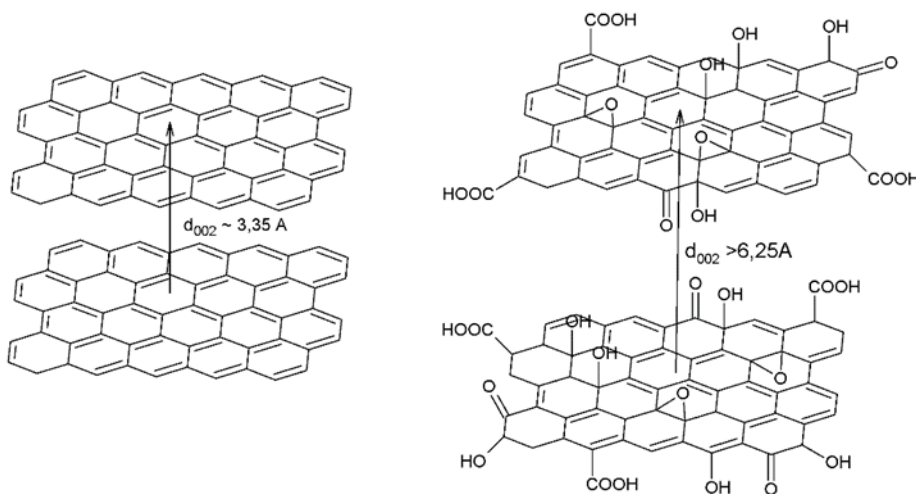
⁴⁹ LYU, R., Xia, T., Liang, C., Zhang, C., Li, Z., Wang, L., Wang, Y., Wu, M., Luo, X., Ma, J., Wang, C., & Xu, C. (2020). MPEG grafted alkylated carboxymethyl chitosan as a high-efficiency demulsifier for O/W crude oil emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116309.

⁵⁰ BI, Y., Li, W., Liu, C., Tan, Z., Wang, Z., Liu, X., Wang, G., & Jia, X. (2021). Star-shaped quaternary ammonium compounds with terminal amino groups for rapidly breaking oil-in-water emulsions. *Fuel*, 304, 121366.

1.2 ÓXIDO DE GRAFENO

El grafeno es una estructura bidimensional de carbono, con capas simples de carbonos con hibridación sp^2 acomodados en anillos de seis miembros. Tiene el aspecto de un enrejado de átomos de carbono unidos por enlaces σ , además, cada átomo de carbono en la malla tiene un orbital π que contribuye en la deslocalización electrónica ⁵¹. La principal diferencia entre el grafito y el grafeno, es la separación laminar de las capas del enrejado, se puede considerar el grafeno como una capa unitaria del arreglo multilaminar que constituye el grafito. La ruptura de las capas es reflejada en el incremento del espacio interlanar desde 3,35 Å para el grafito y más de 6,25 Å para el GO (Figura 2) ⁵².

Figura 2. Representación esquemática del grafito y el óxido de grafeno.



Fuente: elaboración propia

⁵¹ ZHU, B. Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). *Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications*. 3906–3924.

⁵² MARCANO, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814

Debido a su estructura, el grafeno tiene propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas únicas, con valores teóricos de área específica de $2630\text{m}^2/\text{g}$ ⁵³. El óxido de grafeno (GO) es una hojuela de grafeno en la que se ha interrumpido la estructura regular poliaromática con grupos funcionales que contienen oxígeno tales como hidroxil, epoxy, carbonil y carboxil, que se localizan tanto en el plano basal C-C como en sus bordes. Las láminas independientes de GO interactúan entre sí por fuerzas Wan der Waals. Esta interacción suele ser más débil en el GO que en el grafito, por lo que la tendencia a apilarse es menor en el GO ^{54 55}.

La comprensión de la estructura del GO ha evolucionado en el tiempo. Se han propuesto diferentes modelos para explicar sus propiedades y su reactividad química. Primero, Hofmann ⁵⁶ propuso que exclusivamente los grupos epoxy (-O-) se sitúan en la superficie. A pesar que este modelo explica la presencia de grupos con oxígeno, no proporciona información sobre otros grupos químicos. Más adelante, Ruess⁵⁷ sugiere que las capas de carbono son rugosas y contienen hidrógeno. El modelo de Ruess fue revisado por Scholz y Boehm ⁵⁸ quienes sugieren la presencia de grupos de cetona en el GO y que las capas de carbón

⁵³ ZHU, B. Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). *Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications*. 3906–3924.

⁵⁴ CAO, J., Kai, G. Q., & Yong, K. (2012). *Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction*. 5097–5105.

⁵⁵ SHAYAN, N. N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29(3), 1397–1406.

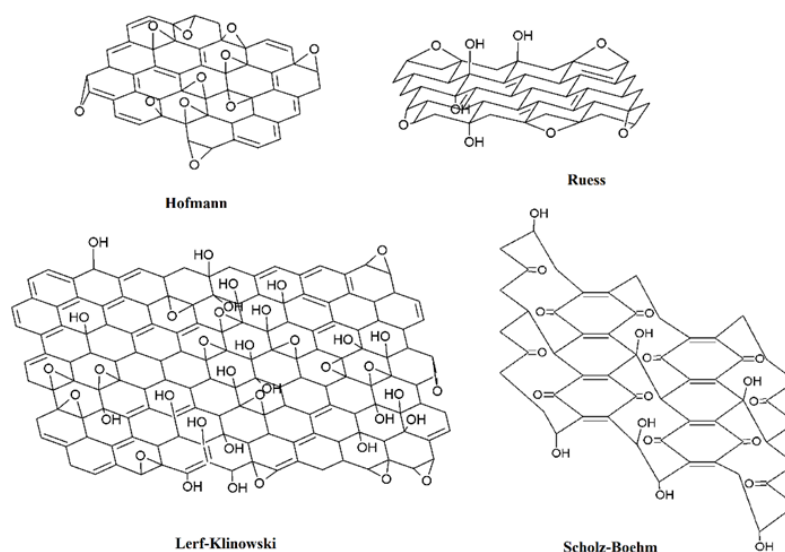
⁵⁶ HOFMANN, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4), 754–771.

⁵⁷ RUESS, G. (1947). Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*, 76(3–5), 381–417.

⁵⁸ SCHOLZ, W., & Boehm, H. P. (1969). Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 369(3–6), 327–340.

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) ⁵⁹. 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 síntesis⁶⁰. En la actualidad, el modelo más extensamente aceptado en la literatura científica es el modelo de Lerf y Klinowsky.

Figura 3. Diferentes modelos de la estructura química del GO.



Fuente: elaboración propia

⁵⁹ LEE, D. W., V, L. D. L. S., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante, A. D., Cole, J. M., & Barnes, C. H. W. (2010). *The Structure of Graphite Oxide : Investigation of Its Surface Chemical Groups*. 5723–5728.

⁶⁰ WANG, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 226, 336–347.

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 ⁶¹. En los primeros hallazgos se reporta a Brodie quien encuentra que la mezcla oxidante (KClO_4 y HNO_3 fumante) puede formar óxido de grafito solo con carbonos grafitizables que contiene regiones con estructura gráfica⁶². Más adelante, Staudenmaier reporta la formación de óxido de grafito cuando se calienta grafito con H_2SO_4 , HNO_3 y KClO_4 ⁶³. En 1957, Hummers y Offeman preparan GO usando H_2SO_4 , KMnO_4 y NaNO_3 ⁶⁴, un método que fue empleado por mucho tiempo. Pero esta mezcla genera vapores amarillos de NO_2 muy tóxicos, por lo que más adelante, en el 2010, Marcano ⁶⁵ propuso cambiar el nitrato de sodio por ácido fosfórico, logrando así un GO con características similares al obtenido por Hummers. Este nuevo método ofrece además una selectividad oxidativa, logrando una protección de los dióles vecinales a través de la estructura cíclica, previniendo o retardando sobreoxidaciones a dionas y la formación de huecos en la red ⁶⁶.

⁶¹ WANG, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 226, 336–347.

⁶² BRODIE, B. C., Trans, P., & Lond, R. S. (1859). *On the Atomic Weight of Graphite*. January, 249–259.

⁶³ STAUDENMAIER, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481–1487.

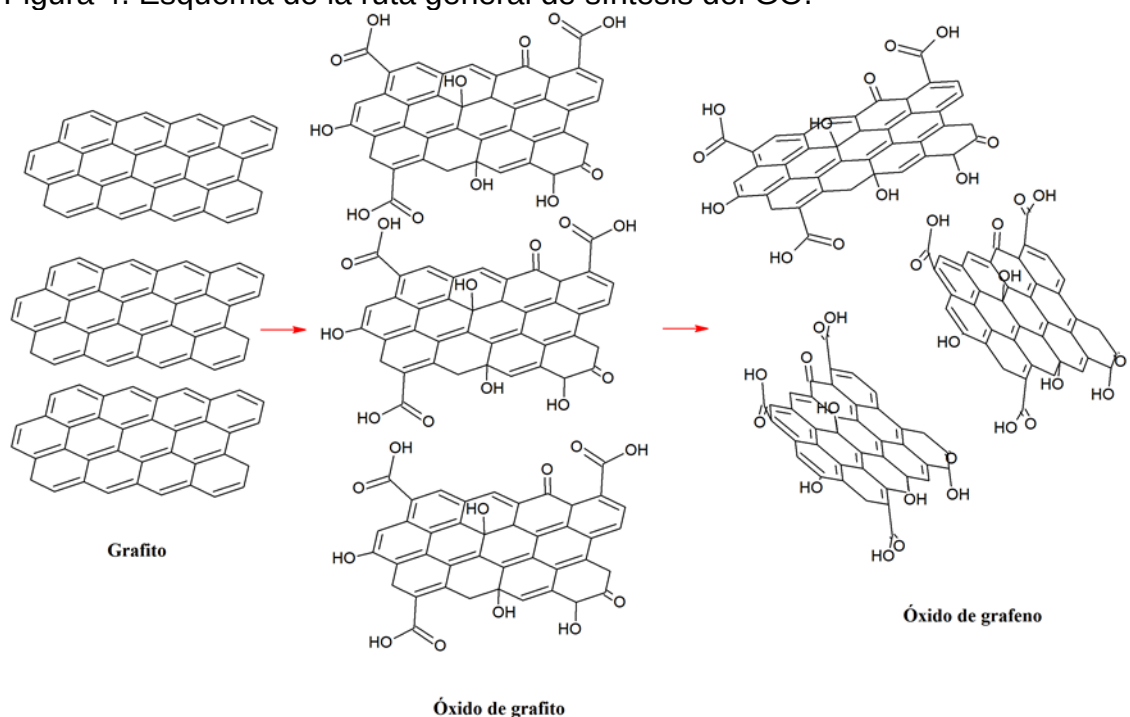
⁶⁴ HUMMERS, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.

⁶⁵ MARCANO, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814

⁶⁶ HIGGINBOTHAM, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z., & Tour, J. M. (2010). Lower-Defect Graphene Oxide Nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059–2069.

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 sonicación⁶⁷ (Figura 4). Recientemente, se han desarrollado otros métodos para exfoliación y reducción simultánea de GO y obtener hojuelas de grafeno por tratamiento térmico y microondas⁶⁸.

Figura 4. Esquema de la ruta general de síntesis del GO.



Fuente: elaboración propia

⁶⁷ WANG, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 226, 336–347.

⁶⁸ CAO, J., Kai, G. Q., & Yong, K. (2012). *Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction*. 5097–5105

Desde la última década se ha visto un aumento en el uso de grafeno y materiales basados en grafeno para la remediación ambiental ⁶⁹, ya que estos materiales, gracias a su gran área superficial, su deslocalización electrónica y a los grupos funcionales oxigenados en la superficie, puede ser potentes adsorbentes⁷⁰.

La utilización de los materiales basados en grafeno como adsorbentes pueden ofrecer varias ventajas. Primero, estos materiales poseen dos planos basales disponibles para la adsorción de contaminantes ⁷¹. 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 ⁷². 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

⁶⁹ SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137

⁷⁰ STAUDENMAIER, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481–148

⁷¹ RAO, G. P., Lu, C., & Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. 58, 224–231.

⁷² ZHAO, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X. (2011). Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. 10454–10462.

responsables de la adsorción del aceite ^{73 74}. Además, el GO funcionalizado tiene una excelente capacidad de separar rápidamente las emulsiones O/W⁷⁵.

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, 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) isopropóxido de titanio (IV). Con este trabajo evaluaron la capacidad de absorción de la espuma en emulsiones de aceite de bomba y agua, y lograron una absorción de alrededor de 30 g de aceite por gramo de adsorbente, y reportan que pudieron reutilizarla hasta por cinco ciclos, aunque con cada ciclo se disminuía su capacidad absorbente ⁷⁶. De igual manera, 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. Con la funcionalización por adición del GO, la espuma se vuelve superhidrofóbica y superoleofílica en segmentos separados y bien definidos, demostrando así una alta eficiencia en absorción de heptano, octano, hexano,

⁷³ TJANDRA, R., Lui, G., Veilleux, A., Broughton, J., Chiu, G., & Yu, A. (2015). Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(14), 3657–3663.

⁷⁴ WANG, J., Zheng, Y., & Wang, A. (2012). Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops & Products*, 40, 178–184.

⁷⁵ LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

aceite de maní y aceite hidráulico en agua. Siguiendo esta 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. 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 un hidrogel en una dispersión de 1 mg/mL de crudo en octano. Después de la adsorción a 35°C por dos días, la concentración de la solución se redujo a 0,15 mg/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 π - π ; y que los hidrogeles tienen una estructura con abundantes poros, por lo que las moléculas orgánicas pueden ser adsorbidas por estos poros.

Siguiendo con la problemática de descontaminación de aguas con crudo en la industria petrolera y teniendo en cuenta los efectos nocivos que generan las emulsiones al taponar las membranas, Hu y colaboradores de la academia China de ciencias, mejoraron la capacidad de separación de una membrana de Al_2O_3 con óxido de grafeno. Esta modificación hace que la membrana tenga un flujo mayor que la no modificada, ya que al alterarla con el óxido de grafeno logran que se comporte más hidrofóbica en una cara de la membrana y más oleofílica en la otra, reteniendo el crudo en su superficie, dejando pasar el agua libre y evitando así su taponamiento⁷⁷. Siguiendo la misma línea, Sfarpour y colaboradores de la universidad de Tabriz en Irán, diseñaron una modificación con óxido de grafeno reducido y TiO_2 a una membrana de PVDF (polifluoruro de vinilideno). En este trabajo también

⁷⁷ HU, X., Yu, Y., Zhou, J., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Chang, Q., & Song, L. (2015). The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al_2O_3 microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 476, 200–204

demonstraron 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 polimétrica. Y en el caso de la membrana TiO₂/PVDF, la alta hidrofiliidad de la membrana modificada puede ser relacionada a la alta afinidad del TiO₂ al agua ⁷⁸.

Por otro lado, en 2015, Juan Liu y colaboradores ⁷⁹ determinaron 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 5). Esto se explica porque como un agente anfipático, el GO con bordes hidrofílicos y plano basal hidrofóbico, puede dispersarse en la fase acuosa. Una vez esto se ha adicionado en la emulsión, el GO se dispersará uniformemente en la fase acuosa y alcanzará la interfase aceite-agua contactando las moléculas de asfaltenos y resinas ⁸⁰. El GO al tener una estructura química similar de anillos aromáticos conjugados que los asfaltenos y resinas, tienen un gran sistema π deslocalizado. Las interacciones no covalentes tales como interacciones π - π son usualmente usadas para explicar la fuerte adsorción y el decrecimiento de las fuerzas de repulsión en la interfase aceite-agua ⁸¹.

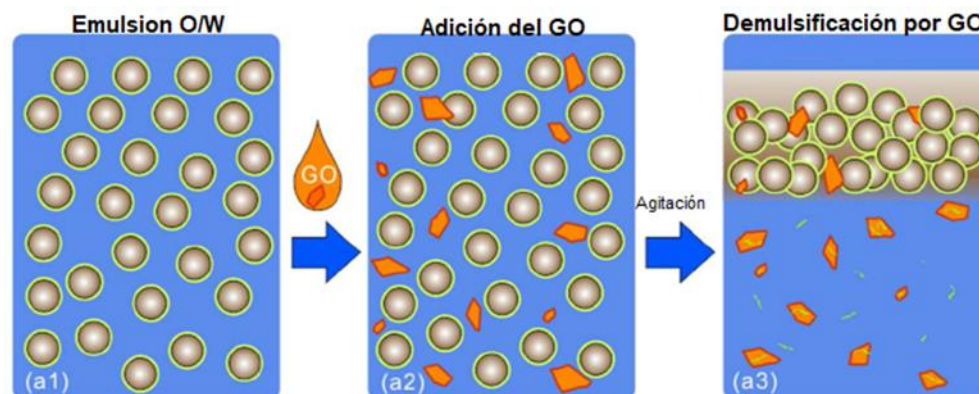
⁷⁸ SAFARPOUR, M., Khataee, A., & Vatanpour, V. (2015). Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 140, 32–42.

⁷⁹ LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

⁸⁰ GUO, J., Liu, Q., Li, M., Wu, Z., & Christy, A. A. (2006). *The effect of alkali on crude oil / water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions*. 273, 213–218.

⁸¹ RANGANATHAN, D., Haridas, V., Gilardi, R., Karle, I. L., & June, R. V. (1998). Self-Assembling Aromatic-Bridged Serine-Based Cyclodepsipeptides (Serinophanes): A

Figura 5. Ilustración del proceso de demulsificación después de agregar GO.



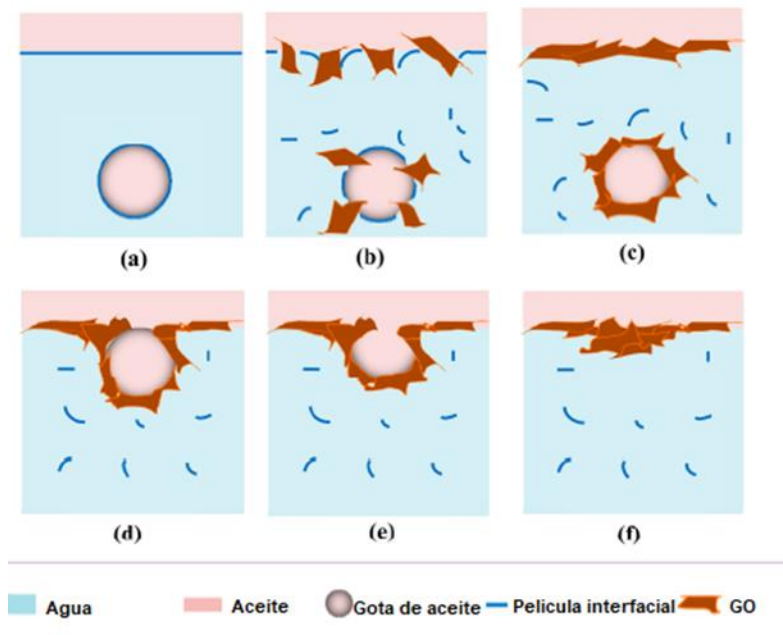
Fuente: Fang, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy & Fuels*, 30(4), 3355–3364.

Más adelante, Fang 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 la gota con un microscopio y el potencial ζ . Con esto demostraron que las hojuelas de óxido de grafeno son capaces de disminuir la tensión interfacial de la emulsión, logrando así el 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 coalescan, logrando su posterior separación. En la Figura 6 se puede ver como las hojuelas de GO penetran en la película interfacial. Cuando la gota de aceite fue liberada a la interfaz, las hojuelas de GO superiores tienden a apilarse con las hojuelas de GO que envuelven el aceite y se va aglomerando en la parte superior ⁸².

Demonstration of Tubular Structures Formed through Aromatic π - π Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(3), 10793–10800.

⁸² FANG, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy & Fuels*, 30(4), 3355–3364.

Figura 6. Ilustración esquemática del proceso de coalescencia de las gotas de aceite.



Fuente: Liu, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

1.3 ÓXIDO DE GRAFENO AMINOFUNCIONALIZADO

Como se ha mencionado anteriormente, los grupos funcionales oxigenados que se unen tanto a la superficie como a los bordes del GO, le confieren a este una

naturaleza hidrofílica ^{83 84 85 86}, obteniendo la capacidad de ser dispersado en matrices acuosas. A pesar que también tiene un leve carácter anfipático, gracias a su plano basal de carbonos, este no es suficiente para un tratamiento correcto en emulsiones de crudo en agua. Por esta razón, es necesario una modificación del GO adicionando grupos funcionales que pudieran cambiar su carácter hidrofílico en uno intermedio entre hidrofílico y lipofílico. Las alquilaminas son reactivas frente al GO y son frecuentemente usadas para funcionalizar el GO y mejorar su dispersidad en solventes orgánicos ⁸⁷. Sahnmugharaj y colaboradores reportaron un estudio en donde se probaban alquilaminas de diferente longitud de cadena para modificar el GO y comparar así su efecto en la humectabilidad del GO. Pudieron concluir que a medida que era más larga la cadena de la alquilamina, aumentaba su hidrofobicidad en el GO, llegando a crear un material superhidrofóbico utilizando octadecilamina y hexadecilamina ⁸⁸.

⁸³ FANG, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy & Fuels*, 30(4), 3355–3364.

⁸⁴ GENG, Y., Wang, S. J., & Kim, J. (2009). Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid And Interface Science*, 336(2), 592–598.

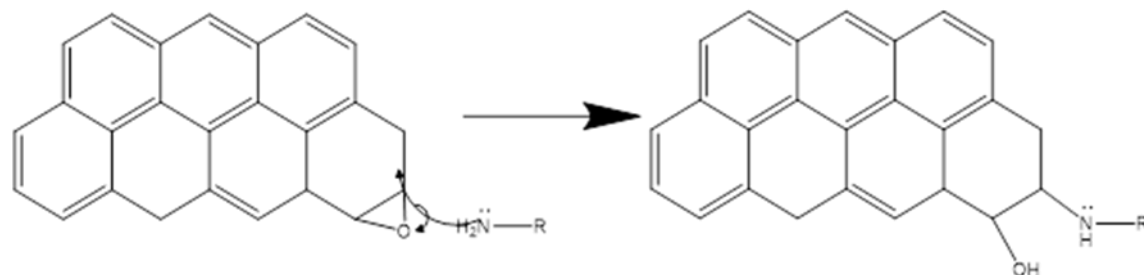
⁸⁵ RAO, C. N. R., Maitra, U., & Matte, H. S. S. R. (2013). Synthesis , Characterization , and Selected Properties of Graphene. In *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. (pp. 1–47).

⁸⁶ STOBINSKI, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154.

⁸⁷ JANG, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66

⁸⁸ SHANMUGHARAJ, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide

Figura 7. Mecanismo posible de unión de la alquilamina con el GO.



Fuente: elaboración propia.

Varios reportes muestran que el GO al presentar grupos epoxi en su plano basal, experimenta una reacción de sustitución nucleofílica con los grupos -NH_2 de la alquilamina ⁸⁹. Pero en otros reportes, se presenta tanto como una sustitución nucleofílica como reacciones de amidación. Como el GO tiene grupos epoxi en su plano basal y grupos carboxílicos en los bordes, se puede esperar que se presenten sustituciones nucleofílicas entre epoxi y alquilaminas y reacciones de amidación en los bordes del GO ⁹⁰ (Figura 7).

En la actualidad se sigue investigando sobre cómo romper las emulsiones de crudo en agua con la ayuda del óxido de grafeno. En esta ocasión Kit Fong y colaboradores fabricaron un hidrogel con polietilenimina (PEI), k-carragenina y con óxido de grafeno reducido (kCaGO) para hacer un compuesto capaz de romper emulsiones de petróleo crudo en agua. Este alcanzó una eficacia de demulsificación promedio del 70% que iba en aumento al aumentar la salinidad y la dosis de kCaGO,

films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154.

⁹⁰ SHANMUGHARAJ, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154.

atribuyendo esta capacidad a las interacciones interfaciales entre el kCaCO y la emulsión ⁹¹.

Por otra parte, Ahmed y colaboradores desarrollaron una esponja polimérica a base de grafeno para separar emulsiones de aceite pesado de agua. Esta esponja superhidrofóbica mantuvo un alto rendimiento de separación por 10 ciclos consecutivos y se mantuvo con una capacidad de adsorción de hasta 92% ⁹²

⁹¹ FONG, K. K., Tan, I. S., Foo, H. C. Y., Lam, M. K., Tiong, A. C. Y., & Lim, S. (2021). Optimization and evaluation of reduced graphene oxide hydrogel composite as a demulsifier for heavy crude oil-in-water emulsion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 297–305.

⁹² AHMED, R. M. G., Anis, B., & Khalil, A. S. G. (2021). Facile surface treatment and decoration of graphene-based 3D polymeric sponges for high performance separation of heavy oil-in-water emulsions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105087.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de óxido de grafeno y derivados

“La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable”

-Leonardo Da Vinci

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO Y DERIVADOS

2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Se utilizaron reactivos de grado analítico. Para la síntesis del óxido de grafeno se utilizó grafito en polvo (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (98%), permanganato de potasio (99%) y ácido fórmico (98%) adquiridos de Merck, ácido fosfórico de J.T. Baker y peróxido de hidrógeno (30%). Para la funcionalización del GO se usó cera parafínica (punto de fusión de 50°C), dodecilamina (DDA) (97%) y poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil éter) con peso molecular ≈ 2000 (D-2000), adquiridos de Sigma-Aldrich; etanol (99%), ácido clorhídrico fumante (37%), hidróxido de sodio (99%) y cloroformo (99%), de Merck.

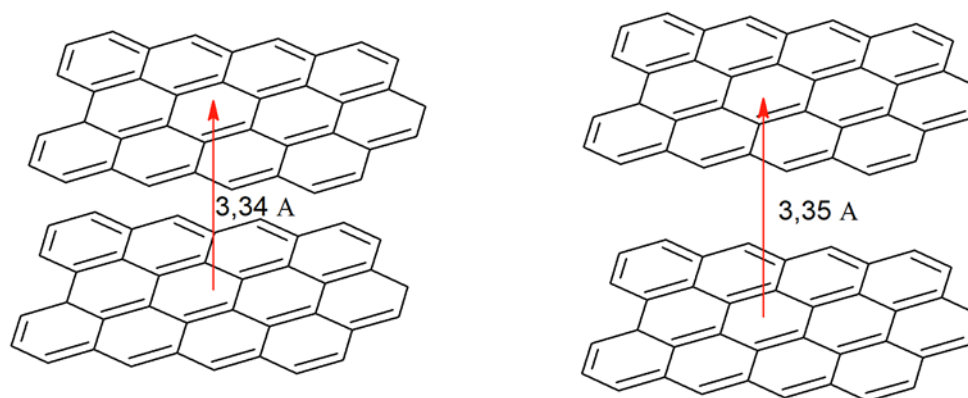
2.2. METODOLOGÍA

2.2.1 Exfoliación de grafito. 1g de grafito en polvo fue exfoliado químicamente en solución ácida de 25 mL de ácido fórmico (98%) y 25 mL de ácido fosfórico (85%) para obtener una relación 1:1 v/v. Se agitó con ayuda de agitador magnético y se aplicó ultrasonido por dos horas. La mezcla se filtró al vacío usando un embudo Buchner y el grafito se lavó con agua destilada hasta pH neutro (aproximadamente 500 mL de agua utilizada por gramo de grafito). El grafito exfoliado se transfirió a una caja Petri y se secó en un horno a 100°C por 6 horas ⁹³.

⁹³ GENG, Y., Wang, S. J., & Kim, J. (2009). Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid And Interface Science*, 336(2), 592–598.

Cuando el grafito es exfoliado, las láminas de grafeno resultantes son de alta calidad y buena cristalinidad, ya que al aumentar el espacio entre capas se logran mejores procesos de oxidación⁹⁴ (Figura 8).

Figura 8. Representación de la exfoliación del grafito.



Fuente: elaboración propia.

2.2.2 Oxidación del grafito. Después de secar el material, se procedió a la oxidación. Este proceso se realizó tomando como referencia el método de Hummers modificado por Marcano^{95 96}. En un vaso de precipitado de 250 mL se agrega 1 g de grafito exfoliado, 120 mL de ácido sulfúrico (98%) y 13,3 mL de ácido fosfórico (85%) para obtener una relación de 9:1 v/v. La mezcla fue agitada a 800 rpm y se lleva a 50°C. Cuando se estabiliza la temperatura, se agrega lenta y

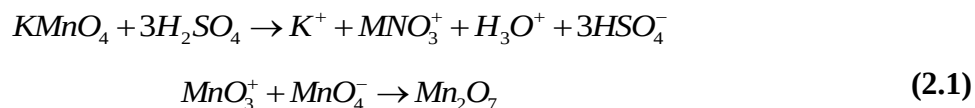
⁹⁴ CAI, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., & Schniepp, H. C. (2012). Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 24992–25002.

⁹⁵ MARCANO, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814.

⁹⁶ HUMMERS, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.

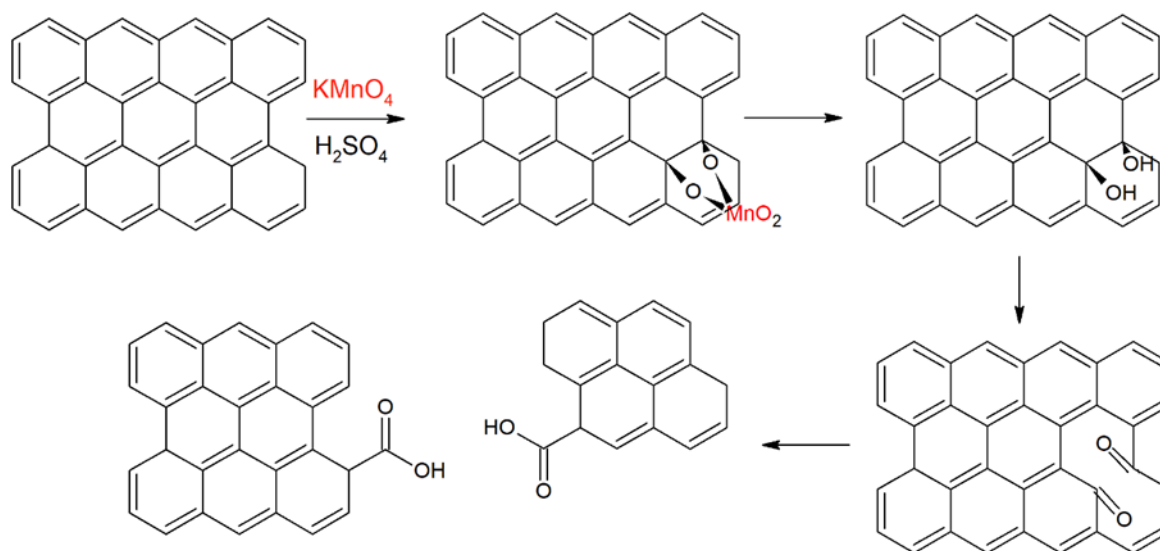
cuidadosamente el KMnO₄ (6g de KMnO₄ por 1g de grafito), a una velocidad aproximada de 0,5 g de KMnO₄ cada 10 minutos. El sistema se mantuvo bajo las mismas condiciones durante el proceso de oxidación. Para fines comparativos, en este trabajo se manejaron 3 niveles de oxidación: 4, 12 y 20 horas. Cumplido este tiempo, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Debido a la baja reactividad del grafito, se deben utilizar condiciones extremas de reacción. El KMnO₄ no es el agente oxidante del grafito, la oxidación se produce por el óxido de manganeso (VII) que se forma en presencia de H₂SO₄ y KMnO₄ (Figura 9). La especie oxidante producida es muy sensible a la temperatura, por lo que no se debe superar los 55°C o se puede ver reducida la capacidad oxidante y se pueden observar detonaciones por la formación de peróxidos (ecuación 2.1) ⁹⁷.



⁹⁷ DREYER, D., Park, S., Bielawski, C., & Ruoff, R. (2009). The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39, 228–240

Figura 9. Mecanismo probable de la oxidación del grafito.

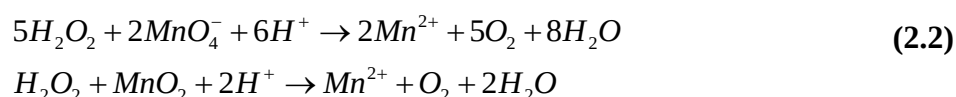


Fuente: elaboración propia.

2.2.3 Purificación del óxido de grafito. La mezcla obtenida previamente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se transfiere a un vaso de 600 mL que contenía 300 mL de agua desionizada fría ($\approx 5^{\circ}\text{C}$). Se agita a 300 rpm y se agregan aproximadamente 10 mL de peróxido de hidrógeno (30%) para detener la oxidación. La adición de peróxido genera fuerte efervescencia, por lo que se debe hacer gota a gota. Esto se realiza con el fin de reducir los residuos del dióxido de manganeso formados durante la reacción de oxidación (ecuación 2.2) ⁹⁸. La desaparición de la efervescencia sirve como indicador de la completa eliminación de las especies indeseables. Poco a poco se ve cómo la dispersión cambia de un color verde a uno naranja. Esta suspensión se deja en reposo por 24 horas a temperatura ambiente para que decante el óxido de grafito. Se retira el líquido sobrenadante que contiene

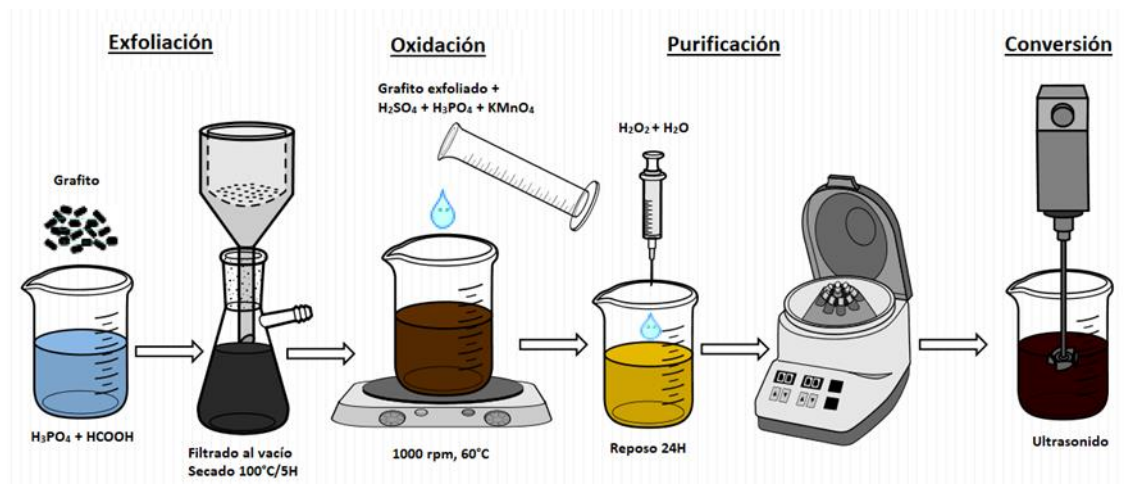
⁹⁸ SIMOYI, R. H., De Kepper, P., Epstein, I. R., & Kustin, K. (1986). Reaction between permanganate ion and hydrogen peroxide: kinetics and mechanism of the initial phase of the reaction. *Inorganic Chemistry*, 25(4), 538–542

gran cantidad de ácidos y sales, y se transfiere el sólido precipitado a tubos de centrifuga de 50 mL, se completa el volumen con agua destilada y se centrifuga a 6000 rpm por 20 minutos. Se descarta el sobrenadante después de cada centrifugación y se sustituye con más agua destilada. Se repite hasta que se obtiene un pH neutro en el sobrenadante.



2.2.4 Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno. El producto purificado se transfiere a un vaso de precipitado de 600 mL y se agrega agua desionizada hasta llenar dos terceras partes del vaso. La mezcla se somete a una exfoliación mecánica con ultrasonido de sonda (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750) por dos horas, en periodos de 15 minutos. La exfoliación mecánica por ultrasonido modifica la suspensión turbia y naranjada de óxido de grafito inicial y la convierte en una suspensión translúcida (perdida de turbidez) de color café oscuro. La solución final contiene el óxido de grafeno deseado. En la Figura 10 se resume gráficamente el procedimiento de obtención de GO.

Figura 10. Esquema procedimiento de síntesis del óxido de grafeno



Fuente: elaboración propia.

El óxido de grafeno obtenido en suspensión se fracciona en diferentes recipientes y se reserva para su posterior uso. Una de esas fracciones, se congela a -30°C y se liofiliza. Este último paso se realiza para facilitar algunas caracterizaciones, para una posterior funcionalización y pruebas de efectividad en donde se necesite el GO en estado sólido.

2.2.5 Amino-funcionalización completa. El óxido de grafeno se modificó por adición de dodecilamina (DDA) siguiendo las metodologías propuestas por Jinhee Jang y Yi Hou^{99 100}(Hou et al., 2013; Jang et al., 2014). Se utilizó una relación de 1 g de GO por 0.010 moles de amina. 1.85 g DDA se disuelven en 200 mL de etanol y el óxido de grafeno en agua (1 mg/mL). La modificación del GO se llevó a cabo adicionando gradualmente la solución de amina a la dispersión de GO con agitación constante y calentamiento a 60°C por 12 horas. Posteriormente, la suspensión fue lavada con metanol exhaustivamente sobre papel de filtro. El producto restante se deja secar a temperatura ambiente y se recupera como sólido. Este producto se denominó GO-DDA.

⁹⁹ HOU, Y., Wang, D., Zhang, X. M., Zhao, H., Zha, J. W., & Dang, Z. M. (2013). Positive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(3), 515–521

¹⁰⁰ JANG, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66

2.2.6 Amino-funcionalización parcial. Se modificó el óxido de grafeno siguiendo la metodología descrita por Hao Wu y Jinhee Jang¹⁰¹. El GO en dispersión fue purificado por diálisis con agua desionizada durante 5 días y posteriormente secado al vacío a temperatura ambiente. El GO fue de nuevo dispersado en agua para formar una suspensión acuosa de 0,1% en peso y homogeneizado con uso de ultrasonido por 1 hora en baño frío. 20 g de esta suspensión fueron diluidos con 80 g de agua desionizada, previamente acidificada hasta pH 4 con ácido clorhídrico. Se agitó la suspensión diluida y se aplicó ultrasonido por 30 minutos.

La dispersión se lleva a 60°C con agitación de 400 rpm y se agregan lentamente 15 g de cera parafínica, garantizando que la cera agregada se funda completamente. Conservando la temperatura, se procede a emulsionar el sistema utilizando un agitador de alta cizalla ultraturrax a 11600 rpm por 8 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente. La dispersión resultante se lleva a pH 10 con solución de hidróxido de sodio y se aplica ultrasonido por 5 minutos. En este punto el GO está parcialmente cubierto por la parafina sólida, por lo que solamente los sectores expuestos son reactivos a la adición posterior. Las partículas con GO recubierto (10 g) fueron dispersadas en 60 g de una solución 1:1 v/v de etanol:agua y 100 mg de D-2000 con agitación constante y calentamiento suave. Se disuelve la DDA en etanol y se agrega lentamente a la dispersión de GO y D-2000. Se mantienen las condiciones de reacción por 16 horas.

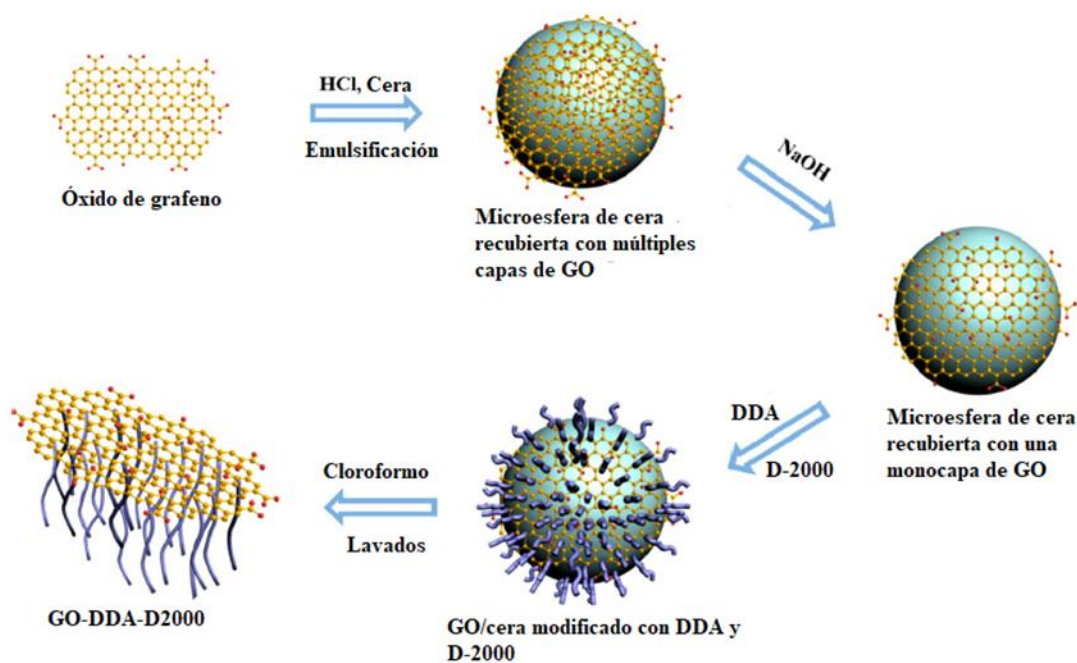
Cumplido el tiempo, la cera fue retirada con cloroformo. Para esto, se agrega cloroformo a la dispersión GO-cera-DDA-D2000, se aplica ultrasonido y se centrifuga. El GO modificado permanece en el sobrenadante acuoso y la parafina

¹⁰¹ Jang, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66.

se transfiere al cloroformo, que se ubica en el fondo. La eliminación exhaustiva se completó transfiriendo el GO modificado a un dedal de celulosa y haciendo lavado Soxhlet con cloroformo por 24 horas. Finalmente, el material en el dedal se lava con abundante etanol absoluto y se guarda. Este producto se denominó como GO-DDA-D2000.

Con el fin de abreviar los nombres de los materiales, cuando se nombre GO-F se refiere tanto al material funcionalizado GO-DDA como al GO-DDA-D2000.

Figura 11. Esquema de la funcionalización del GO con DDA y D2000.



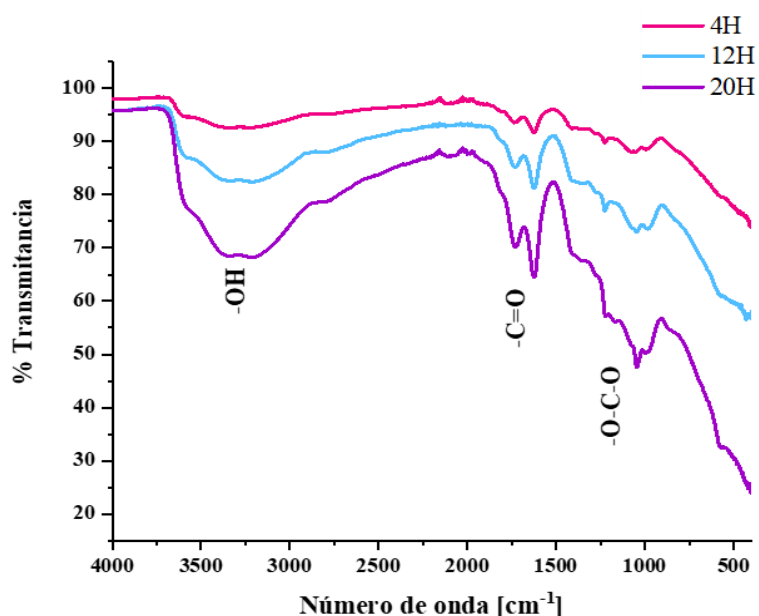
Fuente: WU, H., Yi, W., Chen, Z., Wang, H., & Du, Q. (2015). Janus graphene oxide nanosheets prepared via Pickering emulsion template. *Carbon*, 93, 473–483.

2.3. CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DE GO Y DERIVADOS.

Como se mencionó en la introducción, el óxido de grafeno (GO) está formado mayoritariamente por carbono y grupos funcionales oxigenados tales como: ácidos carboxílicos, epóxidos y alcoholes, que se forman sobre las láminas de grafito como consecuencia de su oxidación. Para verificar la oxidación y confirmar el cambio en la estructura causado por la aparición de dichos grupos funcionales, se realizó un análisis por ATR-FTIR.

2.3.1 Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR). Los materiales liofilizados fueron caracterizados con un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific (MIR: 400-4000 cm⁻¹, NIR: 4000-11000 cm⁻¹). Se hizo un barrido de 4000-400 cm⁻¹ y 32 escaneos. En la Figura 12 se muestran los espectros IR superpuestos del óxido de grafeno con diferentes tiempos de oxidación.

Figura 12. Espectro ATR-FTIR del GO con diferentes tiempos de oxidación.



Fuente: elaboración propia.

En los tres casos se observaron las mismas señales con una diferencia significativa en la intensidad, que es consistente con el tiempo de oxidación; el incremento en el tiempo de oxidación supone unas bandas más intensas asociadas a grupos oxigenados. Con estos resultados podemos concluir que, en el intervalo de tiempo evaluado, la presencia de grupos oxigenados en el GO depende considerablemente del tiempo de oxidación. Las señales cercanas a 3352 cm^{-1} corresponden a estiramientos de los grupos hidroxilos (-OH). La señal asignada a estiramientos del grupo carbonil (-C=O) se localiza cerca de 1730 cm^{-1} . Las señales localizadas cerca de 1220 y 1050 cm^{-1} se pueden asignar por vibraciones de estiramientos simétricos del grupo alcoxi (O-C-O)¹⁰².

En la

Figura 13 se muestran los espectros FTIR-ATR superpuestos del GO y sus dos modificaciones. Se conservan las bandas características del GO en 3352 cm^{-1} correspondientes a grupos hidroxilos (-OH), 1730 cm^{-1} correspondientes a grupos carbonílicos (-C=O), 1220 y 1050 cm^{-1} relacionadas con vibraciones de grupos alcoxi (O-C-O) (J. Liu et al., 2015). La línea azul corresponde al espectro del GO-DDA, en ella se pueden ver dos señales en 2850 y 2923 cm^{-1} que pueden ser asignadas a estiramientos de $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$ pertenecientes a la cadena alquílica de la amina. La línea roja muestra el espectro del GO-DDA-D2000 con funcionalización parcial. En ella se pueden ver las mismas señales cercanas a 2800 cm^{-1} del GO-DDA, pero más intensas. Esto se atribuye a que además de la adición de la amina DDA se agregó el polímero D-2000, por lo que la presencia de los grupos metilo y metileno es mayor. El doblete presentado en 2915 y 2847 cm^{-1} , las cuatro señales que están en 1562 y 1461 cm^{-1} , la señal en 1158 cm^{-1} y las tres señales entre 459 y 425 cm^{-1} coinciden con el espectro de la dodecilamina, lo que

¹⁰² LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

nos indica que hubo funcionalización satisfactoria del GO ¹⁰³ ¹⁰⁴ ¹⁰⁵ ¹⁰⁶. Con estos resultados se puede confirmar la adición de la cadena orgánica sobre el óxido de grafeno, con las condiciones de reacción descritas previamente.

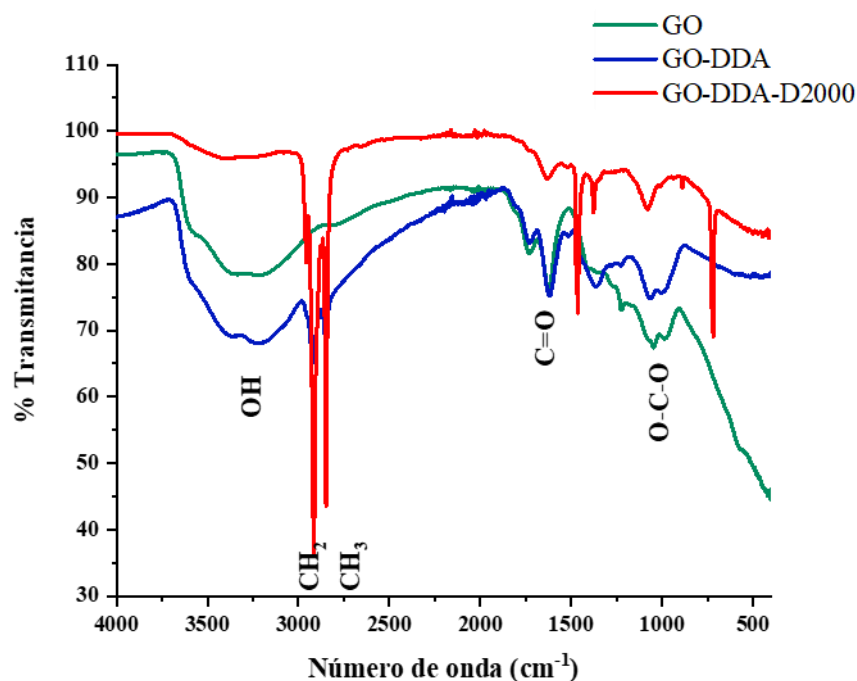
¹⁰³ ALBERTO, M., Luque-Alled, J. M., Gao, L., Iliut, M., Prestat, E., Newman, L., Haigh, S. J., Vijayaraghavan, A., Budd, P. M., & Gorgojo, P. (2017). Enhanced organophilic separations with mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers. *Journal of Membrane Science*, 526(December 2016), 437–449.

¹⁰⁴ HOU, Y., Wang, D., Zhang, X. M., Zhao, H., Zha, J. W., & Dang, Z. M. (2013). Positive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(3), 515–521.

¹⁰⁵ JANG, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66

¹⁰⁶ SHANMUGHARAJ, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154

Figura 13. Espectro ATR-FTIR del GO y GO-F.



Fuente: elaboración propia.

2.3.2 Raman. Para realizar el análisis por espectroscopia Raman se forma una película de cada material sobre portamuestras de microscopía. Para esto, se deposita gota a gota una dispersión del material sobre la superficie de vidrio. Se deja evaporar el solvente y se repite hasta homogeneidad en la película de material. Se deja evaporar completamente y se almacena en desecador por 48 horas.

Los parámetros seleccionados para la toma de los espectros son los siguientes: láser de 532 nm, objetivo de 100X, tiempo del láser 1 segundo, 50 *scans* y filtro de 1%. Se usó un microscopio confocal Raman: LabRam HR Evolution-Horiba Scientific.

Como se puede ver en la Figura 14, las dos señales características del óxido de grafeno en Raman están presentes cerca de 1350 cm⁻¹ (banda D) y de 1370 cm⁻¹

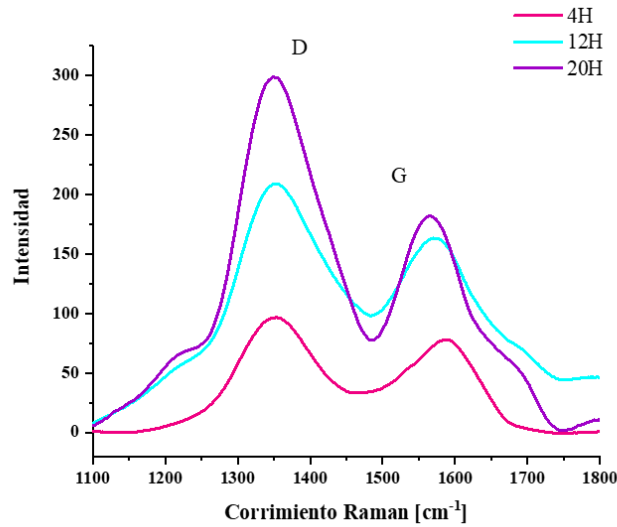
(banda G) ¹⁰⁷. El espectro Raman del óxido de grafeno se modifica con la introducción de defectos. Este cambio se ve reflejado en el aumento de la intensidad de la banda D. Estos defectos pueden ser de naturaleza estructural, tales como desorden dentro de la estructura de carbono, desorden en la red de carbonos (anillos con más de 6 miembros) o, pérdida o sustitución de átomos. Otra posible evolución de la banda D es debida a la funcionalización química de carbonos sp^2 en el enrejado. Una banda D puede evolucionar debido a sobre-oxidación que conlleva a huecos estructurales.

Debido a que la banda D se origina por la aparición de defectos, su intensidad es un indicativo del grado de oxidación o de la presencia de carbonos en hibridación sp^3 . Como se puede ver en la Figura 14, existe una relación directa entre el tiempo de oxidación y la intensidad de la banda en 1350 cm^{-1} . Esto confirma que un incremento en el tiempo de oxidación supone una mayor modificación de la estructura ordenada del grafito¹⁰⁸.

¹⁰⁷ MALARD, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6), 51–87.

¹⁰⁸ TUINSTRA, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130.

Figura 14. Espectro Raman del GO con diferentes tiempos de oxidación.



Fuente: elaboración propia.

La relación de las intensidades entre los dos picos (I_D/I_G) ha sido utilizada para comparar la forma en que el desorden estructural aumenta en las estructuras grafiticas ¹⁰⁹. En la Tabla 1 se puede ver que la relación entre las intensidades aumenta a medida que aumenta el tiempo de oxidación, lo que nos indica también, que hay un nivel mayor de desorden estructural y un mayor número de defectos en las capas de grafeno debido al proceso de oxidación. Según la ecuación:

$$LD = \sqrt{C(\lambda)/(I_D/I_G)} \quad (2.3)$$

donde $C(\lambda)$ es constante y es la longitud de onda de excitación Raman con un valor de 102 nm², podemos demostrar que la distancia entre defectos disminuye al

¹⁰⁹ LAVIN-LOPEZ, M. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195–3203

aumentar el tiempo de oxidación (Tabla 1), comprobando que hay mayor número de defectos por lámina de GO a medida que aumenta el tiempo de oxidación.

Tabla 1. Relación entre intensidades Raman del GO a diferentes tiempos de oxidación.

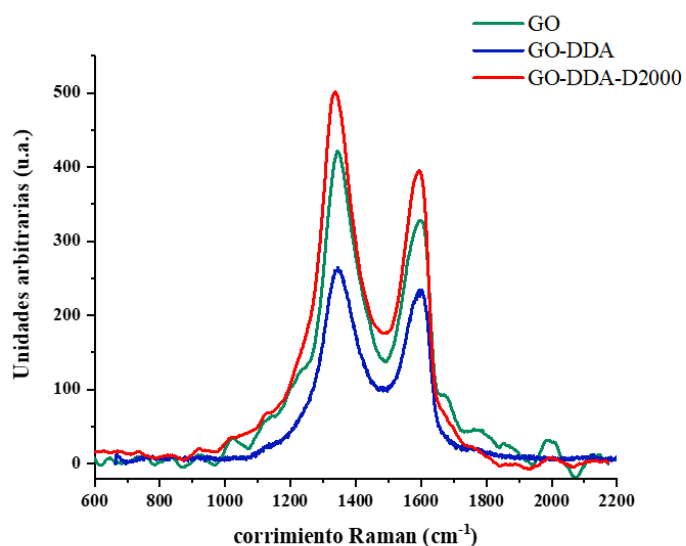
GO	Relación I_D/I_G	LD (nm)
4H	1,2444	9,0535
12H	1,2777	8,8348
20H	1,5508	8,1100

Fuente: elaboración propia.

En la

Figura 15 se muestran los espectros Raman superpuestos del óxido de grafeno y de los materiales derivados. En los tres casos se pueden ver las dos bandas características del GO con un aumento de la banda D, que es más notorio en el GO-DDA-D2000.

Figura 15. Espectro Raman del GO y GO-F.



Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 2 se pueden ver las relaciones I_D/I_G . Para el caso del GO-DDA-D2000, existe una relación I_D/I_G mayor comparada con los otros dos casos, esto puede indicar un mayor desorden estructural probablemente por la incorporación de otros grupos funcionales como la DDA y el polímero D-20000. Para el caso del GO-DDA sus intensidades son menores y su relación también lo es, esto puede deberse a una reducción del material al agregar la amina y por la formación de nuevos enlaces de tipo amida ^{110 111}.

Tabla 2. Relación entre intensidades Raman del GO y GO-F.

Material	Relación I_D/I_G	LD (nm)
GO	1.5508	12.5770
GO-DDA	1.4568	8.3675
GO-DDA-D2000	1.8446	13.7167

Fuente: elaboración propia.

¹¹⁰ ARDYANI, T., Mohamed, A., Bakar, S. A., Sagisaka, M., Umetsu, Y., Mamat, M. H., Ahmad, M. K., Khalil, H. P. S. A., King, S., Rogers, S. E., & Eastoe, J. (2019). Surfactants with aromatic headgroups for optimizing properties of graphene/natural rubber latex composites (NRL): Surfactants with aromatic amine polar heads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 545, 184–194.

¹¹¹ WOLK, A., Rosenthal, M., Weiß, J., Voigt, M., Wesendahl, J. N., Hartmann, M., Grundmeier, G., Wilhelm, R., Meschut, G., Tiemann, M., & Bremser, W. (2018). Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins. *Progress in Organic Coatings*, 122(November 2017), 280–289.

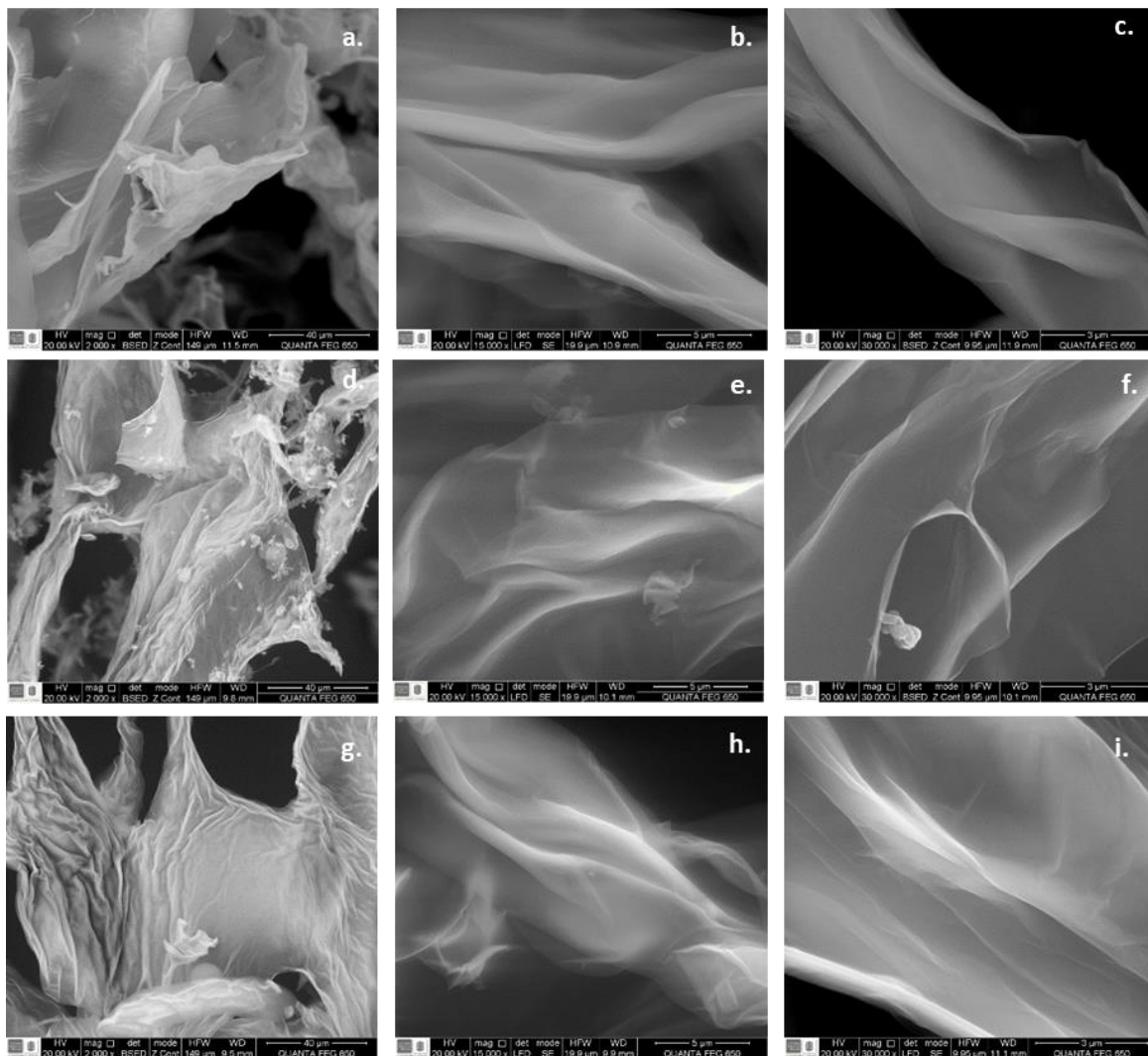
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM). La morfología del GO sintetizado fue revisada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG. Las imágenes SEM obtenidas a una escala de 3 y 5 μm muestran una superficie suave y delgada similar a un velo, indicando una correcta exfoliación. Mientras que las tomadas a una escala de 40 μm permiten ver una morfología rugosa para las hojuelas ¹¹². Las imágenes de a-c corresponden al GO con 4 horas de oxidación, d-f al GO con 12 horas y g-i al GO con 20 horas de oxidación en la Figura 16^{113 114}.

¹¹² OMIDI, S., Kakanejadifard, A., & Azarbani, F. (2017). Noncovalent functionalization of graphene oxide and reduced graphene oxide with Schiff bases as antibacterial agents. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 812–821.

¹¹³ LAVIN-LOPEZ, M. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195–3203.

¹¹⁴ MARTÍNEZ, M., Vivas, M., Marrero, S., Meléndez, W., Garbán, G., & Benavides, A. (2003). Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios Geológicos*, 59, 267–276.

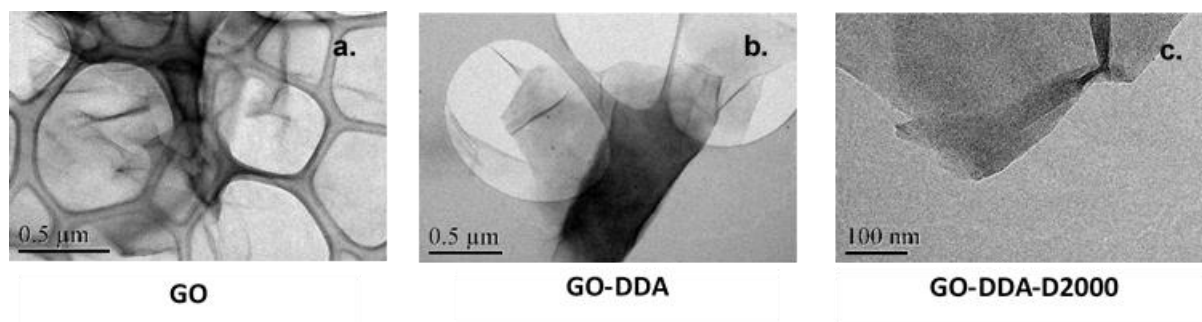
Figura 16. Imágenes SEM del GO con diferentes tiempos de oxidación.



Fuente: elaboración propia.

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). La morfología del GO-F fue analizada por un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM J2100, equipado con un filamento termoiónico de LaB6 como fuente de emisión de electrones y operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes TEM fueron obtenidas a diferente escala, según como se pudieran apreciar mejor los materiales. Para el caso del GO se tomó a una escala de 0,5 μm (Figura 17a). En la microfotografía se puede ver un velo muy delgado sobre el portamuestra, diferente a lo que se puede observar en las siguientes fotografías (Figura 17b y 17c), en donde el material se percibe más grueso y rígido. En los materiales GO-F se puede apreciar también una mayor rugosidad comparada con el GO, todo esto puede significar que al funcionalizar el GO, sus capas se agruparon más logrando que sus láminas se tornaran más gruesas.

Figura 17. Micrografías del GO y GO-F.



Fuente: elaboración propia.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX). Las muestras liofilizadas fueron analizadas por un difractómetro de polvo Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci.

Las alteraciones estructurales de los diferentes materiales junto con la distancia interlaminal (d) que depende del nivel de oxidación en el GO, fueron estudiados por DRX. El análisis por DRX en un rango 2θ de 3.5° a 70° (

Figura 18a), muestra la señal de difracción 002 a un $2\theta=9.28^\circ$ (GO-4H), $2\theta=9.20^\circ$ (GO-12H) y $2\theta=8.79^\circ$ (GO-20H). Este corrimiento a ángulos bajos indica un incremento en la distancia interlaminar (d_{002}), debido a la adición de grupos oxigenados ¹¹⁵.

La ecuación de Bragg fue empleada para evaluar la distancia entre las capas del óxido de grafeno ¹¹⁶ (Tabla 3).

$$d_{(h,k,l)} = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \times \left(\frac{2\pi}{360}\right)} \quad (2.4)$$

El ensanchamiento de las señales de difracción (Figura 18b) puede ser atribuido a la pérdida de cristalinidad en el material, debido a la oxidación en el plano basal y la alta exfoliación del material ^{117 118 119}.

¹¹⁵ WANG, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Phys. Chem C*, 112(22), 8192–8195

¹¹⁶ STOBINSKI, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154.

¹¹⁷ GENG, Y., Wang, S. J., & Kim, J. (2009). Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid And Interface Science*, 336(2), 592–598.

¹¹⁸ MARTÍNEZ, M., Vivas, M., Marrero, S., Meléndez, W., Garbán, G., & Benavides, A. (2003). Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios Geológicos*, 59, 267–276.

¹¹⁹ WANG, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Phys. Chem C*, 112(22), 8192–8195.

La ecuación de Scherrer fue aplicada para evaluar la altura promedio de las hojuelas apiladas (L_a) (ecuación 2.5).

(2.5)

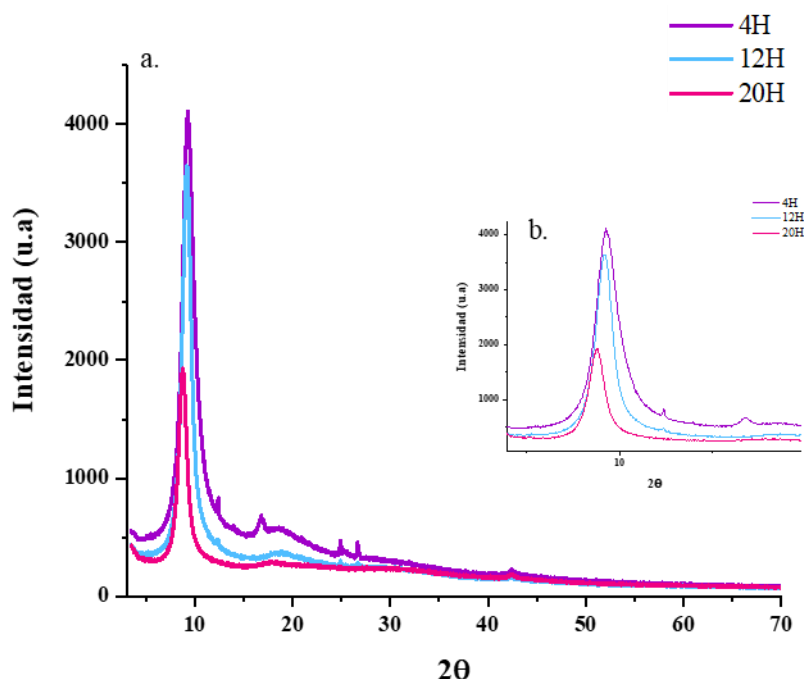
$$L_a = \frac{\lambda}{\beta_{(h,k,l)}} \cos \theta$$

Para calcular el número de capas, se hizo una relación entre el tamaño promedio de las láminas y la distancia interlaminar (Tabla 3) ^{120 121}

¹²⁰ BOTAS, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Gutiérrez, M. D., Rodríguez-Reinoso, F., & Menéndez, R. (2013). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon*, 52, 476–485.

¹²¹ STOBINSKI, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154

Figura 18. Difractograma de GOs a diferentes tiempos de oxidación. a) barrido completo desde 3.5° a 70°. b) ampliación de la señal.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 3. Parámetros característicos de DRX del GO para diferentes niveles de oxidación.

Material	Reflexión 002 (2θ)	Ángulo θ (Rad)	β_{002} [°]	β_{002} [rad]	d_{002} [Å]	L_a [Å]	N° láminas
GO 4H	9,29	0,0810	1,428	0,024	9,52	57,56	6
GO 12H	9,17	0,0809	1,086	0,0189	9,53	73,09	7
GO 20H	8,75	0,0762	1,011	0,0176	10,11	78,52	7

Fuente: elaboración propia.

En la Figura 19 se puede ver una comparación de los difractogramas del GO y GO-F. En el caso del GO, solo se puede ver una banda aguda en $2\theta = 8,76^\circ$, mientras que en los otros dos casos se ven más señales. Para el GO-DDA se pueden ver 4 señales: $2\theta = 9,08^\circ$; $14,06^\circ$; $16,8^\circ$ y $25,4^\circ$ y para el GO-DDA-D2000 se ven señales

en $2\theta = 4,96^\circ$; $7,41^\circ$; $21,4^\circ$ y $23,7^\circ$. Se evidenció un leve corrimiento de la primera señal del GO-DDA con respecto al GO, indicando una disminución de la distancia interlaminar, por el contrario, en el GO-DDA-D2000 hubo un mayor corrimiento hacia ángulos menores, indicando un incremento en la distancia interlaminar. Esto podría deberse al tamaño del polímero que favorece la separación de las láminas.¹²² La señal que aparece en el GO-DDA en $2\theta \approx 24^\circ$ indica que se produjo una reducción del GO durante la modificación y que algunas capas reducidas de grafeno se apilan. Como resultado de esta reducción parcial, el material cambia de color café en el GO a negro en el GO-F.^{123 124 125}

Tabla 4. Parámetros característicos de DRX del GO y sus diferentes modificaciones.

Material	Reflexión 002 (2θ)	Ángulo θ (Rad)	β_{002} [°]	β_{002} [rad]	d_{002} [Å]	L_a [Å]	N° láminas
GO 20H	8,75	0,0762	1,011	0,0176	10,11	78,52	7
GO-DDA	8,91	0,0777	2,594	0,0453	9,91	30,50	3
GO-DDA-D2000	4,94	0,0431	0,221	0,0038	10,54	364,39	34

Fuente: elaboración propia.

¹²² HERRERA-ALONSO, M., Abdala, A. A., Mcallister, M. J., Aksay, I. A., & Prud, R. K. (2007). Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. *Lang*, 23(5), 10644–10649.

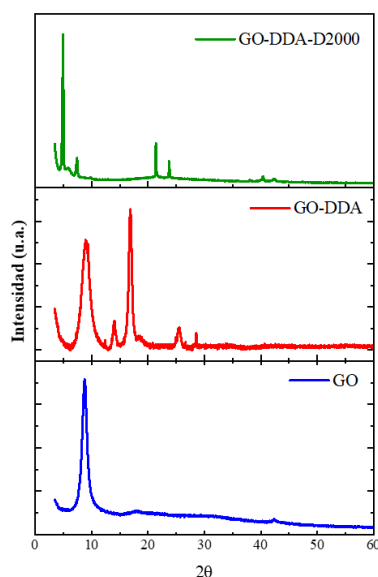
¹²³ CHEN, Y., Li, D., Yang, W., Xiao, C., & Wei, M. (2018). Effects of different amine-functionalized graphene on the mechanical, thermal, and tribological properties of polyimide nanocomposites synthesized by in situ polymerization. *Polymer (United Kingdom)*, 140, 56–72.

¹²⁴ CONTRERAS, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-ospino, E. (2019). Crude oil / water emulsion separation using graphene oxide and amine- modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240(November 2018), 162–168.

¹²⁵ HE, S., Qian, Y., Liu, K., Macosko, C. W., & Stein, A. (2017). Modified-Graphene-Oxide-Containing Styrene Masterbatches for Thermosets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(40), 11443–11450.

Estos resultados se ven reflejados en la Tabla 4, donde se pueden comparar los valores obtenidos en el GO de 20 horas sin modificar y el GO de 20 horas modificado. En ella se puede ver que el GO-DDA tiene sus hojuelas más apiladas, mientras que en el GO-DDA-D2000 sufrió una leve separación de estas. De igual manera, el número de hojuelas promedio también cambió, pasó de tener 7 en el GO a tener 34 en el GO-DDA-D2000. Esto explicaría el aspecto rugoso, grumoso y oscuro del material que se observó tanto macroscópicamente como en el estudio por microscopia mostrado previamente.

Figura 19. Espectro DXR del GO y GO-F.

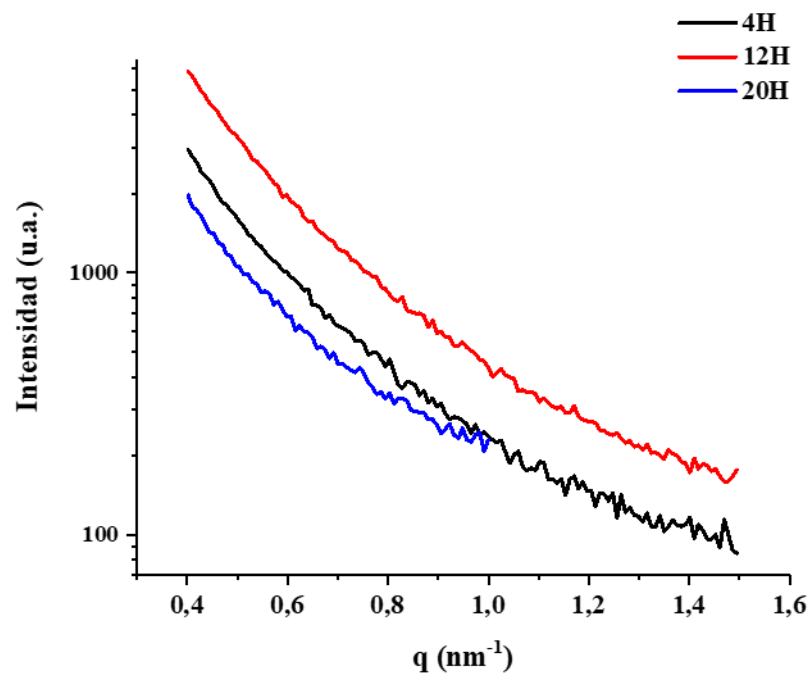


Fuente: elaboración propia.

2.3.5 Difracción de rayos X en ángulo pequeño (SAXS). SAXS por sus siglas en inglés (Small Angle X Ray Scattering) es una dispersión elástica de rayos X causada por estructuras a nanoescala, comprendida en la región entre 0.1° y 8° . Esta técnica mide la dispersión elástica de los rayos X causada por estructuras a nanoescala en materiales poliméricos. Con ella se puede obtener información sobre el tamaño, la

forma y el tamaño de poro y distancias características de materiales parcialmente ordenados ¹²⁶ ¹²⁷

Figura 20. Difractogramas SAXs de los GOs con diferentes tiempos de oxidación.



Fuente: elaboración propia.

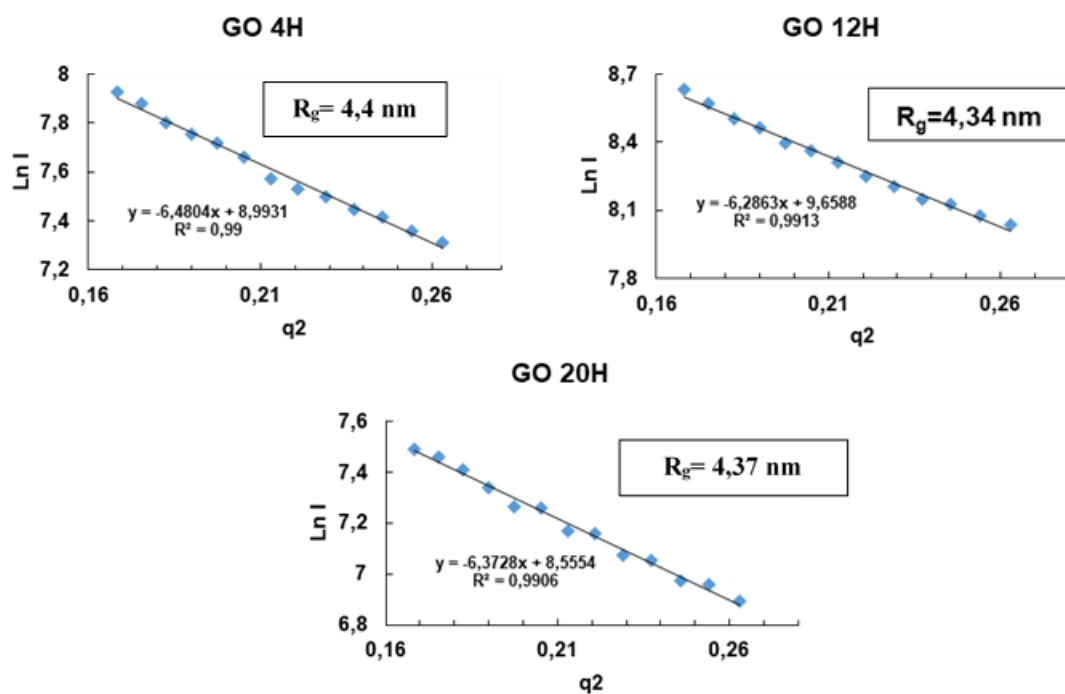
Al analizar el GO de diferentes tiempos de oxidación, se puede ver que en ninguno de los tres casos se muestran señales en este rango de difracción. Esto puede

¹²⁶ MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, M. (2014). *Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua* [Universidad de Barcelona].

¹²⁷ THOMAS, S. (2016). *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* (S. Thomas (ed.)). Elsevier.

indicar que los materiales no presentan cristalinidad, por el contrario, son materiales con características estructurales amorfas ¹²⁸

Figura 21. Cálculo del radio de giro en GO de diferentes tiempos de oxidación. Ajuste de Guinier.



Fuente: elaboración propia.

¹²⁸ WANG, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Phys. Chem C*, 112(22), 8192–8195.

En la Figura 21 se muestran las gráficas con los ajustes de Guinier, en donde se representa el $\ln I(Q)$ en función de q^2 . Este ajuste se logra tomando los puntos iniciales de la curva SAXS en donde se encuentra una mayor linealidad. La aproximación de Guinier básicamente describe el comportamiento asintótico en la pequeña región q ¹²⁹. Pero para poder predecir los parámetros con este ajuste, es necesario que se cumpla la siguiente ecuación:

$$R_g \cdot q \leq 1 \quad (2.6)$$

En donde R_g es el radio de giro de las láminas, que se puede determinar directamente de la pendiente de la ecuación de la recta, y q es el vector de dispersión ^{130 131}. Para los tres casos se puede calcular el radio de giro aplicando la ley de Guinier ¹³².

$$\begin{aligned} I(Q) &= I(0) e^{\left(\frac{-R_g^2 Q^2}{3}\right)} \\ &\vdots \\ \ln I(Q) &= \ln I(0) - \left(\frac{R_g^2}{3}\right) Q^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Esta ecuación la podemos relacionar con la ecuación de recta de la regresión lineal, de manera que los puntos serían:

¹²⁹ LI, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). Small Angle X - ray Scattering for Nanoparticle Research. Chemical Reviews, 116, 11128–11180.

¹³⁰ GUINIER, A, & Dexter, D. . (1964). X-Rays : A Scientific Tool. Science, 143(3608), 793–794.

¹³¹ LI, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). Small Angle X - ray Scattering for Nanoparticle Research. Chemical Reviews, 116, 11128–11180.

¹³² GUINIER, A, & Dexter, D. . (1964). X-Rays : A Scientific Tool. Science, 143(3608), 793–794.

$$\boxed{Y = aX + b}$$

siendo :

$$Y = \ln I(Q)$$

$$b = \ln I(0)$$

$$a = -\frac{R_g^2}{3}$$

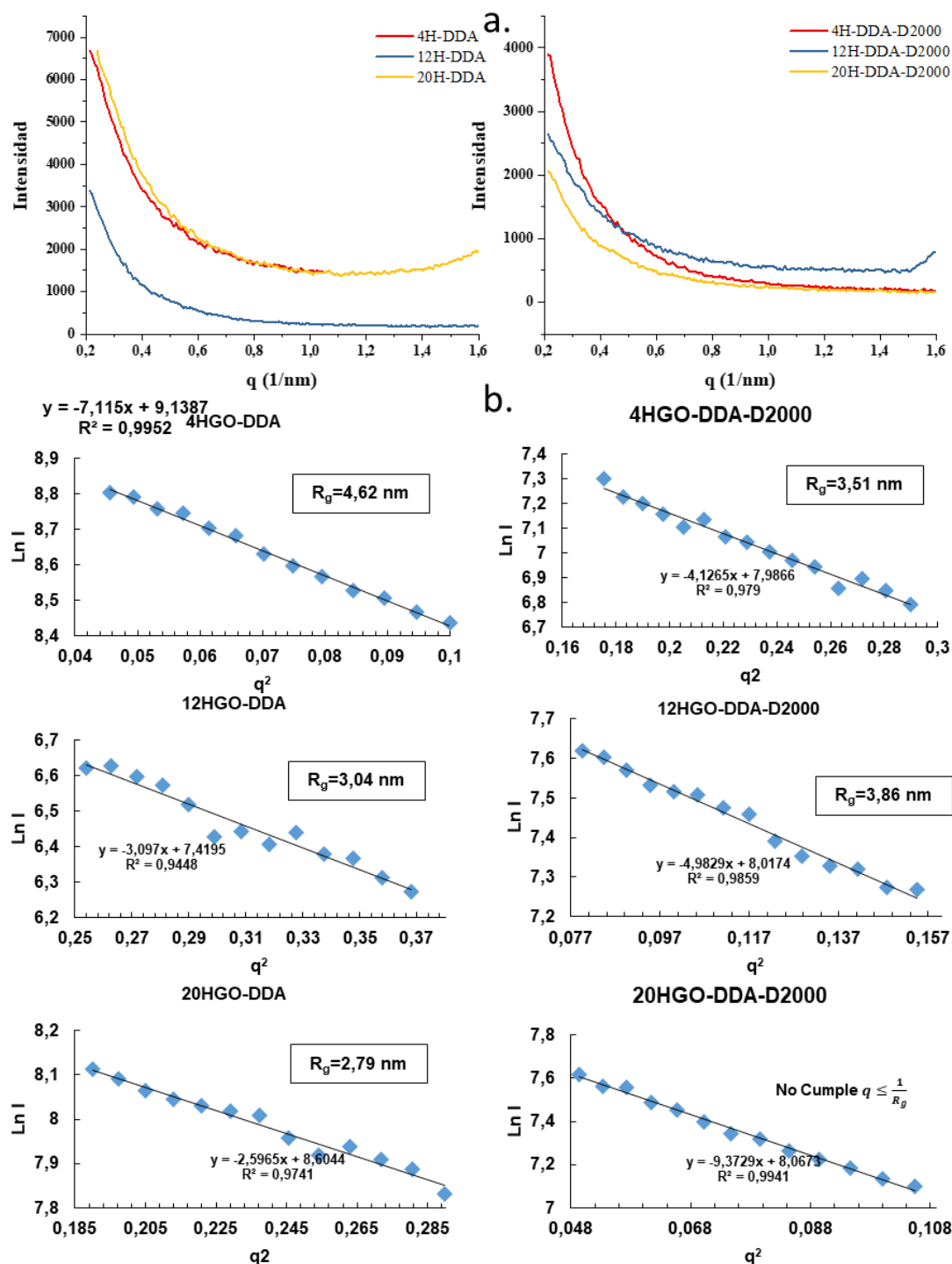
$$X = Q^2$$

El radio de giro finalmente se determina por: $R_g = \sqrt{-3a}$

En los tres casos vemos valores similares de R_g lo que nos indica que las láminas de grafeno con los diferentes niveles de oxidación tienen tamaños similares. **(2.8)**

Al igual que en el caso de los óxidos de grafeno, se realizó un análisis por SAXS para cada uno de los materiales (GO-DDA y GO-DDA-D2000) (Figura 22)

Figura 22. a) Difractograma SAXs de GO-F y, b) cálculo del radio de giro de GO-F con el ajuste de Guinier de diferentes tiempos de oxidación.



Fuente: elaboración propia.

Al realizar el ajuste de Guinier, se logra determinar el radio de giro de las láminas de GO funcionalizadas, excepto en el GO-DDA-D2000 de 20 horas de oxidación. En todos los casos se logra apreciar que el radio de giro disminuye su tamaño al funcionalizarse (ver Tabla 5). Teniendo en cuenta que el radio de giro es la distancia desde el centro de masa de un cuerpo en el que toda la masa podría concentrarse sin cambiar su momento de inercia rotacional alrededor de un eje, ponderada por la densidad de longitud de dispersión ¹³³ ¹³⁴, al funcionalizar las láminas de GO podría cambiar estas distancias, ya sea porque el tamaño de la lámina se modifica o porque su centro de masa cambia.

Tabla 5. Resumen de los valores de Radios de giro del GO y el GO-F.

Nivel de oxidación	Radio de giro R_g (nm)		
	GO	GO-DDA	GO-DDA-D2000
4H	4,4	4,62	3,51
12H	4,34	3,04	3,86
20H	4,37	2,79	-

Fuente: elaboración propia.

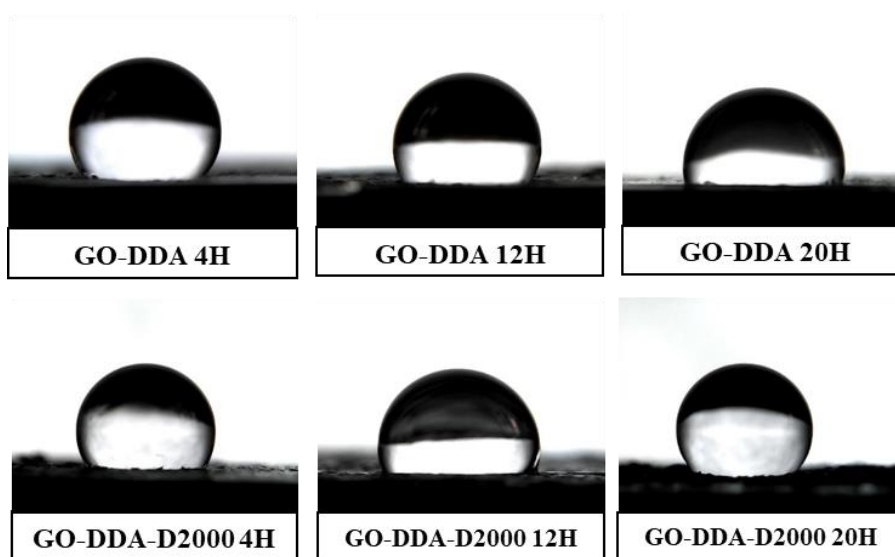
2.3.6 Ángulo de contacto GO-F. Para la obtención de las imágenes de los ángulos de contacto del GO-F, se empleó un microscopio digital con sensor de imagen CMOS, distancia focal 15 mm - 40 mm. Las muestras al no ser hidrosolubles, se dispersaron 25 mg del material en 500 μ L de disulfuro de carbono, se agitó con ultrasonido de baño por 2 horas. Sobre un portaobjetos de vidrio, se adhirió papel aluminio y se depositó el material agregando gota a gota la dispersión, permitiendo que se evaporara el solvente entre adiciones, de tal manera que quedara una película uniforme y plana. Para la medición, se formó una gota de agua desionizada

¹³³ OCHBAUM, G., & Bitton, R. (2018). Using small-angle X-ray scattering (SAXS) to study the structure of self-assembling biomaterials. In Self-Assembling Biomaterials. Elsevier Ltd.

¹³⁴ RUDIN, A., & Choi, P. (2013). Practical Aspects of Molecular Weight Measurements. In The Elements of Polymer Science & Engineering. (Vol. 3, pp. 89–148). Academic Press

agregando 5 μL sobre la superficie del material con una jeringa de cromatografía. El ángulo se midió tanto por el lado derecho como por el lado izquierdo de la gota formada. Se reportan los ángulos internos de la gota con un total de 6 medidas por cada lado y cada material. Para la manipulación de la imagen y cálculo del ángulo de contacto, se utilizó el software ImageJ 1.53a con el plugin contact angle, en el modo manual points procedure.

Figura 23. Ángulo de contacto del agua sobre películas de GO-F.



Fuente: elaboración propia.

En la Figura 23 se pueden ver las gotas de agua depositadas en cada uno de los materiales. Estas gotas son completamente esféricas, lo que nos indica una baja mojabilidad de los materiales con el agua. En la Tabla 6 se reportan cada uno de los ángulos calculados. Se determinó el promedio de la medición derecha e izquierda de cada medida, finalmente se realizó un promedio de las seis medias y se calculó su desviación estándar.

Tabla 6. Ángulos de contacto calculados a partir de la formación de agua sobre películas de GO-F.

N°	GO-DDA									GO-DDA-D2000								
	4H			12H			20H			4H			12H			20H		
	Dere	Izq	$\bar{X}$	Dere	Izq	$\bar{X}$	Dere	Izq	$\bar{X}$	Dere	Izq	$\bar{X}$	Dere	Izq	$\bar{X}$	Dere	Izq	$\bar{X}$
1	123,6	122,5	123,1	115,1	115,4	115,3	101,6	101,8	101,7	115,8	116	115,9	107,8	104,6	106,2	115,9	114,4	115,2
2	119,8	119,3	119,6	112,3	111	111,7	94,5	95,9	95,2	113	112,6	112,8	103,1	100,2	101,7	115,7	110,8	113,3
3	117,3	114,5	115,9	106,3	108,3	107,3	100,6	98,5	99,55	109,6	112,9	111,3	109,6	106,5	108,1	129,1	127,8	128,5
4	116,5	113,4	115	108,3	109,8	109,1	87,9	85	86,45	112,8	113,8	113,3	105,4	102	103,7	117,2	116	116,6
5	115	112,4	113,7	115,4	114,8	115,1	91,1	89,4	90,25	121,7	119,5	120,6	105,5	99,8	102,7	115,7	114,9	115,3
6	114,8	112,2	113,5	112,1	112,3	112,2	88,1	88,8	88,45	116,3	116	116,2	103,7	101,4	102,6	112,8	114,4	113,6
	$\bar{X}$			$\bar{X}$			$\bar{X}$			$\bar{X}$			$\bar{X}$			$\bar{X}$		
	SD			SD			SD			SD			SD			SD		
	3,778			3,187			6,204			3,325			2,477			5,713		

Fuente: elaboración propia.

De la Tabla 6 se puede ver una tendencia para el GO-DDA, en donde a medida que aumenta el tiempo de oxidación inicial del GO, incrementa levemente la afinidad del material con el agua, disminuyendo así su ángulo de contacto. La adición del polímero aminado D2000 en el GO 20H aumento el ángulo de contacto del agua debido al aumento de la hidrofobicidad el GO ¹³⁵, este fue el cambio más notorio de la prueba. Este resultado puede atribuirse a un mayor número de enlaces amida formados, gracias a que el GO tiene una mayor oxidación con respecto a los otros dos casos (4H y 12H) y además fue funcionalizado tanto con la dodecilamina como con el polímero D2000. Sobre estos resultados se puede concluir con seguridad que las modificaciones realizadas al óxido de grafeno suponen un cambio en la afinidad de los materiales respecto al agua.

¹³⁵ Shanmugaraj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154.

Capítulo 3

Preparación y caracterización de emulsiones sintéticas

“La ciencia nunca resuelve un problema

Sin crear otros diez más”

-George Bernard Shaw

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES SINTÉTICAS

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se analizaron aguas de producción de operaciones de extracción colombianas, suministradas por Ecopetrol.

Para la preparación de las emulsiones sintéticas, se utilizaron: agua desionizada, solución acuosa de NaOH y NaCl para la obtención de la fase acuosa y crudo colombiano como fase oleosa.

Para el análisis y disolución de la fase oleosa, se utilizaron solventes orgánicos de grado analítico (tolueno, diclorometano, cloroformo, bencina de petróleo).

3.2 METODOLOGÍA

3.2.1 Preparación emulsión. Se preparó una solución de NaCl de concentración definida y se llevó a pH 10. Se agitó a 16700 rpm con ayuda de un agitador de alta cizalla ultratrurrax Micra D-15. Se agregó lenta y cuidadosamente crudo hasta completar una relación de 1% p/V (1000 ppm) y se agitó por 10 minutos. A esta mezcla se le denomina ES (Emulsión Sintética).

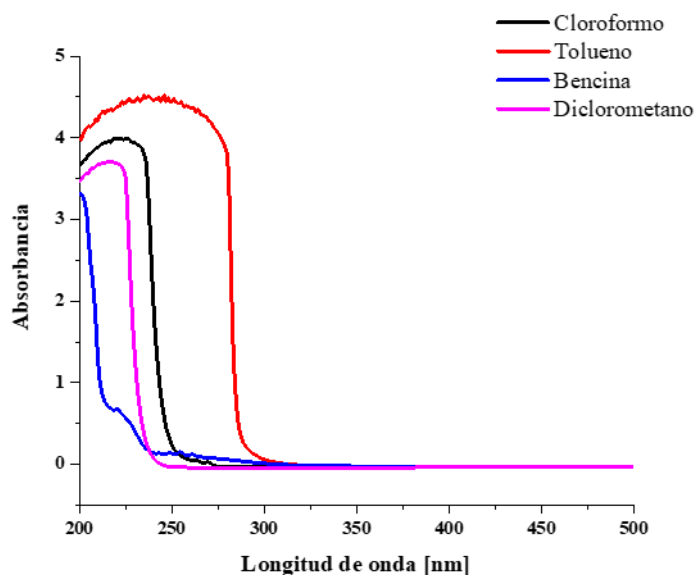
3.2.2 Emulsiones reales. Las emulsiones reales fueron obtenidas directamente de cabeza de pozo del mismo campo de donde se extrajo el crudo. Las emulsiones se nombraron como ER-1, ER-2 y ER-3.

3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.3.1 Selección del solvente de extracción y curva de calibración. Para seleccionar el solvente más apropiado para la extracción líquido-líquido del crudo

en las emulsiones reales, se prepararon cuatro curvas de calibración utilizando crudo proveniente del mismo pozo de origen de las emulsiones. Los solventes escogidos fueron: bencina, cloroformo, diclorometano y tolueno. Estos solventes fueron elegidos por sus diferentes polaridades y que, además su espectro en el UV-Vis no tuviera señales que se pudieran confundir con las señales del crudo (Figura 24). En los cuatro casos se utilizaron 8 puntos de concentración: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 40 ppm. Se realizó un barrido de 500-200 nm en el ultravioleta (figuras 25-28) (bencina, cloroformo, diclorometano y tolueno). Se agitó por 10 minutos en un agitador orbital a 400 rpm y luego se centrifugó a 6000 rpm por 10 minutos, se repite este proceso 4 veces.

Figura 24. Espectros UV-Vis de los solventes orgánicos usados.



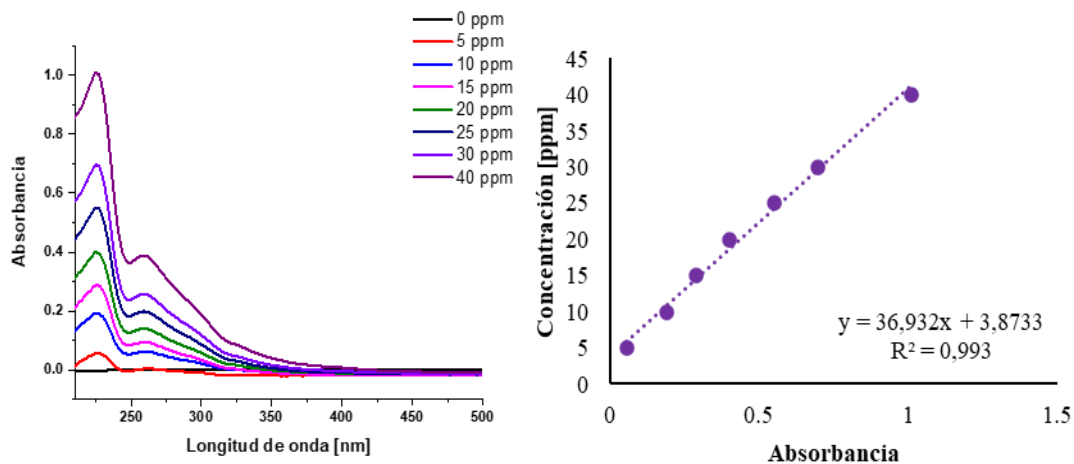
Fuente: elaboración propia.

Tabla 7. Polaridad de los solventes empleados.

Solvente	Fórmula	Constante dieléctrica
Bencina	Mezcla de alcanos	--
Tolueno	$C_6H_5-CH_3$	2,4
Cloroformo	$HCCl_3$	4,8
Diclorometano (DCM)	CH_2Cl_2	9,1

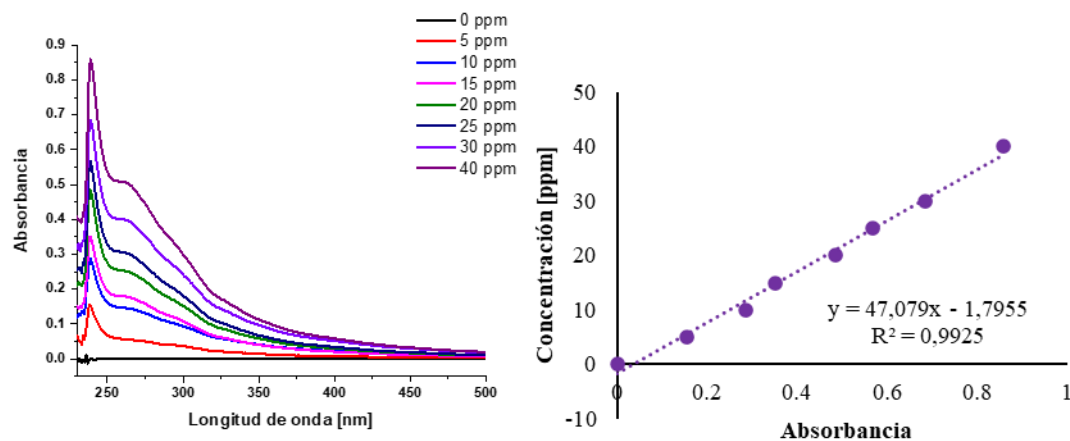
Fuente: elaboración propia.

Figura 25. Curva de calibración de crudo-bencina. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.



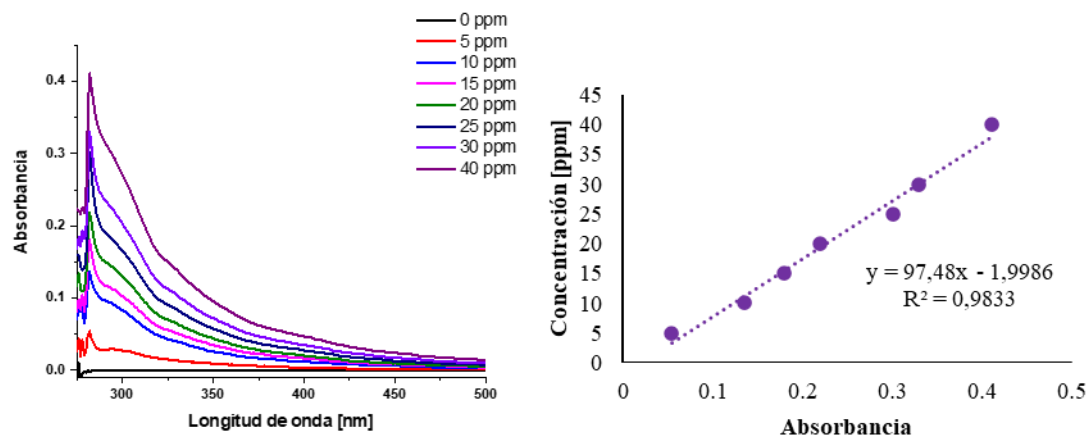
Fuente: elaboración propia.

Figura 26. Curva de calibración de crudo-cloroformo. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.



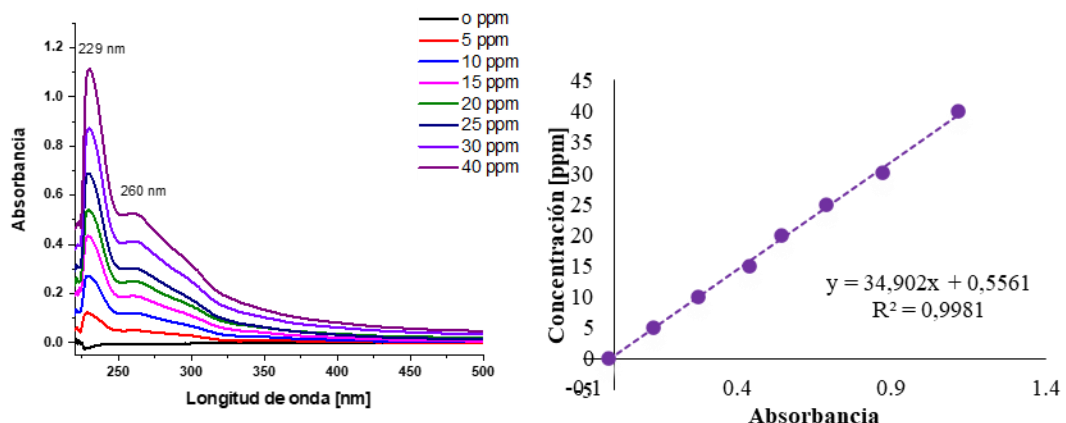
Fuente: elaboración propia.

Figura 27. Curva de calibración de crudo-tolueno. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.



Fuente: elaboración propia.

Figura 28. Curva de calibración de crudo-DCM. a) espectros de absorción en UV-Vis a diferentes concentraciones, b) línea de tendencia.



Fuente: elaboración propia.

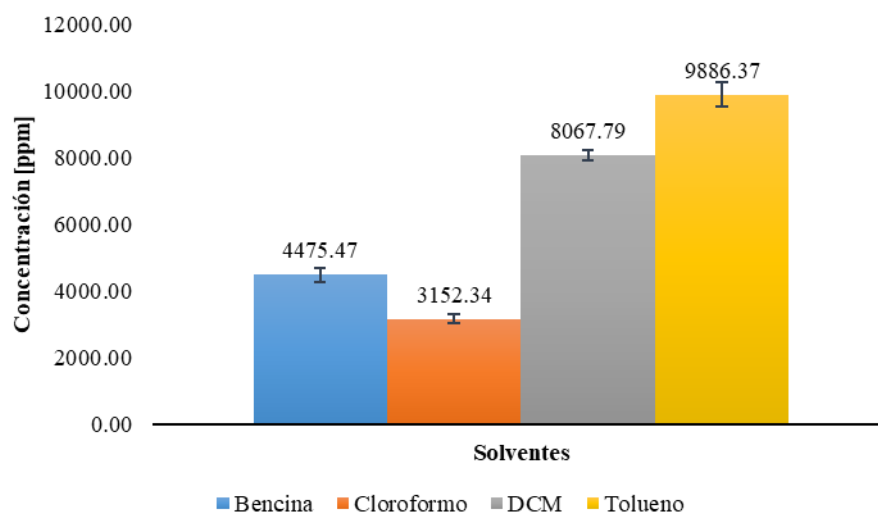
Debido a la alta concentración de crudo en las extracciones obtenidas, fue necesario hacer varias diluciones para cada uno de los extractos. Estas diluciones fueron analizadas por UV-Vis bajo las mismas condiciones que se usaron para la curva de calibración y se realizaron por triplicado. Los resultados se pueden observar en la siguiente tabla y gráfica:

Tabla 8. Relación entre concentraciones y solventes.

Solvente	Concentración (ppm)			Promedio	SD	Error
Bencina	4261,04	4974,64	4190,73	4475,47	354,13	204,45
Cloroformo	2936,43	3068,81	3451,77	3152,33	218,51	126,16
DCM	7866,44	7926,5	8410,42	8067,78	243,51	140,59
Tolueno	9575,12	10746,33	9337,65	9886,36	615,76	355,51

Fuente: elaboración propia.

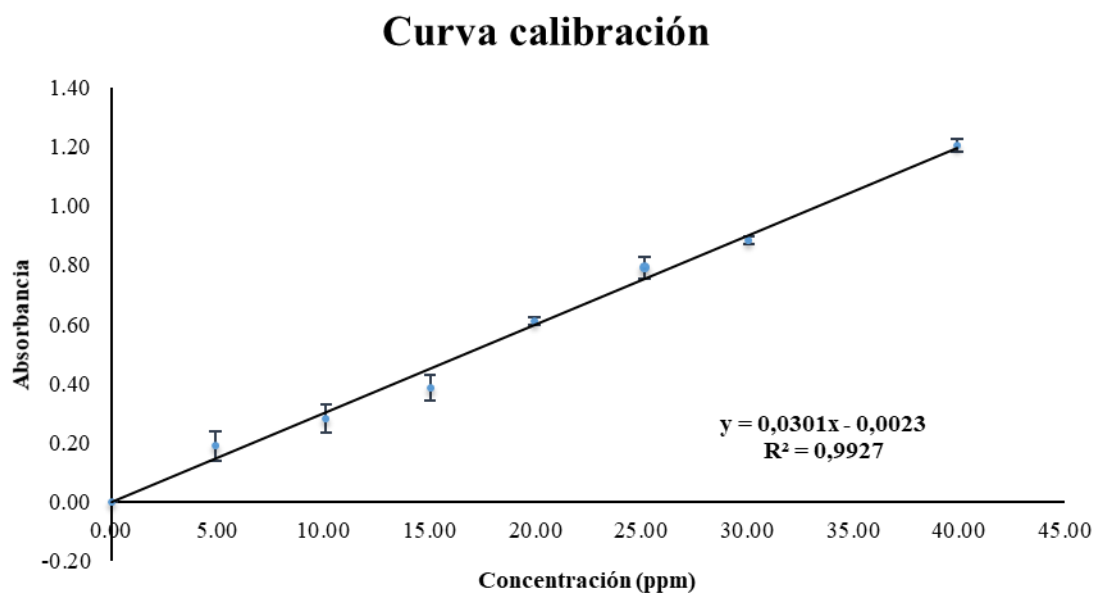
Figura 29. Relación entre solventes para extracción de grasas en aguas de producción sintéticas.



Fuente: elaboración propia.

Con estos resultados se concluyó que el tolueno es el solvente que extrae mayor cantidad de crudo (98,86% de recuperación). Sin embargo, al tener un anillo aromático, tiene gran absorción en el ultravioleta creando una señal con mucho ruido como se evidencia en la curva de calibración (figura 27). Por este motivo no se puede hacer un seguimiento confiable de la cantidad de grasa que logre extraer. El cloroformo y la bencina no logran hacer una adecuada extracción de grasa. Debido a esto, el solvente escogido fue el DCM que tiene una buena extracción y, además tiene una buena señal en el ultravioleta (figuras 24 y 28). Para tener una determinación más confiable de la curva de calibración con DCM, se decidió repetirla, pero esta vez haciéndolo por triplicado, como se muestra en la figura 30. Con esta metodología se cuantificó el contenido de grasas disperso en las emulsiones antes y después de las pruebas de efectividad discutidas en el capítulo 4.

Figura 30. Curva de calibración DCM-Crudo.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 9. Curva de calibración DCM-Crudo.

Concentración (ppm)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio	Desviación estándar	Error estándar
0	0	0	0	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,1161	0,2237	0,2238	0,1878	0,0507	0,0293
10	0,2158	0,3081	0,322	0,2819	0,0471	0,0272
15	0,3356	0,4413	0,3804	0,3857	0,0433	0,0250
20	0,6263	0,5937	0,6089	0,6096	0,0133	0,0077
25	0,745	0,8377	0,7918	0,7915	0,0378	0,0218
30	0,8675	0,897	0,8878	0,8841	0,0123	0,0071
40	1,2236	1,1727	1,2189	1,2050	0,0230	0,0133

Fuente: elaboración propia.

3.3.2 Preparación de la emulsión sintética. Siguiendo el protocolo descrito anteriormente, se prepararon dos emulsiones con concentraciones de 1000 y 2000 ppm que fueron nombradas como ES-1 y ES-2 respectivamente. El crudo utilizado fue el mismo en los dos casos y fue extraído de la misma zona que las aguas de producción reales.

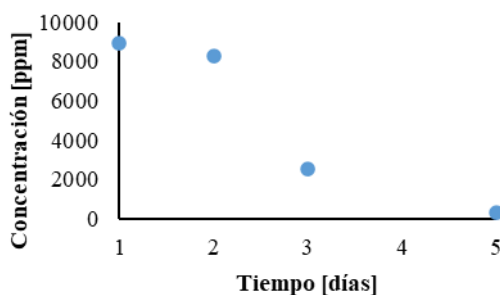
Teniendo en cuenta que las emulsiones sintéticas son poco estables, se hizo un estudio para determinar cuánto duraba el crudo dispersado en la emulsión. Para esto se hizo una medición diaria de las grasas suspendidas por 5 días y se compararon las concentraciones de crudo en cada uno de ellos (Tabla 10 y figura 31)

Tabla 10. Cambio de concentración de crudo a través del tiempo.

Día	Concentración [ppm]	Concentración [%V/V]
1	8900	0,89
2	8304	0,83
3	2527	0,25
5	265	0,02

Fuente: elaboración propia.

Figura 31. Cambio en la concentración de crudo en la emulsión a través del tiempo.



Fuente: elaboración propia.

Con esto se puede ver que la concentración de crudo emulsionado se pierde muy rápidamente, por lo que será necesario que las pruebas de efectividad se realicen con emulsiones recién preparadas.

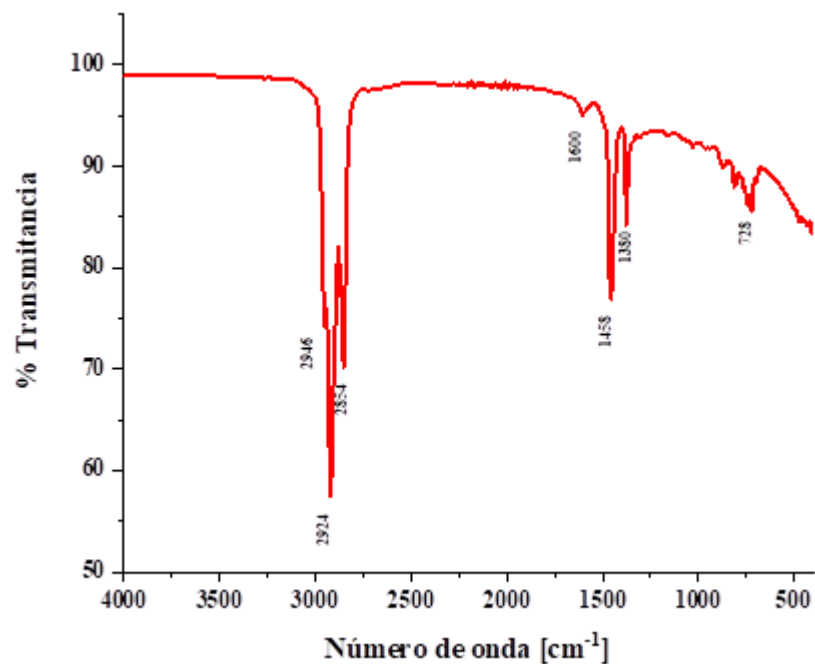
3.4 CARACTERIZACIÓN AGUAS DE PRODUCCIÓN SINTÉTICAS Y REALES

3.4.1 ATR-FTIR del crudo. Se analizó mediante FT-IR el crudo con el que se prepararon las aguas de producción sintéticas. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific (figura 32). Se evidenciaron bandas alrededor de 2924 y 2854 cm^{-1} que son señales características de los grupos alifáticos C-H, como resultado de vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas. La señal que es originada por vibraciones de estiramiento del C=C en anillos aromáticos se observan cerca de 1600 cm^{-1} , mientras las señales que sugieren vibraciones en el plano y fuera de él en aromáticos para enlace C-H, se observan aproximadamente en 1181 y 893 cm^{-1} . Es probable que estas señales se deban a asfaltenos y resinas. Las bandas cercanas a 726 cm^{-1} pertenece a vibraciones de balanceo de grupos CH, para cadenas largas lineales de alcanos (generalmente de 6 o más átomos) ^{136 137}.

¹³⁶ KUMAR, S., & Mahto, V. (2016). Emulsification of Indian heavy crude oil in water for its efficient transportation through offshore pipelines. *Chemical Engineering Research and Design*, 115, 34–43.

¹³⁷ WILT, B. K., Welch, W. T., & Rankin, J. G. (1998). Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 12(5), 1008–1012.

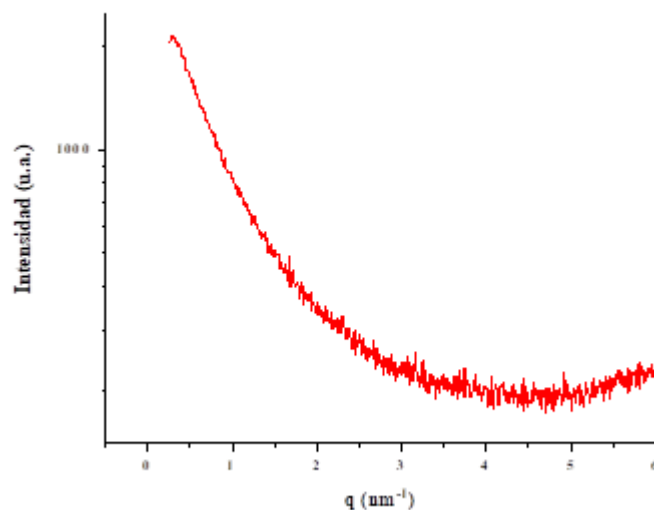
Figura 32. Espectro AR-FTIR del crudo.



Fuente: elaboración propia.

3.4.2 SAXS del crudo. Como en el capítulo anterior, se elabora un análisis por SAXS realizando el ajuste de Guinier. El espectro SAXS no presenta ninguna señal que nos indique cristalinidad en el crudo, por lo que también podemos concluir que presenta estructuras básicamente amorfas (figura 33).

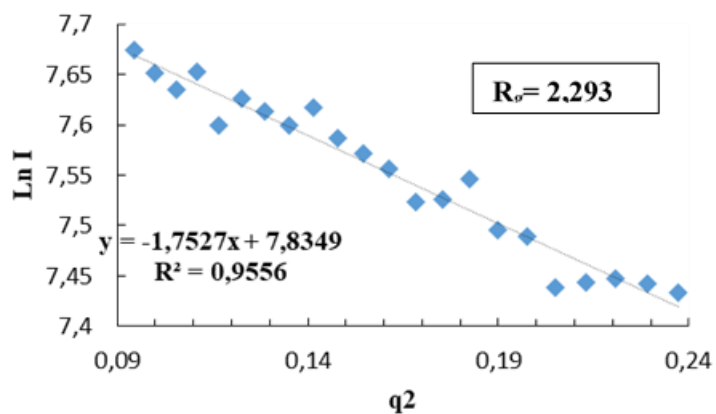
Figura 33. Espectro SAXS del crudo.



Fuente: elaboración propia.

Al realizar el ajuste de Guinier vemos que sí cumple la relación de $R_g \cdot q \leq 1$. De manera que podemos determinar el radio de giro promedio (R_g) a partir de este ajuste. Con él podemos determinar que el radio de giro promedio de las moléculas del crudo es aproximadamente de 2,3 nm (Figura 34).

Figura 34. Línea de tendencia SAXS del crudo para determinar radio de giro.



Fuente: elaboración propia.

3.4.3 Caracterización de emulsiones reales. La caracterización del crudo del pozo se obtuvo de un trabajo anterior realizado con petróleo del mismo origen realizada por Ramírez y compañeros ¹³⁸. En la Tabla 11 se puede ver que el crudo tiene una elevada concentración de asfaltenos, resinas y aromáticos, y baja concentración de saturados. La gravedad API es una medida de densidad, que al compararla con el agua a una misma temperatura puede indicar qué tan pesado o liviano es un crudo. Si el API es superior a 10 indica que es más liviano que el agua, en nuestro caso, la gravedad API tiene un valor igual a 10, por eso al realizar las emulsiones el crudo flota sobre el agua.

Tabla 11. Caracterización composicional SARA, análisis elemental y RMN del crudo.

Análisis composicional SARA		Análisis Elemental		Resonancia magnética nuclear (RMN)	
Saturados (wt%)	3	Carbón (fracción)	0,84	¹³ C-RMN-CH ₃ alifático	0,11
Aromáticos (Wt%)	36	Nitrógeno (Fracción)	0,007	¹³ C-RMN-CH ₂ y CH alifático	0,51
Resinas (Wt%)	34	Azufre (Fracción)	0,021	¹³ C-RMN-Aromático C	0,28
Asfaltenos (Wt%)	27	Residuos carbonosos (Wt%)	35,1	¹³ C-RMN-C aromático sustituido	0,10
API	10	Ceras (Fracción)	0,0061		
		Peso molecular promedio (g/mol)	871		
		Densidad (g/cm ³)	1,0687		

Fuente: RAMÍREZ, C. X., Torres, J. E., Palacio Lozano, D. C., Arenas-Díaz, J. P., Mejía-Ospino, E., Kafarov, V., Guzman, A., & Ancheyta, J. (2017). Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, 31(12), 13353–13363

¹³⁸ RAMÍREZ, C. X., Torres, J. E., Palacio Lozano, D. C., Arenas-Díaz, J. P., Mejía-Ospino, E., Kafarov, V., Guzman, A., & Ancheyta, J. (2017). Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, 31(12), 13353–13363.

Usando la curva de calibración hecha previamente, se determinaron las concentraciones de crudo en cada una de las emulsiones reales adquiridas. Los resultados de las concentraciones obtenidas se muestran en la

Tabla 12.

Tabla 12. Concentración inicial de las aguas de producción reales.

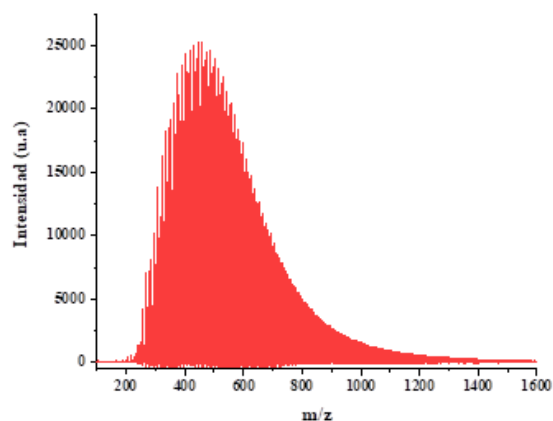
Agua	Concentración [ppm]	Concentración [%V/V]
ER-1	3293,82	0,33
ER-2	707,68	0,07
ER-3	59119,32	5,91

Fuente: elaboración propia.

3.4.4 LDI-MS. El crudo se depositó en un objetivo metálico diseñado para ese propósito, en una posición contigua se depositó una mezcla de calibrantes. Se determinó la distribución de masas presentes en el crudo usando la técnica de LDI en un Maldi-Tof ultraFlex extreme-Bruker. En la figura 35 se puede apreciar que la distribución de masas está presente en el rango de 200-900 Da, teniendo una señal máxima en ≈ 415 Da. Este resultado nos indica que el crudo analizado presenta moléculas de bajo peso molecular. Relacionando este valor con el calculado en el análisis SAXS, se puede predecir que los agregados moleculares presentes en el crudo tienen tamaño reducido ¹³⁹.

¹³⁹ LOBATO, M. D., Pedrosa, J. M., Hortal, A. R., Martínez-Haya, B., Lebrón-Aguilar, R., & Lago, S. (2007). Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1–2), 72–79.

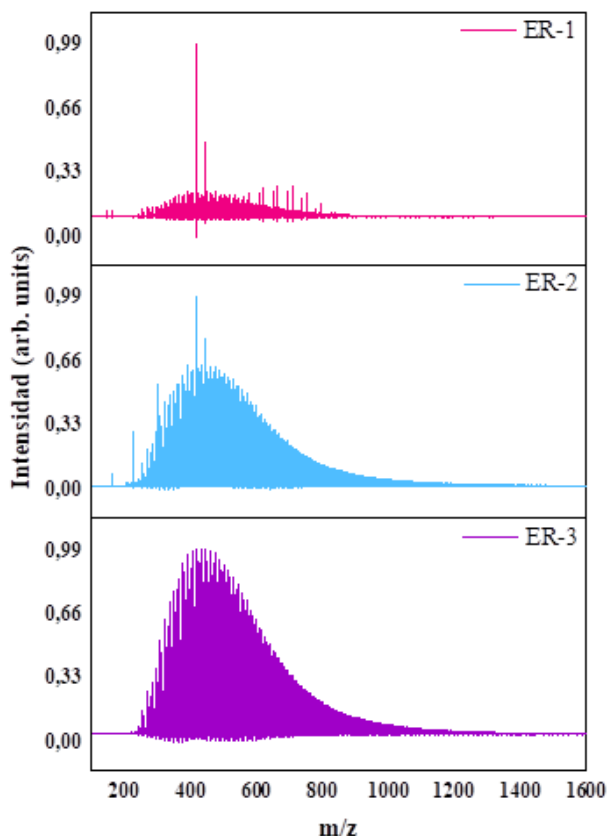
Figura 35. Distribución de masas del crudo.



Fuente: elaboración propia.

Para el caso de las emulsiones reales, fue necesario hacer una extracción líquido-líquido con DCM para poder realizar los análisis. Se determinó la distribución de masas en cada uno de los casos (figura 36). Para el caso del extracto ER-1, la distribución está entre 200-900 Da teniendo su máximo en ≈ 440 Da. En las emulsiones ER-2 y ER-3, la distribución de masas está en el rango de 200-1400 Da y el máximo cerca de los 460 Da. Este resultado nos muestra que las aguas de producción tienen crudo dispersado de una naturaleza similar al crudo usado para preparar las emulsiones sintéticas.

Figura 36. Distribución de masas de las extracciones oleosas de las aguas de producción reales. Distribución de masas de las extracciones oleosas de las aguas de producción reales.



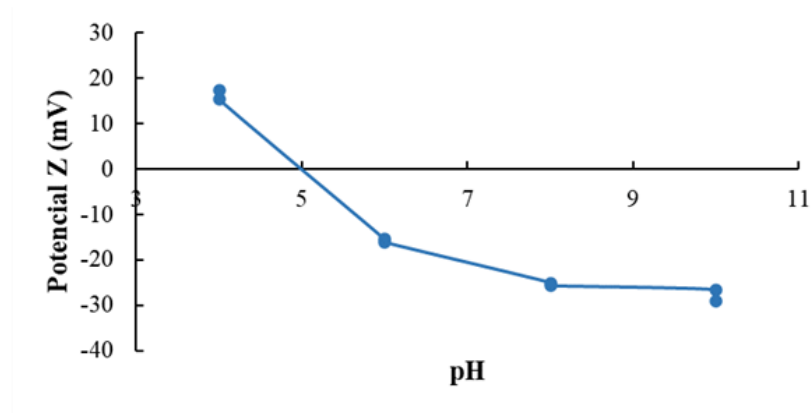
Fuente: elaboración propia.

3.4.5 Medición del potencial Z. Se prepararon emulsiones, como fue descrito en la sección 3.2.1, de igual concentración de crudo y pH con cuatro valores: 4, 6, 8 y 10. El ajuste de pH se realizó con soluciones de NaOH o ácido acético. Los resultados de esta evaluación se muestran en la figura 37.

El potencial Z es un parámetro físico relacionado con la carga electrostática superficial de las partículas dispersas en un medio conductor. Es el origen del movimiento de éstas hacia el polo de carga opuesta cuando se encuentran bajo la

acción de un campo eléctrico ¹⁴⁰. De esta manera, se pueden estimar las cargas superficiales de las gotas de crudo dispersadas en el agua, y evaluar así la estabilidad de la emulsión. Un valor absoluto del potencial Z elevado supone unas interacciones repulsivas fuertes entre las partículas y una dispersión estable. Se utilizó la evaluación del potencial Z para seleccionar las mejores condiciones de preparación de las emulsiones.

Figura 37. Variación del potencial Z en función del pH en emulsiones sintéticas.



Fuente: elaboración propia.

Se observó una relación importante entre el pH y el potencial Z. Se obtuvieron tanto valores negativos (pH 10) como valores positivos (pH 4) con los valores absolutos superiores de potencial Z para los extremos de pH. Se estimó el punto isoeléctrico en torno de pH 5, este es el valor de pH en el que el potencial Z aporta menos a la estabilidad. En dicho punto la emulsión es inestable y las fases tienden a separarse en poco tiempo ¹⁴¹

¹⁴⁰ AGUILAR, M. ., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. . (2002). Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-Floculación. (Universida).

¹⁴¹ KOSEGARTEN, C., & Jiménez, M. (2012). Factores principales que intervienen en la

La grafica 37 nos indica que a pH básico las gotas dispersas se repelen por acumulación de cargas negativas. Esto puede estar relacionado con la desprotonación de algunos grupos funcionales de las moléculas que se ubican en la interfase. En contraste, a pH inferior estos grupos pueden protonarse por la adición de grupos ácidos del medio. Con este resultado podemos predecir que la estabilidad de la emulsión es mínima en torno del pH 5 y que un material con cargas opuestas (según el pH) se puede ver atraído a la interfase. Un rompedor de emulsión migrará más fácilmente a la interfase si se tiene en cuenta esta consideración.

Se realizó el mismo análisis para las emulsiones reales. Se midió primero su pH y con base en este valor se fue modificando con ácido acético. En la tabla 12 se relacionan el pH inicial de las emulsiones obtenidas directamente desde el campo petrolero.

Tabla 12. pH inicial de las emulsiones reales.

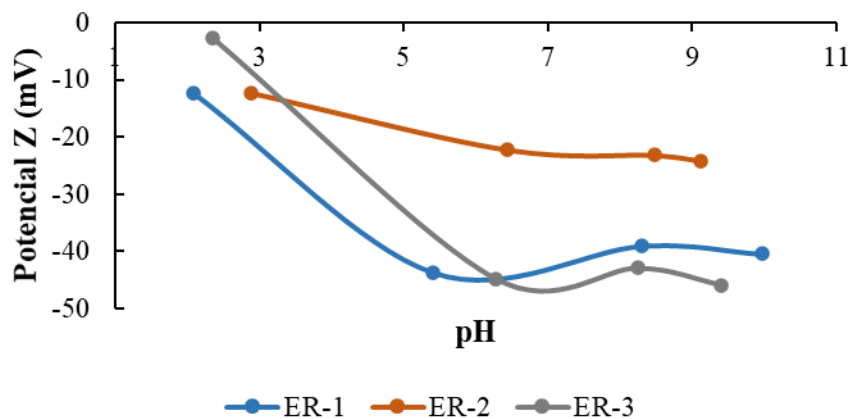
Emulsión	pH
ER-1	9,70
ER-2	8,60
ER-3	9,91

Fuente: elaboración propia.

En ninguno de los tres casos se logró encontrar el punto isoeléctrico. Esto nos indica que las sustancias presentes en las emulsiones reales tienen fuertes cargas negativas por grupos desprotonados, que impiden su modificación.

estabilidad de una emulsión doble. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, 6(2), 1–18.

Figura 38. Variación del potencial Z en función del pH en emulsiones reales.



Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta que todas las emulsiones reales tenían un pH cercano a 10, se tomó este valor como referencia para preparar las emulsiones sintéticas, con el fin de que quedaran lo más parecidas a las condiciones reales.

Capítulo 4

Pruebas de efectividad del GO y GO-F en aguas de producción sintéticas y reales

*“La ciencia no sólo es una disciplina de la razón,
sino también del romance y de la pasión”*

-Stephen Hawking

4. PRUEBAS DE EFECTIVIDAD DE GO Y GO-F EN AGUAS DE PRODUCCIÓN SINTÉTICAS Y REALES

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se usaron el GO (sección 2.2), el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 (sección 3.3) sintetizados con tres niveles de oxidación de 4, 12 y 20 horas cada uno.

Se probaron en aguas de producción (emulsiones) sintéticas previamente preparadas y aguas de producción reales.

4.2 METODOLOGÍA

4.2.1 Preparación de emulsiones. Se prepararon emulsiones con una concentración de 1000 ppm de crudo tal como se describió en el capítulo 3. A la fase acuosa se agregaron diferentes concentraciones de NaCl.

4.2.3 Tratamiento de las emulsiones.

4.2.3.1 Evaluación del efecto de la concentración de sal y de GO en las emulsiones. Para evaluar el rendimiento del GO en la desestabilización de las emulsiones y su relación con el contenido de sal en la fase acuosa, se prepararon distintas emulsiones con pH y concentración de crudo constantes, pero con diferentes concentraciones de sal. La concentración de sal fue variada desde 0,3% (50mM) hasta 2% (0,3M).

A todas las emulsiones preparadas se les agregó la misma cantidad de GO (100 ppm de GO-20H) y se evaluó su evolución en el tiempo por medición de la turbidez, con ayuda de la transmisión y retrodispersión en diferentes alturas de los viales de 4mL en un Turbiscan Lab a temperatura ambiente.

4.2.3.2 GO en dispersión acuosa. Se agregaron 5mL de emulsión a 4 tubos de ensayo previamente rotulados para la adición de los materiales, así:

Tubo 1 No se adiciona material. Blanco de experimento

Tubo 2 Se adicionan 100 ppm de GO 4H

Tubo 3 Se adicionan 100 ppm de GO 12H

Tubo 3 Se adicionan 100 ppm de GO 20H

La mezcla se agitó por 10 minutos a 400 rpm con un agitador magnético y se dejó reposar por 24 horas. Cumpliendo el periodo de reposo se procedió a realizar la extracción líquido-líquido tal como se describe a continuación. Se tomó lentamente una alícuota de 2 mL de la emulsión del centro del tubo y se transfirió a un tubo limpio y seco. Se agregó un volumen de diclorometano (DCM) equivalente al 10% de la alícuota (0,2 mL). Se agitó durante 10 minutos a 400 rpm con un agitador orbital, se dejó reposar por 10 minutos y se centrifugó a 6000 rpm por 15 minutos. Se volvió agregar la misma cantidad de diclorometano a la fase acuosa y se repitió el proceso hasta que no se detectó coloración en ella (aproximadamente 4 veces). Las fases oleosas se iban acumulando mientras que la fase acuosa final se desechó.

Se purgó una pipeta Pasteur con DCM y se depositó fibra de vidrio a nivel de la reducción de diámetro. Se agregó sulfato de sodio anhidro previamente secado por 24 horas a 240°C hasta completar una altura de unos 4 cm desde la fibra de vidrio. Se utilizó esta columna para deshidratar la solución de crudo en diclorometano y evitar trazas de agua que crearan interferencias más adelante en los análisis. Se analizó la solución deshidratada por UV-Vis y se realizó el cálculo de contenido de crudo con la ecuación correspondiente. El ensayo se hizo por duplicado.

4.2.3.3 GO liofilizado. Se desarrollaron las actividades como fue descrito en 4.2.3.2. Sin embargo, el óxido de grafeno se adicionó en forma sólida en una relación de 1 mg de óxido de grafeno liofilizado por cada 10 mL de emulsión. La cuantificación también se realizó utilizando espectroscopia UV-Vis y se cuantificó con la ecuación descrita en 3.3.1.

4.2.3.4 GO empaquetado en columna. Se preparó una columna de filtración ubicando una pequeña cantidad de fibra de vidrio en una jeringa limpia de 1mL (dimensiones:12mm x 0,4 mm), seguido de 25 mg del material liofilizado con el mejor desempeño en la prueba descrita en 4.2.3.3.

La parte superior de la jeringa se conectó a la salida de una bomba peristáltica como se muestra en la figura 39. Se bombeó lentamente la emulsión y se recogió el fluido a la salida de la jeringa. A la solución filtrada se le midió el contenido de crudo mediante espectroscopia UV-Vis y se cuantificó con la ecuación descrita en 3.3.1.

Figura 39. Montaje de GO empaquetado en columna ayudado con bomba peristáltica.



Fuente: elaboración propia.

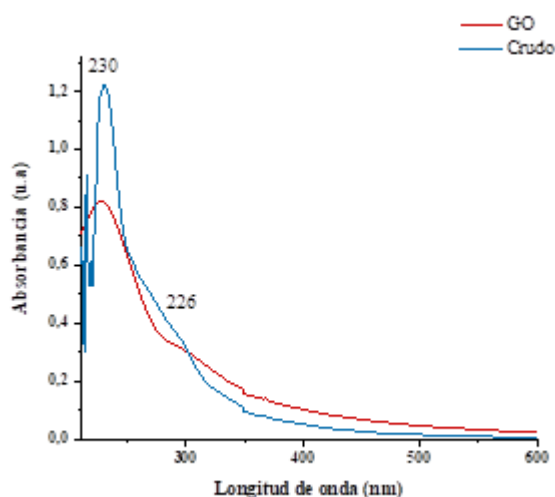
4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.3.1 Evaluación de la estabilidad por seguimiento de la retrodispersión de luz.

Se verificó mediante espectroscopia UV-Vis que las sustancias involucradas en el experimento de evaluación de estabilidad no absorben en las condiciones de experimentación. En la figura 40 se muestran los espectros UV-Vis del crudo empleado y del óxido de grafeno.

El GO tiene una banda característica cerca de 227 nm correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=C aromáticos y un hombro cercano a 300 nm correspondiente a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ por enlaces C=O¹⁴². Por otro lado, el crudo tiene su máximo de absorción en 230 nm y un hombro en 260nm.

Figura 40. Espectro UV-Vis del crudo y del GO en barrido de 200-600nm.

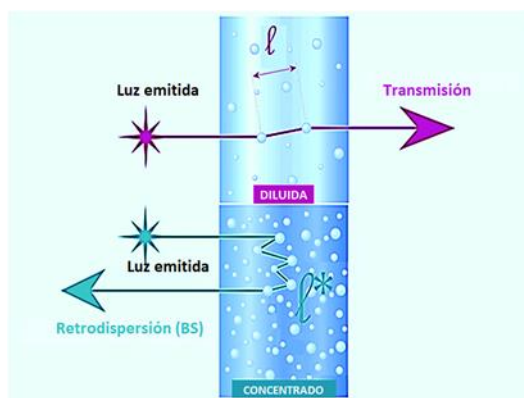


Fuente: elaboración propia.

¹⁴² LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653

El turbiscan es un analizador óptico de barrido vertical con longitud de onda de 880 nm, que permite el monitoreo de estabilidad de emulsiones mediante la medición de transmisión y retro dispersión de luz. Como se muestra en la figura 41, la luz colisiona con gotículas de crudo suspendidas y se dispersa hasta llegar a un detector de retrodispersión, ubicado a 45° con respecto a la fuente de luz. Otra fracción de luz incidente atraviesa completamente la suspensión y es captada por un detector de transmisión, ubicado a 180° de la fuente de luz.

Figura 41. Esquema del principio de trabajo del Turbiscan.



Fuente: elaboración propia.

Por lo tanto, en un experimento realizado en un equipo Turbiscan la luz puede ser:

Dispersada	Si hay partículas o gotículas suspendidas
Transmitida	Si la muestra es translúcida
Absorbida	Si existen especies que puedan absorber en la longitud de onda de la fuente de emisión

Las emulsiones preparadas fueron muy opacas, por lo que no se obtuvo información del detector de transmisión. Y, como se mostró anteriormente, no se espera que haya interferencia en la medida por absorción. Por estos motivos, se procede a

analizar los resultados de estabilidad siguiendo la información del detector de retrodispersión.

4.3.2 Evaluación del efecto de la concentración de sal y de GO en las emulsiones. De la cinética de desestabilización que se obtiene del programa de control del equipo Turbiscan (TurbiSoft Version 2.1.0.52) se obtuvo la evolución del parámetro de estabilidad TSI (Turbiscan Stability Index) vs el tiempo. El TSI se calcula según la siguiente ecuación:

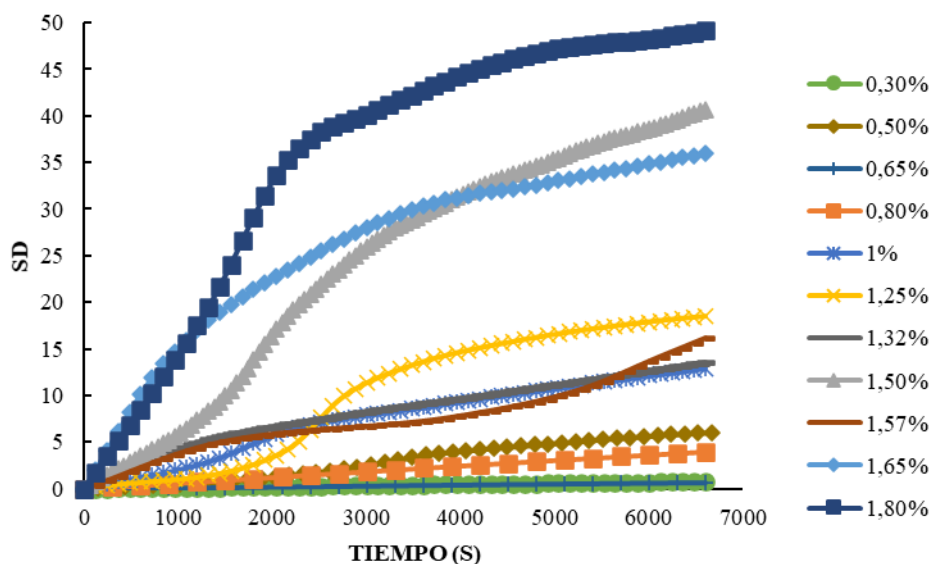
$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{BS})^2}{n-1}} \quad (4.1)$$

donde BS es *backscattering* (retrodispersión). Se puede definir que un TSI alto supone un cambio mayor en la emulsión y, por ende, una emulsión menos estable.

La ecuación anterior es la misma ecuación que se emplea para calcular la desviación estándar muestral. Por tal motivo, en adelante se referirá al TSI como desviación estándar (SD). En la figura 42 se hace una representación de la desviación estándar vs el tiempo. En ella se puede ver que, al aumentar la concentración de NaCl en la emulsión, la desviación aumenta con respecto al tiempo hasta llegar a un punto que es imposible realizar la medición.

Se puede concluir que la concentración de sal es un parámetro crítico en la estabilidad y que, en el intervalo de medida, las emulsiones más estables son aquellas que contienen la menor cantidad de sal en la fase acuosa. Como el experimento se realizó a concentración constante de GO, se verificó que la efectividad de los materiales utilizados como desestabilizantes para separar la emulsión depende fuertemente de la concentración de sal.

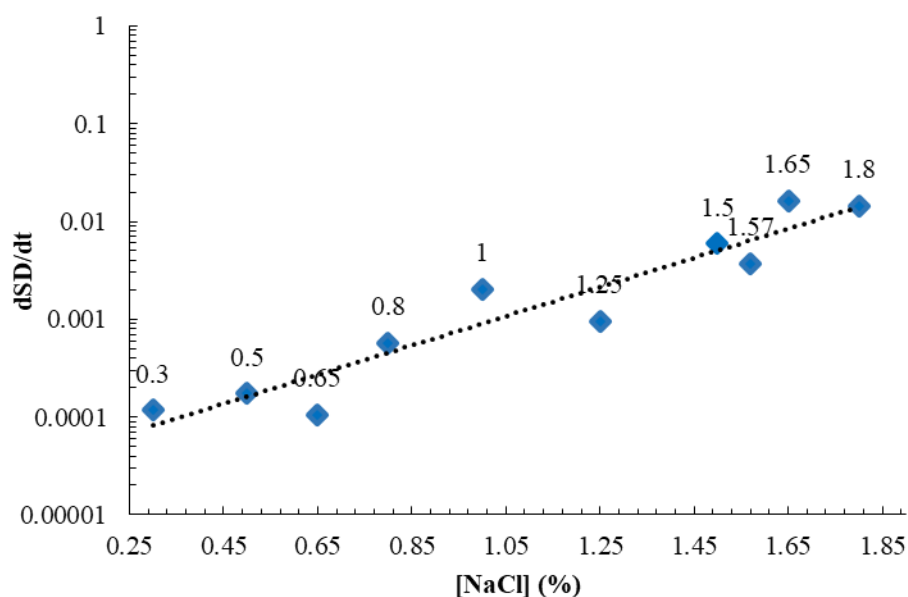
Figura 42. Evaluación de la turbidez por variación de sal a concentración constante de GO.



Fuente: elaboración propia.

Se tomó el tramo inicial de cada curva para calcular la velocidad de desestabilización, por ser la etapa en la que la SD varía más rápidamente. En la figura 43 se grafica la derivada temporal de la desviación estándar (velocidad de desestabilización) en relación a la concentración de sal. En ella se puede ver más claramente la relación entre el desempeño de los materiales utilizados para separar las fases y la concentración de sal: el óxido de grafeno desestabiliza más rápidamente una emulsión de aceite en agua si la fase acuosa contiene una mayor cantidad de sal disuelta.

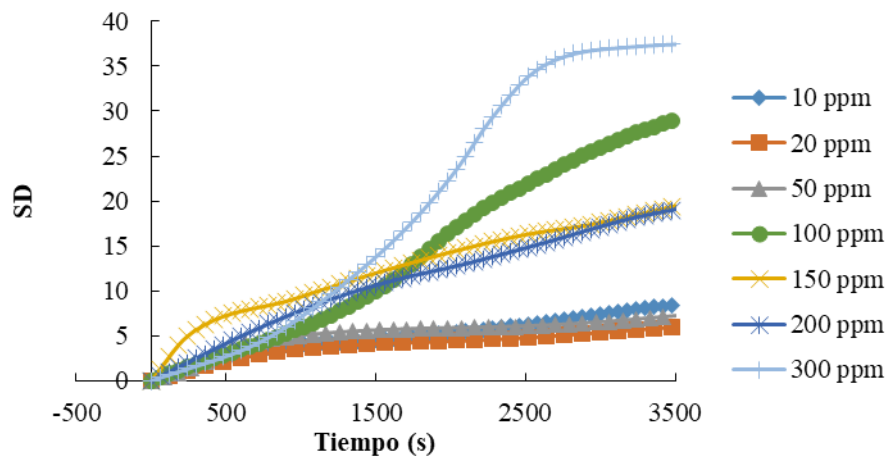
Figura 43. Relación entre la velocidad de coagulación y la concentración de NaCl en la emulsión.



Fuente: elaboración propia.

Tomando como valor intermedio y arbitrario la concentración de 1,5% de sal en la emulsión, pH 10 y la misma concentración de crudo, se preparó otro grupo de emulsiones para evaluar el efecto de la concentración de GO. Se tomaron valores de 10, 20, 50, 100, 150, 200 y 300 ppm. Se siguió el mismo procedimiento que se utilizó para evaluar el efecto de la concentración de sal. En la figura 44, se muestran los resultados obtenidos. Se puede ver que exceptuando la emulsión tratada con 150 ppm de GO, todas presentan un perfil inicial muy similar. Sin embargo, posteriormente la concentración del GO si hace una diferencia significativa, la emulsión tratada con 300 ppm (mayor concentración) de GO es la que presenta una mayor floculación.

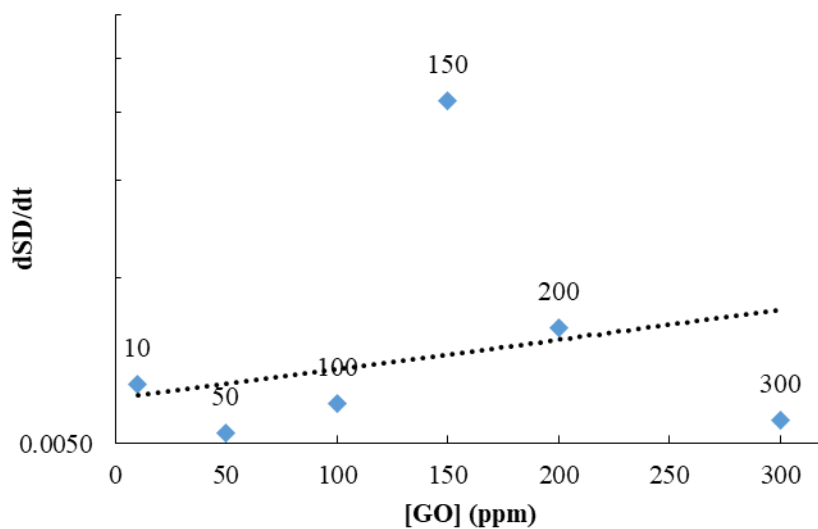
Figura 44. Evaluación de la turbidez por variación de la concentración de GO con sal y pH constante.



Fuente: elaboración propia.

En la figura 45 se puede ver la relación entre la velocidad de desestabilización y la concentración de GO. En ella se puede notar como esta velocidad se mantiene constante al variar la concentración del óxido de grafeno, y solo para una concentración de 150 ppm se observa una diferencia. Esto nos indica que en tiempos cortos la concentración de GO no hace mucha diferencia con respecto a la velocidad de desestabilización.

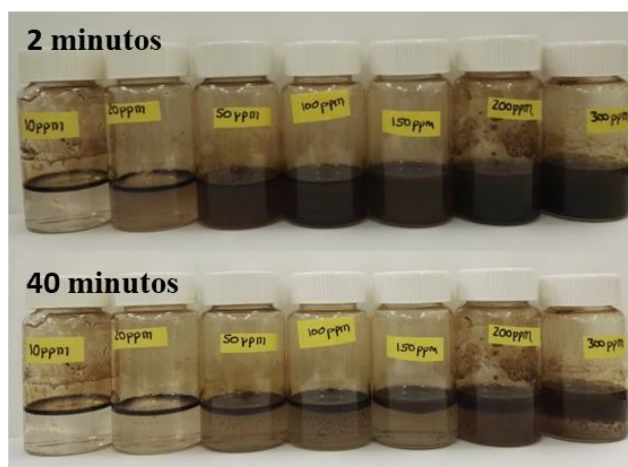
Figura 45. Relación entre la velocidad de coagulación y la concentración de GO.



Fuente: elaboración propia.

En la figura 46 vemos una evolución del experimento. En ella se puede ver como en poco tiempo las bajas concentraciones de GO logran un mejor efecto de separación. Pasado el tiempo, se puede ver un mayor efecto floculante en las emulsiones con una mayor concentración de GO.

Figura 46. Fotografías de la evolución del experimento al variar la concentración de GO.



Fuente: elaboración propia.

De este experimento se puede concluir que el GO funciona más eficientemente en sistemas con alta concentración de sal, pero la sal por sí sola no logra desestabilizar la emulsión. Este efecto se puede atribuir a que la sal puede cambiar las propiedades de la superficie de GO y de los asfaltenos. En sistemas de hidrocarburo-agua, la tensión interfacial aumenta a medida que la salinidad aumenta ¹⁴³. En la interfaz, las moléculas de agua están en contacto con otra fase y el enlace hidrogeno se interrumpe, creando un entorno de mayor energía para los iones, lo que provoca la reducción de sales cerca de la interfaz y conduce a un exceso de concentración negativa de sales en superficie ¹⁴⁴. Tanto los grupos carboxílicos como hidroxilos del GO son más susceptibles a cambios de cargas. Esto puede deberse a la desaparición de la doble capa eléctrica en salinidades más altas, lo que conduce a la agregación o incluso a la floculación de las hojuelas de

¹⁴³ IKEDA, N., Aratono, M., & Motomura, K. (1992). Thermodynamic study on the adsorption of sodium chloride at the water/hexane interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1), 208–215.

¹⁴⁴ LASHKARBOLOOKI, M., & Ayatollahi, S. (2018). Effects of asphaltene, resin and crude oil type on the interfacial tension of crude oil/brine solution. *Fuel*, 223, 261–267.

GO. Con esto se puede lograr que las hojuelas de GO cambien su hidrofiliidad en las superficies ^{145 146}.

4.3.2 GO en dispersión acuosa. Teniendo en cuentas los experimentos anteriores, se tomaron las dos concentraciones extremas de sal (0,3% y 2%) y una concentración de 100 ppm de GO para evaluar la desestabilización de la emulsión con GO. Se prepararon las emulsiones como ya se ha descrito y se dividieron en cuatro tubos: un blanco y tres con óxidos de grafeno con diferentes tiempos de oxidación. Después de agregar la suspensión de GO, la estabilidad de la emulsión se ve significativamente afectada. En la figura 47 se puede ver que mientras el blanco permanece estable, los tubos que contienen GO presentan una alta floculación y el agua luce mucho más clara. Para poder entender mejor el proceso de floculación de las emulsiones, se observaron con un microscopio. En la figura 48 se muestran las micrografías. Se evidencia que gotas de crudo de diferente tamaño se agregan en flóculos que se ven soportados sobre láminas de GO. Se comprueba que el óxido de grafeno desestabiliza una emulsión de aceite en agua. Por otra parte, estudios revelan que la adición de sal también puede alterar la distribución de asfaltenos en la interfaz, debido a fuerzas electrostáticas ¹⁴⁷ facilitando así la separación.

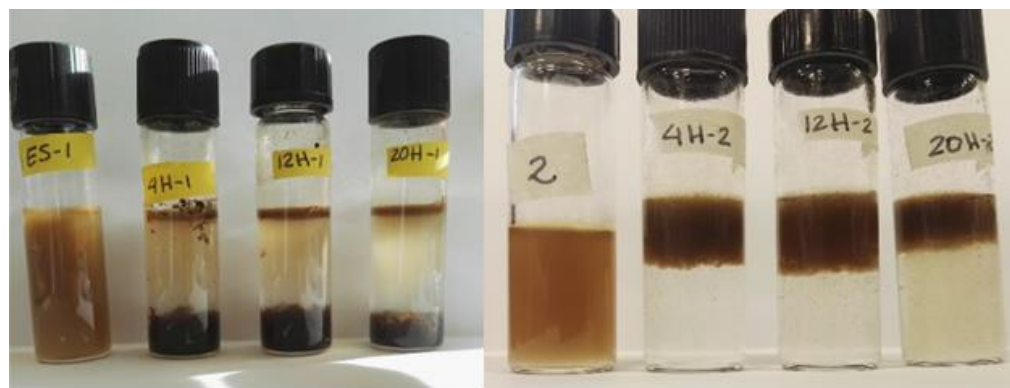
¹⁴⁵ HE, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., Zhang, L., Xing, F., Wang, W., & Gao, J. (2013). Factors that affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide. 5, 4843–4855.

¹⁴⁶ RADNIA, H., Reza, A., Nazar, S., & Rashidi, A. (2019). Effect of asphaltene on the emulsions stabilized by graphene oxide: A potential application of graphene oxide in enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering, 175(January), 868–880.

¹⁴⁷ LASHKARBOLOOKI, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of Salinity , Resin , and Asphaltene on the Surface Properties of Acidic Crude Oil / Smart Water / Rock System. Energy&Fuel, 28, 6820–6829.

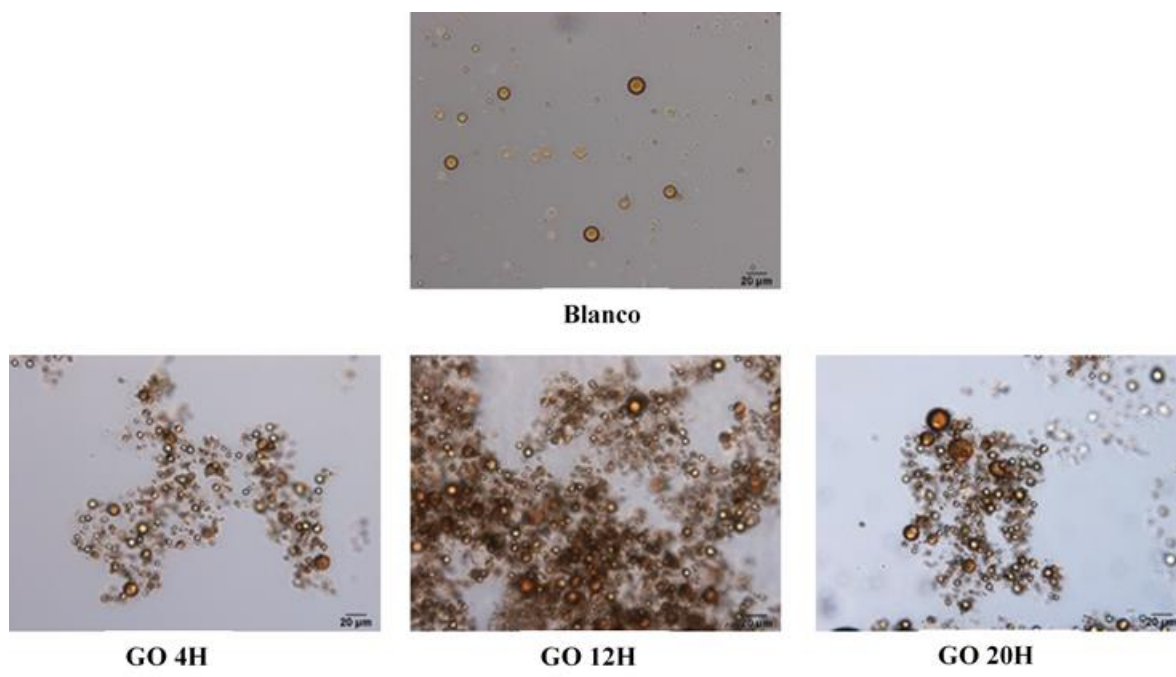
La separación es permanente y no se observó que el aceite se dispersara de nuevo con agitación leve. Por lo que se concluye que posteriormente al proceso de cremado, sucede la coalescencia de las gotas.

Figura 47. Fotografías de la evaluación del GO en emulsiones ES-1(0,3% NaCl) y ES-2 (2% NaCl).



Fuente: elaboración propia.

Figura 48. Micrografía de emulsión blanco y emulsiones tratadas con GO de diferentes tiempos de oxidación.

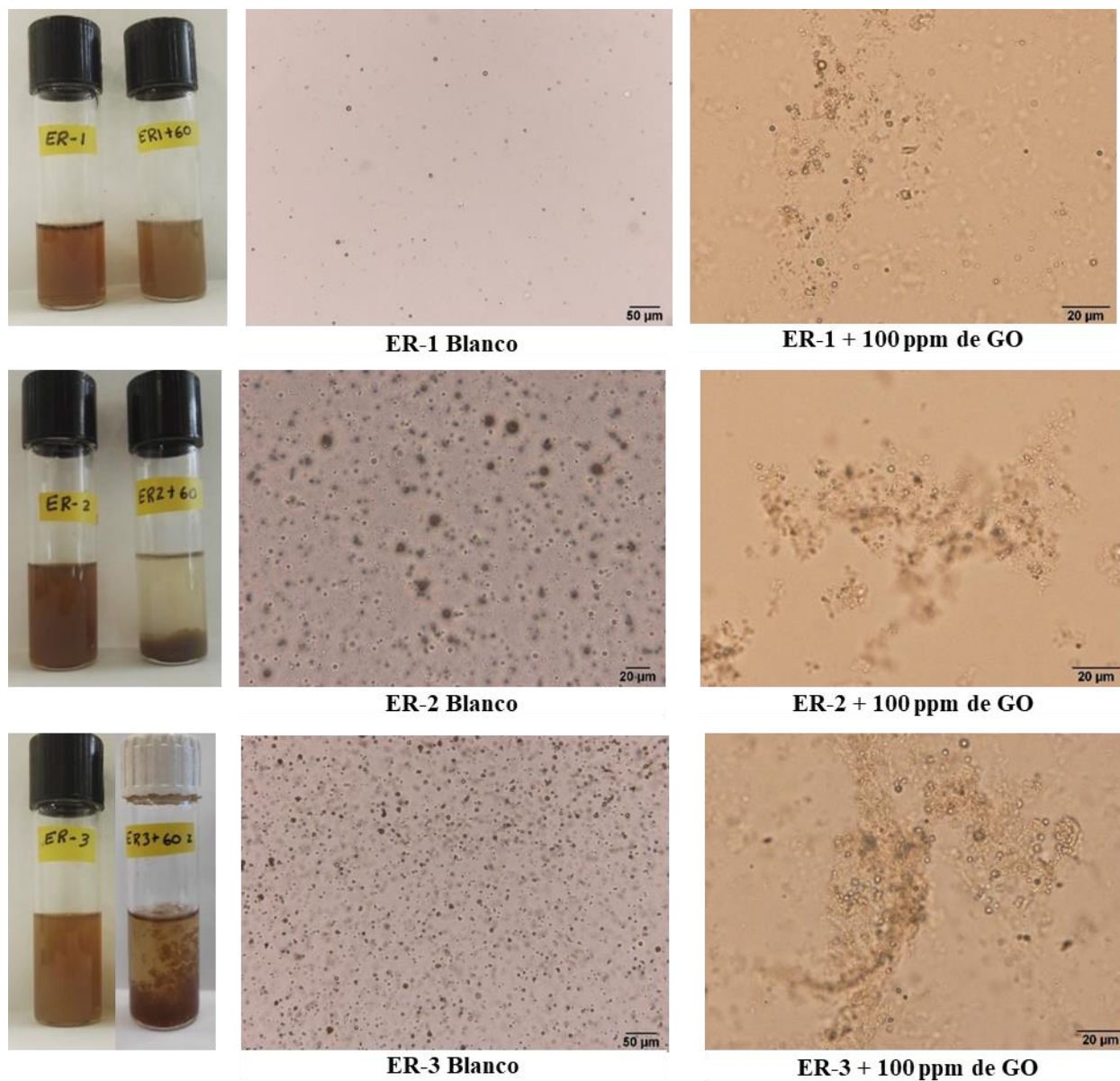


Fuente: elaboración propia.

Se determinó por UV-Vis la concentración de crudo emulsionado posterior al tratamiento con óxido de grafeno y se calculó el porcentaje de remoción. En la figura 50 se muestra una relación de los resultados. Se evidenció una relación directa entre el grado de oxidación y el porcentaje de remoción. El óxido de grafeno más oxidado (GO 20H) obtuvo una mejor separación del crudo, logrando un mayor porcentaje de remoción. Por esta razón, se eligió probar el GO de 20H para las emulsiones reales.

Se reprodujo el experimento sobre emulsiones reales provenientes de operaciones de explotación de petróleo en Colombia, se muestran en la figura 50 como ER-1, ER-2 y ER-3. Como se ve en la figura 49, los resultados obtenidos son muy similares a los presentados en las emulsiones sintéticas, se observa floculación de gotas de crudo y en las micrografías un ordenamiento de las gotas sobre las láminas de GO.

Figura 49. Fotografías de la evaluación del GO en aguas de producción reales.



Fuente: elaboración propia.

Con la cuantificación de crudo remanente se verificó que en la emulsión sintética con mayor concentración de sal (ES-2) se ve una mayor y mejor remoción de crudo, en contraste con ES-1 que tiene menor concentración de sal. Estos resultados

coinciden con las pruebas realizadas en el numeral anterior al evaluar el efecto de la concentración de sal en el rompimiento de la emulsión.

Para el caso de las emulsiones reales, se puede concluir que la desestabilización de la emulsión está estrechamente relacionada con el tipo de emulsión, la concentración de sal y el contenido de crudo de la emulsión ¹⁴⁸. Sin embargo, se pudo verificar que el óxido de grafeno también puede romper emulsiones reales que han sido estables por meses.

La prueba fue realizada por triplicado, por lo que se calculó el promedio de sus porcentajes de remoción. En la Tabla 13, se relacionan los promedios de los porcentajes de remoción ($\bar{X}$ % Rem) con su respectivo error estándar (EE) para cada emulsión, tanto real como sintética, al ser tratada con óxido de grafeno de diferente tiempo de oxidación.

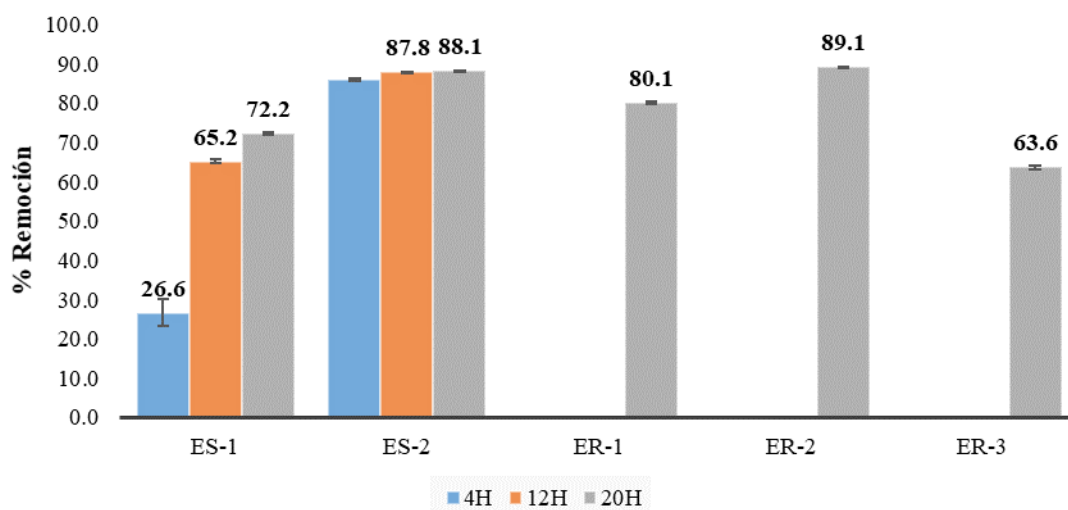
Tabla 13. Porcentaje promedio de remoción de grasa en las emulsiones después del tratamiento con GO en dispersión.

	ES-1		ES-2		ER-1		ER-2		ER-3	
	$\bar{X}$	EE	$\bar{X}$	EE	$\bar{X}$	EE	$\bar{X}$	EE	$\bar{X}$	EE
	%Rem		%Rem		%Rem		%Rem		%Rem	
4H	26.6	6.8	85.9	0.8	-	-	-	-	-	-
12H	65.2	1.1	87.8	0.3	-	-	-	-	-	-
20H	72.2	0.7	88.1	0.3	80.1	0.5	89.1	0.4	63.6	1.1

Fuente: elaboración propia.

¹⁴⁸ LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

Figura 50. Porcentaje de remoción de crudo en aguas de producción sintéticas y reales usando GO en dispersión.



Fuente: elaboración propia.

Los surfactantes iónicos cambian su eficiencia según el pH de la solución. En estudios pasados de Liu y colaboradores¹⁴⁹ se discutía que el GO funcionaba mejor en emulsiones ácidas o neutras, dejando las emulsiones alcalinas con bajos rendimientos de separación debido a que tanto el GO y la emulsión a pH 10 tienen potenciales negativos. Pero al realizar las pruebas podemos ver que, a pesar de esta afirmación, el GO logra obtener buenos resultados de remoción tanto en emulsiones sintéticas como en reales a pesar que todas estas tienen pH ≈ 10 .

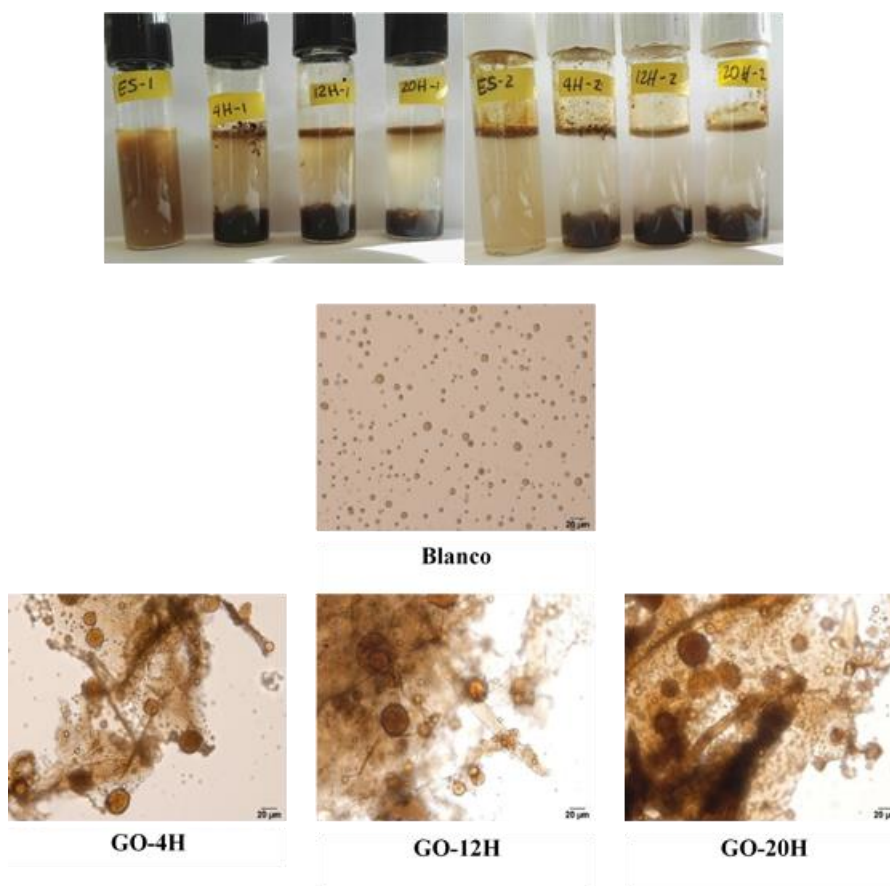
¹⁴⁹ LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653.

4.3.3 GO liofilizado. A diferencia de la adición del óxido de grafeno suspendido en agua, la adición de GO liofilizado presentó un efecto prácticamente instantáneo de desestabilización y disminución considerable en la concentración de crudo dispersado en la emulsión (figura 51 y tabla 14). Se ve un cambio de color más significativo que en el caso del GO dispersado, y una formación de un precipitado oscuro con el GO y el crudo que logra retener. La agitación leve de la emulsión desestabilizada no revierte el efecto de la separación.

En las micrografías se puede ver con más claridad como las gotas se sienten atraídas por las láminas de grafeno, apoyándose en su superficie y periferia. A diferencia del resultado producido al agregar los materiales dispersados, el GO liofilizado actúa mucho más rápido. Sin embargo, al cuantificar la cantidad de crudo remanente posterior al tratamiento no se observó una diferencia significativa con respecto al experimento anterior: el óxido de grafeno actúa más rápido si se adiciona liofilizado, pero el porcentaje de remoción final es independiente del modo de adición.

Para el caso de las emulsiones reales, la clarificación es menos notoria que para el caso de las muestras sintéticas y se obtuvieron valores menores en los porcentajes de remoción. Estos resultados se relacionan en la tabla 14 y la figura 53. Sin embargo, en las micrografías que se muestran en la figura 52 también se pueden ver como las gotas de crudo son capturadas en la superficie de las láminas de GO.

Figura 51. Fotografías de la evaluación del GO liofilizado en aguas de producción sintéticas.



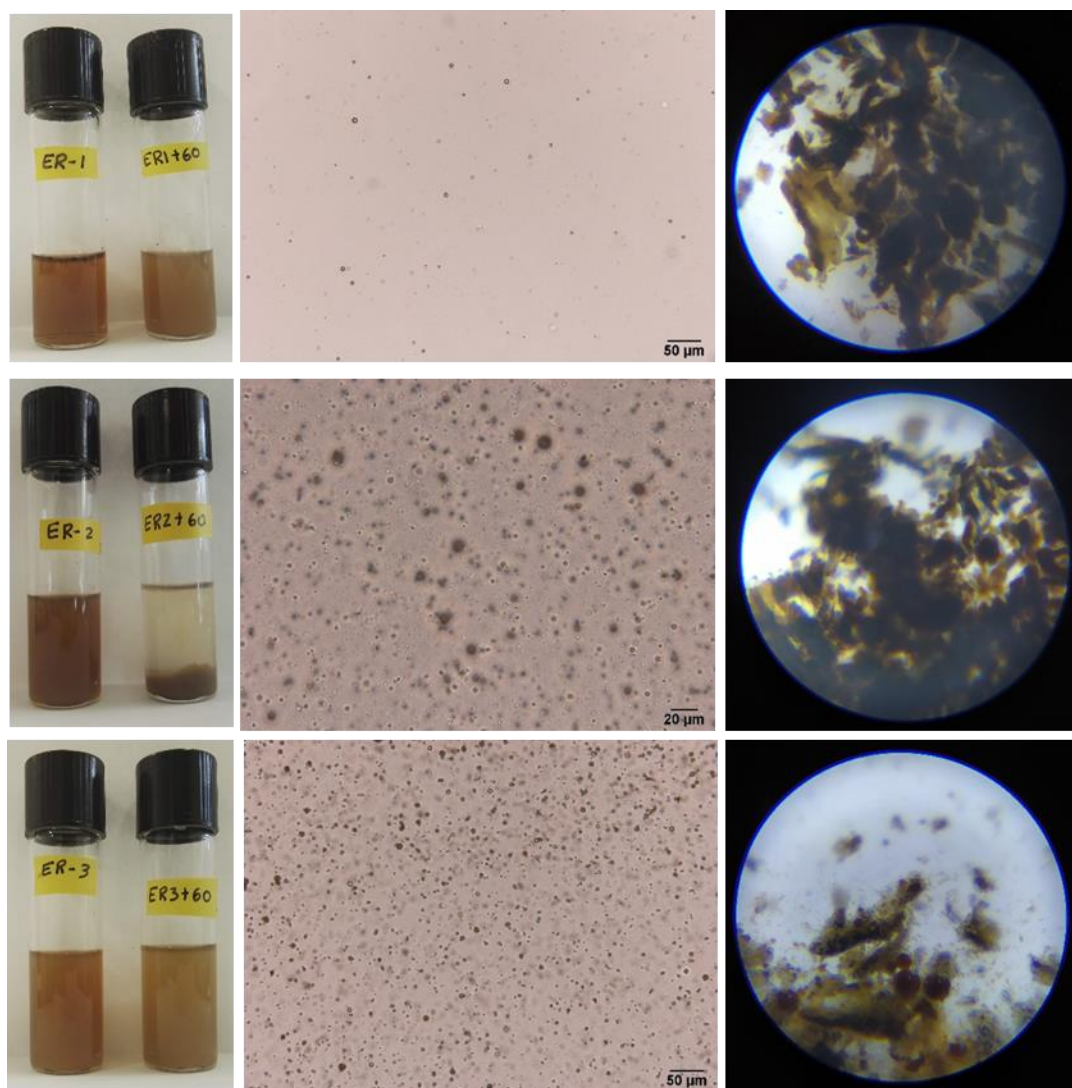
Fuente: elaboración propia.

Tabla 14. Porcentaje promedio de remoción de grasa en las emulsiones después del tratamiento con GO liofilizado.

	ES-1		ES-2		ER-1		ER-2		ER-3	
	$\bar{X}$	ES	$\bar{X}$	ES	$\bar{X}$	ES	$\bar{X}$	ES	$\bar{X}$	ES
	%Rem		%Rem		%Rem		%Rem		%Rem	
4H	80.2	3.7	84.7	1.6	-	-	-	-	-	-
12H	84.3	1.3	87.3	0.5	-	-	-	-	-	-
20H	88.8	1.8	88.1	0.3	71.76	2.11	32.1	2.2	67,3	1,1

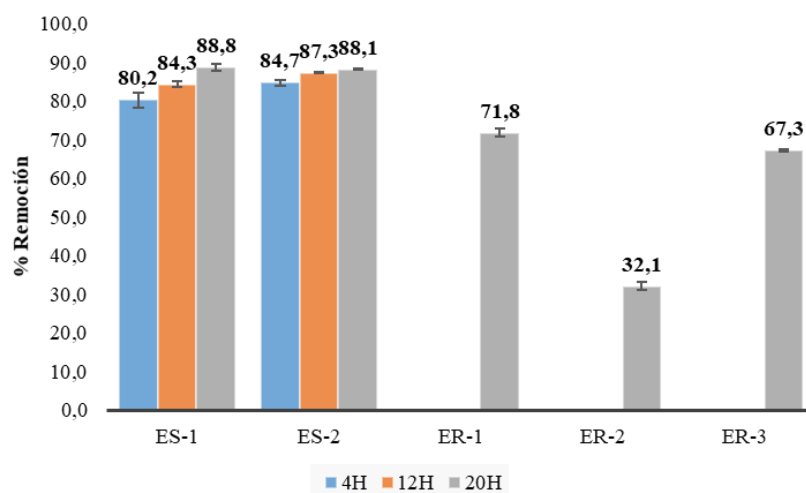
Fuente: elaboración propia.

Figura 52. Fotografías de la evolución del óxido de grafeno liofilizado en aguas de producción reales.



Fuente: elaboración propia.

Figura 53. Porcentaje de remoción de crudo en aguas de producción sintéticas y reales usando GO liofilizado.



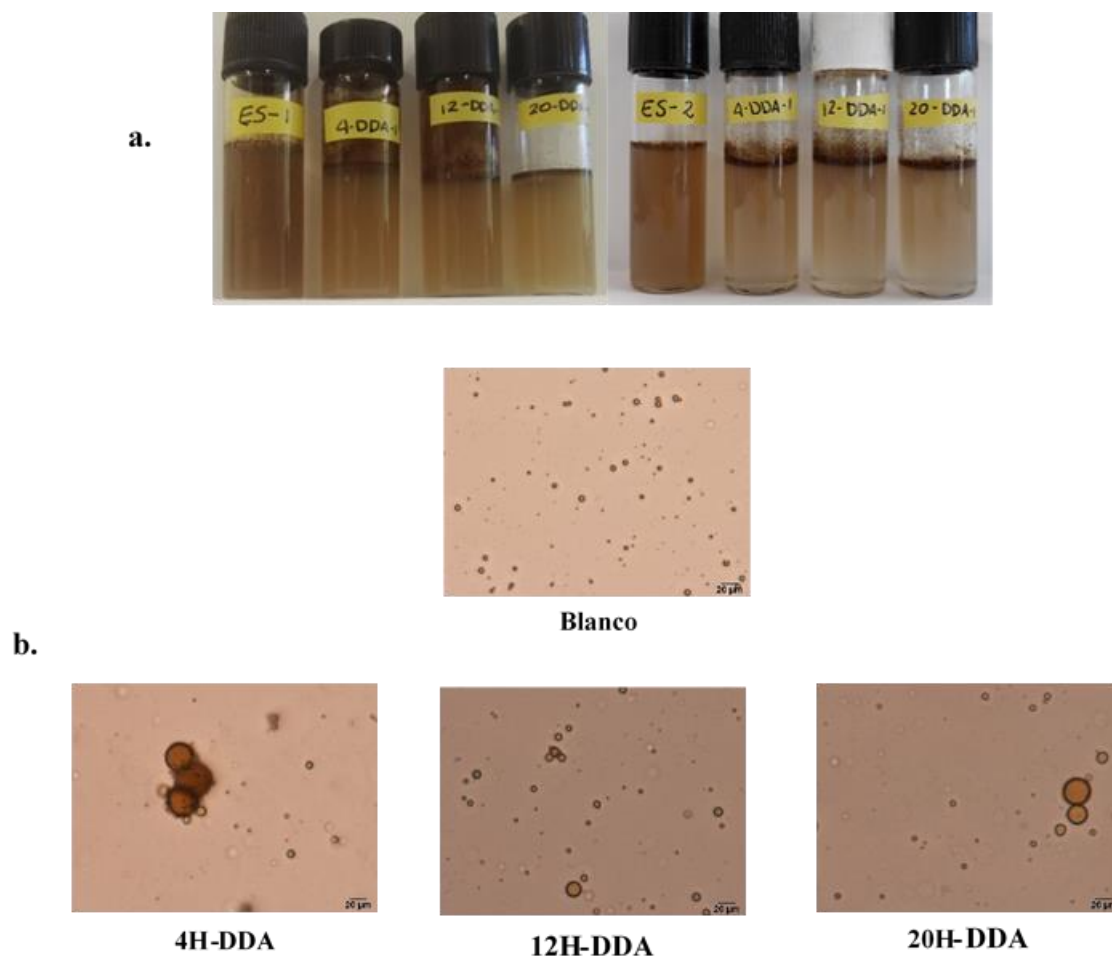
Fuente: elaboración propia.

4.4 GO-DDA Y GO-DDA-D2000 EN DISPERSIÓN

4.4.1 Emulsiones sintéticas. De manera similar, se realizaron pruebas del GO-F sobre las emulsiones sintéticas. Las emulsiones se prepararon de la manera ya mencionada anteriormente, y se dividieron en 4 tubos, cada uno con un GO-F de diferente oxidación y un tubo para el blanco. Se agregó la misma concentración que para el caso del GO sin modificar (100 ppm) (Figura 54).

Nota: Como consecuencia de la funcionalización, el material pierde una parte de su carácter hidrofílico, por lo que se dificulta la dispersión en agua y se hizo necesaria la aplicación de ultrasonido inmediatamente antes de la adición del material dispersado en la emulsión.

Figura 54. a. ES-1 y ES-2 tratadas con dispersión acuosa de GO-DDA de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.

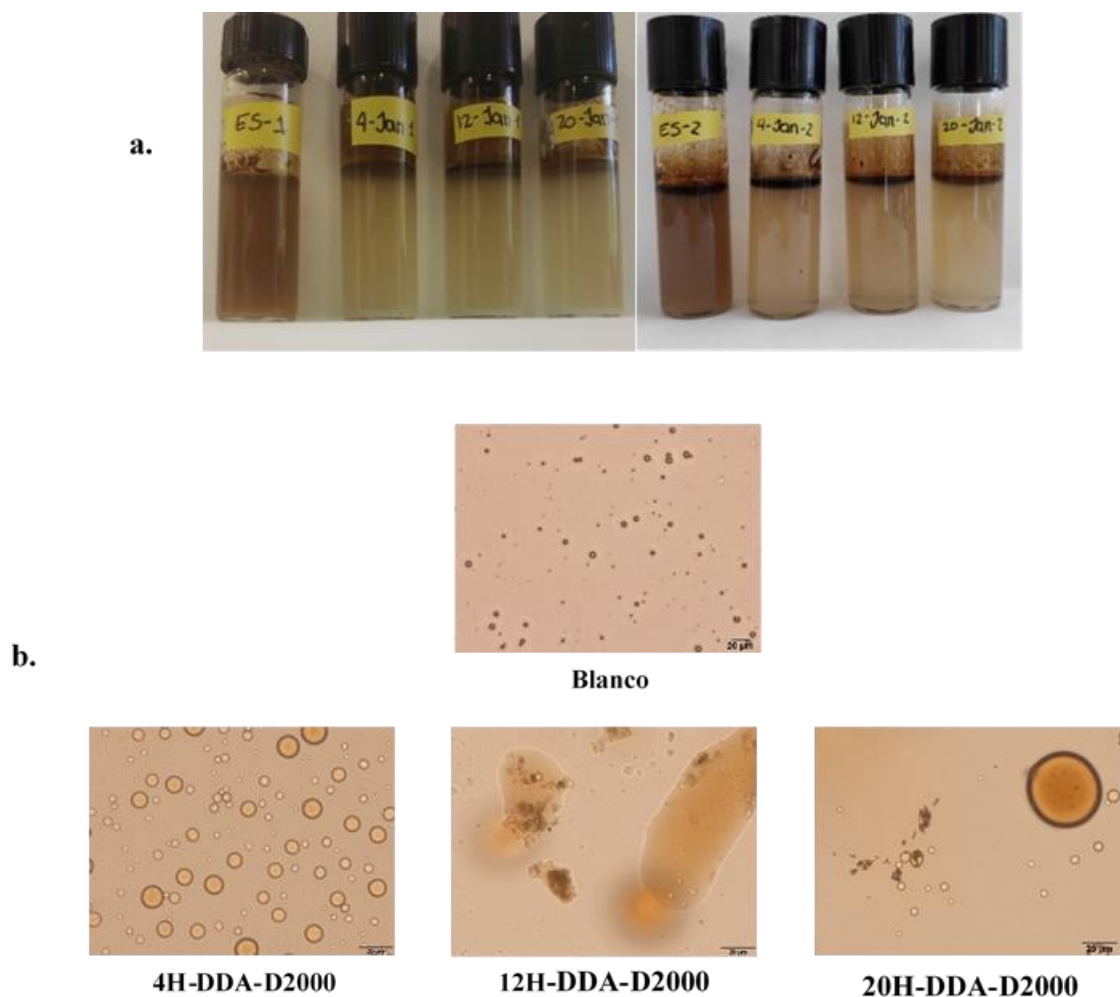


Fuente: elaboración propia.

Como se pueden ver en las fotografías, a pesar de su difícil dispersión, se logra apreciar un pequeño cambio en la apariencia de la emulsión al agregar el material. Este cambio es más notorio en el caso de ES-2, en donde se puede ver una separación del crudo y una mejor claridad del agua. Esta separación tuvo un efecto aun mayor cuando se utilizó el GO-DDA-D2000 (figura 55), cuyo cambio fue visible en un menor periodo de tiempo.

En las figuras 54b y 55b se pueden ver las micrografías de las emulsiones. En ellas se puede ver el blanco como una emulsión con gotas pequeñas y distantes, mientras que las micrografías de las emulsiones tratadas se muestra una leve floculación después de agregar el material. Gracias a estas floculaciones más tarde ocurre la separación del crudo del agua.

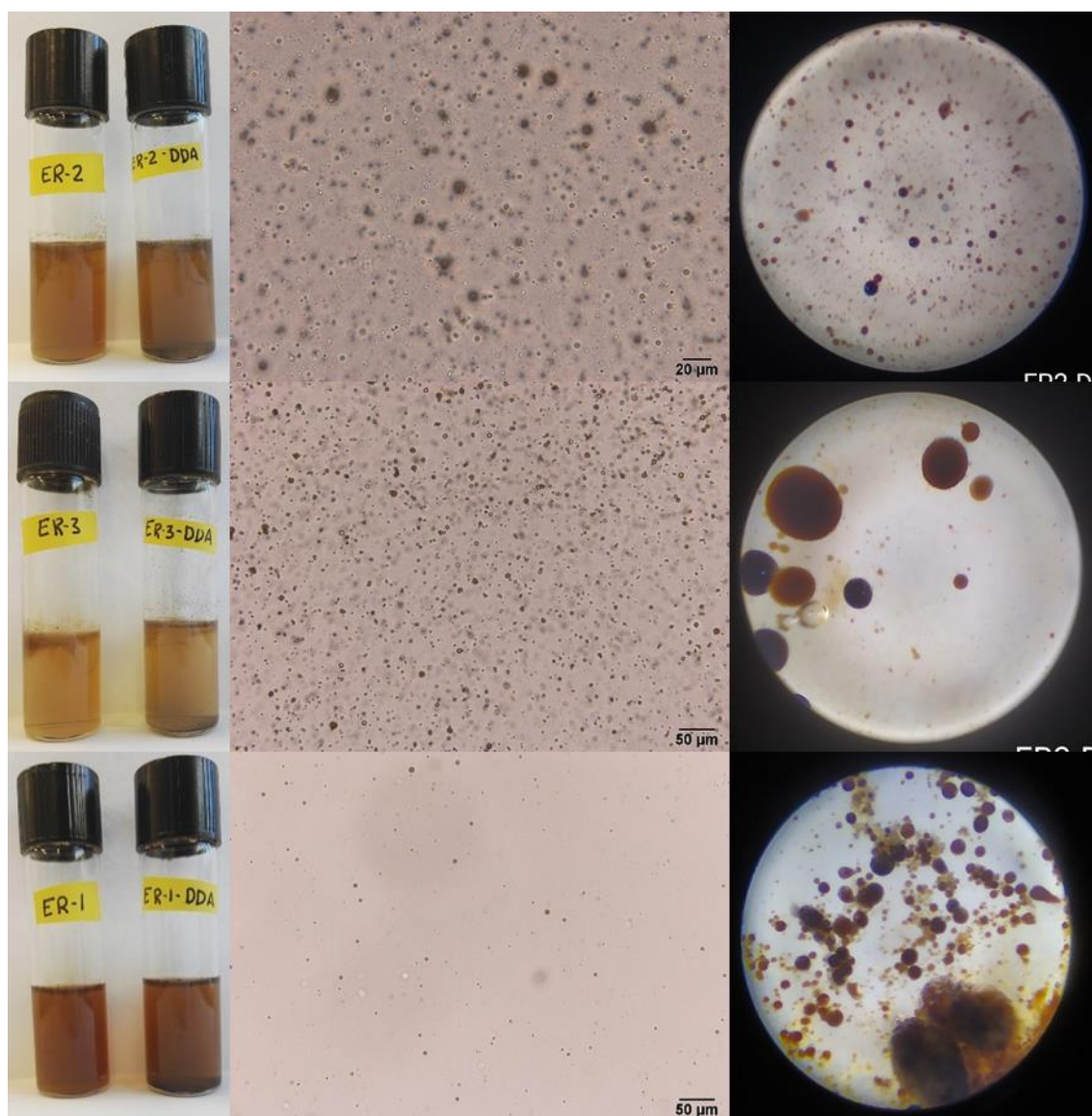
Figura 55. a. ES-1 y ES-2 tratadas con dispersión acuosa de GO-DDA-D2000 de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.



Fuente: elaboración propia.

4.4.2 Emulsiones reales. Para el caso del GO-F dispersado en muestras reales no se ve un efecto tan claro como en las muestras sintéticas. Esto puede deberse a que las aguas de producción no tienen solo crudo y agua. En las micrografías tampoco se ve un mayor efecto al agregar el GO-DDA (figura 56), esto puede deberse a que no hubo una suficiente interacción entre el material y el crudo dispersado.

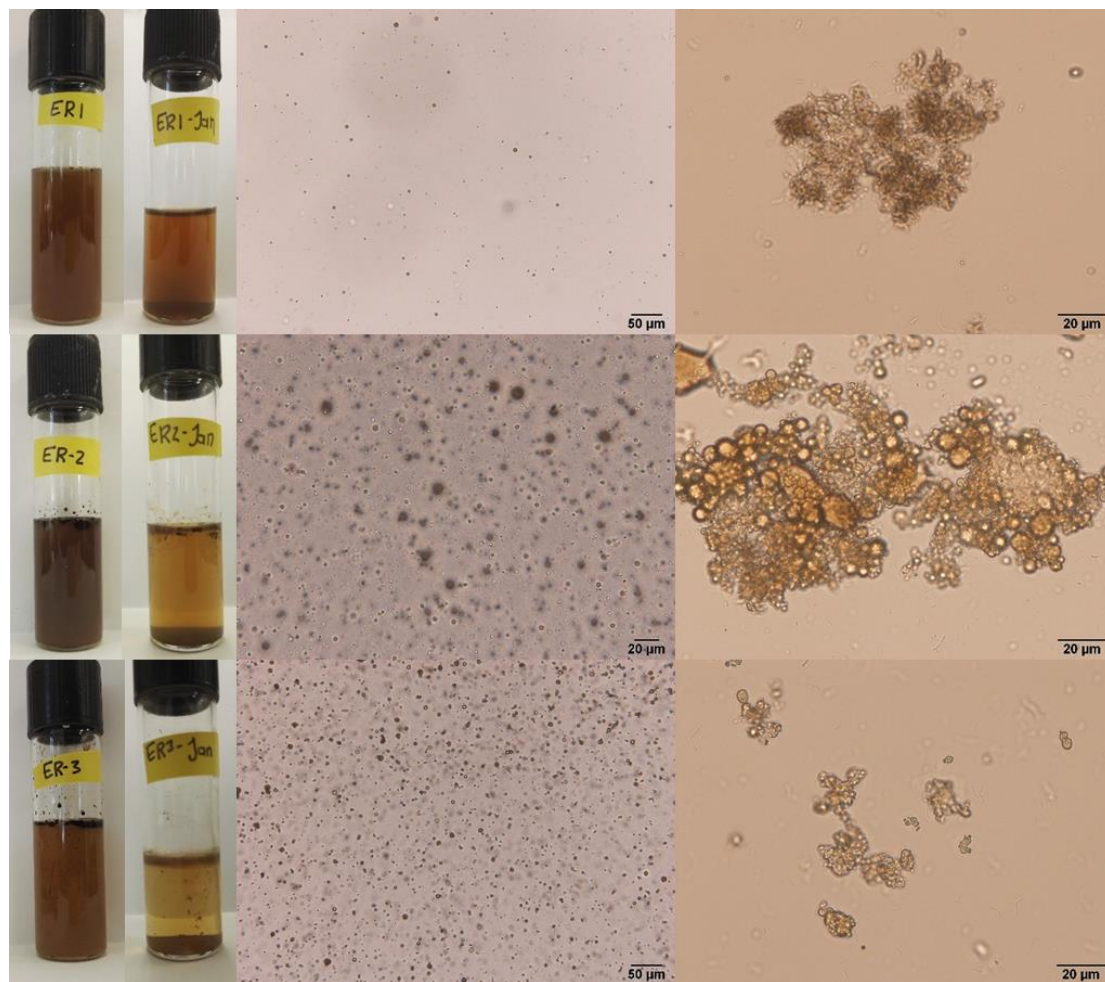
Figura 56. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA.



Fuente: elaboración propia.

En el caso de las emulsiones reales tratadas con GO-DDA-D2000 (figura 57), se observó un aclarado más notorio después de agregar el material. Se forman flóculos que en algunos casos forman cremado y en otros, sedimentación. En las micrografías se logra ver cómo pasan las emulsiones sin tratar de tener gotas pequeñas y dispersas a gotas floculadas y ordenadas sobre las hojuelas de GO-DDA-D2000 después de su tratamiento, muy similar a como ocurría en el GO sin modificaciones. Con esto podemos comprobar que la tendencia se mantiene aún después de su modificación.

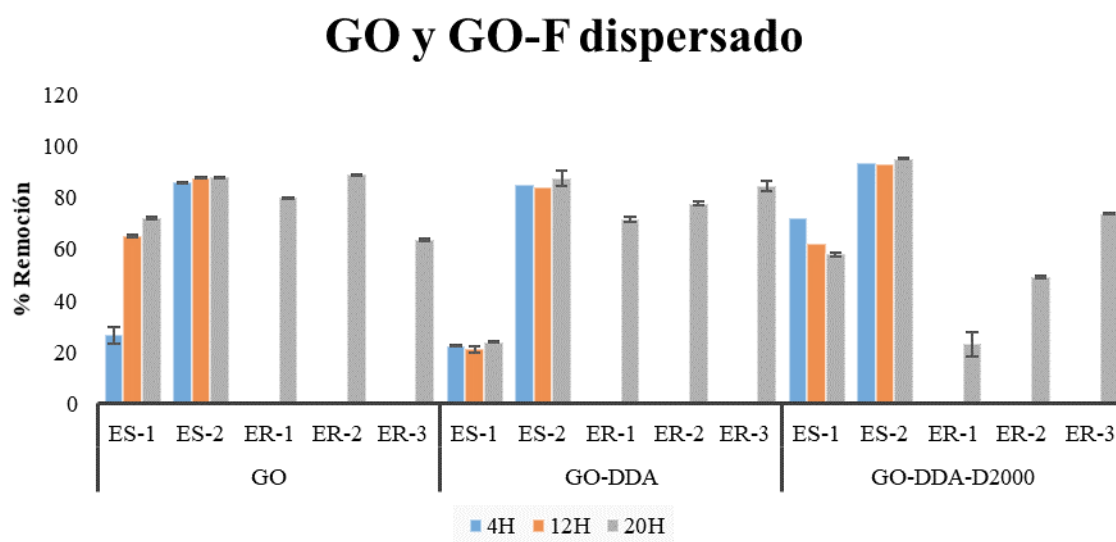
Figura 57. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA-D2000.



Fuente: elaboración propia.

En la figura 58 se puede ver la relación entre el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 en las diferentes matrices con respecto a su porcentaje de remoción. En la tabla 15, se puede ver en mayor detalle dicha comparación. Los datos resaltados en azul indican los mejores valores en cada uno de los casos.

Figura 58. Relación del porcentaje de remoción entre el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 en emulsiones reales y sintéticas.



Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 15 se puede ver que para ES-1 (emulsión sintética con 0,3% NaCl), la mejor remoción ocurre principalmente con GO sin modificaciones, pero para el caso de ES-2 (emulsión sintética con 2% NaCl) el GO-DDA-D2000 obtuvo un mejor resultado. Esta diferencia se puede explicar teniendo en cuenta que el GO tiene una mejor dispersión en la emulsión comparado con el GO-F, ya que el GO-F es menos hidrofílico, facilitando su movilidad a través de la muestra. En cambio, el GO-F al no poder dispersarse, no puede distribuirse adecuadamente aumentando el error en el ensayo.

Tabla 15. Relación de porcentajes de remoción entre GO, GO-DDA y GO-DDA-D2000 con emulsiones sintéticas y reales.

Material	GO					GO-DDA					GO-DDA-D2000				
	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3
	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem	$\bar{X}$ %Rem
4H	26.6	85.9	-	-	-	22,46	85,18	-	-	-	72,06	93,79	-	-	-
12H	65.2	87.8	-	-	-	21,04	84,33	-	-	-	62,00	92,91	-	-	-
20H	72.2	88.1	80.1	89.1	63.6	24,00	87,69	71,58	77,75	84,52	57,99	95,16	23,08	49,12	73,82

Fuente: elaboración propia.

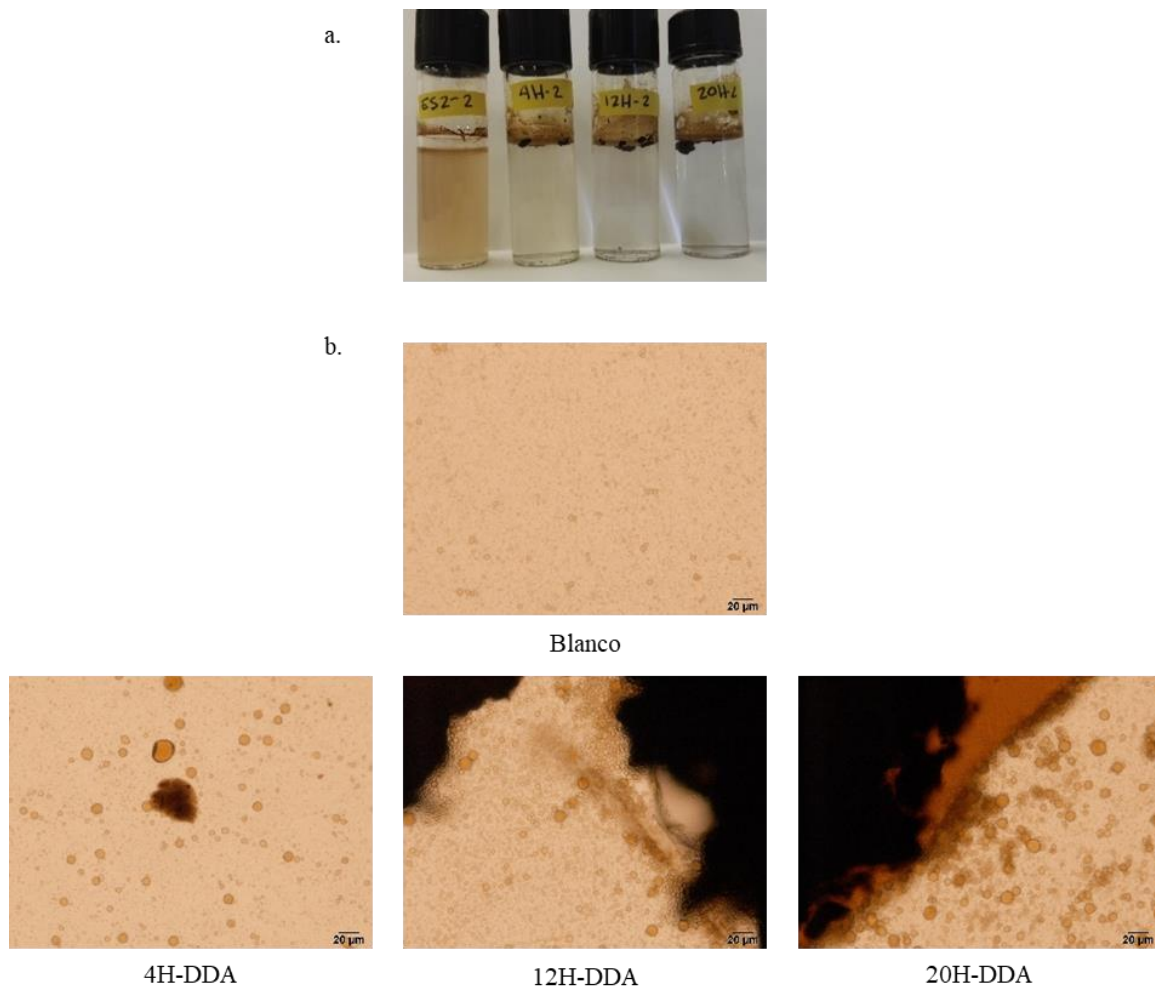
4.5 GO-DDA Y GO-DDA-D2000 SÓLIDO

4.5.1 Emulsiones sintéticas. Como se discutió previamente, la funcionalización del óxido de grafeno dificulta la dispersión en agua de los materiales derivados. Con la adición del material liofilizado sobre la emulsión y posterior agitación se observa un cambio inmediato. La emulsión se desestabiliza en dos segmentos bien definidos: una fase acuosa translúcida y clarificada y un sobrenadante oleoso (Figura 59). Se observó una separación del crudo del agua mucho más eficiente con el material sólido que con el material previamente disperso. Este resultado coincide con los resultados obtenidos con el GO, en donde se observa una mejor separación en estado sólido (GO liofilizado) que en dispersión acuosa.

Con ayuda de las micrografías se notó que el GO-F tiene una apariencia compacta y apelmazada (

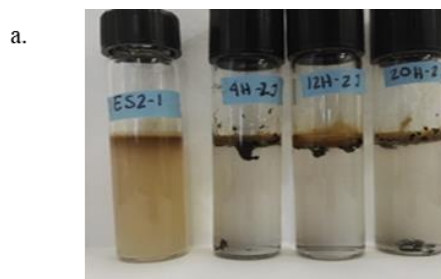
Figura 60). Con estructuras de mayor tamaño y mucho más opacas que las vistas al microscopio cuando se utilizó GO o cuando se utilizó ultrasonido para dispersar GO-F en agua. Por este motivo no se pudo verificar completamente la disposición de las gotas sobre la superficie del material. Sin embargo, se pudo ver una acumulación de gotas en las proximidades del material. En contraste, la emulsión blanco presenta una distribución de gotas de tamaño reducido y dispersadas a lo largo de toda la muestra.

Figura 59. a. ES-2 tratadas con GO-DDA sólido de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.



Fuente: elaboración propia.

Figura 60. a. ES-1 tratadas con GO-DDA-D2000 sólido de diferentes tiempos de oxidación, b. Micrografías de la emulsión blanco y emulsiones tratadas.



Blanco



4H-DDA-D2000



12H-DDA-D2000

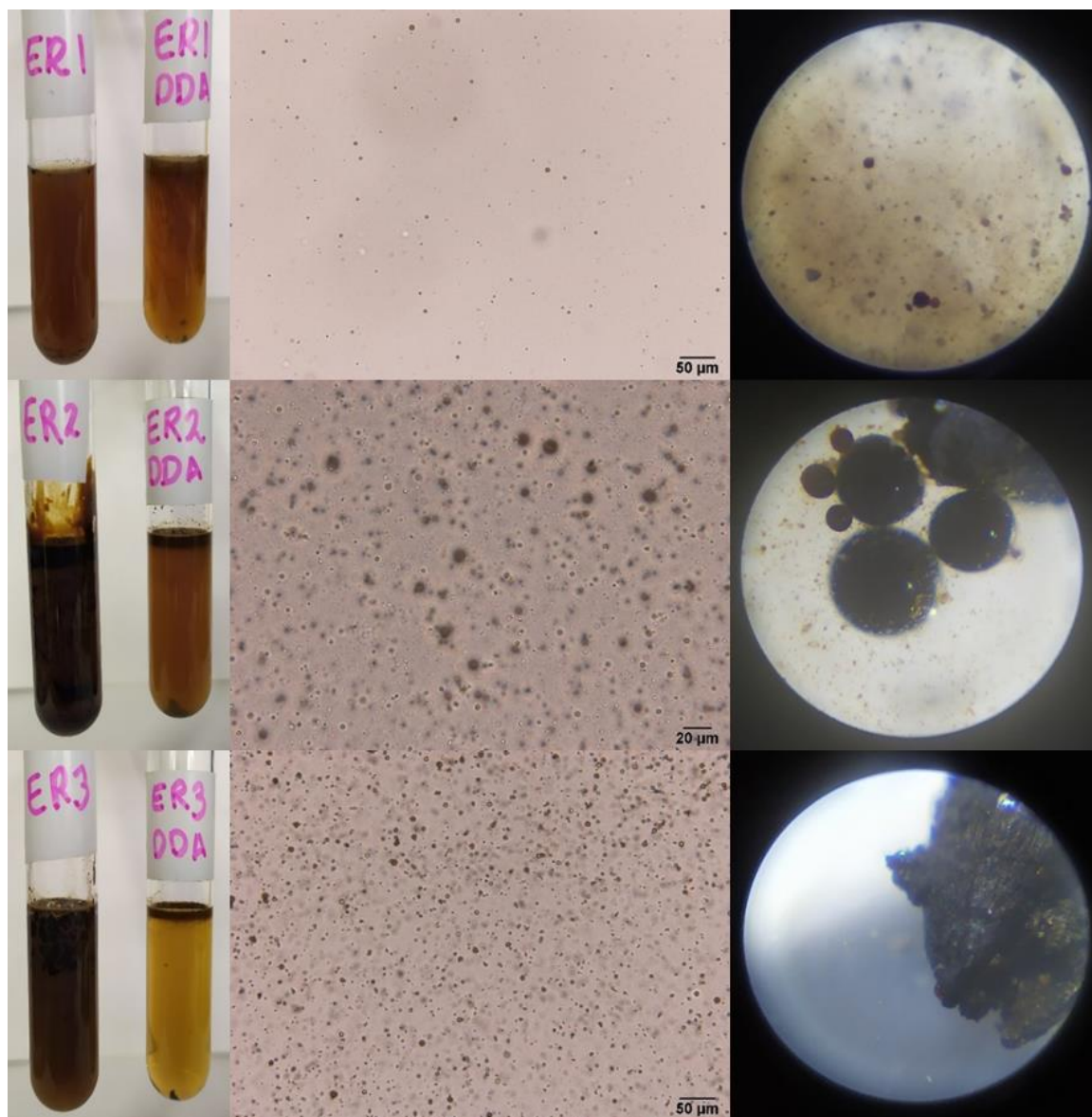


20H-DDA-D2000

Fuente: elaboración propia.

4.5.2 Emulsiones reales. Con la adición de GO-F liofilizado sobre emulsiones reales, se observó un leve cambio en la apariencia: se manifiesta un aclarado muy tenue. Sin embargo, la inspección de la emulsión en el microscopio evidencia el material recubierto de gotas de crudo. Al igual que en el caso anterior, debido a que el material es mucho más grueso y opaco que el GO sin modificar, no se puede ver si las gotas de crudo están atrapadas en él. No obstante, si se puede ver una mayor densidad de crudo junto con el material (figura 61 y 62).

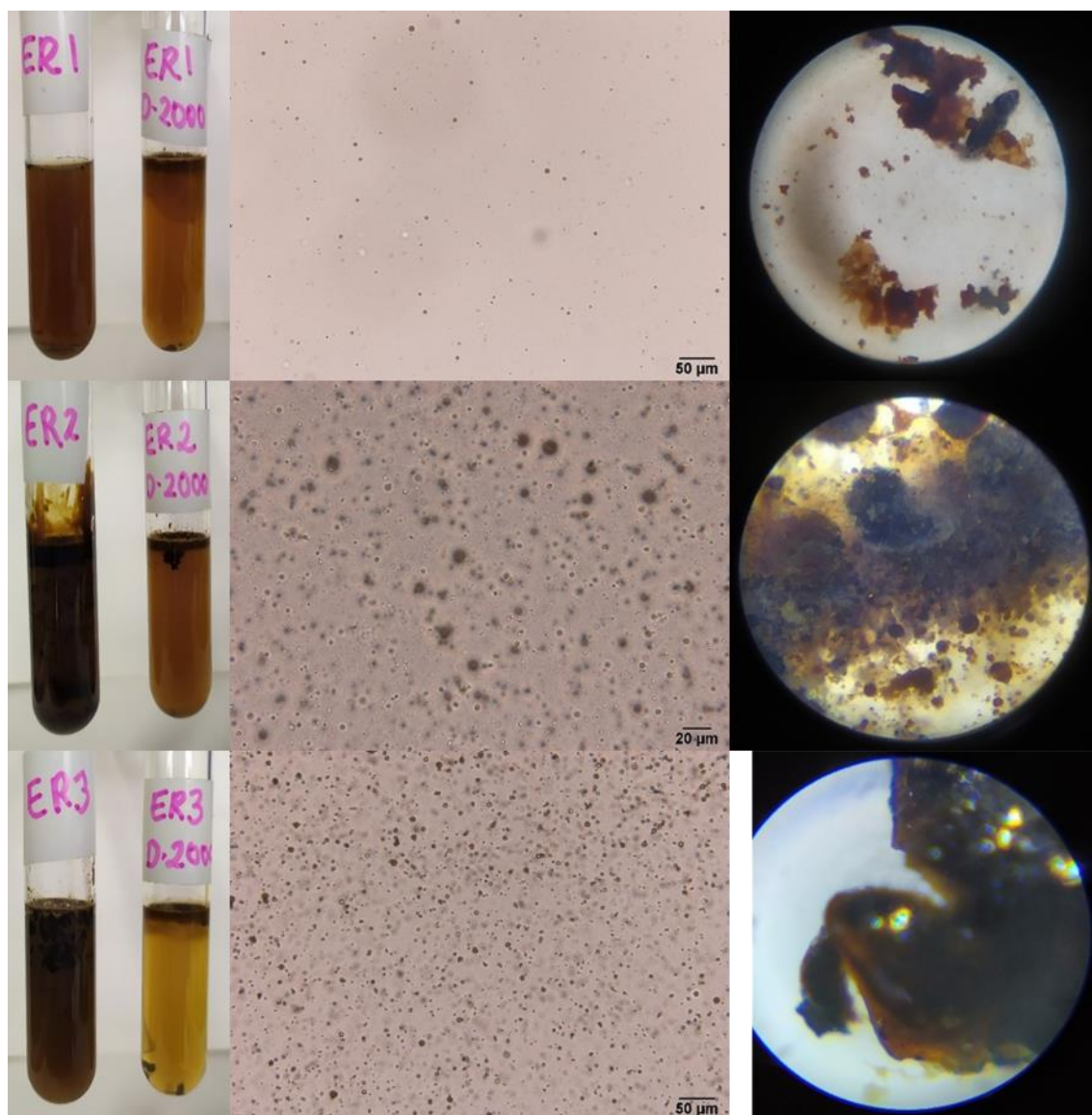
Figura 61. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA sólidos.



Fuente: elaboración propia.

Con el GO-DDA-D2000 se observó mejor la acumulación de gotas y, en algunos casos, floculación. Al igual que en el material dispersado, el GO-DDA-D2000 deja ver mejores resultados que el GO-DDA en aguas de producción reales.

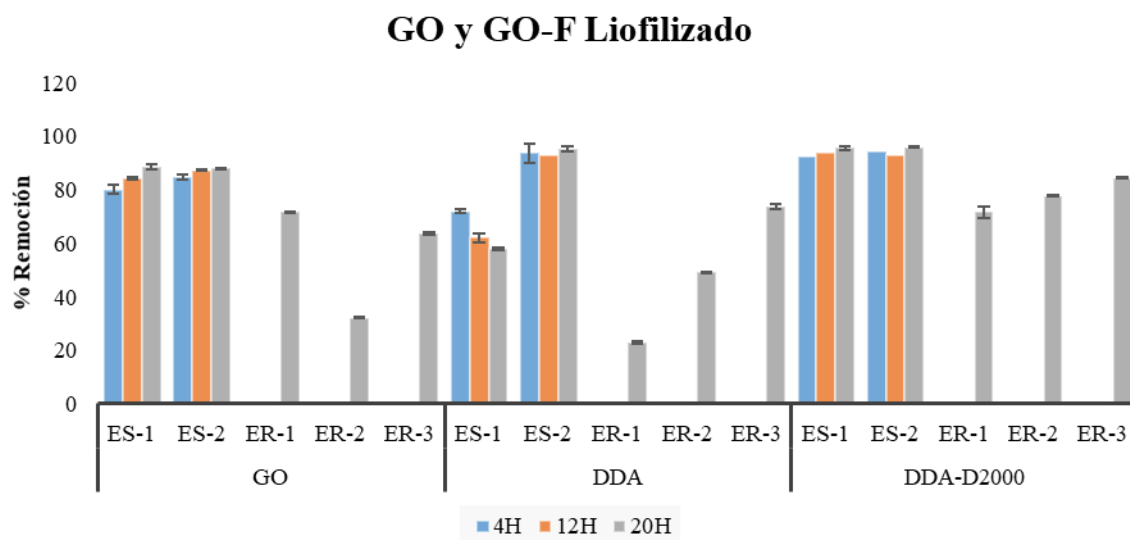
Figura 62. Emulsiones reales tratadas con GO-DDA-D2000 sólidos.



Fuente: elaboración propia.

Se cuantificó el crudo remanente después del tratamiento. Se puede ver claramente en la Figura 63 que el GO-DDA-D2000 proporciona una mejor remoción del crudo en comparación con el GO y el GO-DDA. En la Tabla 16, se puede ver que en la mayoría de los casos la remoción va por encima del 92% cuando actúa sólido en la emulsión.

Figura 63. Relación del porcentaje de remoción entre el GO-DDA y el GO-DDA-D2000 sólido en emulsiones reales y sintéticas.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 16. Relación de porcentajes de remoción entre GO, GO-DDA y GO-DDA-D2000 con emulsiones sintéticas y reales.

Material	GO					GO-DDA					GO-DDA-D2000				
	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3	ES-1	ES-2	ER-1	ER-2	ER-3
	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$
	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem	%Rem
4H	80.2	84.7	-	-	-	72,06	93,79	-	-	-	92,5	94,5	-	-	-
12H	84.3	87.3	-	-	-	62,01	92,92	-	-	-	94,1	92,8	-	-	-
20H	88.8	88.1	71.76	32,1	63,6	57,99	95,16	23,08	49,12	73,82	95,6	96,0	71,6	77,7	84,5

Fuente: elaboración propia.

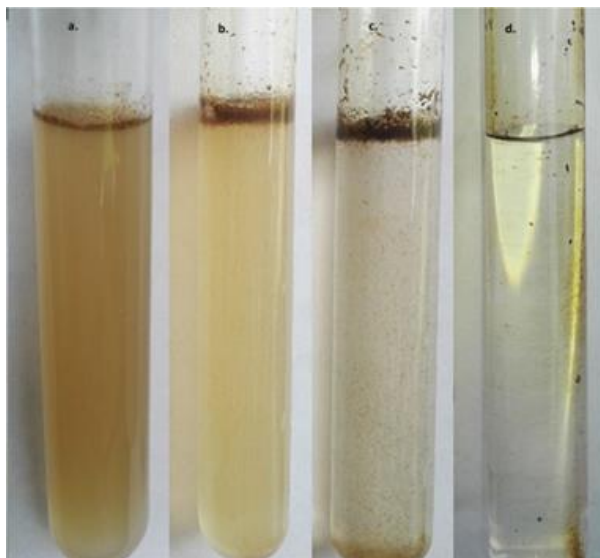
4.5.3 GO-F en columna. Después de la evaluación del material en dispersión y en estado sólido, y confirmar que el mejor desempeño se obtiene con el material en estado sólido, se preparó una columna como se describió en la sección 4.3.2.4 y se empacó con los materiales obtenidos en este trabajo. Cuando se utilizó óxido de grafeno sin modificar, el flujo de la emulsión disuelve el material y eluye el GO

empacado. En contraste, cuando la emulsión se bombeo a través del GO-DDA-D2000 obtuvo mejores resultados, en términos de porcentaje de remoción, tanto en emulsiones sintéticas (ES) como en las reales ER-1 y ER-2, por esta razón este fue el material seleccionado para el empaquetamiento en columna.

El fluido colectado a la salida de la columna empacada con GO-DDA-D2000 fue mucho más claro que en todos los casos anteriores de este trabajo. Esto puede significar que la columna con GO-F puede retener mejor el crudo cuando se mantiene empaquetado, ya que hay una mayor interacción entre las gotas de aceite y las hojuelas de GO-F mejorando así su adsorción ¹⁵⁰. Además de que el material y el crudo adsorbido se contienen en el interior de la columna. En la Figura 64 se puede ver una comparación de los resultados obtenidos en los mejores casos de cada material.

Figura 64. Fotografía del tratamiento de las emulsiones sintéticas: a) referencia, b) emulsión tratada con GO 20H 100ppm, c) emulsión tratada con GO-DDA-D2000 liofilizado, d) emulsión filtrada con GO-DDA-D2000 en columna.

¹⁵⁰ CONTRERAS, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-ospino, E. (2019). Crude oil / water emulsion separation using graphene oxide and amine- modified graphene oxide particles. Fuel, 240(November 2018), 162–168

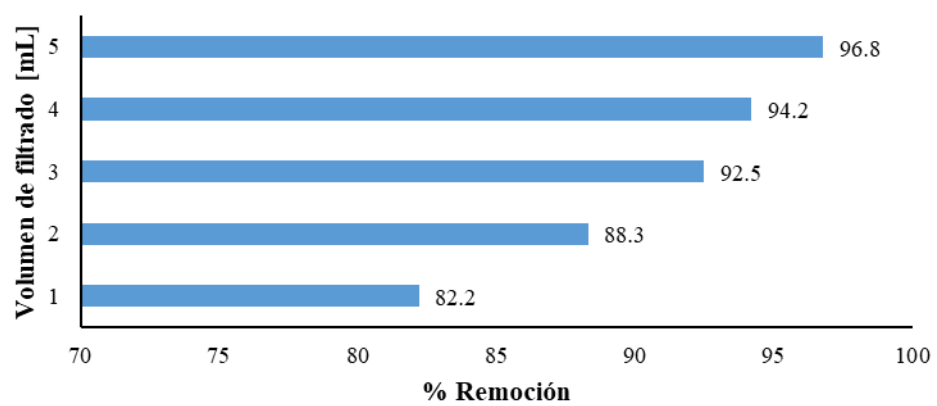


Fuente: elaboración propia.

Al realizar la cuantificación de crudo presente aún en la emulsión después de filtrarla por la columna, se observó un porcentaje de remoción de crudo de $96,8 \pm 0,3 \%$, se logró una remediación del agua de producción eficiente y rápida. El uso de la columna presentó un inconveniente importante, como consecuencia de captura de los hidrocarburos, el material se satura y obstruye el paso de la emulsión. Este revés se solucionó interrumpiendo el bombeo de la emulsión y eluyendo el crudo con diclorometano. Se reanudó el bombeo de emulsión y se evaluó el contenido de crudo en cada ciclo de limpieza. En total se monitoreó el desempeño en cinco (5) ciclos. En la Figura 65 se muestra gráficamente la evolución de la caída de la capacidad de separar las fases.

Se evidencia que el material retiene fuertemente una fracción del crudo con el que interactúa. Es posible que se requiera utilizar un solvente diferente u otras condiciones de limpieza para recuperar el desempeño. Sin embargo, se demuestra que el material GO-DDA-D2000 puede ser utilizado repetidamente en una configuración de columna para la remediación de agua.

Figura 65. Relación de volumen filtrado y porcentaje de remoción.



Fuente: elaboración propia.

5. CONCLUSIONES GENERALES

Se sintetizó exitosamente el óxido de grafeno utilizando el método modificado de Hummers.

Se sintetizaron óxidos de grafeno con tres grados de oxidación. Se verificó instrumentalmente que el tiempo de oxidación está directamente relacionado con el grado de modificación-oxidación.

Se identificaron instrumentalmente, mediante espectroscopia infrarroja en el óxido de grafeno, señales relacionadas con grupos funcionales oxigenados tales como las bandas 3352 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} y $1220 - 1050\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la presencia de grupos hidroxilo, carbonilos y alcoxi, respectivamente.

Se pudo relacionar, con espectroscopia Raman, el tiempo de oxidación y los defectos en la estructura obtenida de óxido de grafeno mediante el aumento de la banda D ubicada en 1350 cm^{-1} a medida que se aumentaba su tiempo de oxidación.

Se confirmó la adición de cadenas orgánicas sobre el óxido de grafeno. Se encontraron las bandas 2850 y 2923 cm^{-1} correspondientes a $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ de las cadenas laterales de las aminas. Así como también se evidencian señales en 2915 , 2847 , 1562 y 1461 cm^{-1} que coinciden con los espectros teóricos de la DDA. Se confirma la reacción de adición de las aminas empleadas.

Se verificó que la distancia interlaminar del óxido de grafeno depende del tiempo y grado de oxidación. Al evaluar los óxidos de grafeno por DRX, se logró observar que mientras más oxidado esté el material, tendrá una mayor distancia interlaminar, debido a la adición de los grupos oxigenados tanto en su superficie como en sus bordes.

Con el análisis hecho por TEM, DRX y SAXS se puede ver que las láminas del GO-DDA se apilaron mientras que para el caso del GO-DDA-D2000 su distancia interlaminal no vario mucho con respecto al óxido de grafeno, pero sí en el número de láminas promedio. Se verificó esto en la apariencia macroscópica de los materiales como el color.

Se verificó el cambio en la hidrofiliidad de los materiales como consecuencia de las modificaciones realizadas al óxido de grafeno. Se incrementó el carácter hidrofóbico de los materiales a los que se adicionaron cadenas orgánicas por adición de las aminas seleccionadas.

Se seleccionó el diclorometano como solvente en la evaluación por extracción líquido-líquido y se preparó la curva de calibración para medir por espectroscopia UV-Vis el contenido de crudo disperso en agua. Dicha metodología se utiliza en las etapas posteriores del trabajo para la evaluación de estabilidad de emulsiones y de la efectividad de los materiales derivados del óxido de grafeno en el rompimiento de las emulsiones.

Se analizó el crudo por ART-FTIR y se encontraron las señales características de estructuras alifáticas (2924 y 2854cm^{-1}), insaturadas (1600 cm^{-1}) y aromáticas (1181 y 893 cm^{-1})

Adicionalmente, se pudo determinar que el crudo empleado para preparar las emulsiones sintéticas tiene alta concentración de asfaltenos, resinas y aromáticos, pero baja concentración de grupos saturados.

Al realizar las variaciones de pH en la fase acuosa de las emulsiones sintéticas, se estimó que su punto isoeléctrico está cercano a pH 5, y que a pH bajos (4-5) su potencial Z tiene valores positivos, mientras que a pH alto (5-10) su potencial Z es negativo.

A las emulsiones reales no fue posible determinar su punto isoeléctrico, posiblemente por la variedad de grupos desprotonados en las aguas de producción reales. Esta es una de las causas de la persistencia de la emulsión a permanecer estables por varios meses.

Se obtuvo relación entre los resultados obtenidos en MALDI y SAXS, ya que en los dos casos se encontraron que los agregados moleculares presentes en el crudo tienen bajo peso molecular y un radio de giro pequeño ($\approx 2\text{nm}$).

Se verificó que el óxido de grafeno y sus derivados tienen un efecto sobre la estabilidad de emulsiones reales y preparadas en el laboratorio. La adición de estos materiales genera la separación de las fases y la clarificación de la fase acuosa.

Se encontró una relación directa entre desempeño del óxido de grafeno y el contenido de sal de la fase acuosa. La sal por sí misma no induce la separación de las fases, pero a mayor concentración de sal una misma concentración de GO induce una desestabilización más acelerada. Esto puede deberse a que las interacciones entre el material y el crudo depende fuertemente de la fuerza iónica de la fase dispersante (fase acuosa).

Se encontró que la velocidad de desestabilización inducida por el óxido de grafeno a concentración constante de sal, no depende de la cantidad de óxido de grafeno. Sin embargo, la adición de una mayor concentración de GO sí supone una mayor desestabilización de la emulsión al final del experimento.

El GO al ser un material altamente hidrofílico, es fácilmente dispersable en el agua. Al agregar el GO dispersado en emulsiones sintéticas, asegurándose, se logra ver

rápidamente una floculación del material con el crudo y un clarificado del agua. Al realizar la misma prueba con emulsiones reales, se logra ver un efecto similar.

Se probó el GO liofilizado tanto en emulsiones sintéticas como reales, en los dos casos se pudo observar un clarificado de la fase acuosa y una floculación del crudo inducida por el material. En las micrografías se puede ver más claramente como las gotas de crudo se depositan en la superficie y bordes de las láminas de GO, demostrando la teoría de la atracción que genera el GO por las gotas de crudo.

Se hicieron pruebas del GO funcionalizado tanto con aminación parcial (GO-DDA-D2000) como con aminación completa (GO-DDA) en dispersión y liofilizado. En el caso del GO-DDA-D2000, se logran pequeñas mejoras con respecto al GO-DDA con respecto a la cantidad de crudo que queda aún disperso en la emulsión después de su tratamiento.

Cuando se usa el GO-DDA-D2000 empaquetado en columna, como un filtro, este logra una remoción del crudo del 96,8% comparado con el GO-DDA-D2000 cuando se usa directamente sobre la emulsión (96%). Además, permite varios ciclos de remoción antes de su saturación.

Durante la elaboración de este proyecto, se logró participar en diferentes actividades académicas, como lo fueron: el *XXV International Materials Research Congress* y el *PetroPhase 2018*, en donde se expusieron los avances tanto en el área de los nuevos materiales como en el área del petróleo.

A su vez, se realizó una pasantía en la ciudad de Barcelona, con el fin de realizar diferentes pruebas que en la ciudad de Bucaramanga no se podían realizar. Esta

pasantía duró 6 meses, en donde se logró un intercambio científico, ya que el Laboratorio de Química Avanzada de Cataluña tenía una gran trayectoria en preparación y análisis de emulsiones, pero poco conocimiento sobre nanomateriales grafíticos y tratamiento de crudo.

Finalmente, se logró publicar un artículo en la revista Fuel titulado "*Crude oil/wáter emulsion separation using Graphene oxide and amine-modified Graphene oxide particles*" en donde se resume parte del trabajo aquí presentado.

BIBLIOGRAFÍA

- ABDULREDHA, M. M., Siti Aslina, H., & Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403–3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014>
- AGUILAR, M. ., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. . (2002). *Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-Floculación*. (Universida).
- AGUILERA, F., Méndez, J., & Laffon, B. (2010). *Review on the effects of exposure to spilled oils on human health*. April, 291–301. <https://doi.org/10.1002/jat.1521>
- AHMAD, A. L., Chong, M. F., Bhatia, S., & Ismail, S. (2006). *Drinking water reclamation from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology*. 191(August 2005), 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.033>
- AHMED, R. M. G., Anis, B., & Khalil, A. S. G. (2021). Facile surface treatment and decoration of graphene-based 3D polymeric sponges for high performance separation of heavy oil-in-water emulsions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105087. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105087>
- ALBERTO, M., Luque-Alled, J. M., Gao, L., Iliut, M., Prestat, E., Newman, L., Haigh, S. J., Vijayaraghavan, A., Budd, P. M., & Gorgojo, P. (2017). Enhanced organophilic separations with mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers. *Journal of Membrane Science*, 526(December 2016), 437–449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.061>
- ARDYANI, T., Mohamed, A., Bakar, S. A., Sagisaka, M., Umetsu, Y., Mamat, M. H., Ahmad, M. K., Khalil, H. P. S. A., King, S., Rogers, S. E., & Eastoe, J. (2019). Surfactants with aromatic headgroups for optimizing properties of graphene/natural rubber latex composites (NRL): Surfactants with aromatic amine polar heads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 545, 184–194.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.012>

ATKINS, P. . (1998). *Química Física* (Sexta edic). Ediciones Omega S.A.

AVEYARD, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 5766 LNCS, 503–546. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04417-5_2

BARCELÓ, L. D., & López, J. (2008). Contaminación y calidad química del agua : el problema de los contaminantes emergentes. *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona)*, 1–27.

BI, Y., Li, W., Liu, C., Tan, Z., Wang, Z., Liu, X., Wang, G., & Jia, X. (2021). Star-shaped quaternary ammonium compounds with terminal amino groups for rapidly breaking oil-in-water emulsions. *Fuel*, 304, 121366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121366>

BOTAS, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Gutiérrez, M. D., Rodríguez-Reinoso, F., & Menéndez, R. (2013). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon*, 52, 476–485. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>

BOURLINOS, A. B., Gournis, D., & Petridis, D. (2003). Graphite Oxide : Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 19(6), 6050–6055.

BRODIE, B. C., Trans, P., & Lond, R. S. (1859). *On the Atomic Weight of Graphite. January*, 249–259.

CAI, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., & Schniepp, H. C. (2012). Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 24992–25002. <https://doi.org/10.1039/c2jm34517j>

CAO, J., Kai, G. Q., & Yong, K. (2012). *Effect of temperature and time on the*

exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction. 5097–5105. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6383-5>

CHANG, Q., Zhou, J. er, Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Cerneaux, S., Wang, X., Zhu, Z., & Dong, Y. (2014). Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 456, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.029>

CHEN, Y., Li, D., Yang, W., Xiao, C., & Wei, M. (2018). Effects of different amine-functionalized graphene on the mechanical, thermal, and tribological properties of polyimide nanocomposites synthesized by in situ polymerization. *Polymer (United Kingdom)*, 140, 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.017>

COELHO, A., Castro, A. V, & Jr, G. L. S. A. (2006). *Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes*. 137, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.051>

CONTRERAS ORTIZ, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2019). Crude oil/water emulsion separation using graphene oxide and amine-modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.151>

DREYER, D., Park, S., Bielawski, C., & Ruoff, R. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228–240. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3

EN, I., & Uni, F. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Th Science of the Total Environment*, 249(1–3), 297–312. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(99\)00524-0](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00524-0)

FANG, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy & Fuels*, 30(4), 3355–3364. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00195>

FINGAS, M. (1995). *Water-in-Oil Emulsion Formation : A Review of Physics and Mathematical Modelling*. 2(1), 55–59.

- FONG, K. K., Tan, I. S., Foo, H. C. Y., Lam, M. K., Tiong, A. C. Y., & Lim, S. (2021). Optimization and evaluation of reduced graphene oxide hydrogel composite as a demulsifier for heavy crude oil-in-water emulsion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 297–305. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.027>
- GENG, Y., Wang, S. J., & Kim, J. (2009). Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid And Interface Science*, 336(2), 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.005>
- GUINIER, A., & Dexter, D. . (1964). X-Rays : A Scientific Tool. *Science*, 143(3608), 793–794. <https://doi.org/10.1126/science>
- GUINIER, André, & Fournet, G. (1955). *Small angle scattering of xray* (M. G. Mayer (ed.)). John Wiley & Sons.
- GUO, J., Liu, Q., Li, M., Wu, Z., & Christy, A. A. (2006). *The effect of alkali on crude oil / water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions*. 273, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.015>
- HA, M., Kwon, H., Cheong, H., Lim, S., Jin, S., Kim, E., Gun, S., Lee, J., & Chul, B. (2012). Urinary metabolites before and after cleanup and subjective symptoms in volunteer participants in cleanup of the Hebei Spirit oil spill. *Science of the Total Environment, The*, 429, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.036>
- HE, S., Qian, Y., Liu, K., Macosko, C. W., & Stein, A. (2017). Modified-Graphene-Oxide-Containing Styrene Masterbatches for Thermosets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(40), 11443–11450. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02583>
- HE, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., Zhang, L., Xing, F., Wang, W., & Gao, J. (2013). *Factors that affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide*. 5, 4843–4855. <https://doi.org/10.1021/am400582n>
- HERRERA-ALONSO, M., Abdala, A. A., Mcallister, M. J., Aksay, I. A., & Prud, R. K.

- (2007). Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. *Lang*, 23(5), 10644–10649. <https://doi.org/doi.org/10.1021/la0633839>
- HIGGINBOTHAM, A. L., Kosynkin, D. V, Sinitskii, A., Sun, Z., & Tour, J. M. (2010). Lower-Defect Graphene Oxide Nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059–2069. <https://doi.org/10.1021 / nn100118m>
- HOFMANN, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4), 754–771. <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>
- HOU, Y., Wang, D., Zhang, X. M., Zhao, H., Zha, J. W., & Dang, Z. M. (2013). Positive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(3), 515–521. <https://doi.org/10.1039/c2tc00114d>
- HU, X., Yu, Y., Zhou, J., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Chang, Q., & Song, L. (2015). The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 476, 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.043>
- HUMMERS, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- IKEDA, N., Aratono, M., & Motomura, K. (1992). Thermodynamic study on the adsorption of sodium chloride at the water/hexane interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1), 208–215. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90405-B](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90405-B)
- JANG, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 424, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.018>
- KOKAL, S. (2005). Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE*

Production & Facilities, 20(1), 5–13. <https://doi.org/10.2118/77497-PA>

KOSEGARTEN, C., & Jiménez, M. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6(2), 1–18.

KRAUL, C. (2013). Water Treatment Challenge. *Living Energy*, 9, 53–54.

KUMAR, S., & Mahto, V. (2016). Emulsification of Indian heavy crude oil in water for its efficient transportation through offshore pipelines. *Chemical Engineering Research and Design*, 115, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.017>

LASHKARBOLOOKI, M., & Ayatollahi, S. (2018). Effects of asphaltene, resin and crude oil type on the interfacial tension of crude oil/brine solution. *Fuel*, 223, 261–267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.029>

LASHKARBOLOOKI, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of Salinity , Resin , and Asphaltene on the Surface Properties of Acidic Crude Oil / Smart Water / Rock System. *Energy&Fuel*, 28, 6820–6829. <https://doi.org/10.1021/ef5015692>

LAVIN-LOPEZ, M. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195–3203. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.032>

LEE, D. W., V, L. D. L. S., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante, A. D., Cole, J. M., & Barnes, C. H. W. (2010). *The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups*. 5723–5728.

LI, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). Small Angle X - ray Scattering for Nanoparticle Research. *Chemical Reviews*, 116, 11128–11180. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00690>

LIU, C., Yang, J., Tang, Y., Yin, L., Tang, H., & Li, C. (2015). Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil-water

separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 468, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.005>

LIU, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966>

LIU, J., Wang, H., Li, X., Jia, W., Zhao, Y., & Ren, S. (2017). Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel*, 189, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.066>

LOBATO, M. D., Pedrosa, J. M., Hortal, A. R., Martínez-Haya, B., Lebrón-Aguilar, R., & Lago, S. (2007). Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1–2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.011>

LYU, R., Xia, T., Liang, C., Zhang, C., Li, Z., Wang, L., Wang, Y., Wu, M., Luo, X., Ma, J., Wang, C., & Xu, C. (2020). MPEG grafted alkylated carboxymethyl chitosan as a high-efficiency demulsifier for O/W crude oil emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116309. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116309>

MALARD, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>

MARCANO, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>

MARFISI, S., & Salager, L. (2004). Principios y Tecnología, DESHIDRATACIÓN DE CRUDO. *Universidad de Los Andes, Cuaderno F*(No. 853PP), 1–37.

MARTÍNEZ, M., Vivas, M., Marrero, S., Meléndez, W., Garbán, G., & Benavides, A.

(2003). Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios Geológicos*, 59, 267–276. <https://doi.org/10.3989/egeol.03595-6103>

MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, M. (2014). *Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua* [Universidad de Barcelona]. <http://hdl.handle.net/2445/58163>

OCHBAUM, G., & Bitton, R. (2018). Using small-angle X-ray scattering (SAXS) to study the structure of self-assembling biomaterials. In *Self-Assembling Biomaterials*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102015-9.00015-0>

OMIDI, S., Kakanejadifard, A., & Azarbani, F. (2017). Noncovalent functionalization of graphene oxide and reduced graphene oxide with Schiff bases as antibacterial agents. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 812–821. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.074>

PACHECO, S., Medina, M., Valencia, F., & Tapia, J. (2006). *Removal of Inorganic Mercury from Polluted Water Using Structured Nanoparticles*. 132(March), 342–349.

PAINMANAKUL, P., Sastaravet, P., Lersjintanakarn, S., & Khaodhiar, S. (2009). Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF). *Chemical Engineering Research and Design*, 88(5–6), 693–702. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.10.009>

PAL, R. (2011). Rheology of simple and multiple emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(1), 41–60. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.10.001>

PINTOR, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters : Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies . A critical review. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>

RADNIA, H., Reza, A., Nazar, S., & Rashidi, A. (2019). Effect of asphaltene on the

emulsions stabilized by graphene oxide : A potential application of graphene oxide in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175(January), 868–880. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.034>

RAMÍREZ, C. X., Torres, J. E., Palacio Lozano, D. C., Arenas-Díaz, J. P., Mejía-Ospino, E., Kafarov, V., Guzman, A., & Ancheyta, J. (2017). Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, 31(12), 13353–13363. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02507>

RANGANATHAN, D., Haridas, V., Gilardi, R., Karle, I. L., & June, R. V. (1998). Self-Assembling Aromatic-Bridged Serine-Based Cyclodepsipeptides (Serinophanes): A Demonstration of Tubular Structures Formed through Aromatic π - π Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(3), 10793–10800.

RAO, C. N. R., Maitra, U., & Matte, H. S. S. R. (2013). Synthesis , Characterization , and Selected Properties of Graphene. In *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. (pp. 1–47). <https://doi.org/10.1002/9783527651122>

RAO, G. P., Lu, C., & Su, F. (2007). *Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes : A review*. 58, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>

RUDIN, A., & Choi, P. (2013). Practical Aspects of Molecular Weight Measurements. In *The Elements of Polymer Science & Engineering*. (Vol. 3, pp. 89–148). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382178-2.00003-1>

RUESS, G. (1947). Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*, 76(3–5), 381–417. <https://doi.org/10.1007/BF00898987>

SAFARPOUR, M., Khataee, A., & Vatanpour, V. (2015). Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 140, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.010>

- SANTHOSH, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Kwan, S., Nirmala, A., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications : A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>
- SCHOLZ, W., & Boehm, H. P. (1969). Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 369(3–6), 327–340. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>
- SHANMUGHARAJ, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.054>
- SHAYAN, N. N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29(3), 1397–1406. <https://doi.org/10.1021/ef502494d>
- SIMOYI, R. H., De Kepper, P., Epstein, I. R., & Kustin, K. (1986). Reaction between permanganate ion and hydrogen peroxide: kinetics and mechanism of the initial phase of the reaction. *Inorganic Chemistry*, 25(4), 538–542. <https://doi.org/10.1021/ic00224a030>
- STAUDENMAIER, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- STOBINSKI, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- SUBRAMANIAN, D., May, N., & Firoozabadi, A. (2017). Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 31(9), 8967–8977.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01039>

TAKEUCHI, K., Kitazawa, H., Fujishige, M., Akuzawa, N., Ortiz-Medina, J., Morelos-Gomez, A., Cruz-Silva, R., Araki, T., Hayashi, T., & Endo, M. (2017). Oil removing properties of exfoliated graphite in actual produced water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 20(December 2016), 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.009>

TANSEL, B., & Pascual, B. (2011). Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use : Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. *Chemosphere*, 85(7), 1182–1186. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.006>

THOMAS, S. (2016). *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* (S. Thomas (ed.)). Elsevier.

TJANDRA, R., Lui, G., Veilleux, A., Broughton, J., Chiu, G., & Yu, A. (2015). Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(14), 3657–3663. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00748>

TUINSTRA, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>

VOLD, R. D. (1965). Emulsions: Theory and practice (Becher, Paul). *Journal of Chemical Education*, 42(12), 692. <https://doi.org/10.1021/ed042p692.2>

WAHI, R., Abdullah, L., Shean, T., Choong, Y., & Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent : An overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015>

WANG, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Phys. Chem C*, 112(22), 8192–8195. <https://doi.org/10.1021/jp710931h>

- WANG, J., Zheng, Y., & Wang, A. (2012). Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops & Products*, 40, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.002>
- WANG, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 226, 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>
- WILLIAM S. HUMMERS, J., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc*, 80(1937), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- WILT, B. K., Welch, W. T., & Rankin, J. G. (1998). Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 12(5), 1008–1012. <https://doi.org/10.1021/ef980078p>
- WOLK, A., Rosenthal, M., Weiß, J., Voigt, M., Wesendahl, J. N., Hartmann, M., Grundmeier, G., Wilhelm, R., Meschut, G., Tiemann, M., & Bremser, W. (2018). Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins. *Progress in Organic Coatings*, 122(November 2017), 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.028>
- WONG, S. F., Lim, J. S., & Dol, S. S. (2015). Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006>
- WU, H., Yi, W., Chen, Z., Wang, H., & Du, Q. (2015). Janus graphene oxide nanosheets prepared via Pickering emulsion template. *Carbon*, 93, 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.083>
- YU, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1913–S1922. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>
- ZHAO, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X. (2011). *Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management*.

10454–10462.

ZHAO, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A. G. L., & Ni, J. (2006). *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms*. 41, 1475–1483. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.02.006>

ZHU, B. Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). *Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications*. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>