

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**ESTUDIO DE REMOCIÓN DE FLÚOR EN SOLUCIONES ACUOSAS  
USANDO GRAFENO FUNCIONALIZADO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
INGENIERA AMBIENTAL**

**ANDREA MELYNA TERÁN GUACHAMÍN**  
andrea.teran@epn.edu.ec

**DIRECTOR: Ph.D. LEONARDO BASILE CARRASCO**  
leonardo.basile@epn.edu.ec

**CODIRECTORA: Ph.D. MARIA BELÉN ALDÁS SANDOVAL**  
maria.aldas@epn.edu.ec

**Quito, Octubre 2021**

## DECLARACIÓN

Yo, Andrea Melyna Terán Guachamín declaro que el trabajo aquí descrito es de mí autoría; que no ha sido presentado previamente para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa vigente

---

**Andrea Melyna Terán Guachamín**

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Andrea Melyna Terán Guachamín, bajo nuestra supervisión.

---

**Ph.D. Leonardo Alberto Basile**

---

**Ph.D. María Belén Aldás Sandoval**

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios, por ser y darme la fuerza que he necesitado para superar todas las pruebas que se han presentado a lo largo de esta investigación, de mi carrera y de mi vida. Infinitas gracias, por tratarme como a su niña consentida.

Agradezco a mis padres, por su entrega sin medida, por desvivirse en busca de mejores días para sus hijos. Gracia por su ejemplo y amor incondicional, gracias por creer en mí y jamás cortarme las alas. Estaré eternamente orgullosa de ser hija de dos seres tan luchadores y aguerridos.

Gracias a mi hermano, por ser mi mejor amigo en esta vida. Gracias porque sé que he llegado a colmar tus límites de paciencia, pero siempre estás ahí tú, dispuesto a perdonarme y recordarme que en realidad “el camino es la meta”.

Gracias a mis abuelitos que son la ternura de mi corazón. Valoro, amo y bendigo su vida. Que su consejo nunca me falte, que su sabiduría siempre pueda iluminarme. Gracias por depositar su confianza en mí, su nieta favorita.

Carlos, mi amor, LO HICIMOS. Vamos por más, vamos por todo. Gracias por ser mi equipo en este camino, gracias por la paciencia y el apoyo. Gracias por elegirme cada día y atreverte a soñar conmigo, te amo.

Gracias a mis tías que siempre han tenido un consejo para darme y se alegran de mis pequeños logros, gracias a mis primos, porque crecimos jugando juntos y hacen parte importante de mi vida. Gracias Silvy e Ivy por su apoyo y amor. Di, gracias por nunca rendirte.

Gracias Kari y Mayri, mis mejores amigas. Gracias por ser mis confidentes y apoyo en todo momento, sobre todo en los más dramáticos. Gracias chicas por nunca dejarme sola, les amo con la vida.



Gracias a mis compañeros de clase y las personas que de una u otra forma hicieron parte de este camino tan agradable. Gracias Hache, Vivi, Karlita, Techis, Isaac, Barri, Eri, Luchito, Erick, fue verdaderamente gustoso compartir salón y experiencias con ustedes, que todo el éxito les llegue y cumplan todos sus sueños, me llevo una parte de ustedes y se llevan una parte de mí, para siempre.

Gracias al Dr. Leonardo Basile, por siempre estar dispuesto a brindar respuestas y soluciones a cualquier acontecimiento que se presentó durante la investigación, gracias por depositar su confianza en mí.

Gracias Ronny de la Bastida por su predisposición desinteresada para desarrollar y llevar a cabo con éxito la presente investigación, sin duda el Laboratorio de Materia Condensada gana mucho con su guía y pasión por la investigación y la ciencia.

En fin, infinita gracias a todos por ser parte de este sueño que está por cumplirse.

## **DEDICATORIA**

A Dios, mis padres, mi hermano, mis abuelitos y tíos.

A Carlos, mi mejor amigo.

A mis primos Ivy y Dieguito.

Melyna Terán

## ÍNDICE GENERAL

DECLARACIÓN .....	I
CERTIFICACIÓN .....	I
AGRADECIMIENTO.....	III
DEDICATORIA.....	V
ÍNDICE GENERAL .....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	IX
ÍNDICE DE TABLAS .....	XII
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XV
LISTA DE ACRONIMOS .....	XVI
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 ANTECEDENTES .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	2
1.2.1 OBJETIVO GENERAL .....	2
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
1.3 ALCANCE.....	3
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 EL FLÚOR EN EL AGUA.....	6

2.1.1	NORMATIVA DE FLÚOR EN EL AGUA .....	7
2.1.2	EL FLÚOR Y LA SALUD HUMANA.....	9
2.1.3	MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLÚOR.....	10
2.2	EL GRAFENO .....	16
2.2.1	DEFINICIÓN.....	16
2.2.2	MÉTODOS DE OBTENCIÓN .....	17
2.2.3	ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES DE GRAFENO.....	21
2.2.4	FUNCIONALIZACIÓN .....	23
3.	METODOLOGÍA .....	25
3.1	EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO .....	25
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS TINTAS DE GRAFENO .....	29
3.2.1	CONCENTRACIÓN.....	29
3.2.2	MORFOLOGÍA.....	30
3.2.3	ÁREA SUPERFICIAL .....	31
3.3	FABRICACIÓN DE ESTRUCTURA POROSA .....	36
3.4	FUNCIONALIZACIÓN .....	38
3.5	PRUEBAS DE REMOCIÓN .....	39
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1	CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA DE LA TINTA DE GRAFENO .....	43
4.1.1	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE GRAFENO.....	43
4.1.2	DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA EXFOLIACIÓN.....	49

4.1.3	DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL .....	51
4.1.4	ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DEL MATERIAL.....	60
4.2	CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE GRAFENO FUNCIONALIZADO Y SIN FUNCIONALIZAR .....	64
4.3	REMOCIÓN DE FLÚOR .....	69
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	72
5.1	CONCLUSIONES .....	72
5.2	RECOMENDACIONES.....	73
	ANEXOS.....	74
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Disposición del sistema de filtración y precipitación.....	11
Fig. 2.2 Esquema de proceso de remoción por membrana.....	12
Fig. 2.3 Esquema del sistema de filtros adsorbentes .....	13
Fig. 2.4 Esquema de funcionamiento de intercambio iónico .....	14
Fig. 2.5 Esquema de la estructura cristalina de grafeno .....	16
Fig. 2.6 Fuerzas aplicadas sobre el material grafitico .....	18
Fig. 2.7 Métodos de exfoliación líquida más utilizados.....	19
Fig. 2.8 Equipo para exfoliación electroquímica .....	20
Fig. 2.9 Hidrogel de grafeno obtenido .....	23
Fig. 3.1 Ilustración esquemática de exfoliación electroquímica de grafito .....	25
Fig. 3.2 Electrodo y contra electrodo de exfoliación .....	26
Fig. 3.3 Sal de sulfato de amonio utilizada .....	26
Fig. 3.4 Fuente de alimentación .....	27
Fig. 3.5 diagrama de flujo del proceso de obtención de tinta de grafeno .....	28
Fig. 3.6 Espectrofotómetro .....	29
Fig. 3.7 Microscopía de Fuerza Atómica .....	31
Fig. 3.8 Solución de azul de metileno .....	32

Fig. 3.9 espectroscopía UV-vis .....	33
Fig. 3.10 Flóculos formados .....	34
Fig. 3.11 Flóculos sedimentados .....	34
Fig. 3.12 Hidrogel ensamblado .....	37
Fig. 3.13 Muestras de hidrogel reposando en peróxido de hidrógeno.....	38
Fig. 3.14 Caja con lámpara de luz UV.....	39
Fig. 3.15 Celda fabricada para experimentación de adsorción .....	40
Fig. 3.16 Hidrogeles sobre papel absorbente .....	40
Fig. 3.17 Hidrogel insertado en la celda .....	41
Fig. 3.18 Equipo dosificador conectado a celda de filtro .....	41
Fig. 4.1 Absorbancia vs longitud de onda .....	44
Fig. 4.2 Pico de transición electrónica identificado .....	45
Fig. 4.3 Espectro de las 20 muestras analizadas .....	46
Fig. 4.4 Absorbancia a 660 nm vs concentración calculada de las muestras .....	48
Fig. 4.5 Dispersión de concentraciones obtenidas .....	49
Fig. 4.6 Curva de calibración de Azul de metileno .....	52
Fig. 4.7 Picos identificados en la curva de calibración .....	52
Fig. 4.8 Análisis de datos .....	61

Fig. 4.9 AFM .....	63
Fig. 4.10 Espectrofotometría FTIR de 4 hidrogeles sin funcionalizar .....	65
Fig. 4.11 Picos de oxidación que corresponden a los grupos hidroxilo. ....	66
Fig. 4.12 Espectroscopía FTIR de muestra expuesta a luz ultravioleta .....	67
Fig. 4.13 Espectroscopía FTIR, muestra 2 expuesta a luz ultravioleta .....	68
Fig. 4.14 Espectroscopía FTIR, muestras expuestas a luz UV por 60 minutos ..	68
Fig. 4.15 Muestra con 60 min a luz UV y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs muestra sin funcionalizar. ....	69



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Sustancias químicas de origen natural cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud.....	7
Tabla 2.2 Requisitos específicos para el agua potable NTE INEN 1108.....	8
Tabla 2.3 Resumen de dosis de ingesta de flúor .....	9
Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de flúor.....	15
Tabla 4.1 Resultados obtenidos en la espectroscopía UV-vis .....	47
Tabla 4.2 Masa de las láminas de grafito antes y después de la exfoliación .....	50
Tabla 4.3 Resultados obtenidos de la determinación de la cantidad de azul de metileno que se debe suministrar en las muestras .....	56
Tabla 4.4 Absorbancia registrada .....	56
Tabla 4.5 Concentración y masa final (residual) de azul de metileno .....	57
Tabla 4.6 Azul de metileno absorbido .....	57
Tabla 4.7 Tabla de resumen .....	58
Tabla 4.8 Área superficial específica de las 5 muestras analizadas .....	59
Tabla 4.9 Tamaños laterales de las 50 muestras analizadas .....	61
Tabla 4.10 Espesor de las 50 muestras analizadas .....	62
Tabla 4.11 Pesos de hidrogeles .....	70
Tabla 4.12 Concentración final de flúor en las muestra de agua .....	71

Tabla 4.13 Capacidad de remoción de los hidrogeles .....	71
--	----

## RESUMEN

El presente estudio se desarrolla con el objetivo principal de estudiar la remoción de flúor en fuentes de agua, utilizando hidrogeles de grafeno funcionalizado. El Flúor es un contaminante presente en fuentes subterráneas y superficiales alrededor del mundo y sus efectos negativos sobre la salud pública han significado un gran reto para los gobiernos en turno. Y se decidió utilizar grafeno porque es un material emergente, con gran cantidad de publicaciones realizadas en los últimos años y cuyas características intrínsecas y adaptables son llamativas para la investigación y la industria.

La síntesis de las tintas se realizó por exfoliación electroquímica de láminas de grafito. Se montó un equipo para ubicar dos electrodos (láminas de grafito) y sumergirlas en un medio electrolito no contaminante (sulfato de amonio), dejar pasar corriente eléctrica y esperar que una de las láminas se exfolie, después dispersar en una solución de agua y etanol a la pasta obtenida en la exfoliación, pasar por un proceso de agitación ultrasónica y centrifugación. Tomar y almacenar la tinta sobrenadante como tinta de grafeno.

Después las tintas se expusieron a un proceso de digestión en un horno funcionando a elevadas temperaturas. Este proceso permitió obtener hidrogeles como estructura tridimensional de grafeno.

Finalmente, utilizando agua contaminada con flúor (a una concentración conocida y controlada), se deja pasar el agua contaminada por un pequeño filtro, de forma que tenga contacto con el hidrogel. Medir la concentración de flúor en el agua después de pasar por el filtro, y así, determinar la capacidad de defluorización del hidrogel de grafeno obtenido.

## ABSTRACT

This study is developed with the main objective of studying the removal of fluoride from water sources using functionalized graphene hydrogels. Fluorine is a pollutant present in underground and surface water around the world and its negative effects on public health have represented a great challenge for governments in turn. It was decided to use graphene because it is an emerging material, with many publications made in recent years and intrinsic and adaptable characteristics that make it eye catching to science and industry.

The synthesis was carried out by electrochemical exfoliation of graphite sheets. A equipment was assembled to located two electrodes (graphite sheets) and immerse them in a non-polluting electrolyte medium (ammonium sulfate), let an electric current pass and wait for one of sheets to exfoliate. Then disperse the past obtained in a solution on water-ethanol and go through a process of ultrasonic stirring and centrifugation. Take and store de supernatant ink as graphene.

Then, expose the inks to a hydrothermal digestion process in an oven operating at elevated temperatures. This process made it possible to obtain hydrogels as a 3D graphene structure.

Finally, the fluorine contaminated water is allowed to pass through a small filter, so that it comes into contact with the hydrogel. Measure the concentration of fluorine in the water after passing through the filter, and thus, determine the defluorination capacity of hydrogel obtained.

## LISTA DE ACRONIMOS

FTIR: Fourier Transform Infrared – Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

AFM: Atomic Force Microscopy – Microscopía de Fuerza Atómica

MB/AM: Methylene blue / azul de metileno

mgF: miligramos de Flúor

gG: Gramos de grafeno

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 ANTECEDENTES

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para el desarrollo de la vida sobre la Tierra (Meenakshi & Maheshwari, 2006), sin embargo, la disponibilidad de agua dulce es limitada y los problemas de contaminación natural y antropogénica actuales han contribuido a la reducción de fuentes de agua aptas para su uso en el desarrollo de las distintas actividades humanas y animales. El agua dulce puede encontrarse como agua superficial o subterránea, esta última representa apenas el 0,6 % del total de los recursos hídricos en la Tierra y es la fuente de abastecimiento mayormente utilizada en zonas rurales o urbanas en varias partes del mundo, en donde no existe sistemas de potabilización de agua (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

A pesar de los innumerables avances tecnológicos y sociales actuales, en pleno siglo XXI el acceso a agua potable sigue siendo un problema sin resolver en varios rincones del Ecuador y del mundo, pese a que el agua potable y el saneamiento son reconocidos como derechos humanos básicos (UNESCO, 2019). En Ecuador, aún es común encontrar zonas donde la red pública de agua potable no está disponible, por lo que la única forma de suministrar agua a estas comunidades, tanto para uso doméstico como para riego y cultivo, son las fuentes naturales superficiales y subterráneas. Es por esto que, cuidar la calidad de los ríos es de real importancia dentro del marco de la seguridad alimentaria y desarrollo de las actividades vitales de los habitantes de esas zonas (CEPAL, 2011). Según el INEC (2016), de los 215 Municipios que proporcionaron información, el 68,8% (148 GADM), brindan servicio integral de agua potable en sus parroquias rurales, lo cual involucra que el 31,2% de los Municipios han desprotegido a las zonas rurales en términos de abastecimiento de agua potable y la población está expuesta a enfermedades de origen hídrico.

En el agua, el flúor se encuentra en forma de fluoruro, su origen puede ser por actividades antropogénicas o reacciones naturales, lo cual depende de las características del acuífero (físicas, químicas, geológicas, etc.) y de las actividades

que se realizan en sus alrededores (Meenakshi & Maheshwari, 2006). El consumo de flúor, en dosis adecuadas, tiene numerosos beneficios debido a que interviene en los procesos de mineralización de huesos y en la formación del esmalte dental (Meenakshi & Maheshwari, 2006). Si se consume por debajo de las cantidades recomendadas por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el déficit puede causar caries e incluso problemas asociados a la fertilidad (Kimambo et al., 2019). Por el contrario, si los límites recomendados son excedidos, afecta principalmente a los tejidos óseos (huesos y dientes) causa fluorosis, provocan lesiones de glándulas endocrinas, tiroides, hígado, riñones y otros órganos (Li et al., 2011).

Según Guashca, (2019), el Ministerio de Salud Pública del Ecuador, ha determinado que, en diferentes provincias de la sierra ecuatoriana, como Chimborazo, Tungurahua y Cotopaxi, se presencian numerosos casos de fluorosis dental debido a las altas concentraciones de flúor en las fuentes de agua, mismas que son usadas como abastecimiento de la población. La fluorosis dental consiste en una pigmentación irreversible en las piezas dentales que terminan por desgastarse y/o romperse y es considerada un grave problema de salud pública (Martinez, 2017).

Con el fin de dar atención a los requerimientos de las comunidades menos aventajadas en términos de abastecimiento de agua potable del país, el presente estudio busca evaluar la eficiencia del grafeno funcionalizado para remover iones fluoruro de cuerpos de agua contaminados y a raíz de los resultados, de ser posible, sugerirlo como alternativa temporal de solución.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la remoción de flúor en soluciones acuosas usando grafeno funcionalizado mediante hidroxilación.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Obtener tinta de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para formar una estructura tridimensional y usarlo como material adsorbente.

Caracterizar la tinta de grafeno mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas para conocer la calidad de las muestras obtenidas.

Funcionalizar las muestras de grafeno poroso con grupos hidroxilos para aumentar su capacidad de adsorción y mejorar la calidad inicial del material.

Comparar la eficiencia de remoción de flúor usando grafeno sin funcionalizar y con funcionalización en soluciones acuosas con el fin de determinar la influencia de la funcionalización en el presente estudio

### **1.3 ALCANCE**

El presente estudio va a utilizar grafeno funcionalizado como material adsorbente para remover iones de flúor de soluciones acuosas. Se pretende que la información obtenida permita conocer la eficiencia del material para atender a este tipo de contaminación y aplicarlo en fuentes de agua que abastecen a varias comunidades de la sierra central del Ecuador y países de la región.

El grafeno posee características que lo convierten en un material altamente atractivo y potencialmente modificable, esta habilidad se aprovechará para funcionalizar la superficie del material, con la intención de mejorar su capacidad para realizar intercambio iónico y así, remover flúor. En este caso, la fabricación del grafeno y las pruebas de adsorción se realizan a nivel de laboratorio, pero se espera que los resultados que sean potencialmente escalables para dar atención a los problemas mencionados en las comunidades afectadas por este fenómeno.



## 1.4 JUSTIFICACIÓN

En Ecuador y varios países de la región, existen localidades en las cuales el abastecimiento de agua para el uso domiciliario y riego de cultivos se da mediante la captación en fuentes naturales subterráneas o superficiales. Por lo cual, cuidar la química y calidad de los cuerpos de agua es fundamental para procurar la buena salud y seguridad alimentaria de las comunidades de las zonas menos privilegiadas. Sin embargo, estas fuentes están expuestas a distintos tipos de contaminación por fenómenos naturales y otros a causa de las actividades antropogénicas en sus alrededores.

Desde esta perspectiva, la búsqueda de métodos eficientes y económicos para asegurar una buena calidad de agua para consumo de la población es una necesidad urgente a nivel nacional y global. Es así que, el presente trabajo de investigación nace como una propuesta para dar atención a uno de los contaminantes presentes en los cuerpos de hídricos y que presenta repercusiones sobre la salud; el flúor. Ya que, según estudios epidemiológicos realizados en (Kempson, 2015), la ingestión de fluoruro por encima del límite máximo permisible afecta principalmente a los tejidos óseos (huesos y dientes) con fluorosis esquelética o dental y otras afectaciones a la salud humana como lesiones de glándulas endocrinas, tiroides, hígado, riñones y otros órganos (Li et al., 2011).

El Ministerio de Salud Pública Ecuatoriano (MSP) y la Organización Panamericana de la Salud (OPS), según (Ruiz et al., 1996) en un estudio de la Dirección Nacional de Estomatología, identificaron zonas con un alto riesgo de fluorosis dental, Cubujies, Licto, Guamote y San Gerardo, en la provincia de Chimborazo; Picaihua, Totoras, El Rosario, García Moreno y Salasaca, en Tungurahua y Poaló, Rumipamba R, Muliquindía, Panzaleo y Saquisilí, en Cotopaxi. Para tener una idea, en Chimborazo se encontraron concentraciones de 1,7 mg de flúor/l y en Tungurahua de 2,5 mg flúor/l de agua y el límite máximo permitido por OMS es 1,5 mg/l (López, 2018).

En respuesta a este problema evidenciado en comunidades ecuatorianas, se propone la remoción de flúor utilizando grafeno sintetizado a partir de láminas de

grafito. El grafeno es altamente atractivo para la academia y la industria por su gran superficie específica, alta movilidad intrínseca, conductividad térmica, conductividad eléctrica, facilidad de modificar, entre otras características (Zhu et al., 2010). Además, se ha decidido sintetizar a partir de exfoliación electroquímica de láminas de grafito porque es un método rápido, utiliza un esquema experimental simple, no requiere productos químicos agresivos con el ambiente y se obtiene un material de alta calidad (Papageorgiou et al., 2017). Por otro lado, todos los instrumentos e insumos necesarios para la fabricación del grafeno por exfoliación electroquímica de láminas de grafito se encuentran disponibles en el Laboratorio de Materia Condensada de la EPN, por lo cual, se puede realizar el ensayo sin necesidad inversiones extravagantes y con un modelo metodológico sencillo y replicable.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 EL FLÚOR EN EL AGUA

Actualmente, se desconoce que haya flúor en su forma elemental en la naturaleza, sin embargo, los compuestos que contienen fluoruros se encuentran casi en todas partes (Vazquez et al., 1997), de hecho, la corteza terrestre tiene alto contenido de flúor en el lecho rocoso, del cual se desprenden fluoruros a causa de procesos naturales como meteorización y lixiviación. La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), anfíboles, micas, criolita, topacio, maladrita y algunas arcillas, son varios de los minerales que se encuentran en abundancia en las rocas ígneas y metamórficas y constituyen estos depósitos con contenido de flúor (Huizar Álvarez et al., 2016). Varios de estos compuestos son solubles en agua y cuando las corrientes hídricas pasan a través de estos depósitos minerales, los fluoruros se disuelven e incorporan en los cauces de agua (Qian et al., 1999).

En las fuentes superficiales, es común encontrar concentraciones naturales de fluoruro por debajo de 0,3 ppm y en las fuentes subterráneas, la concentración natural de fluoruro depende de las características físicas, químicas y geológicas del acuífero, como la acidez, profundidad, temperatura, incluso la acción de los otros elementos químicos presentes (Qian et al., 1999). Además del aporte natural, es necesario considerar la gran influencia de la actividad antropogénica para magnificar las concentraciones de fluoruro de manera directa o indirecta a través de las actividades agroquímicas, el uso de fertilizantes portadores de fluoruro en el suelo puede ser un aporte importante del contaminante en los cuerpos de agua cercanos, asimismo las industrias de ladrillos que usan sales fluoradas que puede llegar a los cuerpos de agua producto del viento, la lluvia o la escorrentía, en fin, varias de las actividades económicas realizadas por el humano pueden desencadenar este tipo de contaminación (Limbozzi, 2011).

### 2.1.1 NORMATIVA DE FLÚOR EN EL AGUA

El consumo de agua contaminada está relacionado con numerosas enfermedades y aún es causa de muerte en el mundo. En este sentido y en respuesta a tal preocupación, la Organización Mundial de la Salud (OMS) elabora las Guías para la calidad del agua potable en la cual se establecen valores referenciales y parámetros mínimos que se deben cumplir en aspectos de calidad del agua para proteger la salud de los consumidores (Gorchev & Ozolins, 1989). Los valores establecidos en esta Guía pueden variar de un país o región a otro dependiendo de su realidad individual.

A continuación, en la **Tabla 2.1**, se muestra la lista de químicos de origen natural cuyo consumo puede afectar a la salud y los límites que respectivamente puede soportar el organismo.

SUSTANCIA	REFERENCIA (mg/l)	OBSERVACIONES
Arsénico	0,01	
Bario	0,7	
Boro	0,5	
Cromo	0,05	Para cromo total
Fluoruro	1,5	Al fijar normas nacionales deben tenerse en cuenta el volumen el agua consumida y la ingesta de otras fuentes
Manganeso	0,4	
Molibdeno	0,07	
Selenio	0,01	
Uranio	0,015	Solo se abordan los aspectos químicos del uranio

Tabla 2.1 Sustancias químicas de origen natural cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud (Gorchev & Ozolins, 1989).

En cuanto al Flúor refiere, se puede observar en la **Tabla 2.2**. que el valor de referencia que la OMS ha asignado a los fluoruros es **1,5 mg/L**.

En Ecuador, en concordancia con lo establecido por la OMS, la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 1108 titulada “Agua potable. Requisitos”, establece los

requerimientos mínimos que debe cumplir el agua potable y que son mostrados a continuación en la **Tabla 2.2**.

PARÁMETRO	UNIDAD	LÍMITE MÁXIMO PERMITIDO
Color	(Pt-Co)	15
Turbiedad	NTU	5
Olor	---	No objetable
Sabor	---	No objetable
<u>Inorgánicos</u>		
Antimonio, Sb	mg/L	0,02
Arsénico, As	mg/L	0,01
Bario, Ba	mg/L	0,7
Boro, B	mg/L	0,5
Cadmio, Cd	mg/L	0,003
Cianuros, CN	mg/L	0,07
Cloro libre residual*	mg/L	0,3-1,5
Cobre, Cu	mg/L	2,0
Cromo, Cr (cromo total)	mg/L	0,05
<b>Fluoruros</b>	<b>mg/L</b>	<b>1,5</b>
Manganeso, Mn	mg/L	0,4
Mercurio, Hg	mg/L	0,006
Níquel, Ni	mg/L	0,07
Nitratos, NO <sub>3</sub>	mg/L	50
Nitritos, NO <sub>2</sub>	mg/L	0,2
Plomo, Pb	mg/L	0,01
Selenio, Se	mg/l	0,01

Tabla 2.2 Requisitos específicos para el agua potable NTE INEN 1108. (INEN, 2020).

El límite permisible para el contenido de fluoruros en las fuentes de abastecimiento de agua tanto públicos como privados a través de las redes de distribución y tanqueros es 1,5 mg/l.

## 2.1.2 EL FLÚOR Y LA SALUD HUMANA

La ingesta de fluoruro es beneficiosa y necesaria para la salud humana siempre y cuando se realice dentro del rango de concentraciones recomendadas por la OMS (0,5 – 1,5 mg/l), entre esos límites, es favorable para el fortalecimiento y mantenimiento de la salud ósea y dental (Kimambo et al., 2019). De hecho, durante la década de los 40's el flúor fue utilizado para combatir las caries dentales porque inhibe el crecimiento de las bacterias orales productoras del ácido que corroe el esmalte de los dientes. Además, los iones F- se unen a los iones de calcio y fortalecen el esmalte dental (Qian et al., 1999). Pero como ya se mencionó, estos beneficios se asignan cuando la ingesta es estrictamente dentro de lo establecido. La ingestión deficitaria o excesiva del ion puede desencadenar en problemas irreversibles para la salud de los tejidos óseos, es decir dientes y huesos. Según el Fondo Internacional de Emergencia de las Naciones Unidas para la Infancia, UNICEF por sus siglas en inglés, varios científicos aseguran que el impacto negativo del fluoruro supera con creces a los beneficios que ofrece (Qian et al., 1999). Por tanto, el hecho de consumir flúor en cremas y otros productos dentales, termina siendo más perjudicial que conveniente.

Ingesta	Rango	Efectos
<b>Deficitario</b>	≤ 0,5 ppm	Asociado a problemas de fertilidad, crecimiento limitado y causante de afecciones dentales y caries (Kimambo et al., 2019).
<b>Correcto</b>	0,5-1,5 ppm	Combatir las caries dentales porque inhibe el crecimiento de las bacterias orales productoras del ácido que corroe el esmalte de los dientes (Qian et al., 1999).
<b>Excesivo</b>	≥1,5 ppm	Puede desencadenar problemas esqueléticos, en dientes y huesos y manifestaciones no esqueléticas como afecciones neurológicas y musculares (Kimambo et al., 2019).

Tabla 2.3 Resumen de dosis de ingesta de flúor (Fuente propia)

### • SITUACIÓN MUNDIAL

Desde hace algunas décadas, la contaminación por fluoruros en el agua es una de las más grandes preocupaciones a nivel mundial (Ali et al., 2016). Dar atención a los problemas de salud que desencadena su consumo excesivo demanda una gran inversión de fondos públicos.

Más de 25 países han reportado niveles altos de fluoruros en las fuentes de agua subterránea, estos cuerpos hídricos abastecen a alrededor de 200 millones de personas, que se exponen a diario a este tipo de contaminación para lograr satisfacer sus necesidades más básicas (Kimambo et al., 2019). Es necesario considerar que varios países de América del Sur y casi todos los países de África no han reportado datos al respecto, por lo cual la cifra podría ser significativamente mayor (Limbozzi, 2011). Además, se ha evidenciado que de los datos reportados, los países en vías de desarrollo están más expuestos y no han logrado dar atención a las comunidades afectadas (Limbozzi, 2011).

- **SITUACIÓN NACIONAL**

En Ecuador, varios estudios han revelado la prevalencia de fluorosis dental en las zonas andinas del país y se relaciona con el hecho de que la actividad volcánica propia de la región incrementa la concentración de flúor en las fuentes de agua subterránea, mismas que son utilizadas como fuente primaria de abastecimiento de varias comunidades (Basantes, 2014). Numerosas investigaciones han puesto en evidencia la preocupación nacional frente a esta enfermedad, especialmente tesis publicadas por profesionales de la salud dental.

### **2.1.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLÚOR**

Tras mencionar la preocupación nacional y mundial frente a las enfermedades asociadas al consumo excesivo de flúor, ha quedado en evidencia la importancia de desarrollar técnicas que permitan remover flúor de fuentes de agua y actualmente existen varias alternativas para lograrlo, entre los que se puede mencionar, precipitación y coagulación, adsorción, intercambio iónico y procesos por membrana (Kimambo et al., 2019).

- **COAGULACIÓN Y PRECIPITACIÓN**

Básicamente, la coagulación y precipitación es una técnica que busca que, mediante la aplicación de algún químico coagulante, se formen nuevos compuestos insolubles lo suficientemente pesados, de esta forma se facilita su sedimentación. En la remoción de flúor es una técnica en la cual se administran compuestos de calcio y fosfato a la muestra contaminada. Al realizar esta mezcla de compuestos para que al reaccionar los se produzca fluoruro de calcio y/o fluorapatita, que son compuestos que teóricamente pueden precipitarse. Sin embargo, en estudios recientes se ha demostrado que una vez que se han formado estos compuestos precipitables, la forma más sencilla y rápida de remoción es poner la mezcla de agua contaminada en contacto con un material filtrante, por lo cual después de homogenizar la muestra se pone en contacto con una cama de grava o carbón de grano grueso (Fewtrell et al., 2006).

Las plantas de tratamiento que utilizan el proceso de precipitación, como se muestra en la **Figura 2.1.**, comprenden un espacio donde se realiza la mezcla contaminada de flúor con los compuestos de calcio y fosfato; enseguida, se ubica una cama de grava o carbón de grano grueso y al final, un tanque para almacenar el agua limpia. El agua atraviesa de un lugar al otro por acción de la gravedad o por succión. (Fewtrell et al., 2006).

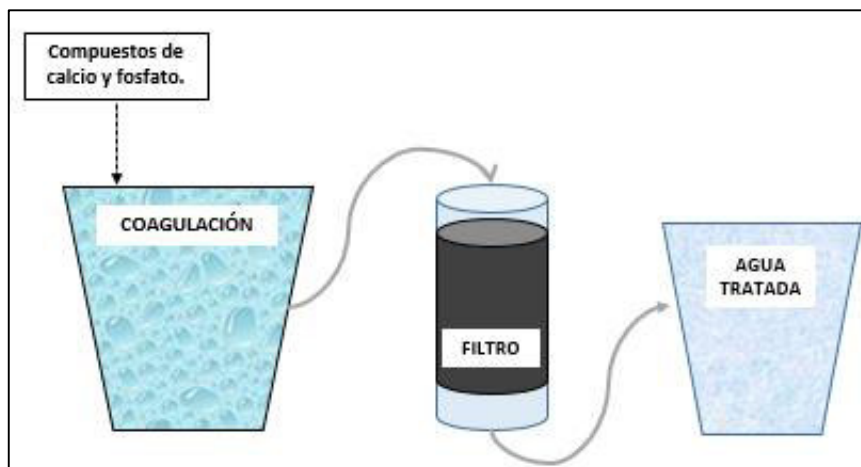


Fig. 2.1 Disposición del sistema de filtración y precipitación (Fuente propia).

En el tanque de coagulación se forman compuestos de fluoruros cálcicos y fosfatados que ya no son solubles y pueden ser filtrados, gracias a que han



alcanzado un tamaño y peso mayor al que tenían cuando se encontraban en forma de ion.

- **PROCESOS POR MEMBRANA**

Consiste en un proceso físico en el cual los contaminantes son removidos porque se aplica presión sobre el agua contaminada y se obliga a que pase por una membrana semipermeable y se espera que la membrana de ósmosis inversa rechace a los iones por su carga o tamaño (Meenakshi & Maheshwari, 2006). Últimamente, este método ha sido bastante estudiado y perfeccionado por ventajas como el bajo costo de operación, la capacidad de recuperación del material, además alta eficiencia de remoción.

Para el caso del flúor se puede realizar remoción con dos tipos de membrana, por un lado, una de baja presión que remueve los sólidos disueltos más grandes y otra de alta presión que logra la remoción de todos los sólidos suspendidos. Obviamente, la remoción a alta presión es más eficiente, de hecho para flúor se ha reportado eficiencia sobre el 98% usando este método (Meenakshi & Maheshwari, 2006). El funcionamiento de este método ha sido esquematizado a continuación en la **Figura 2.2**.

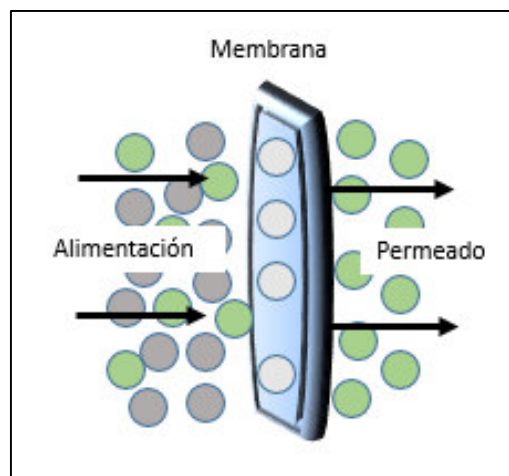


Fig. 2.2 Esquema de proceso de remoción por membrana (Fuente propia).

Se obliga a pasar los iones por una membrana semipermeable diseñada específicamente para retener uno u otro tipo de ion o sólido. En este ejemplo, se puede observar que los iones de color verde logran pasar la membrana semipermeable, mientras que los iones grises no logran permear la membrana y se quedan atrapados.

## • ADSORCIÓN

Consiste en el paso del agua contaminada a través de un filtro que contiene un material adsorbente como la alúmina activada, carbón activado o arcillas (Qian et al., 1999). Los adsorbentes son materiales granulares con estructuras porosas, lo cual les confiere una elevada área superficial, es entre esos micro poros donde se adhieren los distintos tipos de contaminantes (Fewtrell et al., 2006).

En resumen, este método se basa en dejar que el agua contaminada entre en contacto con una columna filtrante hecha de un material poroso, puede ser carbón activado, arcilla, zeolita, incluso hay quienes trituran material pétreo y lo disponen muy compacto para que haga el lugar de columna lecho filtrante. Cuando el agua intenta pasar entre los espacios intermoleculares de la columna, deja los iones y sólidos suspendidos adheridos a los poros y micro poros del material.

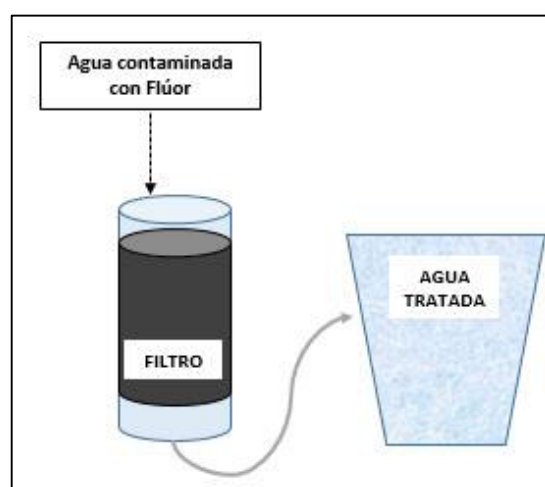


Fig. 2.3 Esquema del sistema de filtros adsorbentes (Fuente propia)

El esquema que se muestra, es un tanque alargado verticalmente que tiene el lecho adsorbente a lo largo de la columna, al fondo del tanque está el grifo de desalojo,

esta disposición permite un mayor tiempo de contacto del agua con el lecho filtrante. En la depuración del agua por adsorción la forma en la que se dispone el filtro en la figura, es la más común.

- **INTERCAMBIO IÓNICO**

Este proceso consiste en una resina a la que se encuentran anclados grupos funcionales o iones con la misma carga del contaminante que se quiere remover, así, se da lugar a un proceso de intercambio, donde la resina renuncia al grupo funcional anclado y permite que el contaminante presente en el agua se adhiera a su estructura. En el caso de la resina para remover fluoruros, puede estar anclada a iones de cloro, los cuales serán reemplazados por el ion de flúor. Este proceso se repite hasta que los iones de flúor han saturado la resina (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

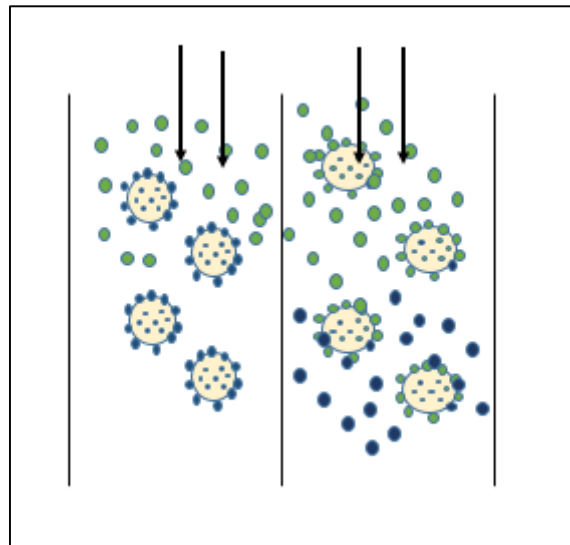


Fig. 2.4 Esquema de funcionamiento de intercambio iónico (Fuente propia)

En el lado izquierdo puede observarse que la resina tiene iones azules adheridos inicialmente, al tener contacto con los iones verdes presentes en el agua, se intercambia el ion azul, por el ion verde, de esta forma, los contaminantes (ion verde) quedan adheridos a la resina, mientras que los iones que se desprenden, se descargan en el efluente.

A continuación, se resumen las principales ventajas y desventajas de los métodos expuestos anteriormente para la remoción de fluoruros.

<b>MÉTODO</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>COAGULACIÓN PRECIPITACIÓN</b>	Alta eficiencia de remoción Alcance rural. Usan químicos accesibles.	Puede ser costoso. Formación de lodos. Requiere de control de pH. Requiere de plantas con diseños más elaborados.
<b>ADSORCIÓN</b>	Variedad de materiales aptos para el fin. Alta eficiencia de remoción Buena relación costo/beneficio. Operación simple.	Requiere control de pH. No se realiza adsorción de un contaminante en particular. Es necesario pensar en la disposición final de las resinas.
<b>INTERCAMBIO IÓNICO</b>	Alta eficiencia de remoción de flúor. Remoción altamente selectiva.	Es necesario pensar en la disposición final de las resinas. El costo puede elevarse por la fabricación o adquisición de resinas. Requiere control del pH.
<b>MEMBRANAS</b>	Alta eficiencia de remoción de flúor. Larga vida útil de la membrana. Amplio rango de pH permitido. Operación simple.	Costoso. El agua se torna ácida y necesita corrección de pH. Genera salmuera y requiere de disposición final técnica.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de flúor (Fuente propia)

## 2.2 EL GRAFENO

### 2.2.1 DEFINICIÓN

El grafeno es una mono capa de átomos de carbón unidos por enlaces híbridos  $sp^2$  dispuestos de forma hexagonal (Du & Hui-Ming Cheng, 2012), tal como se esquematiza en la **Figura 2.5**. Es un compuesto emergente que ha despertado el interés de estudio, lo cual se ha evidenciado en la gran cantidad de artículos de investigación sobre grafeno que se publican anualmente desde sus inicios hace aproximadamente 40 años (Papageorgiou et al., 2017).

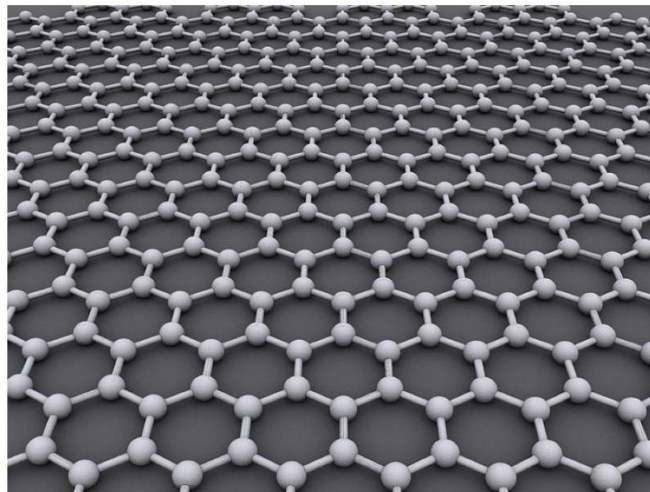


Fig. 2.5 Esquema de la estructura cristalina de grafeno (Fuente propia)

Se cree que el grafeno es el material más delgado y fuerte del universo (Du & Hui-Ming Cheng, 2012), es conocido como “la madre de todas las formas grafiticas de carbón” y posee propiedades y características intrínsecas que lo hacen atractivo para la academia y para la industria, además es altamente modificable, lo que permite potencializar sus propiedades y beneficios a través de procesos adicionales (Papageorgiou et al., 2017).

Entre muchas más, algunas de las propiedades que hacen del grafeno un material altamente atractivo son su estructura rígida, elevada conductividad térmica, impermeable frente a gases, alta movilidad intrínseca y ópticamente transparente (Papageorgiou et al., 2017), es más barato que otros materiales debido a que se puede obtener fácilmente usando grafito como precursor y es considerado como

uno de los materiales más fuertes alguna vez desarrollados y puede ayudar a mejorar las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas (Du & Hui-Ming Cheng, 2012), además, tiene una alta área superficial (2630 m<sup>2</sup>/g), esta característica le permite ser utilizado como material adsorbente, el grafeno tiene infinitas posibilidades para modificar o funcionalizar su estructura de carbono, lo que permite potencializar sus beneficios (Zhu et al., 2010). En conjunto, estas cualidades le permiten tener una larga gama de aplicaciones.

### **2.2.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN**

Desde sus inicios, el grafeno es un material que despertó el interés en la comunidad científica por sus características únicas y diversas aplicaciones (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012), por lo cual, se han publicado numerosos estudios acerca de las formas de obtener grafeno, ya que se ha demostrado que la calidad del material depende de la precisión del métodos de síntesis (Du & Hui-Ming Cheng, 2012).

- **MÉTODOS TOP DOWN**

Los métodos Top - Down, que en español significa de arriba hacia abajo, se refiere a los métodos que se obtienen a partir de la descomposición de compuestos más grande. Estos métodos permiten re ensamblar las partículas desintegradas y darle al material las características deseadas, así se logran estructuras más fuertes y de mejor calidad (Tour, 2014).

- **EXFOLIACIÓN MECÁNICA**

En el concepto de métodos top-down, las capas de grafeno se desprenden del grafito. Idealmente, se busca vencer las fuerzas de Van der Waals del material grafitico para desprender capa por capa el grafeno (Yi & Shen, 2015). Se puede vencer los enlaces aplicando una fuerza normal o una lateral, como se muestra en la **Figura 2.6**, en cualquiera de los dos casos, este tipo de exfoliación consiste en el sometimiento de una lámina de grafito a repetidas exfoliaciones con cinta, para posteriormente ser depositada en un sustrato. De este método se obtienen los cristales de la más alta calidad que actualmente se usa únicamente para fabricar

prototipos a nivel de laboratorio (Papageorgiou et al., 2017) y una de los desafíos que no supera este método es la escalabilidad o producción masiva (Nicolosi et al., 2013).

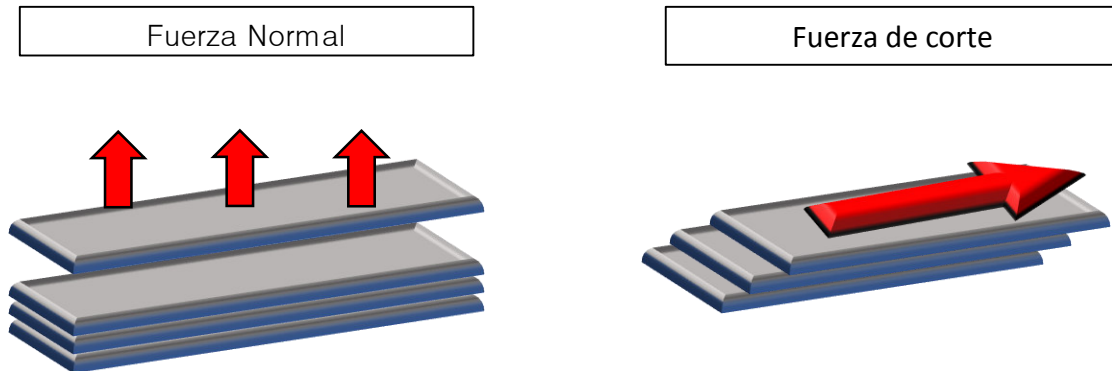


Fig. 2.6 Fuerzas aplicadas sobre el material gráfitico (Fuente propia)

### ➤ EXFOLIACIÓN LÍQUIDA

El problema de escalabilidad asociado a la exfoliación mecánica de grafito puede verse resuelto con la exfoliación de materiales multicapas en fase líquida, ya que se puede obtener nano hojas dispersas del material (Nicolosi et al., 2013). En este caso, la exfoliación en fase líquida de grafito da lugar a la formación de nano capas de grafeno. Los tres mecanismos más utilizados de exfoliación líquida, tal como se ilustra en la **Figura 2.7**, son: A) la intercalación iónica, B) el intercambio iónico y C) la exfoliación asistida por sonicación (Nicolosi et al., 2013). El primero, consiste en un ambiente líquido donde los iones intercalan las capas del material, provocando que se hinche y debilite las fuerzas de atracción intermolecular, finalmente las capas del material se separan por agitación. Por otro lado, la exfoliación por intercambio iónico se da cuando el material multicapas contiene iones adheridos en los espacios interlaminares y se intercambian por otros presentes en el medio acuoso, provocando debilitar las fuerzas intermoleculares y al igual que en el caso anterior por agitación se vencen definitivamente los enlaces. Finalmente, la exfoliación asistida por sonicación depende del tipo de solvente que utiliza, se logra la formación de nano capas de buena calidad cuando se realiza con un solvente

apropiado, por el contrario, si no se utiliza un buen solvente se da la reagrupación del material ya exfoliado (Nicolosi et al., 2013).

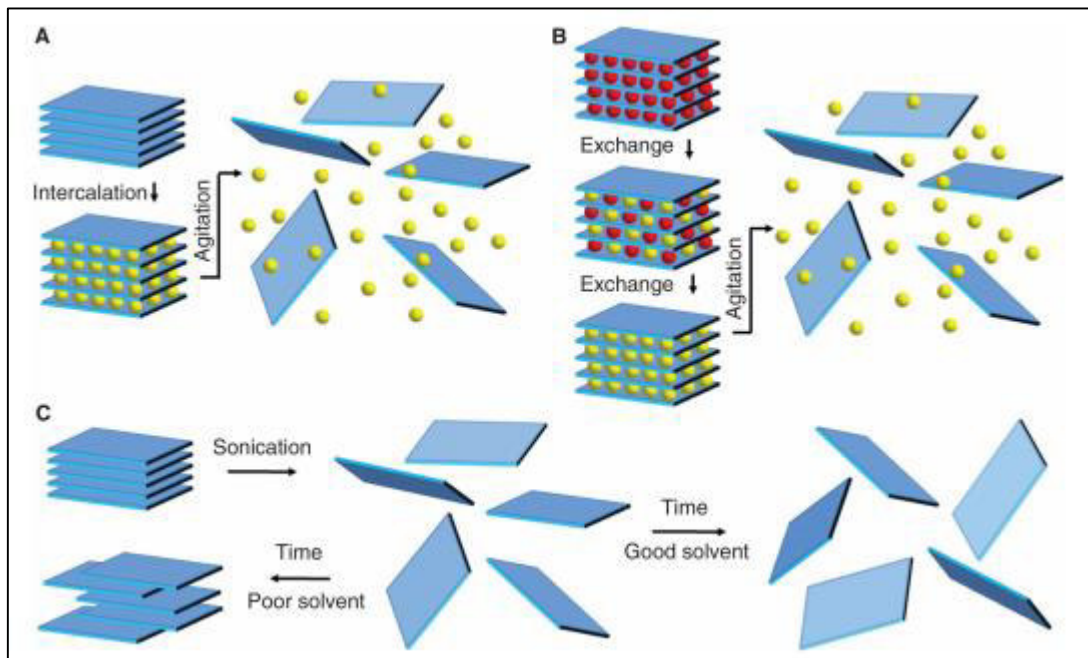


Fig. 2.7 Métodos de exfoliación líquida más utilizados. En A se observa intercalación iónica, B muestra intercambio iónico y C muestra exfoliación asistida por agitación ultrasónica. (Nicolosi et al., 2013).

## ➤ EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA

Finalmente, la exfoliación electroquímica sigue el principio de intercalación de iones entre las capas del grafito, debilitando así las fuerzas de Van der Waals del material. La intercalación en este tipo de exfoliación se da por acción del paso de un voltaje a través de una lámina de grafito que actúa como electrodo, si se aplica un potencial positivo, la carga del electrodo es positiva, entonces atrae aniones como fluoruros o sulfatos y ocurre lo mismo si se aplica un potencial negativo, pero en ese caso se atrae cationes como magnesio o litio. En cualquiera de los dos casos, se logra la intercalación de iones en los espacios inter laminares (Yu et al., 2015).

Típicamente, como se muestra en la **Figura 2.8**, los elementos necesarios para montar un sistema de exfoliación electroquímica son: electrodo, contra electrodo, medio electrolítico y fuente de poder (Yu et al., 2015).



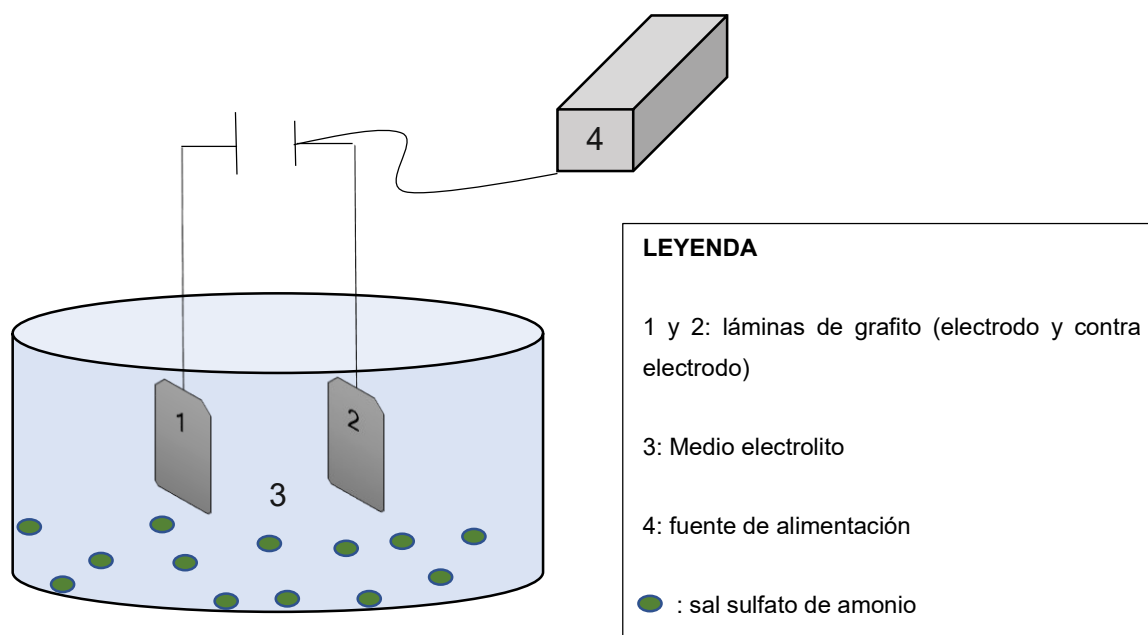


Fig. 2.8 Equipo para exfoliación electroquímica (Yu et al., 2015)

En la presente tesis, este fue el método utilizado para obtener la tinta de grafeno, que, al ser sometida a un procedimiento de digestión a elevada temperatura, se ensambla en un hidrogel poroso. Es un método con numerosas ventajas económicas.

#### • MÉTODOS BOTTOM-UP

Los métodos bottom-up, que en español significa de abajo hacia arriba, se refiere a los métodos que al compactar partículas muy pequeñas se logra la construcción de bloques de grafeno. Es decir, que el acoplamiento de estructuras anatómicas logran el ensamblaje de estructuras complejas de grafeno de muy alta calidad (Papageorgiou et al., 2017).

#### ➤ DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

En este método, materiales en estado gaseoso son descompuestos en reactores calientes por catálisis o pirólisis, que finalmente decantan formando estructuras más compuestas (Matsumura, 1989). Para la obtención de grafeno mediante este método, los hidrocarburos son los gases precursores, los átomos de carbono empiezan a decantar formando láminas orgánicas (Papageorgiou et al., 2017).

Se siguen investigando y desarrollando técnicas que permitan llevar las láminas de grafeno desde el metal donde decantó hacia un sustrato que permita el análisis de las características y calidad del material, ya que se ha demostrado que la mala manipulación en la transferencia del material afecta considerablemente la calidad del compuesto (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012).

### **2.2.3 ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES DE GRAFENO**

La construcción de estructuras tridimensionales, previenen la reagrupación de las capas de grafeno obtenidas en la tinta (Liu et al., 2017). De hecho, en muchos casos, el éxito en la remoción de contaminantes radica en la porosidad y el área superficial del material, para lo cual se fabrica macroestructuras porosas 3D basadas en grafeno (Liu et al., 2017). Estas estructuras tridimensionales consisten en redes con macro, meso y microporos que le asignan al material una elevada área superficial, capacidad para transportar iones y electrones. Actualmente, se fabrican en varias presentaciones, como aerogeles, hidrogeles, esponjas o espumas.

#### **➤ GRAFENO 3D CON MACROPOROS**

La construcción de esponjas de grafeno es otra forma de prevenir el reagrupamiento de las láminas, además, estas estructuras presentan macro poros bien definidos e interconectados, esta característica les asigna una elevada área superficial y mejora la capacidad de electrosorción y poseen (Liu et al., 2017). Una de los métodos desarrollados para la síntesis de esponjas de grafeno, la liofilización directa de una solución de tinta de grafeno y luego someter el material a un recocido en una atmósfera de nitrógeno, logrando un material con elevada área superficial, elevada capacidad de electrosorción, por lo que puede ser utilizada para remover iones que contaminan las aguas, como la sal, otro de los beneficios de este tipo de estructuras tridimensionales, es que son potencialmente recuperables y reutilizables (Liu et al., 2017).

#### **➤ GRAFENO ACTIVADO**

Una forma de obtener una estructura tridimensional de grafeno con elevada área superficial y evitar la reagrupación de las láminas, es el grafeno activado, que consiste en intercalar las láminas de grafeno con nano partículas de sílice recubierto con tiocarbohidrazida y exponer esta estructura a un proceso de activación alcalina (Liu et al., 2017).

### ➤ **ESTRUCTURAS SOLIDIFICADAS DE GRAFENO**

La solidificación es otro método para obtener una estructura tridimensional porosa a partir de la tinta. Consiste en sumergir objetos de zinc en dispersiones acuosas de tinta de grafeno, logrando gelificar el material y obtener una estructura porosa de grafeno parecida al hidrogel, con elevada área superficial debido a la porosidad (Liu et al., 2017).

En fin, existen varios métodos desarrollados para obtener distintas formas tridimensionales de grafeno de muy buena calidad, en la mayoría de las publicaciones el material obtenido tiene características muy prometedoras, lo que le asigna un largo espectro de aplicaciones en distintas industrias, como nanotecnología, electrónica, química y tratamiento del agua, etc. Por si sus características intrínsecas no fueren suficiente, varios reportes recientes proponen métodos para potenciar el área superficial, en fin, mejorar la calidad del material utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOH, KMnO<sub>4</sub> y otros químicos para funcionalizar el material (Liu et al., 2017).

### ➤ **HIDROGEL DE GRAFENO**

Otros estudios han revelado la posibilidad de construir hidrogeles porosos de grafeno, obtenidos a partir de tinta de grafeno. La fabricación de estas estructuras, consiste en exponer la tinta a una reducción hidrotermal, entonces las láminas reducidas de grafeno se ensamblan de tal forma que el hidrogel es una estructura porosa, por lo cual presenta una elevada área superficial (Liu et al., 2017).

Esta reducción se realiza en una autoclave a altas temperaturas, alrededor de 180 °C. Durante el proceso hidrotermal, se da una reducción química en las láminas del material, las cuales se van uniendo una con otra hasta ensamblar una estructura

tridimensional, un hidrogel con un amplio rango de tamaños de poros (Xu et al., 2014).

Debido a la disponibilidad de los equipos suficientes en el Laboratorio de Materia Condensada, de la Facultad de Ciencias en la Escuela Politécnica Nacional, se ha decidido ensamblar hidrogeles fabricados a partir de tintas de grafeno y utilizarlos como estructura tridimensional porosa en la remoción de Flúor en el agua. Cabe recalcar, que es la primera vez que se intenta construir este tipo de estructuras 3D en la EPN.



Fig. 2.9 Hidrogel de grafeno obtenido (Fuente propia).

#### **2.2.4 FUNCIONALIZACIÓN**

La funcionalización es ampliamente utilizada como estrategia para mejorar las características físicas y químicas del material. La funcionalización puede mejorar características intrínsecas del material como la solubilidad e incluso puede combinar propiedades de otro tipo de materiales (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

Es posible enumerar una larga lista de tipos de funcionalización que se pueden aplicar sobre las estructuras de grafeno, sin embargo, a continuación, se describe brevemente varias de las más comunes:

- **OXIDACIÓN - CARBOXILACIÓN**

Es una de las técnicas de funcionalización más comunes, consiste en oxidar la estructura carbónica introduciendo grupos carboxilo y otros enlaces de oxígeno. El objetivo de este método de oxidación es eliminar las partículas metálicas adheridas que son subproducto propio de varios métodos de síntesis (Hirsch & Vostrowsky, 2005). Este mismo principio de oxidación ocurre cuando se desea anclar otros grupos funcionales como hidroxilo, carbonilo, incluso para anclar grupos nitrilo. El objetivo que persigue esta investigación es el anclaje de grupos hidroxilo, bajo el principio de oxidación.

- **AMIDACIÓN**

Se llama amidación al proceso de activación en el cual los grupos carboxilo se convierten en carboxiamidas. La amido-funcionalización permite abrir nuevas rutas de enlaces para el material, se puede enlazar con polímeros, péptidos y así formar nuevos y diferentes conjugados (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

Otras clases de funcionalización son: la eterización (anclar grupos éster), cloración, bromación, hidrogenación, etc.

### 3. METODOLOGÍA

El grafeno es un nano material con una gama amplia de aplicaciones, por lo cual su investigación está abierta a la búsqueda de nuevos métodos de obtención, de tal forma que la relación de costo y beneficio del material mejore sustancialmente. En este sentido, en el presente estudio, se obtiene la tinta de grafeno por exfoliación electroquímica de láminas de grafito, método que ha tomado fuerza en la última década por dichas razones (Yu et al., 2015).

#### 3.1 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO

La exfoliación electroquímica de láminas de grafito, consiste en una intercalación de iones entre las capas grafiticas (Yu et al., 2015). Este método, permite obtener un grafeno de alta calidad y con elevada área superficial (Su et al., 2011).

En la **Figura 3.1.** se ilustra el montaje del equipo utilizado en el presente estudio para la exfoliación electroquímica de grafito.

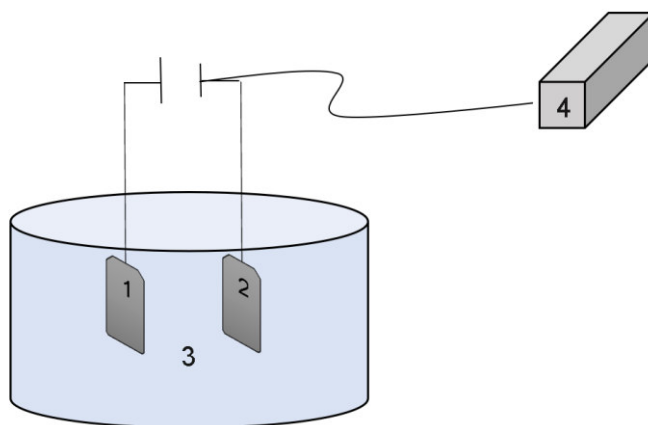


Fig. 3.1 Ilustración esquemática de exfoliación electroquímica de grafito (Fuente propia).

Los elementos involucrados en la exfoliación electroquímica son: (1) lámina de grafito de 2x1 cm, que actúa como electrodo de trabajo, (2) lámina de grafito de 2x1 cm actuando de contra electrodo, (3) medio electrolítico y (4) fuente de alimentación (Yu et al., 2015). Actualmente, se utilizan distintos solventes como medio electrolito, especialmente ácido sulfúrico por la calidad de material que se obtiene (Su et al., 2011). Sin embargo, en el presente estudio se decidió utilizar sal de sulfato de amonio.



Fig. 3.2 Electrodo y contra electrodo de exfoliación (Fuente propia)

En la exfoliación, se utilizaron láminas de grafito de 2 x 1 cm como electrodo y contra electrodo de trabajo



Fig. 3.3 Sal de sulfato de amonio utilizada (Fuente propia)

Se decidió utilizar sal de sulfato de amonio como electrolito, se preparó la solución a una concentración 0,1M. Se eligió este químico para disminuir la producción de desechos peligrosos para el medio ambiente, ya que es una sal no contaminante.



Fig. 3.4 Fuente de alimentación  
(Fuente propia)

Se utilizó la fuente de alimentación de corriente de marca KEITHLEY. Se administra un voltaje inicial de 12 V, que provocan una intensidad de corriente alrededor de 0,45 A. En ese momento inicia la exfoliación hasta que se ha consumido totalmente el electrodo (lámina de grafito) y la intensidad de corriente llega a cero amperios.

A continuación, en la **Figura 3.5**, se ilustra el diagrama de flujo correspondiente al proceso realizado para la obtención de tinta de grafeno.



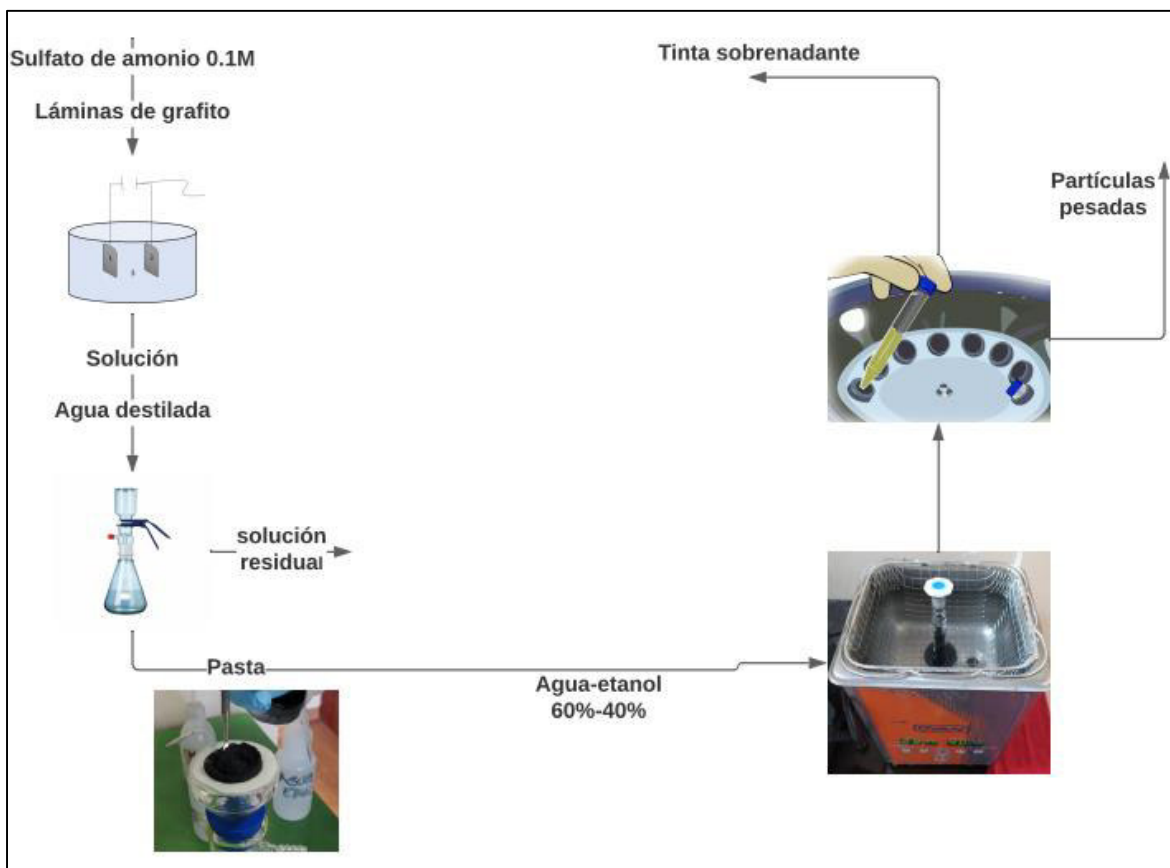


Fig. 3.5 diagrama de flujo del proceso de obtención de tinta de grafeno (Fuente propia).

Descripción: El primer paso y posiblemente el más importante del proceso de fabricación de tinta de grafeno es la exfoliación electroquímica de la lámina de grafito, proceso que ya ha sido explicado anteriormente. Posteriormente, se busca eliminar las sales e impurezas en la pasta de grafito exfoliado, por lo cual se realiza un proceso de filtración al vacío y se lava con 500 ml de agua destilada. Después, la pasta de láminas de grafito separadas que es retenida en el papel filtro, se dispersa en 25 ml de una solución de agua desionizada y etanol al 60-40 % peso/peso. Después es necesario pasar por un proceso de agitación ultrasónica para acabar de separar las capas de grafito y obtener láminas de grafeno, en este experimento, se realizó la agitación ultrasónica durante 2 horas (Sumba Lusero, 2018). Para finalizar, se somete la muestra a centrifugación para separar el material pesado de la tinta sobrenadante, la centrifugación se realizó durante 30 minutos a 3000 rpm.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS TINTAS DE GRAFENO

### 3.2.1 CONCENTRACIÓN

La concentración de grafeno en la tinta se determinó mediante espectroscopía de luz ultravioleta. Este es un método analítico que mide la absorbancia de una muestra en el rango de luz ultravioleta (190 a 400 nm) o visible (400-800nm) (Sumba Lusero, 2018).

Para este procedimiento se utilizó el equipo de la **Figura 3.6**. El blanco es la solución en la cual está disperso el material, una solución de agua/etanol preparado a concentración peso/peso de 60/40; para medir la concentración de grafeno, la tinta fue diluida 1:200 (uno-doscientos) y se midió la concentración de grafeno a 660 nm, es decir en la región visible.



Fig. 3.6 Espectrofotómetro (Fuente propia).

El equipo Lambda 360, es el espectrofotómetro, que se utilizó para determinar la concentración de grafeno presente en las tintas.

En primer lugar, se traza una línea base, utilizando la solución de agua-etanol como blanco. Después se vierte en las celdas de medición del equipo (**Figura 3.6.**), la solución de grafeno, en una dilución 1:200. Se pone a correr el programa de medición y arroja datos en función de la absorbancia a una longitud de onda específica, en este caso 660nm y finalmente, el equipo se encarga de calcular la concentración de la muestra a partir de la absorbancia, utilizando la Ley de Lambert-Beer.

Ley de Lambert Beer:

$$A = -\varepsilon cd$$

La Ley de Lambert-Beer, propone una relación directamente proporcional entre la absorbancia registrada (A), con la concentración del material en análisis (c). Es decir, si la absorbancia registrada es mayor, la concentración del material, también aumenta. Por otro lado, el coeficiente de extinción molar ( $\varepsilon$ ) utilizado es 1630 ml/mg\*m, el cual ha sido determinado por el personal de apoyo del Laboratorio de Materia Condensada en investigaciones pasadas, por su lado (d), es el camino óptico que debe atravesar la luz, en el caso de Lambda 360, el ancho de las celdas es 1cm. Así mismo, la curva de calibración del equipo se trazó sobre 660 nanómetros y es en ese punto donde se lee las concentraciones de las tintas de grafeno.

### **3.2.2 MORFOLOGÍA**

El método utilizado para determinar la morfología del material fue la Microscopía de Fuerza Atómica, AFM por sus siglas en inglés. Es un método que consiste en una punta conectada a una pieza metálica en voladizo, la cual recorre la muestra. La fuerza entre la punta y la muestra provoca flexiones en el voladizo, estas flexiones se van registrando y digitalizando por un medio láser a lo largo del recorrido de la punta, generando una imagen que permite caracterizar la morfología de la muestra con información cuantitativa de sus propiedades como tamaños o rugosidad (Sumba Lusero, 2018).

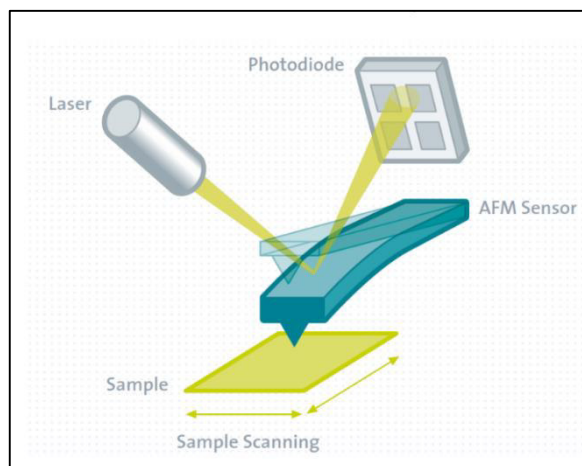


Fig. 3.7 Microscopía de Fuerza Atómica (Sumba Lusero, 2018).

En esta experimentación, se realiza AFM para determinar la cantidad de grupos hidroxilo, ya que es el grupo funcional protagonista en el intercambio iónico que pretende esta tesis. Para preparar el material, se recogieron 8  $\mu\text{l}$  de la tinta diluida 200 veces, es decir en relación 1:200 para asegurar que las láminas de grafeno estén lo suficientemente separados y que no se agreguen nuevamente.

Se impregna la solución en una mica (drop casting) y se deja secar a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos para eliminar el solvente, después se deja correr el programa de medición.

### 3.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial es una de las características más llamativas del grafeno y una de las más importantes para llevar el éxito del presente estudio. Se ha decidido utilizar el método de adsorción de azul de metileno para determinar el área superficial del grafeno en solución (Montes-Navajas et al., 2013). Este método básicamente persigue la formación de conjugados de grafeno con azul de metileno (AM), que posteriormente puede ser sedimentados o retirados por filtración. La finalidad de formar los conjugados, es conocer la cantidad de azul de metileno residual que queda en la solución de grafeno, de esta forma, utilizando una relación

de absorción, es posible conocer o al menos estimar el área superficial del material en solución.

En la presente tesis, se utilizó tinta de grafeno a una concentración de 0,01 mg/ml, se decidió tal dilución con el afán de evitar que las capas de grafeno se agreguen nuevamente. Tomando un volumen conocido de la muestra, en este caso 10 mililitros, se aplicaron dosis de azul de metileno que según la bibliografía permitían la mayor conjugación OG/AM (Montes-Navajas et al., 2013).



Fig. 3.8 Solución de azul de metileno  
(Fuente propia)

El rango de aplicación de azul de metileno escogido se calculó a partir del área superficial teórica del grafeno propuesta por Aksay y su equipo de colaboradores (Montes-Navajas et al., 2013).

En primer lugar, la curva de calibración del equipo UV-Vis se trazó analizando varias diluciones de azul de metileno desde 0,001 mg/ml hasta 1 mg/ml. Este análisis permite determinar la ecuación lineal a una determinada longitud de onda, en este caso 665 nm, por lo recomendado en (Montes-Navajas et al., 2013).

Una vez obtenida la curva de calibración en 665 nm de longitud de onda, se realizó el procedimiento propuesto en (Montes-Navajas et al., 2013). Primero, sonicar las muestras que contienen azul de metileno y tinta de grafeno durante 90 minutos a 40 °C, dejar reposar las muestras 24 horas sobre una superficie horizontal para lograr que los flóculos formados sedimenten, **Figura 3.9**. Con cuidado, tomar aproximadamente 5 ml de sobrenadante y centrifugar por 30 minutos a 8000rpm, con la finalidad de que el material sólido se separe de la fase líquida. Nuevamente, con mucho cuidado se retira el sobrenadante para analizar la concentración de azul de metileno.

La prueba se realizó reiteradas veces para corroborar resultados.



Fig. 3.9 espectroscopía UV-vis (Montes-Navajas et al., 2013).

A continuación, se detallan los resultados observados en cada etapa del proceso. Tras el tratamiento ultrasónico, se pudo observar la formación de conjugados de grafeno y azul de metileno **Figura 3.10**.



Fig. 3.10 Flóculos formados (Fuente propia).

Después de 24 horas de reposo, se observa que los conjugados más pesados, sedimentaron. Sin embargo, es necesario separar los sólidos que quedan suspendidos de la fase líquida **Figura 3.11**. Por lo cual, se sometió el sobrenadante de la muestra a una centrifugación a 8000 rpm, durante treinta minutos.

Para analizar las muestras se calculó la cantidad de azul de metileno que se debe suministrar para lograr la mayor formación de flóculos y de conjugados sedimentables. A continuación, se detalla el procedimiento para calcular la dosis de azul de metileno que se debe suministrar a las muestras en función de su concentración.



Fig. 3.11 Flóculos sedimentados (Fuente propia)..

- **Procedimiento para determinar la cantidad de azul de metileno suministrado.**

1. Determinar el área superficial de la solución

$$AS = AS_{teórica} * C * V * 1,5$$

Donde:

AS: Área superficial del material; m<sup>2</sup>.

AS<sub>teórica</sub>: Área superficial teórica del grafeno; m<sup>2</sup>/mg

C: Concentración de la muestra; mg/ml

V: Volumen de la muestra; ml

1,5: Factor de sobredimensionamiento

2. Determinar la masa de azul de metileno (m<sub>AM</sub>) necesaria

$$m_{AM} = \frac{AS}{2,54}$$

Donde:

M<sub>AM</sub>: masa de azul de metileno; mg

AS: área superficial del material; m<sup>2</sup>.

2,54: área superficial de grafeno cubierta por cada miligramo de azul de metileno; m<sup>2</sup>/mg (Montes-Navajas et al., 2013).



Una vez determinada la cantidad de azul de metileno correspondiente a cada muestra y realizado el procedimiento descrito, tras la centrifugación se toma el sobrenadante y se somete a espectrofotometría UV-vis, con la finalidad de determinar la concentración residual de azul de metileno. La espectrofotometría mide la absorbancia del material a lo largo de la longitud de onda, relaciona la absorbancia con la concentración por la aplicación de la Ley de Lambert-Beer. En el caso del azul de metileno, el coeficiente de extinción molar utilizado fue 26431 l/g\*m.

### **3.3 FABRICACIÓN DE ESTRUCTURA POROSA**

En muchos casos, el éxito en la remoción de contaminantes radica en la porosidad y el área superficial del material, para lo cual se fabrica macro estructuras porosas 3D basadas en grafeno (Liu et al., 2017). Además, evitan que las láminas de grafeno obtenido se reagrupen al estar en solución. Como ha sido mencionado antes, el grafeno se puede ensamblar en distintas presentaciones. En este sentido, en la presente tesis se propone la elaboración de hidrogeles para analizar su eficiencia en la remoción de flúor de fuentes hídricas contaminadas.

Para ensamblar el hidrogel, se utilizó la estufa, disponible en el Laboratorio de Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional. La celda utilizada permite tratar una muestra de 25 ml aproximadamente, por lo cual se vierte ese volumen para cada hidrogel con la finalidad de homogenizar el procedimiento. Después, se cierra la celda y se deja tratar de 12 a 15 horas a una temperatura de 180 °C.

Una vez obtenida la estructura tridimensional, es necesario disminuir o eliminar el etanol del solvente, para ello, se deja el hidrogel en agua desionizada y se hace un recambio del agua al menos dos veces más.



Fig. 3.12 Hidrogel ensamblado  
(Fuente propia).

### 3.4 FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización constituye una estrategia para mejorar las características físicas y químicas del material y volverlo más atractivo y eficiente para el fin que persiga (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

En este estudio, se pretende remover iones Fluoruro ( $F^-$ ) por intercambio iónico con los grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) presentes en el material. Por lo que, aquí la funcionalización busca anclar grupos hidroxilo a la estructura tridimensional de grafeno obtenida, para favorecer a la retención de iones de Flúor a cambio de los  $OH^-$ .

El dopaje del material con grupos hidroxilo, se ha realizado sobre la base de lo propuesto por Singla en (Singla & Kottantharayil, 2019). En primer lugar, se eligieron 6 muestras de hidrogel de grafeno. Después, es necesario cambiar el solvente del material, por lo cual se deja reposar las muestras de hidrogel por 24 horas en una solución de  $H_2O_2$  al 30% (Singla & Kottantharayil, 2019).



Fig. 3.13 Muestras de hidrogel reposando en peróxido de hidrógeno (Fuente propia).

Al día siguiente, se expone las muestras a luz ultravioleta a diferentes períodos de tiempo, con la finalidad de determinar el tiempo óptimo de exposición, los tiempos elegidos fueron: 15, 30, 60, 180, 360 y 720 minutos. Después de transcurrido el tiempo, se dejó flotar las muestras nuevamente en agua desionizada para liofilizarlas y usando FTIR determinar el tiempo óptimo de funcionalización.



Fig. 3.14 Caja con lámpara de luz UV (Fuente propia).

La caja fue fabricada en madera y en la tapa se adaptó una lámpara de luz ultravioleta comercializada con fines germicida. Después se ubicaron las muestras en cajas Petri destapadas con solución de peróxido de hidrógeno y se procedió a exfoliar en los tiempos mencionados.

Se decidió funcionalizar la mitad de las muestras para comparar la eficiencia de remoción entre los hidrogeles funcionalizados y los no funcionalizados. Los geles funcionalizados fueron expuestos a 60 minutos de luz ultravioleta.

### 3.5 PRUEBAS DE REMOCIÓN

Para determinar la eficiencia del material obtenido en la remoción de fluoruros, se fabricó una celda cilíndrica hueca, dentro de la cual se inserta la estructura del hidrogel. Se pretende hacer pasar el agua desde una entrada ubicada en la parte inferior de la celda hacia otra ubicada en la parte superior, tal como se muestra en la **Figura 3.15**.



Fig. 3.15 Celda fabricada para experimentación de adsorción  
(Fuente propia).

Antes de insertar los hidrogeles en la celda, fue necesario determinar el peso de cada hidrogel a fin de analizar alguna relación en la remoción por unidad de masa. Se dejaron los hidrogeles sobre papel absorbente por 20 minutos para que perdieran humedad y después pesarlos.

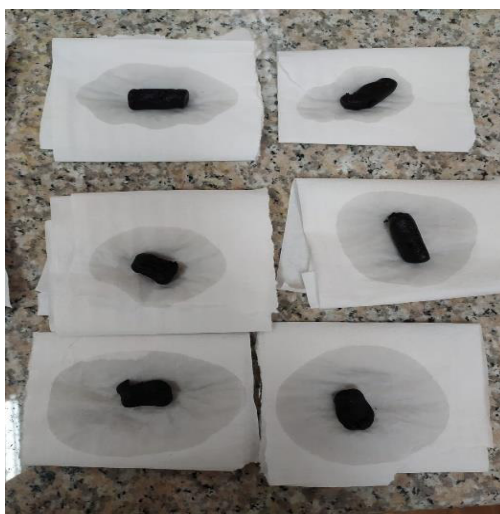


Fig. 3.16 Hidrogeles sobre papel absorbente (Fuente propia).

Finalmente, se procede a hacer las pruebas de remoción. Se inserta cada hidrogel dentro de la celda, como se muestra en la **Figura 3.17**. después, con la ayuda de un equipo dosificador, se programa un caudal de 0,2 ml/min. Se escogió el mínimo caudal permitido por el equipo a fin de garantizar el mayor tiempo de contacto posible entre el filtro y el agua contaminada con flúor.



Fig. 3.17 Hidrogel insertado en la celda (Fuente propia).



Fig. 3.18 Equipo dosificador conectado a celda de filtro (Fuente propia).

Finalmente, se llevó las muestras filtradas al Laboratorio CICAM, donde se realizó la determinación de la concentración de flúor en las distintas muestras. El método utilizado por el laboratorio se basa en análisis por Espectrofotometría VIS.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA DE LA TINTA DE GRAFENO**

#### **4.1.1 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE GRAFENO.**

La concentración de grafeno en las muestras se determinó mediante espectroscopía UV-vis, la cual basa sus cálculos de concentraciones en la Ley de Lambert Beer, que relaciona de forma lineal la absorbancia con las propiedades del material en análisis, en un rango de longitud de onda desde 200 hasta 660 nanómetros, es decir en la zona visible del espectro UV. Las constantes que participan en esta ecuación, como el coeficiente de extinción molar utilizadas para configurar el espectrofotómetro han sido determinadas en proyectos previos realizados en el laboratorio, es así que, el coeficiente de extinción molar utilizado para el grafeno fue  $1630 \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Se calcula la concentración de grafeno en las tintas, utilizando la absorbancia registrada a 660 nm, ya que a esa longitud de onda se calibró el UV-vis.

Por fines didácticos y con la finalidad de no saturar la figura, se ha decidido graficar el espectro de 10 muestras, seleccionadas al azar, para demostrar las curvas obtenidas y la interpretación respectiva.



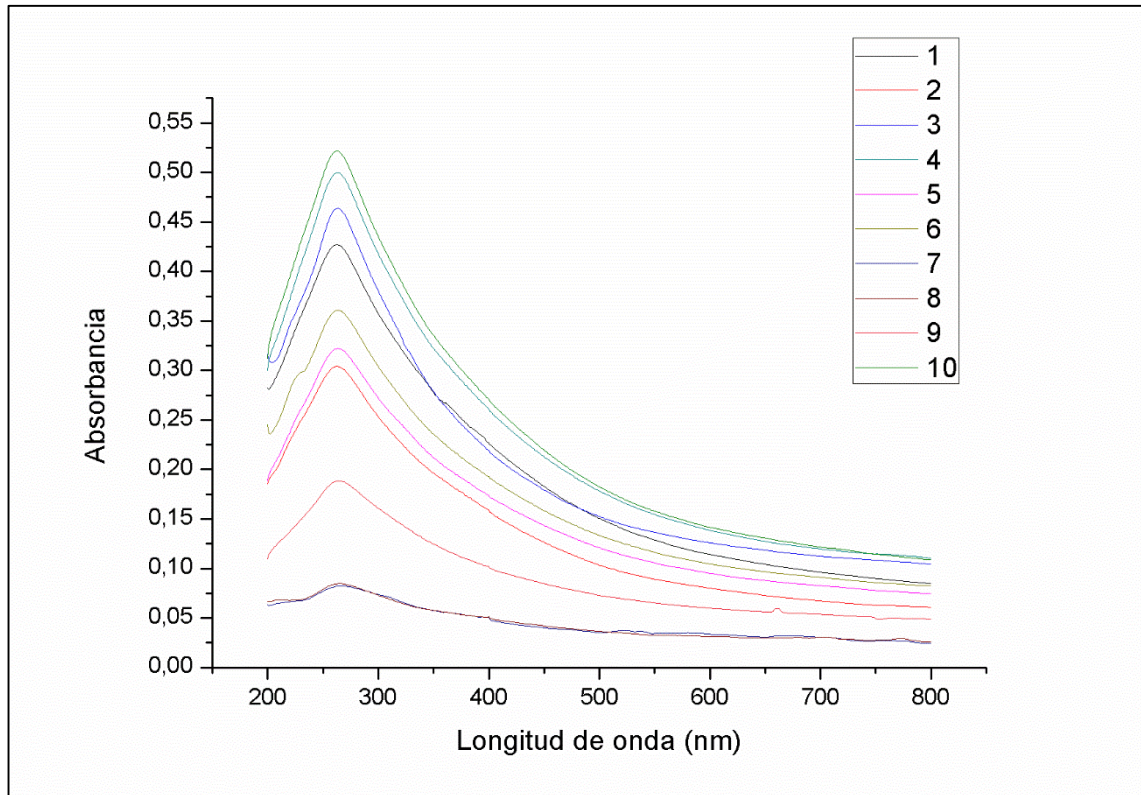


Fig. 4.1 Absorbancia vs longitud de onda (Fuente propia).

Al graficar la absorbancia de la muestra en el rango de 200 a 800 nm de longitud de onda, observar un pico relevante, el cual ha sido identificado en la longitud de onda 262 nm. **Figura 4.1.**

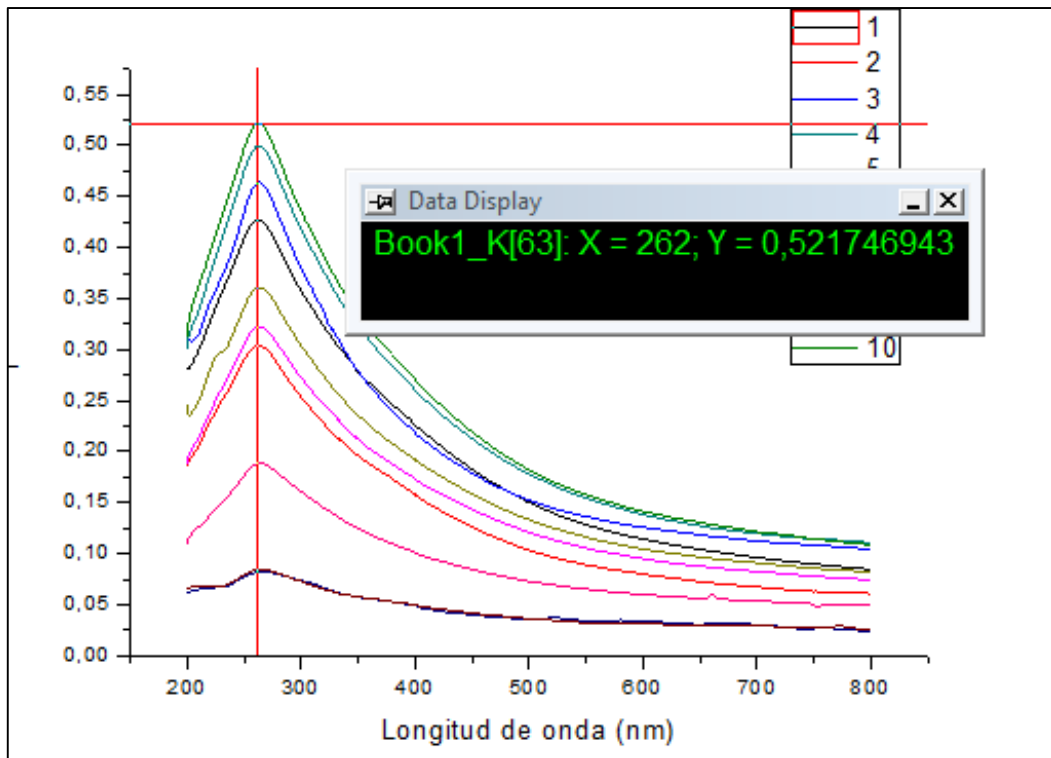


Fig. 4.2 Pico de transición electrónica identificado (Fuente propia).

En la **Figura 4.2.**, el pico se observa a los 262 nm de longitud de onda. El pico en 262, indica la transición electrónica de  $\pi$  a  $\pi^*$  y la reducción de la tinta de grafeno y la restauración de los encales carbono-carbono (Zhang et al., 2012). Mientras más cercano es el pico a los 220 nm, se puede decir que el material ha logrado una mejor oxidación, en este caso, se puede concluir que la oxidación del material sintetizado bajo el método propuesto, exfoliación electroquímica, utilizando sal de sulfato de amonio como medio electrolito, no obtiene resultados de oxidación alentadores.

Para el grafeno, el espectro muestra que tiene su pico de transición electrónica entre 260 y 266 nanómetros. En este caso, el pico se observa en 262, es decir, dentro del rango de transición electrónica, por eso se menciona que se trata de una reducción del material.

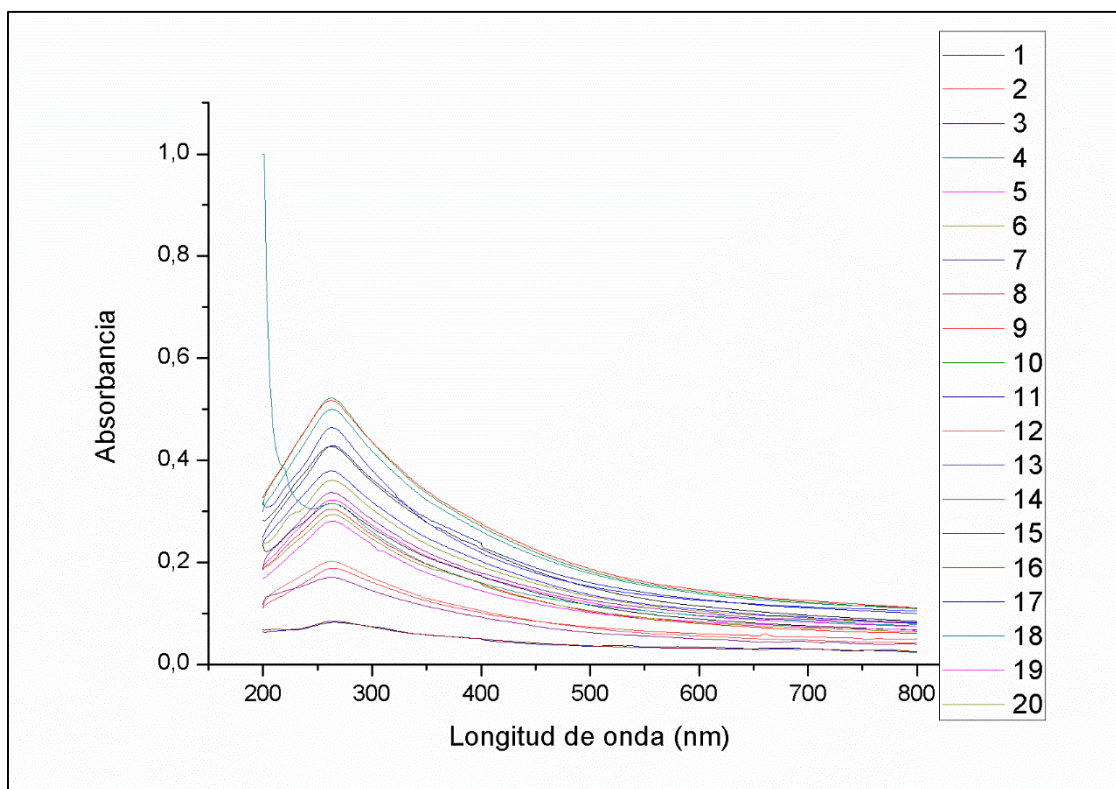


Fig. 4.3 Espectro de las 20 muestras analizadas (Fuente propia).

La **Figura 4.3** corresponde al espectro de las 20 muestras analizadas. Se puede observar que a pesar de que no todas tienen la misma absorbancia, todas presentan su pico de transición electrónica en el mismo punto. Es decir que en general, las muestras obtenidas no tienen gran cantidad de grupos de oxidación.

# de muestra	Concentración (mg/ml)	Absorbancia a 660nm
1	1,231	0,102
2	0,860	0,071
3	1,408	0,116
4	1,509	0,125
5	1,041	0,086
6	1,147	0,095
7	0,382	0,031
8	0,356	0,029
9	0,714	0,059

10	1,546	0,128
11	1,386	0,115
12	0,595	0,049
13	1,081	0,089
14	0,530	0,044
15	0,960	0,079
16	1,573	0,130
17	1,161	0,096
18	1,067	0,088
19	0,933	0,077
20	0,898	0,074
<b>PROMEDIO</b>	<b>1,019</b>	<b>----</b>

Tabla 4.1 Resultados obtenidos en la espectroscopía UV-vis (Fuente propia).

El espectrofotómetro, determina la concentración de material en la muestra a partir de la absorbancia registrada, es posible observar que, a mayor absorbancia, la concentración de grafeno en las tintas también es mayor **Tabla 4.1**. Esta relación tiene sentido, ya que mientras el hecho de que mayor cantidad de luz sea absorbida, permite concluir que es una muestra más turbia, con más partículas dispersas, en este caso, más cantidad de moléculas de grafeno **Figura 4.4**.

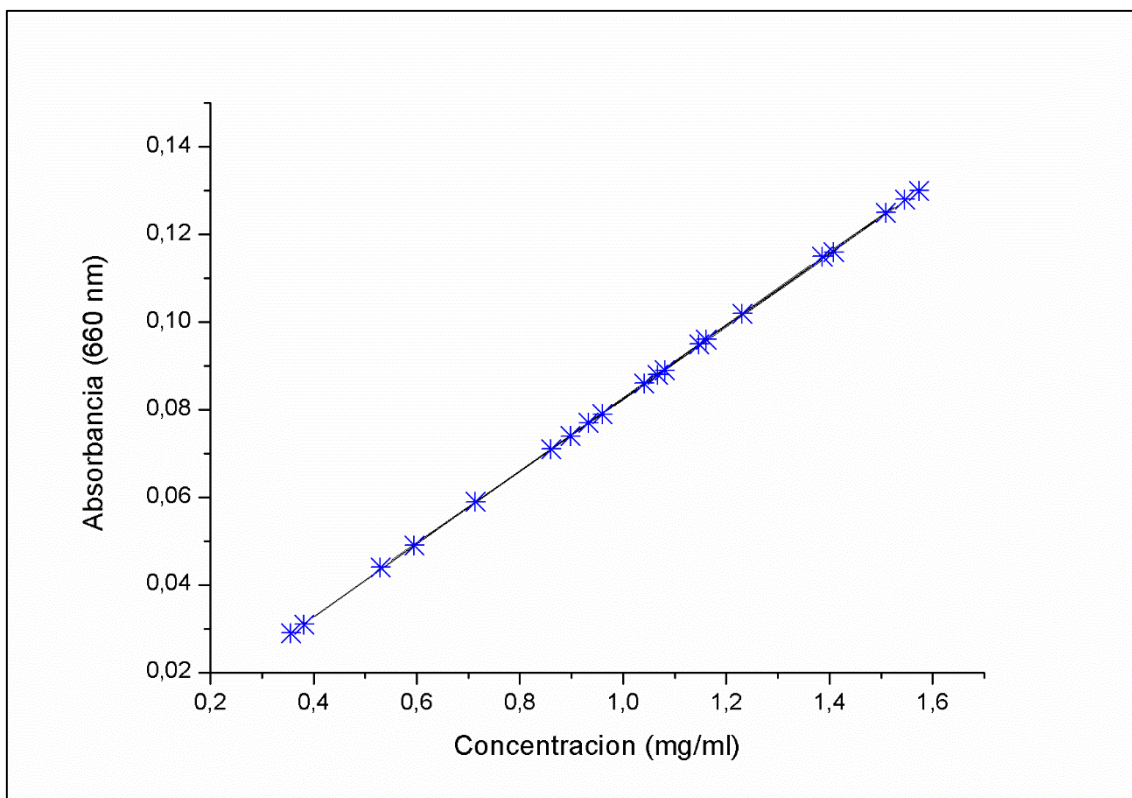


Fig. 4.4 Absorbancia a 660 nm vs concentración calculada de las muestras (Fuente propia).

El equipo Lambda 360, genera el cálculo de las concentraciones de las muestras usando la Ley de Lambert Beer, que relaciona la absorbancia y la concentración de manera proporcional, es decir que, a mayor absorbancia, es también mayor la concentración.

Al analizar la concentración de 20 muestras, se determinó que:

El **rango** de concentraciones varía desde 0,356 mg/ml hasta 1,573 mg/ml, como se evidencia en la **Figura 4.5**.

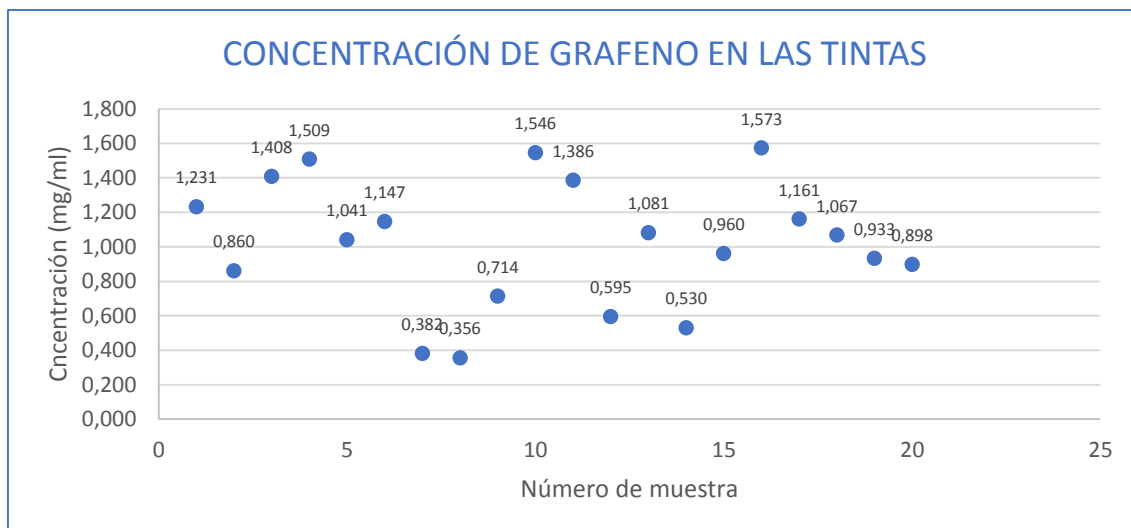


Fig. 4.5 Dispersión de concentraciones obtenidas (Fuente propia).

Al notar que la concentración de las muestras es dispersa, se optó por elegir las 10 muestras más cercanas a la media (1,02 mg/ml) para realizar las pruebas de caracterización. Y se utilizaron las tintas más concentradas para ensamblar los hidrogeles para adsorción, se decidió así porque se pudo observar que de las tintas de mayor concentración se obtenían hidrogeles mejor ensamblados.

#### 4.1.2 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA EXFOLIACIÓN

Para determinar la eficiencia de la exfoliación se pesaron las láminas de grafito que fueron utilizadas como electrodos y se procuró que el peso entre ellas no varíe significativamente. Al iniciar el proyecto se realizó el corte de 30 láminas de grafito de 2 cm de largo y 1 cm de ancho, después fueron pesadas y almacenadas para utilizarlas en cada exfoliación. Los pesos de las láminas fueron los siguientes:

# de muestra	Peso inicial de lámina (mg)	Peso de lámina no exfoliada (mg)
1	112	32
2	108	30
3	113	28
4	114	29
5	115	313
6	112	31

7	110	30
8	110	32
9	108	33
10	111	30
11	112	28
12	115	28
13	110	30
14	110	31
15	111	30
16	111	29
17	111	28
18	112	29
19	109	30
20	109	31
<b>PROMEDIO</b>	<b>111,15</b>	<b>30</b>

Tabla 4.2 Masa de las láminas de grafito antes y después de la exfoliación (Fuente propia).

Si tomamos en cuenta el peso promedio de las láminas de grafito, **111,15 mg** y el peso de lámina no exfoliada promedio es 30 mg, entonces el peso que corresponde al área exfoliada es aproximadamente **81,15 mg**. Y la concentración promedio de las tintas de grafeno **1,019 mg/ml**, es posible determinar la eficiencia de la exfoliación.

$$\text{masa de grafeno en las tintas} = \text{Volumen} * \text{concentración}$$

Tomando en cuenta que en cada exfoliación se dispersó en 25 mililitros.

$$\text{masa de grafeno en las tintas} = 25 \text{ ml} * 1,019 \text{ mg/ml}$$

$$\text{masa de grafeno en las tintas} = 25,475 \text{ mg}$$

En promedio, cada exfoliación tiene 25,475 mg de grafeno.

Ahora bien, es posible determinar la eficiencia promedio de la exfoliación electroquímica de láminas de grafito, a partir de la relación entre la masa de grafeno presente en las tintas versus la masa del área exfoliada de las láminas de grafito.

$$\textit{Eficiencia de exfoliación} = \frac{\textit{masa de grafeno en las tintas}}{\textit{masa de grafeno exfoliada}} * 100$$

$$\textit{Eficiencia de exfoliación} = \frac{25,475}{81,15} * 100$$

$$\textit{Eficiencia de exfoliación} = 31,38\%$$

#### **4.1.3 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL**

El área superficial del material en mezcla líquida, fue determinado por el método propuesto por Montes Navajas (2013), este estudio, al igual que varios anteriores, propone que al verter una cantidad conocida de azul de metileno en una solución también controlada de tinta de grafeno, es posible observar que el grafeno absorbe una gran cantidad de azul de metileno y forman compuestos lo suficientemente pesados que pueden ser sedimentados o filtrados. De esta forma, después de incentivar que se formen los coágulos y retirarlos, se mide la concentración residual de azul de metileno para determinar la cantidad exacta de azul de metileno absorbida.

En primer lugar, fue necesario calibrar el espectrofotómetro, para la lectura de las absorbancias de las soluciones de azul de metileno por espectroscopía de UV-vis. Para esto, se tomaron 9 alícuotas de 10 ml de tinta de grafeno de concentración 0,1 mg/ml y a cada matraz aforado se le añadió distintas cantidades de azul de metileno de concentración 0,3 mg/ml. Las cantidades administradas fueron: 1000, 100, 50, 25, 12, 10, 8, 5 y 2  $\mu$ l, respectivamente.



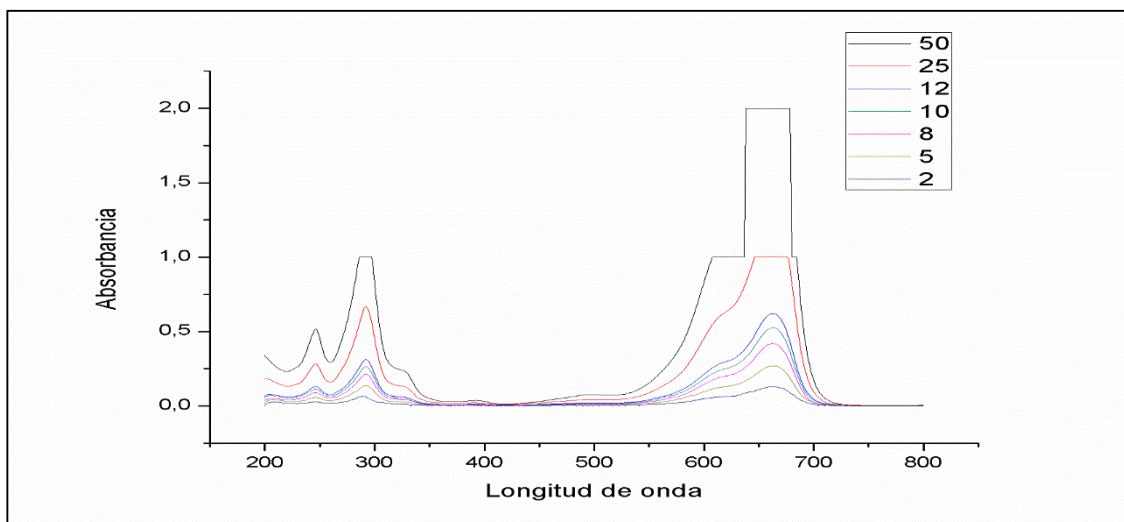


Fig. 4.6 Curva de calibración de Azul de metileno (Fuente propia).

Se analizaron las muestras en el espectrofotómetro y se registraron los datos de absorbancia, al graficarlos, se pueden evidenciar dos picos relevantes, el primero, ubicado a 290 nm y el segundo a 665 nm.

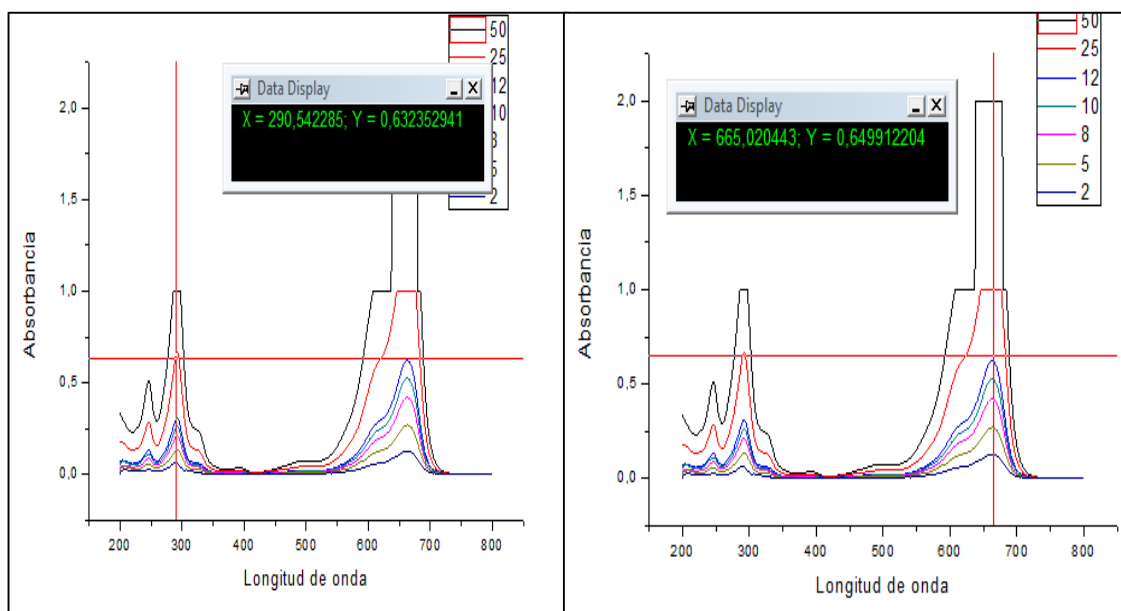


Fig. 4.7 Picos identificados en la curva de calibración (Fuente propia).

Una vez identificados los picos en los espectros del azul de metileno a distintas concentraciones, se puede realizar la calibración del equipo en cualquiera de los dos puntos, es decir, que la lectura de la concentración del azul de metileno para

las siguientes pruebas, puede realizarse en cualquiera de los dos puntos de transición, en este caso, se decidió hacer la lectura de concentraciones en 665 nm.

La cantidad de azul de metileno administrado a las muestras, se calcula a partir del área superficial teórico del grafeno, siguiendo el procedimiento descrito en el tercer capítulo 3, apartado 2.3.3 Área Superficial.

- **Procedimiento para determinar la cantidad de azul de metileno suministrado.**

A continuación, se detalla la forma de determinar la cantidad de azul de metileno suministrada a cada tinta grafeno. Con fines de fácil entendimiento, se van a utilizar los valores promedios que corresponden a cada variable, sin embargo, para el cálculo individual de cada muestra, se utilizó sus propias concentraciones.

- 1) Determinar el área superficial de la solución

$$AS = AS_{asumida} * C * V$$

Donde:

AS: Área teórica calculada del material; m<sup>2</sup>.

AS teórica: Área superficial asumida del grafeno; m<sup>2</sup>/mg

C: Concentración de la muestra; mg/ml

V: Volumen de la muestra; ml

Partiendo del hecho de que las muestras de grafeno fueron diluidas en una relación 1:100 (Yukselen & Kaya, 2008), por tanto, la concentración que se toma en cuenta en este experimento es la centésima parte de la original. En este caso, realizaremos el ejercicio tomando en cuenta la concentración promedio de las muestras, que es

1,102 mg/ml y 0,0102 si hablamos de la muestra diluida. La segunda suposición es el hecho de que el área superficial teórica del grafeno es 2630 m<sup>2</sup>/mg (McAllister et al., 2007).

Entonces:

$$AS = 2630 \frac{m^2}{g} * \frac{1g}{1000mg} * 0,0102 \frac{mg}{ml} * 10ml$$

$$AS = 0,2682 m^2$$

2) Determinar la masa de azul de metileno ( $m_{AM}$ ) necesaria

$$m_{AM} = \frac{AS}{2,54} * 1,5$$

Donde:

$M_{AM}$ : masa de azul de metileno; mg

AS: área teórica calculada del material, m<sup>2</sup>.

1,5: factor de sobredimensionamiento

2,54: m<sup>2</sup> de área que son cubiertos por cada mg de azul de metileno.

$$m_{AM} = \frac{0,2682 m^2}{2,54 \frac{m^2}{mg}}$$

$$m_{AM} = 0,1056 mg * 1,5$$

$$m_{AM} = 0,1584 mg$$

De esta forma se determinó que se deben administrar 0,1584 mg de azul de metileno a una solución de 10 mililitros de tinta de grafeno a una concentración 0,0102 mg/ml.

Este procedimiento se repitió con las 5 muestras de mayor concentración, ya que los hidrogeles fueron fabricados con dichas tintas porque se observó que mientras más concentradas eran las tintas, se conseguía estructuras tridimensionales más sólidas. En realidad, se ensamblaron 8 hidrogeles, sin embargo, se decidió que hacer la prueba sobre 5 de las 8 tintas, ya es una muestra significativa, que proporciona datos representativos.

	CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE LA DILUCIÓN	MASA TOTAL DE GRAFENO	ÁREA TEÓRICA DEL MATERIAL
	$C_i$	$C_d$	$m_t$	$A_t$
	mg/ml	mg/ml	mg	$m^2$
		$C_d = \frac{C_i}{100}$	$m_t = C_d * 10ml * 1,5$	$A_t = \frac{2630 * m_t}{1000}$
1	1,218	0,012	0,183	0,481
2	1,084	0,011	0,163	0,428
3	1,781	0,018	0,267	0,703
4	1,608	0,016	0,241	0,634
5	1,513	0,015	0,227	0,597

	MASA DE AM	VOLUMEN DE AM 0,3 mg/ml
	$M_{AM}$	$V_{AM}$
	mg	ml
	$M_{AM} = \frac{A_t}{2,54}$	$V_{AM} = \frac{M_{AM}}{0,03}$
1	0,189	0,631
2	0,168	0,561

3	0,277	0,922
4	0,250	0,833
5	0,235	0,784

Tabla 4.3 Resultados obtenidos de la determinación de la cantidad de azul de metileno que se debe suministrar en las muestras (Fuente propia).

Después de ser calculada la masa de azul de metileno que se debe adicionar a cada tinta de grafeno, ha sido necesario considerar que la solución de azul de metileno, tiene una concentración de 0,03 mg/ml, para determinar el volumen de solución de azul de metileno que se va a administrar sobre las alícuotas de 10 mililitros de tinta.

Al finalizar el proceso descrito en la metodología para la determinación del área superficial, es decir: suministrar las dosis de azul de metileno adecuadas, someter a agitación ultrasónica a las muestras, dejar sedimentar los flóculos más pesados, centrifugar el sobrenadante para asentar los flóculos menos pesados y finalmente, tomar el sobrenadante para determinar la concentración de azul de metileno residual mediante espectroscopía ultravioleta, se registran los siguientes valores de la absorbancia de las muestras.

	<b>CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA</b>	<b>VOLUMEN AM 0,3 mg/ml</b>	<b>ABSORBANCIA</b>
	mg/ml	ml	-
1	1,218	0,631	3,841
2	1,084	0,561	3,522
3	1,781	0,922	5,589
4	1,608	0,833	4,987
5	1,513	0,784	4,630

Tabla 4.4 Absorbancia registrada (Fuente propia).

Como se había explicado anteriormente, el equipo Lambda 360, permite determinar la concentración de la muestra analizada al aplicar la ecuación que describe la Ley de Lambert Beer. En la **Tabla 4.5**, se muestran los valores de concentración final

de azul de metileno exportados del programa y expresados en mg/ml, en la columna adyacente se calculó la masa de azul de metileno, considerando 10 mililitros de muestra preparada.

	<b>MASA INICIAL</b>	<b>ABSORBANCIA</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>	<b>MASA FINAL</b>
	<b>AM</b>		<b>FINAL AM</b>	<b>AM</b>
	mg	-	mg/ml	mg
1	0,189	3,841	0,015	0,155
2	0,168	3,522	0,013	0,141
3	0,277	5,589	0,021	0,231
4	0,250	4,987	0,019	0,204
5	0,235	4,630	0,018	0,189

Tabla 4.5 Concentración y masa final (residual) de azul de metileno (Fuente propia).

Una vez obtenida la masa residual de azul de metileno contenida en las muestras y considerando la masa inicial administrada en las alícuotas de tinta de grafeno. Por diferencia de pesos, es posible determinar la cantidad de azul de metileno que formó conjugados con el grafeno y se sedimentaron en el proceso, es decir el azul de metileno absorbido.

	<b>MASA INICIAL</b>	<b>MASA FINAL</b>	<b>MASA DE AM ABSORBIDO</b>
	mg	mg	mg
1	0,189	0,155	0,035
2	0,168	0,141	0,028
3	0,277	0,231	0,046
4	0,250	0,204	0,045
5	0,235	0,189	0,046

Tabla 4.6 Azul de metileno absorbido (Fuente propia).

Finalmente, continuando con el procedimiento propuesto en (Yukselen & Kaya, 2008), se calcula el área superficial específica a partir de la siguiente ecuación:

$$SSA = \frac{m_{MB}}{319,87} * A_v * A_{MB} * \frac{1}{m_t}$$

Donde:

SSA: área superficial específica

$m_{MB}$ : Masa de azul de metileno absorbida; ver en **Tabla 4.6**.

$m_t$ : masa de grafeno; ver en **Tabla 4.3**.

$A_{MB}$ : área de grafeno cubierta por una molécula de azul de metileno

A continuación, se muestra una tabla de resumen de los valores de las variables que intervienen en el cálculo del área superficial específica pero aplicado a las condiciones del presente estudio, es decir, la masa de azul de metileno que en teoría absorbe el grafeno ( $m_{MB}$ ) y el área de grafeno cubierta por una molécula de azul de metileno ( $A_{MB}$ ).

SÍMBOLO		VALOR
mMB	Masa de azul de metileno absorbida en el punto de agregación completa; mgAM	319,87
$A_v$	Número de Avogadro; molécula/mol	6,022x10 <sup>23</sup>
AMB	Área de grafeno cubierta por una molécula de azul de metileno; m <sup>2</sup> /moléculaAM	1,35x10 <sup>-18</sup>

Tabla 4.7 Tabla de resumen (Fuente Propia)

Una vez establecidas las consideraciones que se van a tomar en cuenta, se procede a calcular el área superficial. Por fines didácticos, se va a realizar un ejemplo de cálculo en el **Anexo 1**, sin embargo, para los valores del resto de muestras se replicó exactamente el mismo proceso utilizando los datos que les

corresponde. A continuación, se condensan los resultados obtenidos acerca del área superficial, utilizando las mismas constantes detalladas en la **Tabla 4.7**.

	m <sub>MB</sub>	m <sub>t</sub>	SSA
	mg	mg	m <sup>2</sup> /g
Muestra 1	0,035	0,183	482,203
Muestra 2	0,028	0,163	432,665
Muestra 3	0,046	0,267	434,319
Muestra 4	0,045	0,241	477,997
Muestra 5	0,046	0,227	516,452

Tabla 4.8 Área superficial específica de las 5 muestras analizadas (Fuente propia).

En promedio, el área superficial de las muestras es 468,727 m<sup>2</sup>/g. Considerando que el área superficial teórica del grafeno es 2630 m<sup>2</sup>/g (McAllister et al., 2007), es decir, que el área superficial del material sintetizado bajo el método propuesto en la presente tesis, alcanza el 17,82% del área superficial teórico de grafeno mono capa.

El área superficial obtenido es baja en comparación con el grafeno mono capa. Sin embargo, el estudio realizado por (Montes-Navajas et al., 2013) reporta un valor de área superficial de 736,6 m<sup>2</sup>/g en su tinta de grafeno multicapa. En contraste con el 468,73 m<sup>2</sup>/g obtenido en el presente estudio, alcanza el 63,63%.



#### 4.1.4 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DEL MATERIAL

Para este análisis, se ha muestreado 50 láminas de grafeno para determinar su distribución en tamaño lateral y el número de capas.

A continuación, se presentan los datos correspondientes al tamaño lateral de las láminas de grafeno obtenidas en la exfoliación.

<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	2,35	0,77	0,83	2,209	2,13	0,84	1,407	0,298	0,684	1,131
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	1,18	1,039	0,489	2,55	1,26	1,47	1,775	0,834	1,577	1,23
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	2,489	2,221	1,992	1,293	0,87	1,59	1,369	1,448	1,417	2,975
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	0,977	2,244	1,093	2,358	1,695	1,955	1,178	1,757	1,489	3,702
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	1,478	2,45	1,821	2,27	2,814	2,397	1,936	1,703	2,477	1,019



<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	1,38	14,33	4,318	3,42	2,319	2,76	1,948	12,48	4,495	2,84
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	2,376	3,048	2,753	3,56	2,203	2,269	1,57	2,376	4,235	2,745
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	2,809	2,461	2,41	1,789	2,004	3,63	2,806	9,51	1,858	1,845
<b>NÚMERO DE MUESTRA</b>	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
<b>TAMAÑO LATERAL (um)</b>	2,716	10,626	2,628	2,741	3,895	3,12	3,172	1,47	9,323	2,907

Tabla 4.10 Espesor de las 50 muestras analizadas (Fuente propia).

Por su lado, el análisis de espesor permite obtener la distribución del número de capas sabiendo la distancia inter planar entre láminas de grafeno. No se puede suponer que la distancia interplanar de las láminas de grafito, ya que, durante el proceso de exfoliación, esta distancia varía (Sumba Lusero, 2018). Para determinar la distancia inter planar considerando la imprecisión de asumir la distancia del grafito, se realizó el cálculo siguiendo el método propuesto y utilizado en la tesis de Sumba. Al realizar este análisis, se determinó que la distancia inter planar es 0,7 nm. Utilizando esta distancia ya es posible determinar la cantidad de capas de grafeno del material, obteniendo los siguientes resultados: en el 90% de las muestras se observan entre 2 y 6 capas, por lo cual, la mayoría de muestras se pueden caracterizar como grafeno multicapa, el 9% tienen entre 6 y 16 capas, a

este porcentaje no se considera grafeno multicapa, ya que como menciona (Sumba Lusero, 2018) pasadas las 10 capas, el material aún se considera grafito, finalmente y solamente el 1% del material tiene de 1 a 2 capas, este es el material de mejor calidad que se ha obtenido, ya que se trata de grafeno monocapa.

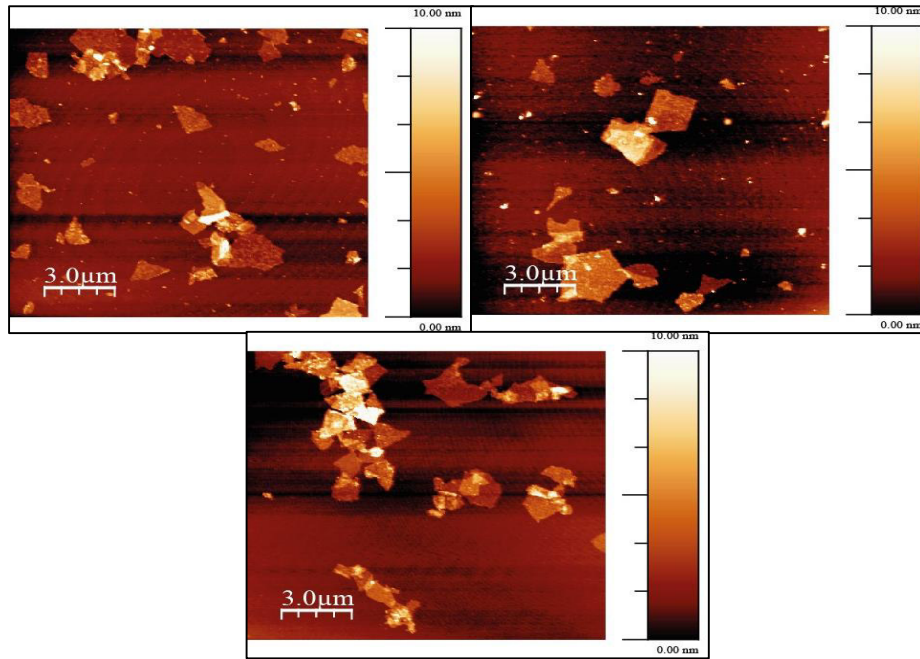


Fig. 4.9 AFM (Fuente propia).

## 4.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE GRAFENO FUNCIONALIZADO Y SIN FUNCIONALIZAR

Finalmente, se decidió la determinar la funcionalización de la estructura porosa utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR por sus siglas en inglés. En el caso particular de esta tesis de investigación, lo que se busca determinar con el FTIR, es si existen o no grupos hidroxilo y una vez realizada la exposición a luz ultravioleta con peróxido de hidrógeno, si se logra un aumento o no en la cantidad de los mismos. El grupo funcional de interés es el hidroxilo (OH), porque actuará en el intercambio iónico con el Flúor que está presente en el agua contaminada.

El FTIR somete a las muestras a radiación infrarroja produciendo vibraciones sobre las moléculas, después, el programa expresa estas vibraciones en función de la absorción y transmisión energética que se genera (Nandiyanto et al., 2019). Las gráficas que se generan, son curvas con picos en distintos puntos del espectro de longitud de onda, los picos, dependiendo de la longitud de onda en la que se formen, pueden significar la presencia de distintos grupos funcionales, como enlaces alquenos carbono, carbono ( $C=C$ ) o alquinos carbono, carbono ( $C\equiv C$ ), enlaces amino, enlaces aromático, en realidad, un sinfín de posibles enlaces que podrían estar presentes en las estructuras analizadas, entre esos grupos, los grupos hidroxilo (OH), que dentro del presente estudio, son los grupos de interés.

Para la lectura e interpretación de la funcionalización de los hidrogeles, se utiliza la tabla de resumen propuesta en (Nandiyanto et al., 2019).

En primer lugar, se sumergió un hidrogel en una solución de peróxido de hidrógeno y se separaron 7 pequeñas muestras, las cuales fueron expuestas a 7 diferentes intervalos de tiempo 3, 5, 15, 30, 60, 180 y 360 minutos. Y en base a la información obtenida, decidir el tiempo óptimo para funcionalizar los hidrogeles que serán utilizados para las pruebas de remoción de flúor.

En total, se realizaron 8 pruebas de defluorización, cuatro con hidrogeles funcionalizados y cuatro hidrogeles sin funcionalizar. Al analizar las muestras sin funcionalizar se obtuvieron las curvas que están plasmadas en la **Figura 4.10**.

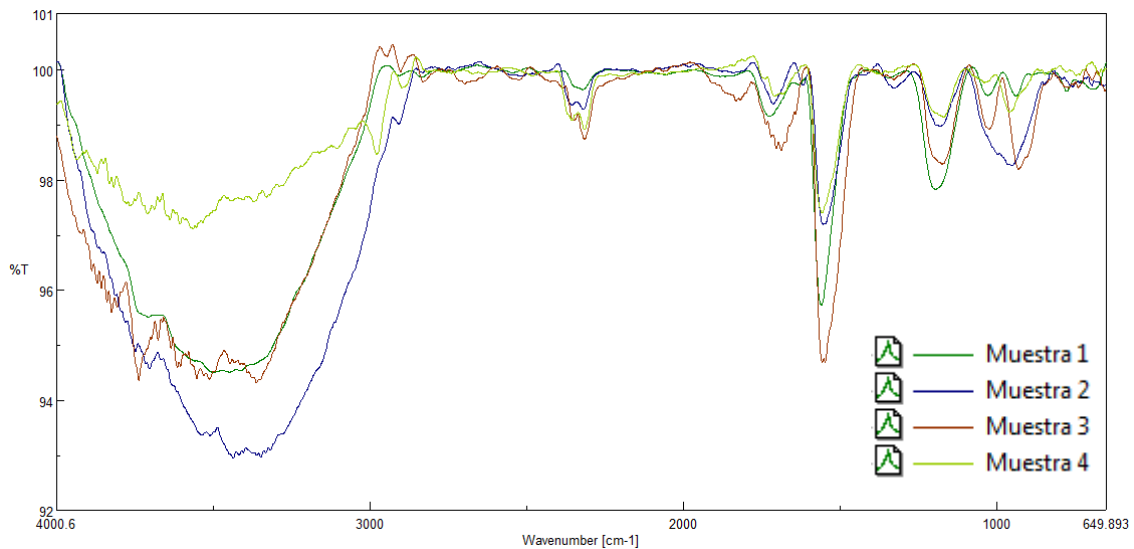


Fig. 4.10 Espectrofotometría FTIR de 4 hidrogeles sin funcionalizar (Fuente propia).

Se puede observar que sí guardan relación entre sí en los picos formados. Usando la tabla propuesta en (Nandiyanto et al., 2019), se identificaron los picos que corresponden a la presencia de grupos hidroxilo.

Siguiendo lo propuesto en (Nandiyanto et al., 2019), se puede presumir que el primer pico correspondiente a un grupo hidroxilo está alrededor de los 3550 nanómetros de longitud de onda, **Figura 4.11**.

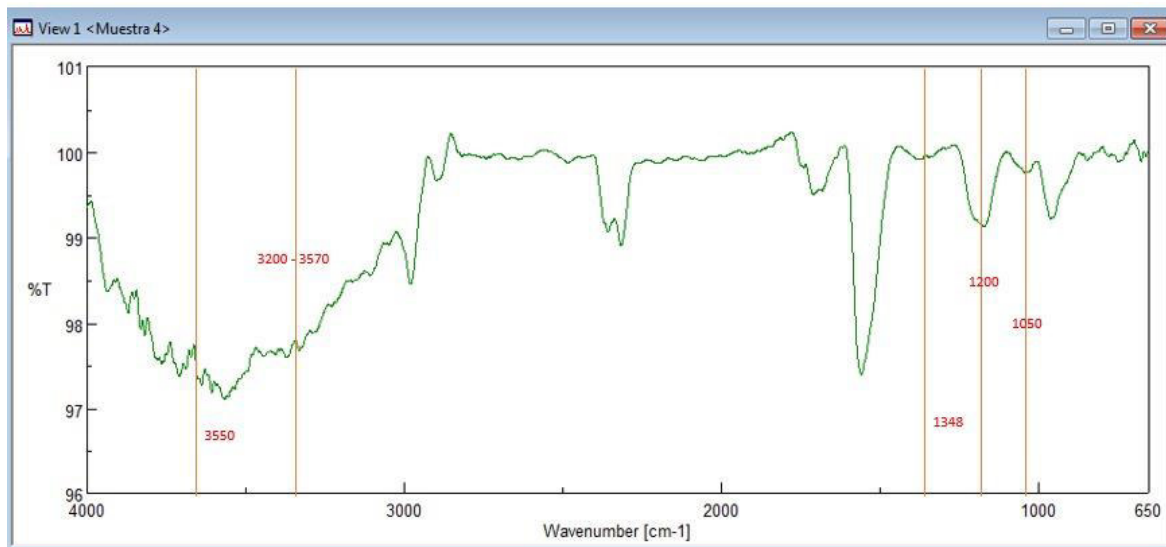


Fig. 4.11 Picos de oxidación que corresponden a los grupos hidroxilo (Fuente propia).

Según Nandiyanto (2019), el pico ubicado entre 3530 hasta 3640 corresponde a un grupo funcional OH por presencia de un fenol. El pico se marca entre ese rango, por lo cual se puede asumir que sí corresponde a esta clase de enlace. Además, se indica que, en el rango de 1260 y 1350 nm, existe la presencia de alcoholes primarios o secundarios y por tanto, enlaces OH anclados. Asimismo, se asegura que el pico reflejado entre 3200 y 3570 nanómetros corresponde a un grupo hidroxilo unido a un hidrógeno; desde 3200 hasta 3400, es decir más a la derecha, pero dentro del mismo pico identificado corresponde a un grupo hidroxilo polimérico, es decir, una cadena normal de monómeros que tienen anclado un grupo hidroxilo. Alrededor de 1200, en este caso, 1197,6 nanómetros, es un pico que corresponde a la presencia de fenoles (Nandiyanto et al., 2019), que es un alcohol cuya estructura química es un anillo aromático con uno o varios grupos OH anclados. Finalmente, en la misma referencia mencionada, existe otro pico alrededor de los 1050 nanómetros es un alcohol primario, por tanto, se asume un grupo hidroxilo ubicado a los 1033,6 nanómetros.

Evidentemente, puede haber más picos en las longitudes de ondas mencionadas en (Nandiyanto et al., 2019) que podrían o no interpretarse como grupos hidroxilo provenientes de distintos tipos de alcoholes.

Una vez establecidos los picos de transmisión electrónica que se asocian a grupos OH en la muestra que no ha sido expuesta al proceso de funcionalización por luz ultravioleta y exposición a peróxido de hidrógeno, se compara con las muestras que sí fueron expuestas a dicho procedimiento, para determinar si se ha logrado o no dopar al material.

A continuación, se observan las curvas obtenidas en la espectroscopía FTIR de una muestra que ha pasado por el procedimiento de funcionalización propuesto.

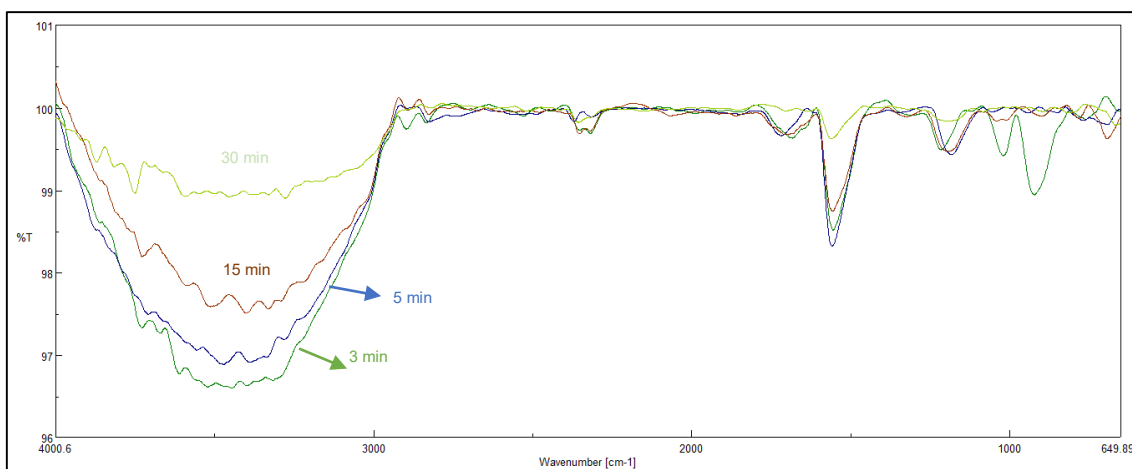


Fig. 4.12 Espectroscopía FTIR de muestra expuesta a luz ultravioleta (Fuente propia).

Al analizar en el FTIR las muestras que fueron sumergidas en solución de peróxido de hidrógeno y expuestas a 3, 5, 15 y 30 min de luz ultravioleta, se puede observar que sucede el efecto contrario al esperado, lejos de aumentar los grupos hidroxilo, el material se reduce y la concentración de grupos funcionales, también disminuye. Una vez obtenido este resultado, ha sido necesario corroborar lo ocurrido, por lo cual se repitió el procedimiento con 2 muestras más. Cabe mencionar, que sí se realizó la imagen con 60, 180 y 360 min de exposición y se observaba el mismo fenómeno de reducción del material, en este sentido, con la finalidad de no saturar la imagen, no se incluyeron esos espectros.

A continuación, se muestra una segunda muestra que ha sido expuesta a diferentes tiempos de funcionalización.



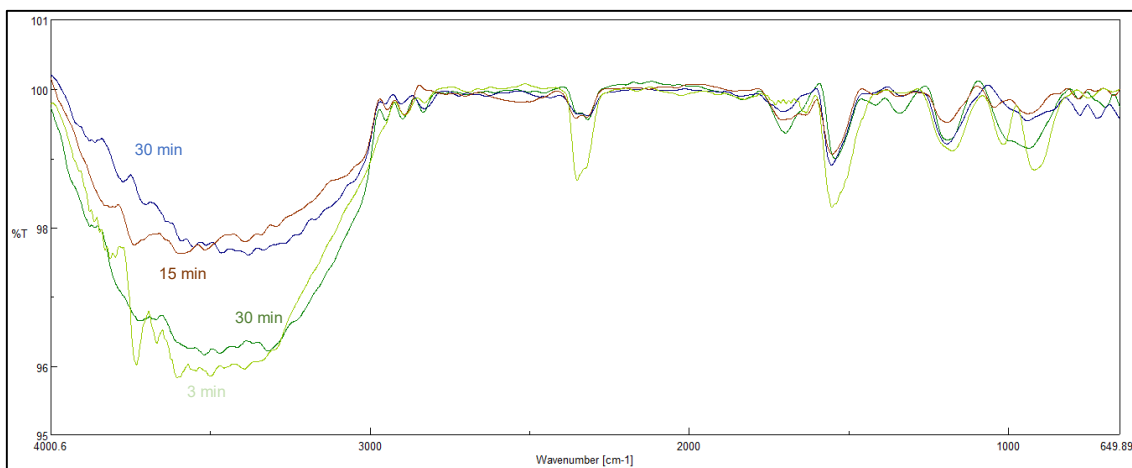


Fig. 4.13 Espectroscopía FTIR, muestra 2 expuesta a luz ultravioleta (Fuente propia).

Con la finalidad de corroborar el fenómeno obtenido, se volvió a intentar la exposición y la respectiva espectroscopía FTIR de las muestras. Nuevamente, se observa (**Figura 4.13**) que el material se reduce y aumenta la transmitancia registrada, por lo cual la concentración de grupos funcionales, está disminuyendo. En la última muestra de prueba se obtuvo el mismo resultado, esto permitió creer que no se estaba logrando dopar de grupos OH al material, sin embargo, la única forma de asegurar que la calidad del material ha mejorado o desmejorado, es mediante las pruebas de remoción de flúor. Por esto, se ha decidido continuar con la experimentación. Los 4 hidrogeles que se utilizarán para las pruebas de remoción fueron expuestos a la luz ultravioleta durante 60 minutos.

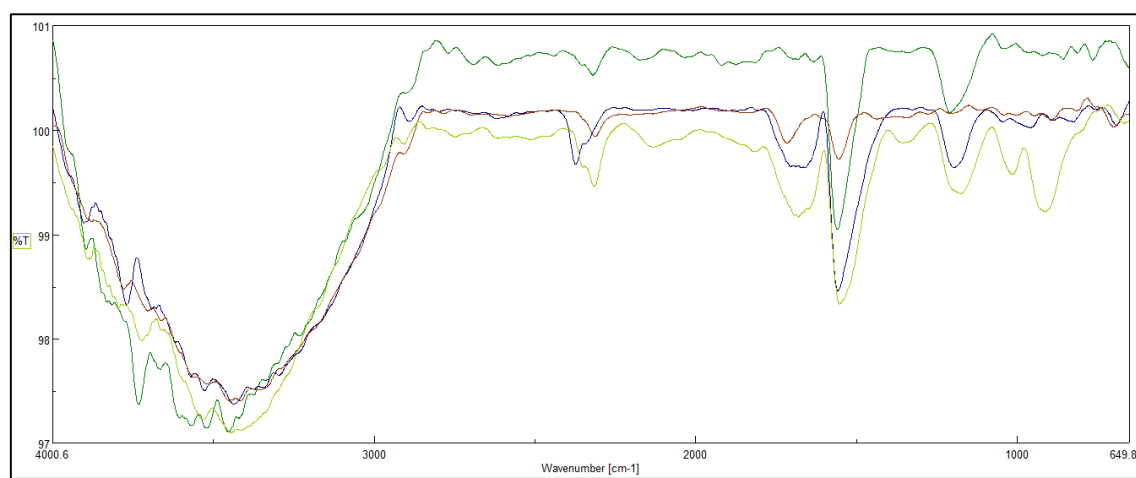


Fig. 4.14 Espectroscopía FTIR, muestras expuestas a luz UV por 60 minutos (Fuente propia).

La espectroscopía FTIR observada en la **Figura 4.14**, corresponde a las cuatro muestras expuestas a luz ultravioleta por 60 minutos, se puede observar que sí tienen picos de vibración molecular, sin embargo, es posible observar que están en menor cantidad que en la muestra original, como se muestra a continuación.

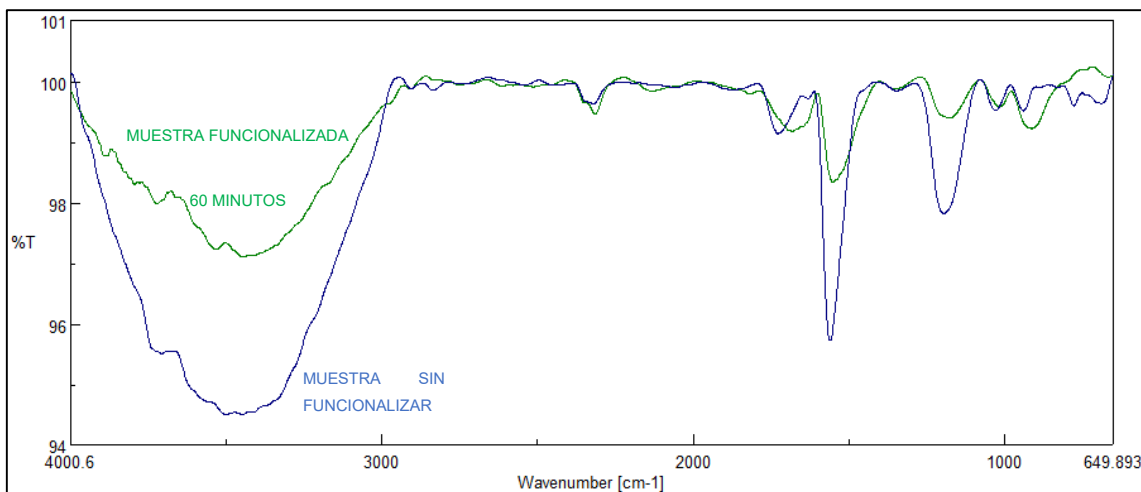


Fig. 4.15 Muestra con 60 min a luz UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs la muestra sin funcionalizar (Fuente propia).

Al observar la espectroscopía obtenida de una muestra sin funcionalizar versus una muestra expuesta a luz ultravioleta y solución de peróxido de hidrógeno durante 60 minutos, es evidente la disminución en los picos de vibración molecular.

Se evidencia la presencia de picos que pueden asumirse como grupos hidroxilo y que los mismos se reducen al exponerse a la luz ultravioleta, sin embargo, es necesario, llegar a las pruebas de remoción de flúor para determinar si la presencia de grupos hidroxilo era abundante o no.

En principio podría creerse que la remoción de las muestras funcionalizadas va a ser menor que la remoción que se logre con las muestras sin funcionalizar por la reducción observada en las imágenes. Sin embargo, las pruebas FTIR podrían no ser concluyentes.

### 4.3 REMOCIÓN DE FLÚOR

Tras hacer pasar los 100 ml de muestra por una columna de hidrogel de grafeno, se enviaron las 9 muestras a analizar en el Centro de Investigación y Control

Ambiental, CICAM, que es un Laboratorio perteneciente a la Escuela Politécnica Nacional, que brinda servicio de análisis de muestras a los estudiantes de la institución.

Se analizaron 9 muestras, en el primer análisis (**Anexo 2**), se determinó la concentración original de flúor en el agua. Como se puede observar, la concentración inicial es 0,51 mg/l.

La capacidad de remoción del material, se calculó aplicando la siguiente ecuación.

$$\text{Capacidad de remoción} = \frac{(C_i - C_f) * V}{m \text{ grafeno}}$$

Donde:

C<sub>i</sub>: concentración inicial de la muestra; mg/l

C<sub>f</sub>: concentración final de la muestra; mg/l

V: volumen tratado; ml

m: masa de hidrogel; mg

Los pesos registrados de las muestras fueron los resumidos a continuación.

Muestra	Masa (mg)
1	10,6
2	18
3	12,8
4	15,2
5	5
6	12
7	6
8	4,5

Tabla 4.11 Pesos de hidrogeles (Fuente propia).

En cuanto a las concentraciones obtenidas en las muestras de agua tras el paso por los filtros de hidrogel de grafeno, las muestras 1, 2, 3 y 4 corresponden a las muestras sin funcionalización (**Anexo 3**). Las muestras 5, 6, 7 y 8 son las muestras funcionalizadas (**Anexo 4**). A continuación, se muestra un resumen de los resultados de los anexos.

<b>MUESTRAS NO FUNCIONALIZADAS</b>		<b>MUESTRAS FUNCIONALIZADAS</b>	
# DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN	# DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN
1	0,47 mg/l	5	0,48 mg/l
2	0,45 mg/l	6	0,51 mg/l
3	0,50 mg/l	7	0,49 mg/l
4	0,45 mg/l	8	0,47 mg/l

Tabla 4.12 Concentración final de flúor en las muestra de agua (Fuente propia).

Al calcular la capacidad de remoción de los hidrogeles siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, se obtuvieron los siguientes resultados:

<b>HIDROGELES NO FUNCIONALIZADOS</b>		<b>HIDROGELES FUNCIONALIZADOS</b>	
# DE MUESTRA	Capacidad de remoción	# DE MUESTRA	Capacidad de remoción
1	0,38 mgF/gG	5	0,60 mgF/gG
2	0,33 mgF/gG	6	0,00 mgF/gG
3	0,08 mgF/gG	7	0,33 mgF/gG
4	0,39 mgF/gG	8	0,89 mgF/gG

Tabla 4.13 Capacidad de remoción de los hidrogeles (Fuente propia).

En promedio, la capacidad de remoción de las muestras no funcionalizadas es 0,295 mgF/gG, mientras que, en promedio, la capacidad de remoción de las muestras funcionalizadas es 0,455 mgF/gG.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

La obtención de tinta grafeno a partir de exfoliación electroquímica de láminas de grafito utilizando sulfato de amonio como medio electrolito, es un método sencillo, relativamente económico y en este caso ambientalmente inocuo, debido a que la sal del medio electrolito no es contaminante. Además, según los resultados obtenidos, tiene una eficiencia aceptable alrededor del 30%.

La exfoliación electroquímica es un método de oxidación, sin embargo, en la caracterización espectroscópica de la tinta obtenida, se puede observar un pico de transición electrónica del material alrededor de 262 nanómetros, permite concluir que el material no logra gran cantidad de grupos de oxidación. La baja oxidación del material puede deberse a la precisión en la técnica de exfoliación, medio electrolítico, lavado o agitación ultrasónica.

El grafeno obtenido en su mayoría es multicapa, por lo cual se puede concluir que la calidad del material es buena, apenas el 1% del material corresponde a grafeno mono capa, que es la mejor calidad que se podía obtener del material. Mientras menos capas tiene el material, es de mejor calidad.

En contraste con estudios similares, el material sintetizado en el presente estudio alcanza más del 60% de área superficial que registran (Montes-Navajas et al., 2013), por lo que se puede concluir que el método de exfoliación y la calidad del material en términos de área superficial es muy eficiente.

Los hidrogeles funcionalizados mostraron mayor remoción de flúor que los hidrogeles no funcionalizados, por lo cual, se puede concluir que el proceso de funcionalización sí permite mejorar las características del material.

El objetivo principal del estudio, fue estudiar la remoción de flúor en soluciones acuosas usando los hidrogeles de grafeno funcionalizado y pese a que la eficiencia de remoción es baja, se puede concluir que los hidrogeles obtenidos sí logran

remover flúor del agua y que se pueden identificar oportunidades de mejorar el sistema y obtener mejores resultados.

## **5.2 RECOMENDACIONES**

Utilizando los mismos elementos y equipos, se recomienda comparar la eficiencia de exfoliación utilizando sulfato de amonio y sulfato de sodio. El sulfato de amonio, es la sal no peligrosa ambientalmente que fue utilizada en el presente estudio y el sulfato de sodio es la sal comúnmente utilizada en exfoliación electroquímica, pero es un ácido peligroso. Con esta comparación se puede determinar si la baja eficiencia en la exfoliación se debe a la sal o al método utilizado.

Se recomienda que el montaje del equipo de exfoliación permita controlar la distancia entre el electrodo y el contra electrodo, para que se pueda asegurar la replicabilidad del método. Del mismo modo, procurar que el tamaño y peso de las láminas de grafito sea el más parecido posible.

Se puede observar una mejor remoción con las muestras funcionalizadas, por lo cual, se recomienda estudiar la posibilidad de mejorar el proceso de funcionalización a fin de obtener mejores resultados.

Se recomienda repetir el análisis FTIR con más precisión en las muestras funcionalizadas y en las no funcionalizadas, con la finalidad de entender si los grupos hidroxilo en realidad se reducen o no.

**ANEXOS**

**ANEXO 1**  
**EJEMPLO DE CÁLCULO**



Tomando los datos expuestos en la **Figura 4.15.**, que corresponden a la muestra 1 y las constantes de la **Figura 4.14**, se procede a calcular el área superficial específica de cada muestra de grafeno.

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	VALOR
mMB	Masa absorbida de AM	0,035 mg
Mt	Masa de grafeno	0,183

Resumen de datos Muestra 1.

Aplicando la siguiente fórmula.

$$SSA = \frac{m_{MB}}{319,87} * A_v * A_{MB} * \frac{1}{m_t}$$

$$SSA = \frac{0,035mg}{319,87mg/mol} * 6,022 \times 10^{23} / mol * 1,35 \times 10^{-18} * \frac{1}{0,183}$$

$$SSA = 482,203 \text{ m}^2/g$$

## **ANEXO 2.**

**RESULTADOS CICAM: Muestra con concentración inicial de flúor.**

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-427

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 427  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Concentración inicial  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

Tipo de envase: Plástico  
Nº de envases: 1  
Preservante: No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,51

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas  
La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados  
En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa  
Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO

### **ANEXO 3.**

**RESULTADOS CICAM: Muestras de agua tratadas con hidrogeles sin funcionalización.**

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-419

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 419  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 1  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

Tipo de envase: Plástico  
Nº de envases: 1  
Preservante: No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,47

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO



## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No.IRI-21-420

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 420  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 2  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

**Tipo de envase:** Plástico  
**Nºde envases:** 1  
**Preservante:** No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,45

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-421

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 421  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 3  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

**Tipo de envase:** Plástico  
**Nºde envases:** 1  
**Preservante:** No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,50

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas  
La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados  
En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa  
Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO

Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO





## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-422

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 422  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 4  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

**Tipo de envase:** Plástico  
**Nº de envases:** 1  
**Preservante:** No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,45

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
**RESPONSABLE TÉCNICO**



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
**COORDINADOR DE LABORATORIO**



#### **ANEXO 4.**

**RESULTADOS CICAM: Muestras de agua tratada con hidrogeles con funcionalización.**

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-423

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21-423  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto:	-	Tipo de envase:	Plástico	Nº de envases:	1	Preservante:	No
Fecha de muestreo:	-						
Rotulación de la muestra:	Muestra 5						
Tipo de muestreo:	Puntual						
Tipo de muestra:	Agua sintética						
Lugar de muestreo:	-						
Origen de la muestra:	-						
Responsable de muestreo:	Cliente						

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,48

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-424

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: PhD. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21-424  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 6  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

Tipo de envase: Plástico  
Nº de envases: 1  
Preservante: No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,51

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO



## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-425

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21- 425  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto:	-	Tipo de envase:	Plástico	Nº de envases:	1	Preservante:	No
Fecha de muestreo:	-						
Rotulación de la muestra:	Muestra 7						
Tipo de muestreo:	Puntual						
Tipo de muestra:	Agua sintética						
Lugar de muestreo:	-						
Origen de la muestra:	-						
Responsable de muestreo:	Cliente						

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,49

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas  
La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera  
El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados  
En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa  
Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO

## INFORME DE RESULTADOS

Fecha: 15 de septiembre de 2021

No. IRI-21-426

### DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del Cliente/ Empresa/Director del proyecto de investigación: Ph.D. Leonardo Alberto Basile Carrasco  
Nombre del Representante: Srta. Melyna Terán  
Cédula / RUC: -  
Dirección: -  
Teléfono convencional: -  
Teléfono celular: -  
Correo electrónico: -

### DATOS DEL LABORATORIO:

Fecha de recepción: 2021-09-14  
No. Oferta de Servicio: OF21-245  
No. Solicitud de trabajo: ST-21-126  
Tipo de servicio: Servicio de ensayo aplicado a la investigación  
Código de la muestra: MI-21-426  
Lugar de análisis: CICAM - Quito - Ladrón de Guevara E11-253  
Fecha de análisis: 14 de septiembre de 2021  
Temperatura de ingreso al laboratorio: 17,5°C

### DATOS DE LA MUESTRA SUMINISTRADOS POR: CLIENTE

Nombre del Proyecto: -  
Fecha de muestreo: -  
Rotulación de la muestra: Muestra 8  
Tipo de muestreo: Puntual  
Tipo de muestra: Agua sintética  
Lugar de muestreo: -  
Origen de la muestra: -  
Responsable de muestreo: Cliente

Tipo de envase: Plástico  
Nº de envases: 1  
Preservante: No

PARÁMETRO	MÉTODO DE REFERENCIA/ MÉTODO INTERNO	UNIDAD	RESULTADO
<sup>(c)</sup> Fluoruros	PE-V-50   SM ED. 23, 2017, 4500-F D /Espectrofotometría VIS	mg/L	0,47

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed: Edición. PE: Procedimiento de Ensayo interno. N/A: No aplica.

### Acreditaciones:

<sup>(c)</sup> Parámetro no acreditado

Mayor información respecto a los métodos, incertidumbres de medición y alcance de la acreditación de los parámetros se encuentra disponible en caso de ser solicitado.

### Nota:

Este informe sólo afecta a la muestra sometida a ensayo bajo las condiciones recibidas

La información completa de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera

El laboratorio no se responsabiliza por la información proporcionada por el cliente que puedan afectar la validez de los resultados

En caso de que esta información sea solicitada por ley o disposiciones contractuales se notificará al cliente en forma previa

Prohibida la reproducción parcial de este informe

Revisado por: Jairo Jimpikit  
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro  
COORDINADOR DE LABORATORIO

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, S., Thakur, S. K., Sarkar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, 14(3), 291–315. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0563-5>
- Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: Synthesis and applications. *Materials Today*, 15(3), 86–97. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)
- Basantes, E. (2014). *Estudio toxicológico de las fuentes de abastecimiento de agua de las comunidades Atapo Culebrillas y Santa Teresa pertenecientes al cantón Guamate, provincia de Chimborazo por presencia de fluorosis dental.*
- CEPAL. (2011). *Diagnóstico de las estadísticas del agua en Ecuador.*
- Du, J., & Hui-Ming Cheng. (2012). The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer composites. *International Journal of Artificial Organs*, 21(11), 705–713. <https://doi.org/10.1177/039139889802101117>
- Fewtrell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., & Magara, Y. (2006). Fluoride in drinking water. *Chemical and Engineering News*, 69(4), 5.
- Gorchev, H. G., & Ozolins, G. (1989). WHO guidelines for drinking- water quality. *WHO Chronicle*, 38(3), 104–108.
- Guashca, Y. M. (2019). *Fluorosis dental en estudiantes de 10 a 18 años de una Unidad Educativa Pública y una Unidad Educativa Particular del cantón Latacunga provincia de Cotopaxi [Universidad Central del Ecuador].* <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/20292/1/T-UCE-0015-ODO-273.pdf>
- Hirsch, A., & Vostrowsky, O. (2005). Functionalization of carbon nanotubes. *Topics in Current Chemistry*, 245, 193–237. <https://doi.org/10.1007/b98169>
- Huízar Álvarez, R., Joel Carrillo Rivera, J., & Juárez, F. (2016). Fluoruro en el agua

- subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones Geograficas*, 2016(90), 40–58. <https://doi.org/10.14350/rig.47374>
- INEN, I. E. de N. (2020). Agua Potable. Requisitos. Nte Inen 1108. *Instituto Ecuatoriano de Normalización*, 1108(5), 1–10. <https://bibliotecapromocion.msp.gob.ec/greenstone/collect/promocin/index/assoc/HASH01a4.dir/doc.pdf%0Ahttp://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte/1108-5.pdf>
- Kempson, S. (2015). Environmental health criteria for fluorides. *Nursing Standard (Royal College of Nursing (Great Britain): 1987)*, 29(32), 61. <https://doi.org/10.7748/ns.29.32.61.s44>
- Kimambo, V., Bhattacharya, P., Mtalo, F., Mtamba, J., & Ahmad, A. (2019). Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art. *Groundwater for Sustainable Development*, 9(March), 100223. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100223>
- Li, Y., Zhang, P., Du, Q., Peng, X., Liu, T., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., & Wu, D. (2011). Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.032>
- Limbozzi, F. (2011). *Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de flúor.* (Vol. 2011). Universidad del Sur.
- Liu, P., Yan, T., Shi, L., Park, H. S., Chen, X., Zhao, Z., & Zhang, D. (2017). Graphene-based materials for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(27), 13907–13943. <https://doi.org/10.1039/c7ta02653f>
- López, M. J. (2018). *Evaluación de las semillas de moringa oleifera para la remoción de fluoruros en aguas de consumo humano.*
- Martinez, M. S. R. (2017). Factores asociados a fluorosis dental en niños de 10 a 12 años del cantón Pimampiro provincia de Imbabura 2016- 2017. In

*Universidad Central del Ecuador.*

- Matsumura, H. (1989). Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 65(11), 4396–4402. <https://doi.org/10.1063/1.343278>
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
- Meenakshi, & Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>
- Montes-Navajas, P., Asenjo, N. G., Santamaría, R., Menéndez, R., Corma, A., & García, H. (2013). Surface area measurement of graphene oxide in aqueous solutions. *Langmuir*, 29(44), 13443–13448. <https://doi.org/10.1021/la4029904>
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97–118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., & Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 72–75. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75–127. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- Qian, J., Susheela, D. A. K., Mudgal, A., & Keast, G. (1999). Fluoride in water: An overview. *WATERfront*, 13, 11–13.
- Singla, R., & Kottantharayil, A. (2019). Stable hydroxyl functionalization and p-type



- doping of graphene by a non-destructive photo-chemical method. *Carbon*, 152, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.021>
- Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., & Li, L. J. (2011). High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano*, 5(3), 2332–2339. <https://doi.org/10.1021/nn200025p>
- Sumba Lusero, C. (2018). *Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para fabricar sensores de presión usando esponjas de poliuretano*. Escuela Politécnica Nacional.
- Tour, J. M. (2014). Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chemistry of Materials*, 26(1), 163–171. <https://doi.org/10.1021/cm402179h>
- UNESCO. (2019). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. No dejar a nadie atrás. In *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura*. [http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas\\_Ambientales/Municipios\\_2015/Documento\\_Tecnico-Gestion\\_de\\_Agua\\_y\\_Alcantarillado\\_2015.pdf](http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Municipios_2015/Documento_Tecnico-Gestion_de_Agua_y_Alcantarillado_2015.pdf)
- Vazquez, R. T., Alarcon Herrera, M. T., Marinez Lopez, Y., Romero Navar, P., & Moysen, J. S. (1997). Niveles de fluoruros en el agua de los pozos de la ciudad de Durango. *Ingenieria Hidraulica En Mexico*, 12(3), 51–57.
- Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N. O., Huang, Y., & Duan, X. (2014). Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nature Communications*, 5. <https://doi.org/10.1038/ncomms5554>
- Yi, M., & Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/c5ta00252d>
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid*

*and Interface Science*, 20(5–6), 329–338.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>

Yukselen, Y., & Kaya, A. (2008). Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102(1–2), 38–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002>

Zhang, Y., Ma, H. L., Zhang, Q., Peng, J., Li, J., Zhai, M., & Yu, Z. Z. (2012). Facile synthesis of well-dispersed graphene by  $\gamma$ -ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22(26), 13064–13069.  
<https://doi.org/10.1039/c2jm32231e>

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201001068>