

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE
GRAFENO MEDIANTE EL USO DE SURFACTANTES**

**HECTOR MANUEL CHONA TRILLOS
EDISON ANDRÉS SANTANA PORRAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE
GRAFENO MEDIANTE EL USO DE SURFACTANTES**

**HECTOR MANUEL CHONA TRILLOS
EDISON ANDRÉS SANTANA PORRAS**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingenieros Químicos

Director:

RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ, M. Sc.

Co-director:

ENRIQUE MEJÍA OSPINO, Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

DEDICATORIA

*A Dios, por guiarme en este camino hacia este sueño, que hoy
se ve realizado.*

*A mis padres Hector J. Chona y Elvanía Trillos y mi hermana
Kelly Y. Chona T. por acompañarme en esta aventura, por su
amor incondicional, por ser motivo de inspiración.*

*Gracias por sus palabras de aliento en momentos difíciles,
cuando mis fuerzas fallaban allí estaban ellos con palabras de
aliento, sacrificando su felicidad por la mía, Infinitas gracias.*

Esto es de ustedes y por ustedes.

Hector Manuel Chona Trillos

DEDICATORIA

*En primer lugar, a Dios por permitirme alcanzar este fruto,
resultado de años de trabajo.*

*Todo este camino ha sido un trabajo en donde he contado
con el apoyo incondicional de mis padres, Marisol Porras
Angarita y Arcesio Santana Cortés quienes siempre han estado,
están y estarán presentes en cada meta que alcance, a ellos por
ser los bases de este logro, sin ellos nada de esto hubiese sido
posible.*

*A mis hermanos Oscar, Jhon, Lilitiana, Jesús, Osman y mis
Abuelos José y Mercedes quienes siempre han estado presentes
porque todos ustedes hacen parte de este logro.*

*A todos ustedes que han estado siempre acompañándome en
este largo camino siempre les voy a estar infinitamente
agradecido.*

*A ustedes también felicitaciones por este logro, fruto de un
esfuerzo conjunto.*

Edison A. Santana Porras.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Rafael Cabanzo Hernández, por permitir ponernos a prueba y aplicar nuestros conocimientos adquiridos a lo largo de nuestra carrera para el desarrollo de este trabajo y por su disposición durante el desarrollo de este.

A Wilmar Contreras, por el apoyo, guía y consejos que permitieron siempre un desarrollo óptimo, tanto de uso de equipos e inducción que permitieron el desarrollo eficiente del proyecto.

A Brian por su colaboración y ayuda en la inducción a las pruebas IR y en general a todos los miembros del laboratorio LEAM por su incondicional apoyo y disposición a colaborarnos durante todo este tiempo, a todos ustedes nuestros más sinceros agradecimientos.

A la Escuela de Ingeniería Química por haber sido nuestro segundo hogar a lo largo de esta travesía.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	21
1.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2. METODOLOGÍA	22
2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE LA METODOLOGÍA.	22
2.1.1 Acondicionamiento de las Muestras.	22
2.1.1.1 Selección de las muestras de GO.....	23
2.1.1.2. Selección de surfactantes.....	23
2.1.2. Mezcla de GO con los surfactantes	25
2.1.3. Pruebas de ultrasonido	25
2.1.3.1. Variables de Operación.....	25
2.1.4. Análisis de pruebas.....	29
2.1.4.1. Pruebas de Espectroscopia UV – Vis	29
2.1.4.2. Pruebas de espectroscopia infrarroja FTIR.....	31
2.2. AGUAS DE LAVADO DE LAS MUESTRAS DE GO	32
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
3.1. CONDICIONES ADECUADAS PARA LA RECUPERACIÓN DE GO.	33
3.1.1. Ensayos en muestras de GO de 3 y 6 horas.	33
3.1.2. Ensayos en muestras de GO de 24 horas..	34
3.2. REMOCIÓN DE GO RESPECTO A CADA SURFACTANTE.	35
3.2.1. Remoción con sulfato de hierro heptahidratado.....	36
3.2.2. Remoción con sulfato Aluminio Potasio dodecahidratado	37

3.2.3 Remoción de GO en presencia de CTAB.	38
3.2.4. Porcentajes de remoción.	39
3.2.5. Efecto del tiempo de oxidación entre las muestras de GO y su remoción por CTAB	40
3.3. ANÁLISIS DE PRUEBAS DE FTIR EN LAS ESPUMAS DE LAS MUESTRAS DE GO Y CTAB.	41
3.4. ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE LAVADO.	43
3.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
3.5.1. Sobre la recuperación de GO.	43
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Ensayos para establece las condiciones de operación adecuadas en Ultrasonido.....	26
Tabla 2 Ensayos para muestras de GO de 3 horas.	34
Tabla 3 Ensayos para muestras de GO de 6 horas.	34
Tabla 4 Ensayos para muestras de GO de 24 horas.	35
Tabla 5 Porcentajes de remoción respecto a cada surfactante.	39
Tabla 6 Bandas de absorción de GO en el espectro IR.....	42
Tabla 7 Porcentajes de recuperación de GO con sulfatos de Hierro / Aluminio Potasio.....	44
Tabla 8 Porcentajes de recuperación con CTAB.	45
Tabla 9 Costo de cada surfactante.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Metodología desarrollada para todas las pruebas.	22
Figura 2 Ensayos de US bajo diferentes condiciones de operación	27
Figura 3 Diagrama para pruebas de US	28
Figura 4 Separación de la espuma obtenida tras US del sobrenadante.	29
Figura 5 Diagrama para UV-Vis para formar las curvas de calibración de GO y su remoción	30
Figura 6 Diagrama del procedimiento en FTIR	31
Figura 7 Muestras de aguas de lavado	32
Figura 8 Muestras de GO separado a condiciones adecuadas.	35
Figura 9 Variación de la absorbancia de GO en presencia de Sulfato de Hierro ...	36
Figura 10 Variación de la Absorbancia de GO en presencia de Sulfato Aluminio Potasio	37
Figura 11 Variación de la Absorbancia de GO en presencia de CTAB	38
Figura 12 Curva de Calibración para GO de 24 horas y porcentaje de remoción de CTAB	39
Figura 13 Remoción de la mejor relación de cada surfactante.	40
Figura 14 Remoción de GO para una misma relación de CTAB en diferentes muestras de GO	41
Figura 15 Espectro IR de GO y CTAB puros, como de GO con CTAB	41
Figura 16 Espectro UV -Vis de mezcla de aguas de lavado	43

LISTA DE ANEXOS

Anexo A Muestras emulsionadas tras pruebas de sonicado.	50
Anexo B Diluciones de muestras De GO puras, curvas de calibración y diluciones	50
Anexo C Espectros FTIR para las espumas de GO.....	55
Anexo D Pruebas de aguas de lavado en UV -Vis.....	56
Anexo E Determinación de las concentraciones iniciales de las muestras de GO.	57
Anexo F Dilución De Las Concentraciones De Go.	58

RESUMEN

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE RECUPERACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE EL USO DE SURFACTANTES. *

Autores: Héctor Manuel Chona Trillos**

Edison Andrés Santana Porras**

Palabras Clave: Oxido de Grafeno (GO), Aguas de Lavado, Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), UV-VIS, Infrarrojo, ultrasonido.

DESCRIPCIÓN

Se diseñó un proceso experimental que permitiera la recuperación de óxido de grafeno (GO) de las aguas de lavado generadas de la etapa de purificación de la obtención de GO como también de suspensiones ácidas concentradas y con diferentes tiempos de oxidación. El proceso general se fundamentó principalmente en varias etapas: La dilución de la concentración de los diferentes GO hasta una concentración de 1 mg/ml, la elección del mejor surfactante probando una variación en la relación de sus concentraciones, establecer las condiciones adecuadas para la recuperación de cada GO de acuerdo con su tiempo de oxidación y probar su eficiencia en la recuperación de GO de las aguas de lavado residuales.

Las pruebas de ultrasonido se sometieron a un análisis por medio de técnicas espectroscópicas (Espectroscopía infrarroja, Espectroscopía UV-VIS), estas permitieron saber la forma en que se dan las interacciones del GO con el CTAB (que demostró ser el óptimo) y por medio de UV-VIS la absorbancia de GO en el surfactante.

El proceso experimental demostró ser óptimo y eficiente, por lo cual es una alternativa muy importante para la recuperación de GO de aguas de lavado y dispersiones ácidas concentradas lo que hace posible su posterior uso en otras posibles aplicaciones. Este método de recuperación tiene como característica que permite una recuperación de GO mínimo del 85% hasta un 98% su recuperación depende del medio de donde se vaya a recuperar el material.

*Trabajo de grado

** Director: Rafael Cabanzo Hernández, M.Sc. rcabanzo@uis.edu.co Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF A GRAPHENE OXIDE RECOVERY METHOD THROUGH THE USE OF SURFACTANTS.*

Authors: Héctor Manuel Chona Trillos**

Edison Andrés Santana Porras**

Keywords: Graphene Oxide (GO), Wash Water, Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB, UV-VIS, Infrared, ultrasound.

DESCRIPTION.

An experimental process was designed that allowed the recovery of graphene oxide (GO) from the wash waters generated from the purification stage of obtaining GO as well as concentrated acid suspensions and with different oxidation times. The general process was mainly based on several stages: The dilution of the concentration of the different GOs to a concentration of 1 mg / ml, the choice of the best surfactant testing a variation in the ratio of their concentrations, establishing the appropriate conditions for recovery of each GO according to its oxidation time and test its efficiency in the recovery of GO from waste washing waters.

The ultrasound tests were subjected to an analysis by means of spectroscopic techniques (Infrared spectroscopy, UV-VIS spectroscopy), these allowed us to know the way in which the interactions of the GO with the CTAB (which proved to be the optimum) and through of UV-VIS the absorbance of GO in the surfactant.

The experimental process proved to be optimal and efficient, which is why it is a very important alternative for the recovery of GO from wash waters and concentrated acid dispersions, which makes its possible use in other possible applications possible. This recovery method has the characteristic that allows a minimum GO recovery of 85% up to 98%, its recovery depends on the medium from which the material is to be recovered.

*Degree work

**Director: Rafael Cabanzo Hernández, rcabanzo@uis.edu.co M.Sc. Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy. Faculty of Physical-chemical Engineering. School of Chemical Engineering

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se buscan métodos para obtener nuevos materiales y herramientas que puedan ayudar al desarrollo industrial y a su vez que no sean invasivas con el medio ambiente. En los últimos años, la comunidad científica internacional se ha visto atraída por la investigación en grafeno, en especial, por el óxido de grafeno (GO), el cual dependiendo de su grado de oxidación puede tener diversas aplicaciones, que van desde la biomedicina, biosensores, materiales multifuncionales, baterías, hasta el tratamiento de aguas entre otras[1].

El óxido de grafeno puede definirse como una lámina de grafeno compuesta con grupos funcionales oxigenados. Este material es el precursor para la obtención del grafeno, pero también posee propiedades que lo hacen muy interesante a la hora de estudiar nuevos materiales, como son su carácter oxidante y aislante, además de poseer una estructura química que lo hace un material higroscópico y anfifílico, estas otorgadas por sus grupos -COOH y -OH, otros grupos oxigenados y algunos heteroátomos como el mismo oxígeno[2].

En la actualidad no hay un consenso acerca de la estructura del GO ya que esta se ve muy influenciada por el medio oxidante en el que se pone a reaccionar el grafito para la obtención del GO, esto deriva en que sea un material difícil de caracterizar. Sin embargo, el modelo más aceptado es el presentado por Lerf-Klinowski [3], este consiste en dos regiones fácilmente diferenciables. En este modelo el plano basal posee principalmente grupos hidroxilo y epoxi los cuales se encuentran segregados en islotes a lo largo de la zona levemente oxidada mientras que grupos carboxilo y carbonilos se encuentran en los bordes de las láminas.

¹ Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Material Views*. 2010, 22, 3906–3924

² López V. Juan, Cuenca V. Juan (2017). "Producción de óxido de grafeno directamente desde un blanco de grafito sin catalizador usando láser pulsado (Tesis Pregrado). UTP. Pereira.

³ M. Favaro, F. Carraro, M. Cattelan, L. Colazzo, C. Durante, M. Sambì, A. Gennaro, S. Agnoli, G. Granozzi, Multiple doping of graphene oxide foams and quantum dots: new switchable systems for oxygen reduction and water remediation, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14334-14347.

Dentro de algunas de sus propiedades se destacan su conductividad, esta propiedad depende de su estructura y configuración. La hibridación sp^3 y el desorden adquirido al ser oxidado genera vacancias que posibilitan la transferencia de electrones de un lado al otro lo que le da una configuración de semiconductor, aunque haya la posibilidad de que se comporte como aislante; se ha logrado sintetizar GOs con conductividad del orden de 2300 S/cm [4].

Su carácter anfifílico le permite poseer zonas hidrofílicas como los grupos carboxilos de los bordes y en menor medida las demás especies oxidadas que permiten captar especies hidrofílicas debido a interacciones electrostáticas, puentes de hidrogeno e interacciones ácido base de Lewis, además de permitirle dispersarse fácilmente en agua y solventes polares. A pH alto el GO se comporta hidrofílicamente, pero a medida que disminuye el pH aumenta su hidrofobicidad dándole su carácter anfifílico[5].

Los GOs son fácilmente funcionalizables, se pueden configurar para que tengan enlaces covalentes o no covalentes esto les abre las puertas para que sean utilizados en el campo de la catálisis, por ejemplo, en sistemas fotocatalíticos combinados con el TiO_2 [6].

Existen diferentes rutas para la obtención de GO, pero en la actualidad la más utilizada es la propuesta por Hummers y Offeman [7] en 1958, en esta el grafito se pone a reaccionar con permanganato de potasio y nitrato de sodio en medio ácido (ácido sulfúrico). El LEAM (Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular) ha implementado este método y ha realizado algunas variantes propias [8-9].

⁴ M. Favaro, F. Carraro, M. Cattelan, L. Colazzo, C. Durante, M. Sambì, A. Gennaro, S. Agnoli, G. Granozzi, Multiple doping of graphene oxide foams and quantum dots: new switchable systems for oxygen reduction and water remediation, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 14334-14347.

⁵ Kim, J., Cote, L., Huang, J. 2012. Two-Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide, Acc Chem Res.45,1356-1364.

⁶ Min et al. Enhanced chemical interaction between TiO_2 and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. Chen, Eng. J. 2012; 193-194

⁷ Humers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. Journal of American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339.

⁸ Luna R. Katherin J. (2018) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga

Las aguas de lavado (sobrenadante), obtenidas del proceso de síntesis de GO, se producen en la etapa de purificación del material, durante esta (3 primeros ciclos de lavado), lo que se busca es remover todo tipo de sustancias distintas al GO y el agua, al realizarse el lavado del material se remueven láminas de GO la cual se asemejan al GO ideal ya que su aglomeración es la menor posible; además el Ph de la dispersión y de las aguas de lavado termina siendo ácido, por lo que para su recuperación resulta difícil usar técnicas como centrifugado, liofilización (ambientes ácidos dañinos para los equipos), diálisis, (ambientes ácidos pueden dañar las membranas), destilación (reducción térmica cambia las propiedades del GO recuperado y no permite separar iones). La dificultad de usar este tipo de técnicas hace que a su vez se trabaje en la búsqueda de métodos de recuperación con alto rendimiento.

Esta dificultad técnica es la que ha llevado a considerar que los surfactantes podrían brindar una forma eficiente de retirar el GO, desde las aguas de lavado, de una forma eficiente y sin alterarlo para garantizar su uso posterior.

La flotación por espuma utilizando surfactantes catiónicos es una de estas posibilidades, pues posee características que la hacen favorable para su uso, como lo es su bajo costo energético, la facilidad de su implementación y el amplio uso tanto en escala industrial como en laboratorio [10]. El proceso comprende el tratamiento químico de una muestra de material a fin de crear condiciones favorables para la adhesión de ciertas partículas del material a las burbujas de aire.

Tiene por objeto la separación de materiales en dispersión, divididos a partir de una espuma aprovechando sus propiedades de afinidad (hidrofílico) o repulsión (hidrofóbico) por el agua, el carácter hidrofílico o de afinidad hace que estas partículas se mojen, permanezcan en suspensión, para finalmente hundirse, el

⁹ Gómez R. Iván D. (2012) Síntesis y Caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga

¹⁰ R. Lemlich, Adsorptive Bubble Separation Techniques, Elsevier, 2012.

carácter hidrofóbico o de repulsión evita el mojado de las partículas de minerales puedan adherirse a las burbujas y ascender.

Dentro de estos materiales se pueden encontrar: los metales nativos, sulfuros de metales o especies tales como: grafito, carbón bituminoso, talco y otros, haciendo que se evite el mojado de las partículas. Además, se puede observar que los materiales hidrofóbicos son aerofílicos, tienen afinidad con las burbujas de aire, mientras que los materiales hidrofílicos son aerofóbicos, es decir no se adhieren normalmente a ellas. Se han llevado a cabo trabajos que usan la flotación por espuma como método cuantitativo en la recuperación de nanopartículas de óxido de grafeno [11].

Para la formación de espuma se implementó la técnica de ultrasonido (US), ésta se fundamenta en la deformación elástica de materiales ferroeléctricos, dentro de un campo eléctrico de alta frecuencia y es causada por la mutua atracción de moléculas polarizadas en el campo [12].

El ultrasonido es generado por una corriente eléctrica que se transforma mediante transductores, los más empleados son: transductores conducidos por líquidos, de magneto rígida y piezoeléctrica. Estos últimos transductores son los más empleados para la generación de sonido y tienen cerca del 95% de eficiencia y pueden operar en todo el intervalo ultrasónico [13].

Durante la sonicación de líquidos, las ondas de sonido que se propagan en el medio líquido producen ciclos alternos de alta presión (compresión) y baja presión (rarefacción) que dependen de la frecuencia. Durante los ciclos de baja presión, las ondas ultrasónicas de alta intensidad crean pequeñas burbujas vacías en el líquido. Cuando las burbujas alcanzan un volumen en el que ya no pueden absorber energía, colapsan violentamente durante un ciclo de alta presión, este

¹¹ Humers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. Journal of American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339.

¹² Raichel.D.R. 2000.The science and applications of acoustics. Edit series. Robert T.Beyer. Springer--Verlag.New York InC. pp. 418.

¹³ Mason T.J. 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward. Pp.17--29 In: Ultrasound in Food Processing. Povey J.J.W. and Mason T. Eds. Blakie Academic and Professional London.

fenómeno se llama cavitación, esta vibración mecánica se amplifica y se transmite a lo largo de la longitud de la sonda. El control de temperatura evita el sobrecalentamiento de la muestra [14].

Los surfactantes catiónicos hacen referencia a los compuestos que contienen por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de un ácido graso o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, el anión suele ser un Cl^- Br^- OH^- , SO_4^{2-} . [15]

La mayoría de los agentes catiónicos están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarios o sales de alquilaminas. La cadena larga constituye el grupo hidrofóbico, en tanto que el hidrofílico pequeño y altamente ionizado, lo constituye el nitrógeno tetravalente en forma de sales de amonio cuaternario.

Son varios los efectos que producen debido a todas sus características: naturaleza química, orientación, colocación en las interfases, formación de agregados etc. Algunos efectos son: efectos deteritivos, efectos de emulsificación, efectos de espumación, efectos de humectación [15]. Los efectos deteritivos hacen referencia a la capacidad que tiene un tensoactivo de eliminar impurezas, en un cierto tiempo y a una cierta concentración. Este proyecto se hizo con el fin de desarrollar un método experimental que permitiera la recuperación de GO mediante el uso de surfactantes catiónicos, aplicando la técnica de ultrasonido para la generación una espuma que recoja el GO disperso, eliminando así la problemática actual del laboratorio sobre la pérdida de GO.

¹⁴ Mason T.J. 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward. Pp.17--29 In: Ultrasound in Food Processing. Povey J.J.W. and Mason T. Eds. Blakie Academic and Professional London.

¹⁵ Sanz T. A. (2012). Química Orgánica Industrial, Valladolid, España. Tomado de: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Diseñar un proceso experimental para la recuperación del óxido de grafeno de un medio ácido mediante el uso de surfactantes catiónicos (CTAB, $KAl_2 \cdot 12H_2O$ y $FeSO_4(7H_2O)$).

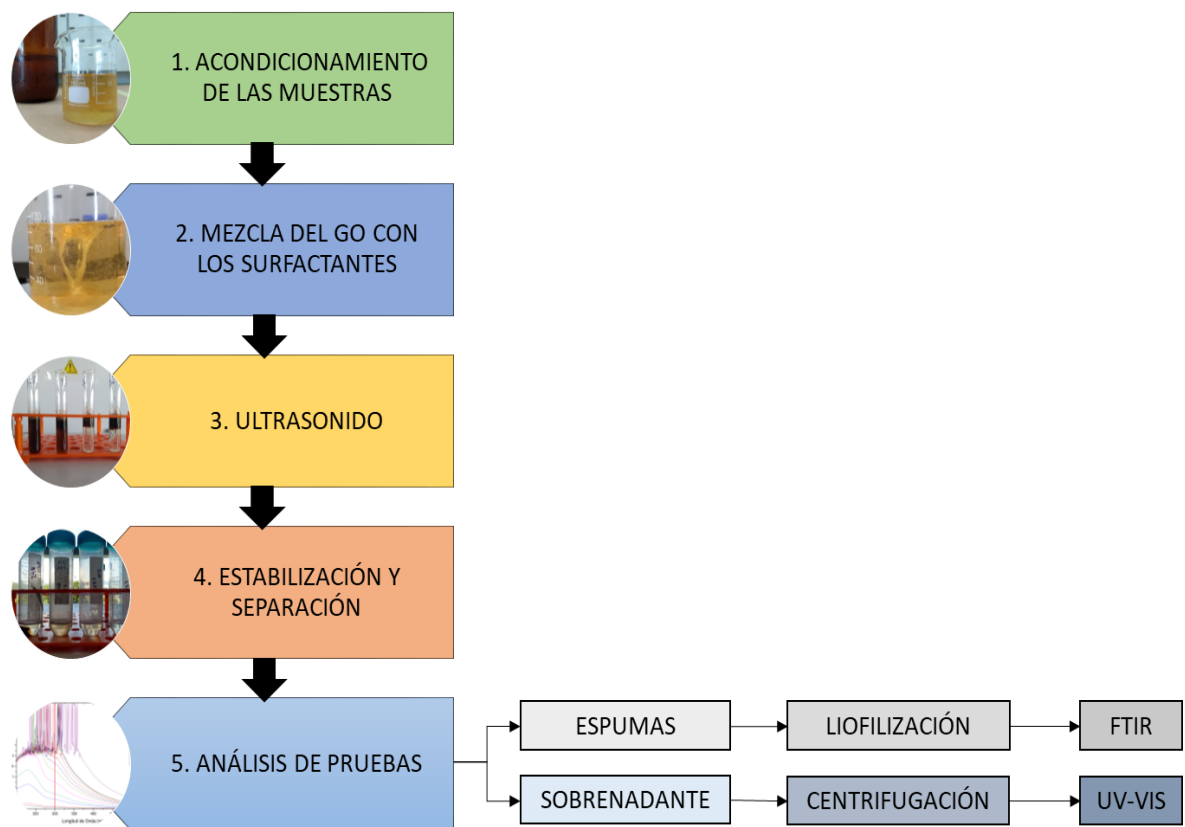
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un estudio del efecto del tiempo de oxidación en la recuperación del óxido de grafeno con los diferentes surfactantes.
- Determinar las condiciones de operación adecuadas para la recuperación de GO teniendo en cuenta los tiempos de oxidación del GO, tiempo y potencia de sonicación y relación de concentración entre GO y surfactantes como variables de operación.
- Establecer cuál es el mejor surfactante que permite una mayor recuperación de GO.

2. METODOLOGÍA

La metodología descrita a continuación fue la aplicada a cada una de las muestras durante la realización del proyecto, esta se dividió en etapas que se describen en la figura 1.

Figura 1 Metodología desarrollada para todas las pruebas.



2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE LA METODOLOGÍA.

2.1.1 Acondicionamiento de las Muestras.

2.1.1.1 Selección de las muestras de GO. Se seleccionaron GO con diferentes tiempos de oxidación de 3, 6 y 24 horas, estos fueron sintetizados por el método de Hummers modificado en el LEAM [16-17]. Si bien el proceso de síntesis fue el mismo su concentración no lo era, como las concentraciones eran desconocidas se procedió a determinar las concentraciones de cada muestra, una vez realizados los respectivos cálculos se obtuvieron las concentraciones que tenían las muestras de GO fueron:

- GO de 6 h: 7,5 mg/ml • GO de 3 h: 6 mg/ml • GO de 24 h: 4,33 mg/ml.

Los cálculos para determinar la concentración de cada muestra de GO se encuentran en el *Anexo E*.

Para el desarrollo de este trabajo, fue necesario llevar todas las muestras de GO a una concentración estándar de 1 mg/ml. Se hicieron relaciones másicas y volumétricas para cada GO, obteniendo así la cantidad necesaria de GO y solvente (agua tipo 1). Los respectivos cálculos y procedimiento se encuentran en el *Anexo F*.

2.1.1.2. Selección de surfactantes. Para la selección de los surfactantes que se utilizaron durante el desarrollo del proyecto de investigación se tomaron en cuenta estudios previos realizados con GO para su recuperación [18,19], dentro de los cuales se mencionan surfactantes catiónicos, particularmente sales metálicas y sales de amonio. Se consideraron características como su capacidad como agentes tensoactivos y porque estos son comúnmente usados en procesos de separación de sustancias y purificación de agua.

¹⁶ Luna R. Katherin J. (2018) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga

¹⁷ Gómez R. Iván D. (2012) Síntesis y Caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga

¹⁸ T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactant-enhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, *Adv. Mater. Interfaces* 4 (23) (2017), 1700803-n/a.

¹⁹ T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.

- **Sulfato de Aluminio y Potasio hidratado ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) al [99,5%]:** El Sulfato de Aluminio y Potasio hidratado, también conocido como alumbre de potasio es una sal cristalina, con alta solubilidad en agua. Es una sal astringente que se emplea para aclarar las aguas turbias colocándose en los filtros donde pasan las corrientes; sirve de mordiente en tintorería y de cáustico en medicina. [20].
- **Sulfato de Hierro II ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) al 98,5%:** También llamado sulfato ferroso o caparrosa verde generalmente se encuentra como sal heptahidratada de color azul-verdoso, comercialmente se obtiene por oxidación de la pirita o tratando el hierro con ácido sulfúrico. Esta sal se utiliza para purificación de agua por floculación y para eliminar fosfatos y óxidos en las plantas de depuración municipal e industrial, para prevenir la eutrofización de masas de agua superficiales. [21].
- **Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB):** Es una sal de amonio cuaternario, uno de cuyos grupos alquilo es de gran longitud, con actividad detergente. Es un surfactante catiónico. Sus usos incluyen la utilización como solución tampón para la extracción de ADN. Y es uno de los compuestos del antiséptico tópico Cetrimide. El CTAB es un detergente que tiene la propiedad de precipitar ácidos nucleicos y polisacáridos ácidos en soluciones de baja concentración iónica [22].

²⁰ Colectivo de autores (1966): diccionario químico, minerales y compuestos orgánicos. t3 editora universitaria, la Habana. Enlace virtual: <https://www.ecured.cu/Alumbre>

²¹ Pradyot Patnaik. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-049439-8. Enlace virtual: https://www.ecured.cu/Sulfato_de_hierro.

²² <https://www.probiotek.com/productos/reactivos/ctab/>

2.1.2. Mezcla de GO con los surfactantes. Se prepararon muestras de 10 ml de GO de 24 h a 25°C y se colocaron en contacto con los surfactantes. La relación de concentración para cada uno de los surfactantes se varió desde 0,5 mg/ml hasta 14 mg/ml (*para este trabajo las notaciones GO:SFTE hacen referencia a xx mg/ml de SFTE por 1 mg/ml de GO*) de acuerdo con los estudios realizados por McCoy [23].

Las relaciones se les realizaron un incremento en la concentración de surfactante de 0,5 mg/ml. Para garantizar una mezcla homogénea del GO con los surfactantes se realizó agitación mecánica para cada una de las muestras durante 5 minutos a 500 rpm y una temperatura de 25 °C.

2.1.3. Pruebas de ultrasonido. En esta etapa fue necesario determinar las condiciones de trabajo adecuadas que permitieron obtener la mayor separación de GO de la suspensión y de la misma manera garantizar la formación de espuma completamente estable.

2.1.3.1. Variables de Operación.

- **Tiempo de oxidación de las muestras de GO.** El comportamiento fisicoquímico del GO está determinado por la proporción y tipo de grupos funcionales sobre su estructura, la cual depende del tiempo de oxidación. Este comportamiento es aprovechado en el LEAM donde, para sus diferentes investigaciones, se producen GOs con distintos tiempos de oxidación que van desde 3 horas hasta 96 horas, a diferencia de otras investigaciones desarrolladas las cuales sólo utilizan un tipo de GO [24,25].
- **Tiempo y potencia de sonicado.** Partiendo del principio básico del US (cavitación), es importante tener en cuenta cuales condiciones adecuadas que

²³ T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactant-enhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, Adv. Mater. Interfaces 4 (23) (2017), 1700803-n/a.

²⁴ Luna R. Katherin J. (2018) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.

²⁵ Gómez R. Iván D. (2012) Síntesis y Caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.

permiten obtener la mayor cantidad de espuma en el menor tiempo posible y para esto se probaron las siguientes condiciones para tiempo y potencia de operación del equipo de ultrasonido [26].

- **Tiempo:** Partiendo de tiempos desde 5 hasta 30 segundos de sonicado con intervalos programados de 5 segundos. On/Off y con tiempo continuo.
- **Potencia:** A partir del 30% hasta un 50% con una variación del 10% de la potencia del equipo de ultrasonido, su máxima potencia (frecuencia) son 750 W. [27]

Definidas las variables de control para el proyecto, se estableció un cuadro de ensayos el cual permitiera establecer las condiciones adecuadas para las pruebas de US, el cuadro de ensayos se resume en la tabla 1.

Tabla 1 Ensayos para establece las condiciones de operación adecuadas en Ultrasonido

Potencia (W)	Pulso de Ultrasonido	Tiempo (Seg)	Concentración de CTAB (mg/ml)						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
30% (225)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							
40% (300)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							
50% (350)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							

Los ensayos consistieron en realizar variaciones de potencia y para cada potencia hacer pruebas en tiempo de pulso continuo y pulso intermitente de 5 segundos on/off hasta alcanzar los 30 segundos, esto con el fin de descartar condiciones donde no se evidenció el efecto de flotación por espuma y/o donde no se dio la separación del GO de la suspensión.

Todos los ensayos de ultrasonido se realizaron en el LEAM en el equipo de US Sonics *Vibra – Cell. Modelo 750* al cual se le adaptó una micropunta fina, la cual

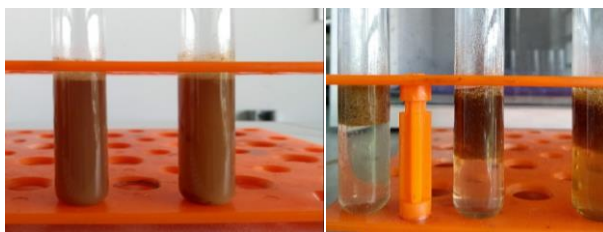
²⁶ Sanz T. A. (2012). Química Orgánica Industrial, Valladolid, España. Tomado de: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>

²⁷ Loos, M. (2015). Processing of Polymer Matrix Composites Containing CNTs. Carbon Nanotube Reinforced Composites, 171–188

según su manual es la requerida para los volúmenes de muestras a usar. La punta del equipo en todos los ensayos se ajustó en la interfaz aire-mezcla como lo sugiere McCoy et al. [28] de este modo se garantiza la formación de espuma gracias al efecto de cavitación.

Algunas de los ensayos realizados no fueron los esperados ya que bajo estas condiciones de operaciones no se observó un recogimiento del GO hacia la espuma, caso opuesto la suspensión se estabilizó, tal como se observa en la figura 2 un ensayo para GO de 6h donde en la fotografía del lado izquierdo se observa una prueba realizada bajo una potencia del 50% y pulso continuo durante 30 segundos, la fotografía de la derecha se observa una prueba realizada a una potencia de 30% y un pulso intermitente de 30 segundos programado con 5 segundos on/off. Otros ensayos a diferentes condiciones se encuentran en el anexo A.

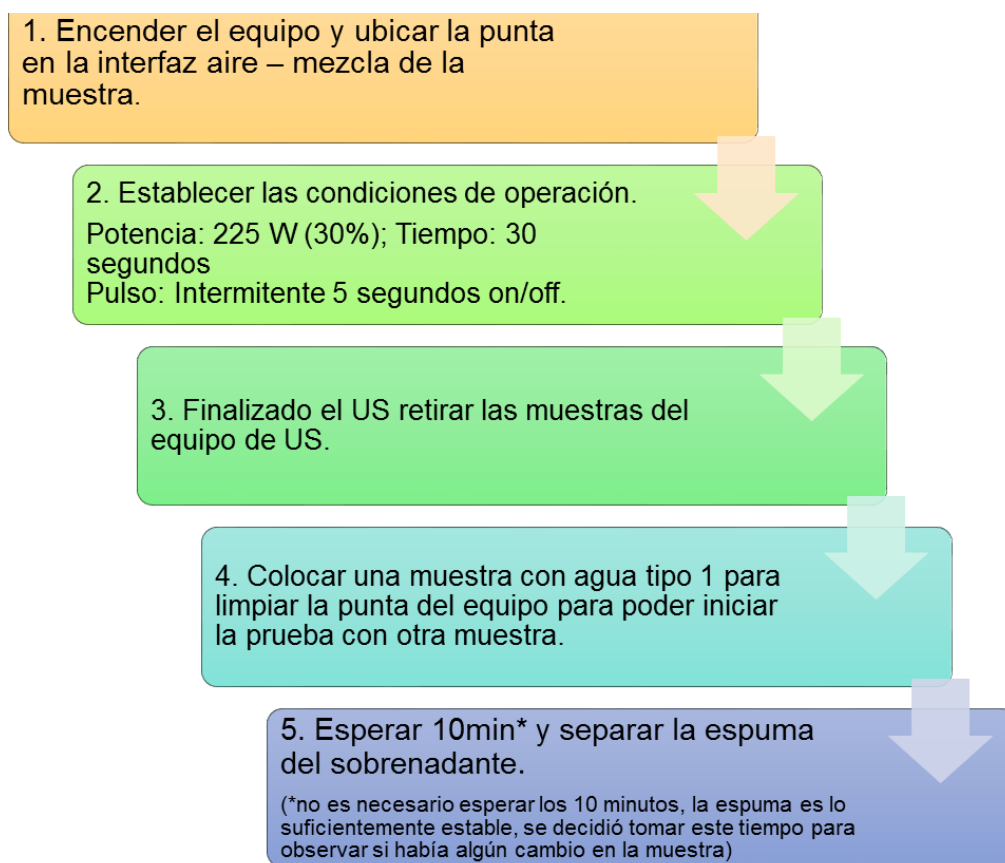
Figura 2 Ensayos de US bajo diferentes condiciones de operación



²⁸ T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactant-enhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, *Adv. Mater. Interfaces* 4 (23) (2017), 1700803-n/a.

Realizados los ensayos para establecer las condiciones adecuadas se diseñó el diagrama para realizar las pruebas de US para las muestras de GO como para las respectivas aguas de lavado de cada GO, en el diagrama por practicidad se incluye la etapa de **ESTABILIZACIÓN y SEPARACIÓN** y posteriormente se realiza su respectiva explicación para dar paso a las pruebas realizadas a las espumas formadas y los respectivos sobrenadantes y entrar a la última etapa de la metodología descrita. El diagrama se presenta en la figura 3.

Figura 3 Diagrama para pruebas de US



2.1.4. Análisis de pruebas. Para realizar el análisis de las pruebas sonicadas se separó la espuma del sobrenadante tal como se observa en la figura 4. Al realizarse la separación, las espumas fueron depositadas en eppendorf de 2 ml y posteriormente liofilizadas durante 4 días para eliminar los rastros de humedad presentes en ellas, para luego ser analizadas en el equipo de espectrofotometría de infrarrojo.

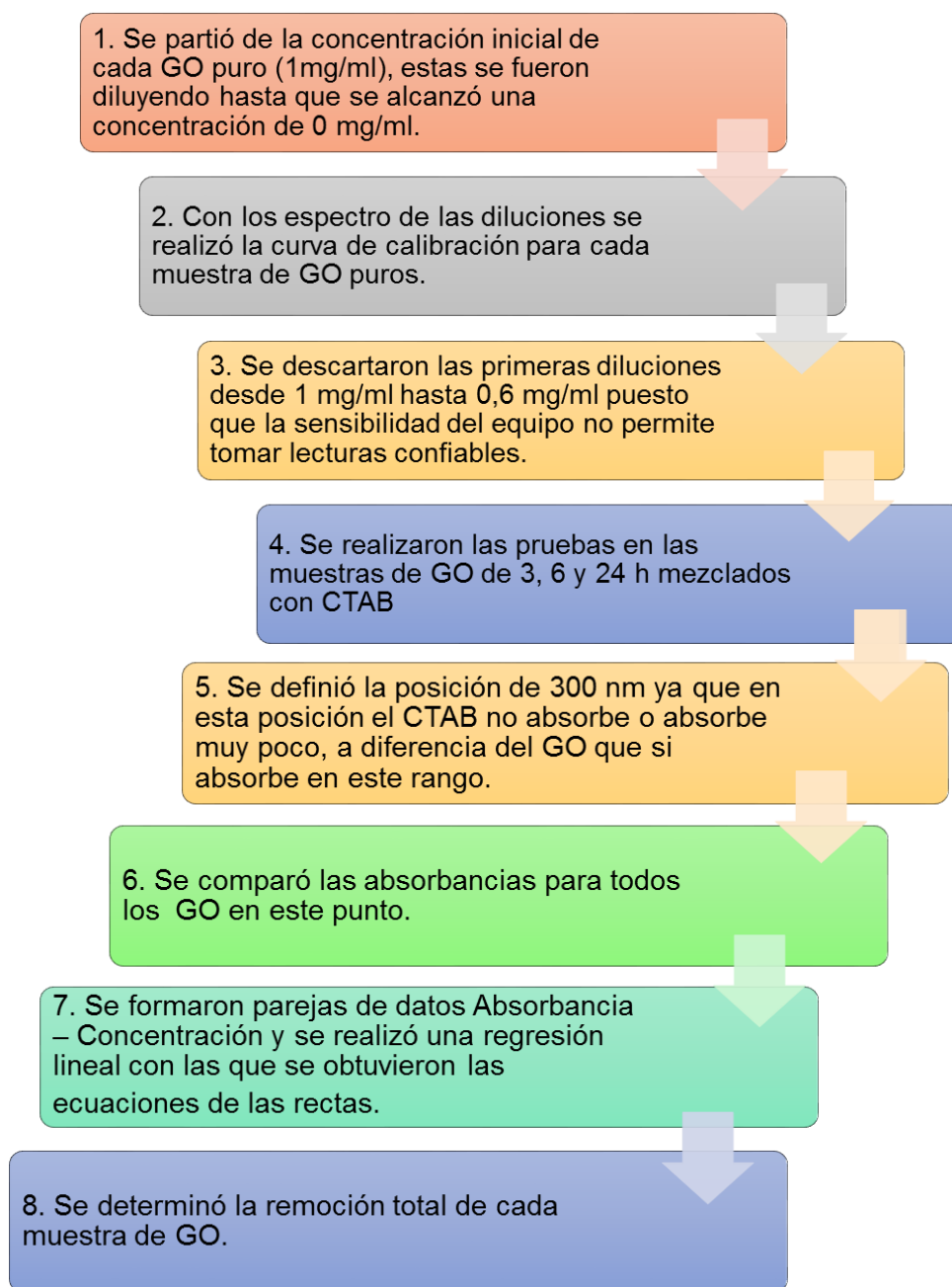
Figura 4 Separación de la espuma obtenida tras US del sobrenadante.



Por otra parte, los sobrenadantes se colocaron en la centrifugadora durante 10 min a 8.000 rpm, con el fin de terminar de separar el material disperso y así ser analizados en el equipo de espectrofotometría de UV-Vis para determinar la cantidad de material removido.

2.1.4.1. Pruebas de Espectroscopia UV – Vis. Las pruebas de UV-VIS se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia (LE), del PTG (Parque Tecnológico de Guatiguará), se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu, 2401PC, para cada una de las muestras se hizo un barrido espectral desde 200-900 nm, se usó una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de la línea base se efectuó tomando agua tipo 1 como blanco para los GO puros. En la figura 5 se describe la metodología experimental.

Figura 5 Diagrama para UV-Vis para formar las curvas de calibración de GO y su remoción



Para los surfactantes la corrección de la línea base para los espectros posteriores en mezcla con surfactantes se hizo realizando una dilución de 3 mg/ml en agua tipo 1.

Tal como se describió en el diagrama de la figura 5 se obtuvieron los espectros UV-Vis de todas las muestras de GO mezcladas con surfactantes.

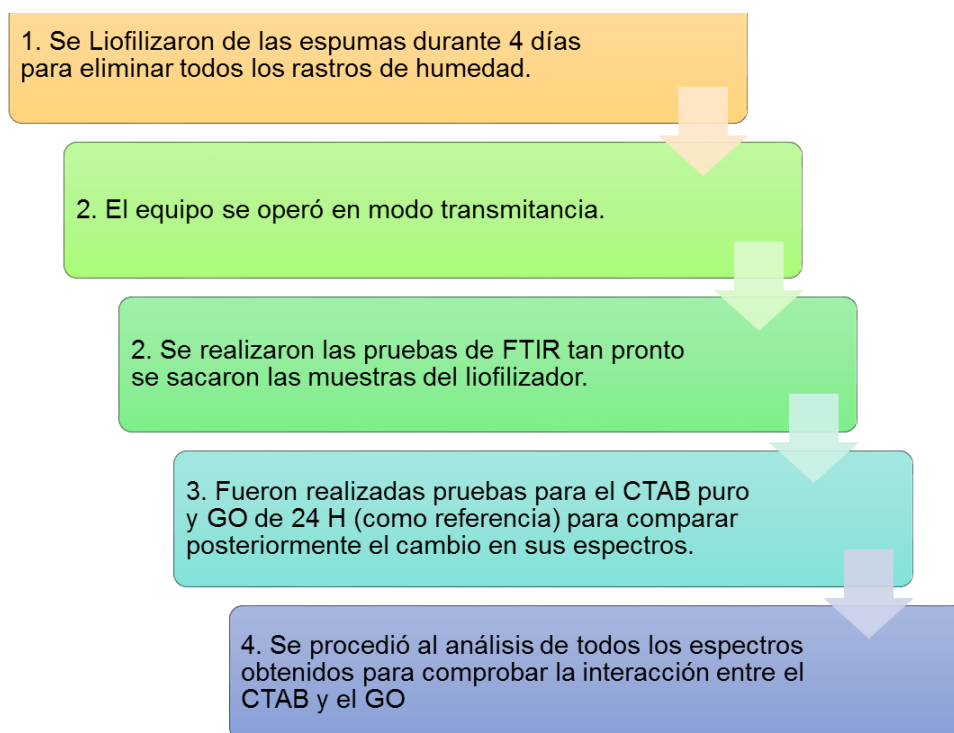
Para determinar el mejor rendimiento de cada surfactante se hizo con el GO de 24h ya que al ser el material que presenta más defectos es el que es más difícil de recuperar.

Por último, se obtuvo el rendimiento de la remoción para cada muestra de surfactantes a distintas concentraciones, mediante la fórmula:

$$\% = \frac{\text{Concetración}_{\text{Inicial}} - \text{Concetración}_{\text{Final}}}{\text{Concetración}_{\text{Inicial}}} * 100 \quad (1)$$

2.1.4.2. Pruebas de espectroscopia infrarroja FTIR. Las pruebas de FTIR se realizaron en el L.E. del PTG, para las pruebas se usó un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27) en modo transmitancia. Se registraron los espectros suministrados por el equipo. El procedimiento realizado con las espumas se describe en la figura 6.

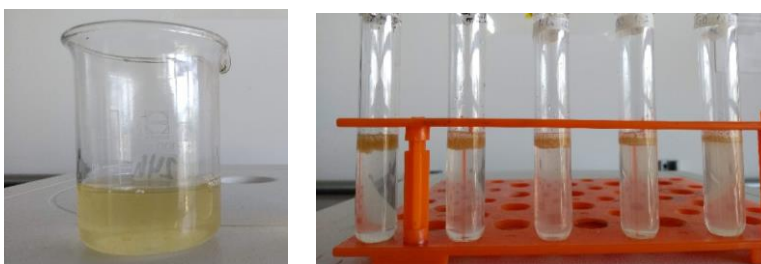
Figura 6 Diagrama del procedimiento en FTIR



2.2. AGUAS DE LAVADO DE LAS MUESTRAS DE GO.

Se tomaron las aguas de lavado del GO de diferentes tiempos de oxidación (3H, 6H y 24H) y se les aplicó el mismo proceso que a las suspensiones iniciales de GO, en la cual las aguas de lavado se evaluaron por separado y por último se hizo una mezcla en iguales proporciones de ellas también para su respectiva evaluación tal como se observa en la figura 7 (*Izquierda: mezcla de aguas de lavado sin tratamiento alguno. Derecha: Aguas de lavado de GO después de pruebas de ultrasonido*).

Figura 7 Muestras de aguas de lavado



Se analizó de igual manera cómo encontrar un rango donde la recuperación de GO fuera mayor; para esto se partió usando las mismas relaciones de concentraciones que con los GO inicialmente y durante la variación de las concentraciones de CTAB (desde 0,5 – 3,5).

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1. CONDICIONES ADECUADAS PARA LA RECUPERACIÓN DE GO.

Las condiciones adecuadas de operación se obtuvieron basadas en otros trabajos [29,30], para determinar inicialmente los posibles rangos de operación. También se tuvieron en cuenta las condiciones de operación de los equipos a usar. El equipo de US del LEAM permite una operación a gran variedad de condiciones de trabajo, esto permitió realizar la variedad de ensayos propuesta.

3.1.1. Ensayos en muestras de GO de 3 y 6 horas. Los tiempos de oxidación permitieron comprobar que sólo aumentando en un 75 W la potencia de operación y cambiando la forma de cómo se inducía el pulso de US la mezcla fácilmente se estabilizaba como en las muestras con una relación de 2 mg/ml de CTAB en el caso de la mezcla de 6 horas, caso opuesto cuando en las mezclas que contenían 3 mg/ml de CTAB este sólo aumento de potencia fue suficiente para evitar la separación de GO y la formación de espuma, de acuerdo con lo que menciona McCoy et al. [29] un pequeño aumento en la potencia de ultrasonido puede ser suficiente que en un instante pequeño se forme la espuma pero es tan alta la potencia que no le permite estabilizarse y estabiliza la mezcla. Los resultados de las muestras se pueden evidenciar en las tablas 2 y 3.

Nota: Las casillas marcadas con una X hacen referencia a la emulsión de la suspensión.

²⁹ T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactant-enhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, Adv. Mater. Interfaces 4 (23) (2017), 1700803-n/a.

³⁰ T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.

Tabla 2 Ensayos para muestras de GO de 3 horas.

Potencia (W)	Pulso de Ultrasonido	Tiempo (Seg)	Concentración de CTAB (mg/ml)						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
30% (225)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							
40% (300)	Continuo	30					X		X
	Intermitente	30 (5on/off)					X		
50% (350)	Continuo	30			X		X	X	X
	Intermitente	30 (5on/off)			X				X

Tabla 3 Ensayos para muestras de GO de 6 horas.

Potencia (W)	Pulso de Ultrasonido	Tiempo (Seg)	Concentración de CTAB (mg/ml)						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
30% (225)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							
40% (300)	Continuo	30						X	X
	Intermitente	30 (5on/off)				X		X	
50% (350)	Continuo	30				X		X	X
	Intermitente	30 (5on/off)			X		X	X	

3.1.2. Ensayos en muestras de GO de 24 horas. A diferencia de los ensayos con las otras mezclas, las de 24 horas fueron más tolerantes y sólo 5 muestras fueron estabilizadas, todas cuando se operó en pulso continuo, de acuerdo con otros estudios [31] es posible que al ser continuo el US la formación de espuma no se alcanza a formar como en teoría debería [32], por otra parte es posible que debido a los defectos que obtiene el material a medida que se oxida pueda hacer que su estructura sea más tolerante soportar altas presiones. Los resultados de los ensayos se pueden evidenciar en la tabla 4.

³¹ T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactant-enhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, Adv. Mater. Interfaces 4 (23) (2017), 1700803-n/a.

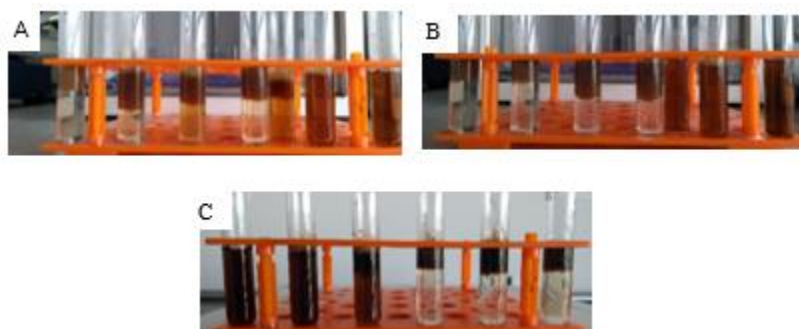
³² Mason T.J. 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward. Pp.17--29 In: Ultrasound in Food Processing. Povey J.J.W. and Mason T. Eds. Blakie Academic and Professional London.

Tabla 4 Ensayos para muestras de GO de 24 horas.

Potencia (W)	Pulso de Ultrasonido	Tiempo (Seg)	Concentración de CTAB (mg/ml)						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
30% (225)	Continuo	30							
	Intermitente	30 (5on/off)							
40% (300)	Continuo	30						X	X
	Intermitente	30 (5on/off)							
50% (350)	Continuo	30				X		X	X
	Intermitente	30 (5on/off)							

Una vez establecidas las condiciones ideales y bajo las cuales se pueden analizar todas las muestras, se obtuvieron las muestras de la figura 8 A) Muestras de GO de 3 H de oxidación. B) Muestras de GO de 6 H de oxidación C) Muestras de GO de 24 H de oxidación.

Figura 8 Muestras de GO separado a condiciones adecuadas.



Por lo tanto, la potencia adecuada a la cual se obtiene una formación de espuma en todas las muestras es del 30% (225 W), tiempo de 30 segundos con pulso intermitente de 5 segundos on/off. En el anexo A se pueden encontrar más muestras realizadas bajo las otras condiciones de operación.

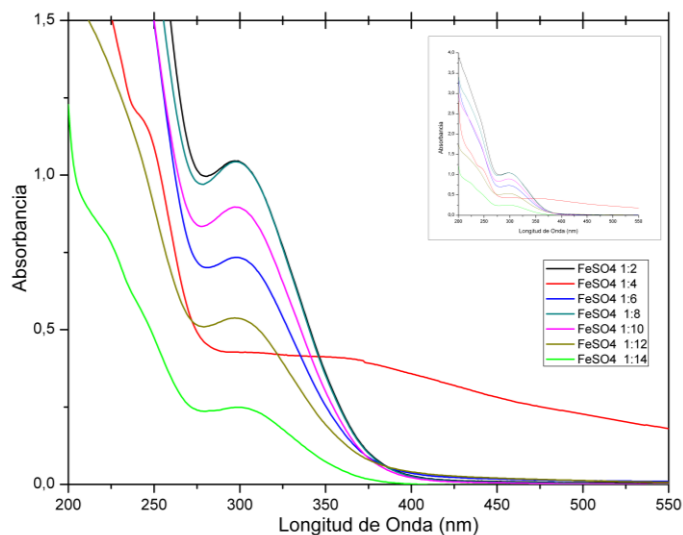
3.2. REMOCIÓN DE GO RESPECTO A CADA SURFACTANTE.

La recuperación de GO por flotación es posible gracias a la estructura anfifílica. Al tener una estabilidad en suspensión con agua en medio ácido, es necesario el uso de un compuesto que permita la desestabilización de la suspensión (surfactantes catiónicos), al contar con una larga cadena carbonada por un extremo que los

hace apolares y una cabeza con carga positiva que los hace polares [33] es esta cabeza polar la que tiende a neutralizar las cargas negativas presentes en las hojas del GO, mientras que la cola hidrofóbica reduce significativamente la afinidad del GO por el medio acuoso [34]. De acuerdo con Salager [35] lo importante para conseguir la aglomeración del GO es la unión que reduce la distancia interplanar, generando así micelas de las moléculas y consecuentemente su aglomeración.

3.2.1. Remoción con sulfato de hierro heptahidratado. El espectro de absorción de GO en presencia de Sulfato de Hierro heptahidratado se observó (figura 9) que no hay una tendencia que permita evidenciar que la remoción mejora a medida que las concentraciones de sulfato de hierro van aumentando (disminuyendo su absorbancia). La mayor remoción se dio cuando la relación $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ es de 14 mg/ml, alcanzando un valor de recuperación de GO superior al 93%, cuando la relación $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ es de 2 mg/ml se alcanza una remoción de 82%.

Figura 9 Variación de la absorbancia de GO en presencia de Sulfato de Hierro



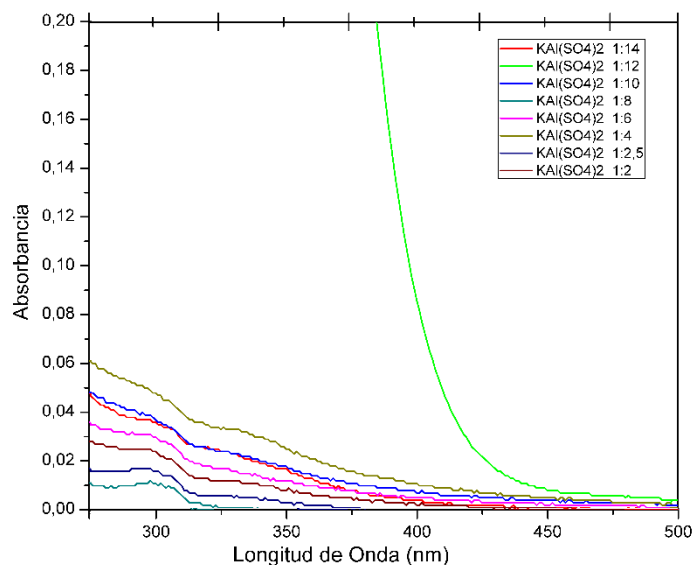
³³ T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.

³⁴ <https://www.probiotek.com/productos/reactivos/ctab/>

³⁵ Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Cuaderno FIRP S300-A. SURFACTANTES Tipos y Usos. SALAGER Jean-Louis. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes. (2002)

3.2.2. Remoción con sulfato Aluminio Potasio dodecahidratado. La remoción de GO por sulfato de potasio-aluminio tampoco presenta un patrón relación entre cantidad de SFTE y remoción, mayor cantidad de surfactante no significa mejor remoción, la mejor remoción se da cuando la relación es de 8 mg/ml donde la remoción es superior al 97% de GO presente en la suspensión y para cuando la relación es de 12 mg/ml su remoción es de 83,7%, el espectro de la esquina superior izquierda representa el remoción de todo el sulfato de aluminio potasio en donde particularmente esta relación presenta una absorbancia de 0,942 tal como se observa en la figura 10.

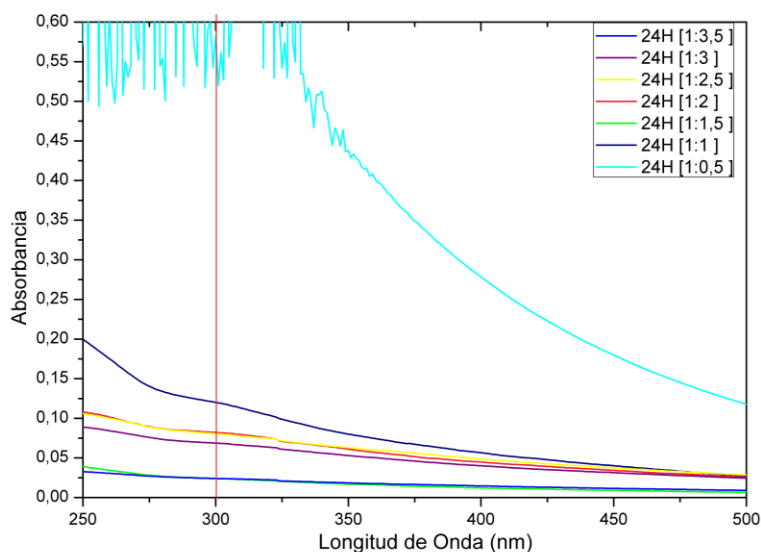
Figura 10 Variación de la Absorbancia de GO en presencia de Sulfato Aluminio Potasio



3.2.3 Remoción de GO en presencia de CTAB. El espectro del CTAB (figura 11), presentó remociones altas con relaciones menores a la de los otros dos surfactantes estudiados, sin embargo, presentó una dualidad en las relaciones de 1,5 y 3,5 mg/ml 98%, de acuerdo con el estudio realizado McCoy et al.[36] donde se refiere a las altas remociones generadas por este mismo surfactante incluso con remociones por encima del 99%.

Particularmente la mayor absorbancia ($\sim 0,56$) se da cuando la cantidad de surfactante es de 0,5 mg/ml, sin embargo, presenta demasiados picos que no permiten tener una lectura fiable.

Figura 11 Variación de la Absorbancia de GO en presencia de CTAB

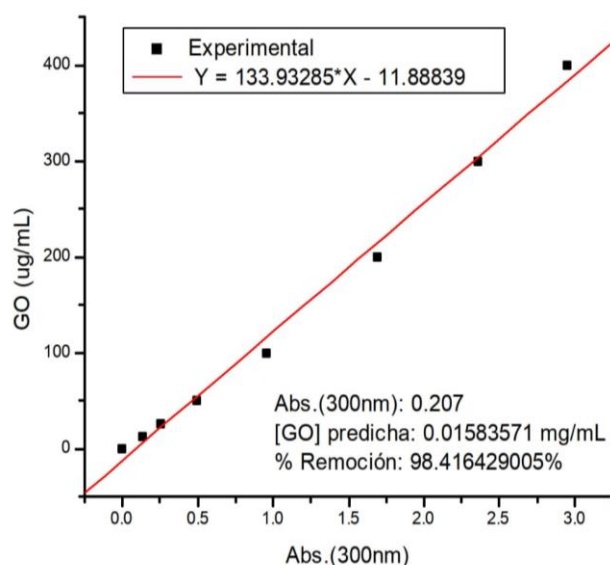


Las relaciones intermedias permiten tener recuperaciones del material superiores al 93% lo que lo hace diferente es que para el caso del CTAB las cantidades de surfactante son menores a las de los otros, esto se puede contrastar con las respectivas curvas de calibración, en la figura 12 se observa la curva de calibración, en la figura 12 se observa la curva de calibración con el porcentaje de remoción de CTAB. Los espectros de las diluciones que con los que se armaron

³⁶ T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.

las curvas de calibración y las respectivas curvas de las otras dos muestras de GO se encuentran adjuntas en el anexo B.

Figura 12 Curva de Calibración para GO de 24 horas y porcentaje de remoción de CTAB



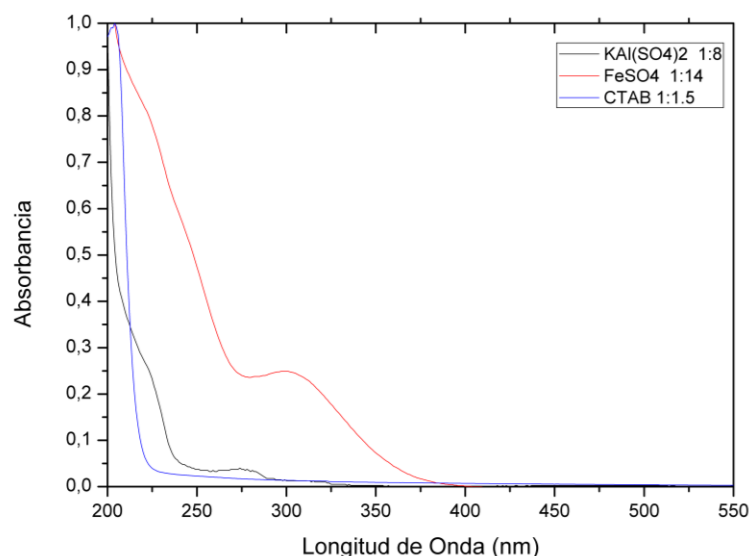
3.2.4. Porcentajes de remoción. Teniendo en cuenta el desempeño de los surfactantes se compararon en un espectro donde se contrastó que, aunque la diferencia respecto a la cantidad de surfactante a usar es considerable los porcentajes de remoción no son tan distantes (figura 13).

De acuerdo con esto y haciendo sólo la comparación de estos 3 surfactantes en este punto se obtienen los siguientes porcentajes de recuperación (tabla 5)

Tabla 5 Porcentajes de remoción respecto a cada surfactante.

SURFACTANTE	ABS (300 nm)	%REMOCION
FeSO ₄ ·7H ₂ O [1:14]	0.249	93.85
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O [1:8]	0.037	97.94
CTAB [1:1,5]	0.027	98.41

Figura 13 Remoción de la mejor relación de cada surfactante.

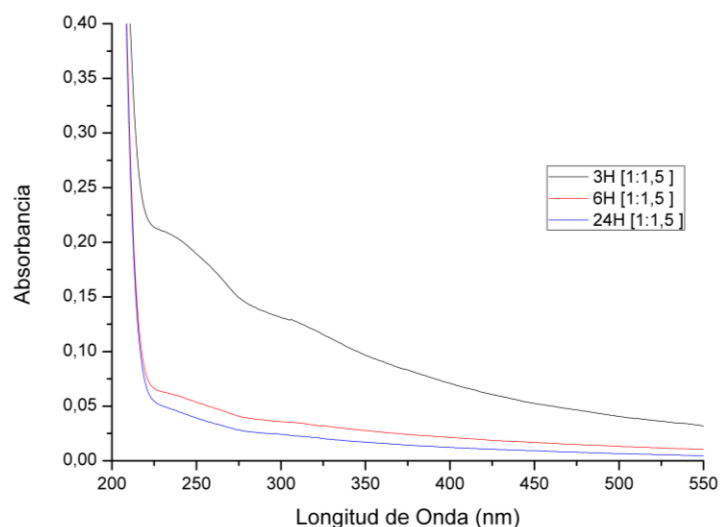


3.2.5. Efecto del tiempo de oxidación entre las muestras de GO y su remoción por CTAB. Las pruebas de UV-Vis también se usaron para observar cómo mejoraba la remoción de GO respecto al tiempo de oxidación de cada muestra.

A medida que el GO es más oxidado este tiene más defectos a lo largo de su estructura, y posiblemente esto sea lo que permite que en este caso el surfactante lo pueda atrapar más fácilmente tal como se evidencia en la figura 14, donde se observa el efecto del tiempo de oxidación en la recuperación del GO.

En el anexo B se encuentra el espectro con las variaciones respecto al tiempo de oxidación.

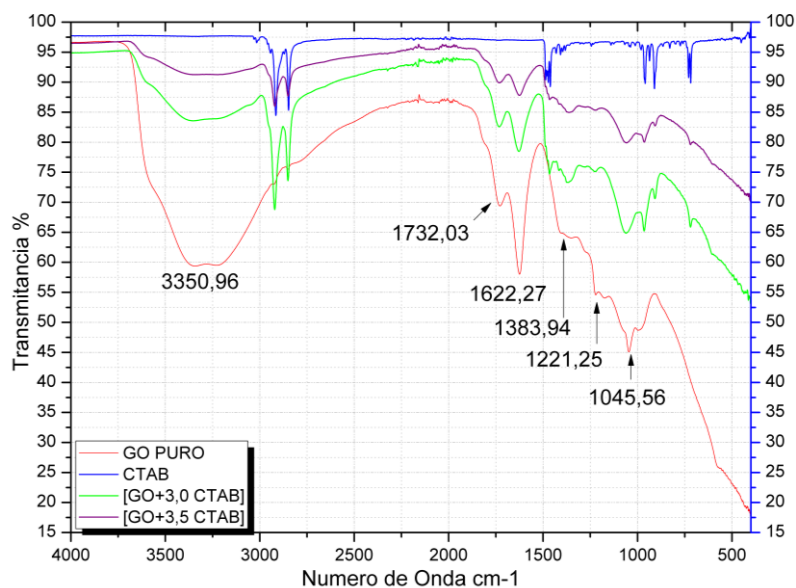
Figura 14 Remoción de GO para una misma relación de CTAB en diferentes muestras de GO



3.3. ANÁLISIS DE PRUEBAS DE FTIR EN LAS ESPUMAS DE LAS MUESTRAS DE GO Y CTAB.

El espectro IR del óxido de grafeno puro (figura 15) se observan los picos característicos referentes a los grupos funcionales del GO, tales como grupos R-OH, R-C(C=O)H, R-COOH y epoxi.

Figura 15 Espectro IR de GO y CTAB puros, como de GO con CTAB



La tabla 6 presenta la correlación de los picos con las estructuras esperadas presentes en el óxido de grafeno. En el mismo espectro se presenta el espectro del GO y dos muestras mezcladas con GO en diferentes relaciones. La banda ancha entre 3590 cm^{-1} y 2874 cm^{-1} se debe al estiramiento de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo. También es posible que esa señal corresponda a moléculas de agua adsorbidas sobre las láminas del óxido de grafeno y contribuyan a la absorción de la radiación infrarroja en esta región [37].

Tabla 6 Bandas de absorción de GO en el espectro IR

Banda [cm^{-1}]	Interpretación modo vibracional
3350,96	Tensión de los enlaces –OH
1732,03	Tensión de los enlaces C=O
1622,27	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito
1383,94	Tensión de los enlaces C-OH
1221,25	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)
1045,58	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)

Fuente: Luna K. Síntesis y caracterización de GO. Tesis de pregrado. UIS. 2018

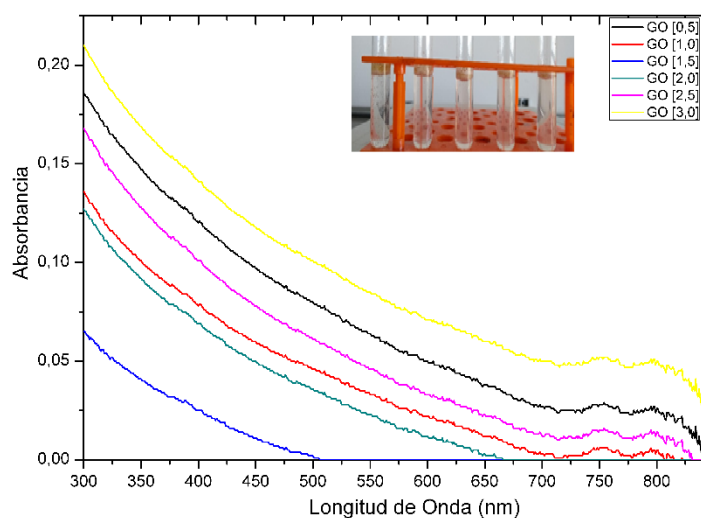
El espectro permite evidenciar que, aunque hay una mezcla no hay ningún corrimiento a lo largo del mismo y tampoco se evidencia una eliminación y/o aparición de nuevas bandas y esto ocurrió con todas las muestras de GO analizadas (anexo C). Si bien una prueba de FTIR no es suficiente para asegurarlo **hipotéticamente** podemos decir que la presencia del GO no tenga una interacción química, sino que sea únicamente una interacción física, lo cuál sería lo idóneo, ya que la estructura del GO no está sufriendo algún cambio en su estructura y sólo está siendo encapsulado por el CTAB.

³⁷ Luna R. Katherin J. (2018) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga

3.4. ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE LAVADO.

Las muestras de UV – VIS tanto para aguas de lavado separadas como mezcladas (figura 16), se observó la misma tendencia en todas las pruebas, donde la concentración para tener la mejor recuperación de GO de las aguas de lavado, se da con 1,5 mg/ml de CTAB. El punto en común en que la mejor remoción de GO se da a 1,5 mg/ml puede ser la baja concentración de GO presente en las aguas de lavado ($<0,05$ mg/ml) y es posible que al aumentar la cantidad de CTAB su absorbancia aumente y se deba a un exceso de CTAB. (la emisión del CTAB a lo largo del espectro es $<0,085$). La recuperación en aguas de lavado es alrededor del 95% de GO. En el anexo D se encuentran los otros espectros.

Figura 16 Espectro UV -Vis de mezcla de aguas de lavado



3.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.5.1. Sobre la recuperación de GO. Analizadas las diferentes remociones se establecieron los valores mínimos y máximos que se pueden alcanzar manejando las diferentes relaciones usadas se encontró con en el caso del CTAB se alcanzan recuperaciones similares a las descritas por McCoy et al. [38].

³⁸T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.

En las que como ya se mencionó anteriormente son superiores al 99%, en los resultados de este trabajo se alcanzaron recuperaciones por encima del 98% y una recuperación mínima del 96%, lo que reafirma su alta eficiencia para recuperación de GO en dispersiones concentradas y en aguas de lavado, la poca variación en la eficiencia puede ser debido al método de síntesis, alguna variación en la adición de reactivos y las concentraciones del GO usadas en las muestras a usar.

Por otra parte, tanto el sulfato de hierro como el sulfato de aluminio también permiten obtener recuperaciones muy buenas alcanzando recuperaciones por encima del 90% en ambos casos, sin embargo, lo mínimo que se puede llegar a recuperar en el caso del sulfato de hierro es del 82,7% y del sulfato aluminio potasio del 83,7%.

Si bien en el caso de los últimos dos la cantidad de surfactante a usar varía considerablemente siguen siendo opciones completamente viables, ya que en estos casos la mínima recuperación posible es de ~83% de GO. Los valores completos de las recuperaciones se muestran en las tablas 7 y 8.

Tabla 7 Porcentajes de recuperación de GO con sulfatos de Hierro / Aluminio Potasio

REMOCION CON FeSO_4 PARA GO DE 24H		REMOCION CON $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ PARA GO DE 24H	
GO: FeSO_4 [mg/ml]	%REMOCION	GO: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ [mg/ml]	%REMOCION
1:2	82,7	1:2	97,7
1:4	90,5	1:4	97,4
1:6	86,4	1:6	97,7
1:8	82,7	1:8	97,9
1:10	84,2	1:10	97,6
1:12	89,0	1:12	83,7
1:14	93,9	1:14	97,6

Tabla 8 Porcentajes de recuperación con CTAB.

REMOCION CON CTAB PARA GO DE 24H	
GO:CTAB [mg/ml]	%REMOCION
1:1	96,0
1:1,5	98,4
1:2	97,1
1:2,5	96,9
1:3	97,5
1:3,5	98,3

También se destaca que en el caso del CTAB cuando su relación es de 0,5 mg/ml sólo se alcanza una recuperación del 22% por lo que no se considera adecuado y se descarta. Los resultados obtenidos en el proceso de recuperación del GO por medio de los distintos surfactantes, se ve la necesidad de hacer un paralelo económico para relacionar la viabilidad del surfactante dependiendo de su costo.

Tabla 9 Costo de cada surfactante.

COSTOS DE LOS SURFACTANTES				
SURFACTANTE	FABRICANTE	CANTIDAD	\$(COP)	COSTO (g)
CTAB	MERCK	0,5 Kg	800,000.00	1600.00
FeSO4	MERCK	0,5 Kg	232,000.00	464.00
Kal(SO4)2	MERCK	1 Kg	552,000.00	552.00

Fuente: <http://www.merckmillipore.com/CO/es>

Como bien se explicó antes, el surfactante que permite una mayor recuperación de GO utilizando una menor cantidad de este es el CTAB, que entre el rango de 1,5 mg/ml hasta 3,5 mg/ml permite una remoción superior al 98%, si bien este surfactante es el que tiene mayor costo en el mercado, al hacer un análisis del costo que tendría su implementación, se puede inferir que para recuperar 1 g de GO se requieren \$2400 COP al utilizar una relación de 1,5 g/l de CTAB, en comparación de los \$4416 COP que se necesitarían para recuperar ese mismo gramo (1g) con KAl(SO₄)₂ utilizando una cantidad de 8 g. Pero al utilizar una relación superior a 2,76 g/l de CTAB por 1g de GO este proceso se vuelve más costoso en comparación con el KAl(SO₄)₂.

4. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un método experimental que logró separar GO disperso en aguas de lavado al poner en contacto con los surfactantes catiónicos, logrando recuperar en todos los casos más del 90% del GO.
- Se encontró que el surfactante con mayor remoción de GO en suspensión es el CTAB; para relaciones GO:CTAB superiores a 1,5 mg/ml de CTAB se obtuvieron remociones superiores al 98%.
- Se determinaron las condiciones operacionales para las pruebas de ultrasonido para obtener las mayores recuperaciones posibles de GO, siendo estas: tiempo de 30 segundos para sonicado, potencia del equipo del 30% y la temperatura de 25°C.
- La espectroscopia IR permitió establecer que las interacciones GO-CTAB son físicas y no químicas ya que en los espectros no se presentan la aparición/eliminación y corrimientos de bandas a lo largo del espectro.
- La recuperación en aguas de lavado en los tres tipos de GO como en mezcla requiere 1,5 mg/ml de CTAB ya que en estas la concentración del GO es mucho menor ($<0,05$) que en las otras suspensiones trabajadas y permiten recuperaciones por encima del 95% de GO presente en las aguas.
- Los tres surfactantes se ofrecen como opciones para la recuperación del GO en soluciones dispersas concentradas garantizando una recuperación mínima del 83% del GO.

5. RECOMENDACIONES

- Hacer un estudio de remoción de GO por medio de surfactantes aplicando únicamente agitación magnética.
- Diseñar un estudio experimental que permita determinar el efecto de la variación del pH a lo largo del proceso de recuperación de GO.
- Realizar pruebas complementarias para estudiar puntualmente las relaciones de 1,5 mg/ml y 3,5 mg/ml de GO ya que estas permiten porcentajes muy similares.

BIBLIOGRAFÍA

- Colectivo de autores (1966): diccionario químico, minerales y compuestos orgánicos. t3 editora universitaria, la Habana. Enlace virtual: <https://www.ecured.cu/Alumbre>
- Gómez R. Iván D. (2012) Síntesis y Caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- Humers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. Journal of American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339.
- Kim, J., Cote, L., Huang, J. 2012. Two-Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide, Acc Chem Res.45,1356-1364.
- Loos, M. (2015). Processing of Polymer Matrix Composites Containing CNTs. Carbon Nanotube Reinforced Composites, 171–188.
- López V. Juan, Cuenca V. Juan (2017).” Producción de óxido de grafeno directamente desde un blanco de grafito sin catalizador usando láser pulsado (Tesis Pregrado). UTP. Pereira.
- Luna R. Katherin J. (2018) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga
- M. Favaro, F. Carraro, M. Cattelan, L. Colazzo, C. Durante, M. Sambi, A. Gennaro, S. Agnoli, G. Granozzi, Multiple doping of graphene oxide foams and quantum dots: new switchable systems for oxygen reduction and water remediation, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 14334-14347.
- Mason T.J. 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward. Pp.17-29 In: Ultrasound in Food Processing. Povey J.J.W. and Mason T. Eds. Blakie Academic and Professional London.

- Min et al. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chen, Eng. J.* 2012; 193-194.
- Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Cuaderno FIRP S300-A. SURFACTANTES Tipos y Usos. SALAGER Jean-Louis. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. (2002)
- Pradyot Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-049439-8. Enlace virtual: https://www.ecured.cu/Sulfato_de_hierro.
- Probiotec. Productos y equipos biotecnológicos. CTAB. (BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO). (2017). Enlace virtual: <https://www.probiotek.com/productos/reactivos/ctab/>
- Raichel.D.R. 2000.The science and applications of acoustics. Edit series. Robert T.Beyer. Springer--Verlag.New York InC. pp. 418.
- R. Lemlich, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Elsevier, 2012.
- Sanz T. A. (2012). Química Orgánica Industrial, Valladolid, España. Tomado de: <https://www.eii.uva.es/organica/goi/tema-10.php>
- T.M. McCoy, Huw C.W. Parks, Rico F. Tabor, Highly efficient recovery of graphene oxide by froth flotation using a common surfactant, Elsevier, 2018.
- T.M. McCoy, S.A. Holt, A.M. Rozario, T.D.M. Bell, R.F. Tabor, Surfactantenhanced adsorption of graphene oxide for improved emulsification of oil in water, *Adv. Mater. Interfaces* 4 (23) (2017), 1700803-n/a.
- Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruof. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Material Views*. 2010, 22, 3906–3924

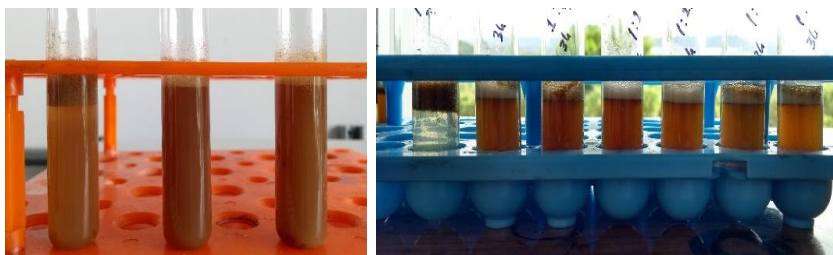
ANEXOS

ANEXO A MUESTRAS EMULSIONADAS TRAS PRUEBAS DE SONICADO.

Pruebas tomadas con potencia de 40% y tiempo continuo

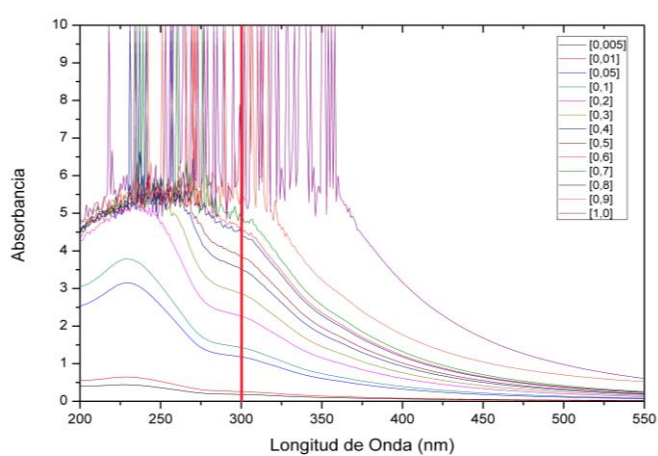


Pruebas tomadas con potencia de 50% y tiempo continuo

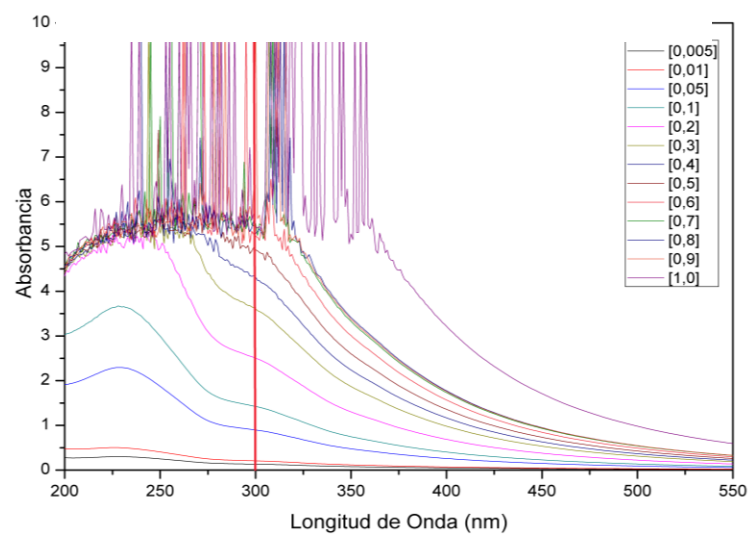


ANEXO B DILUCIONES DE MUESTRAS DE GO PURAS, CURVAS DE CALIBRACIÓN Y DILUCIONES

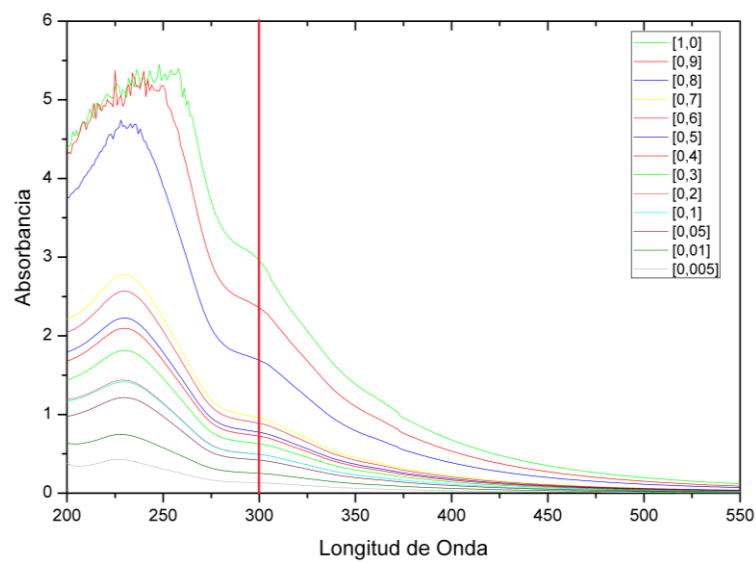
Espectro UV-Vis Dilución de GO de 3 horas



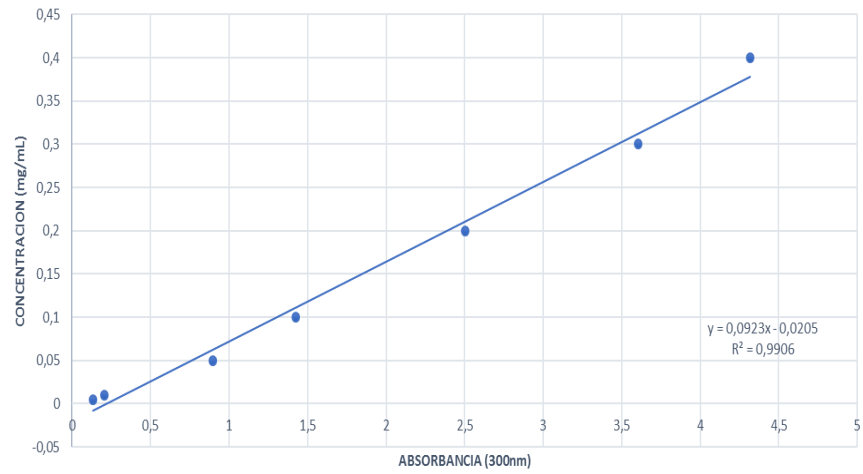
Espectro UV-Vis Dilución de GO de 6 horas



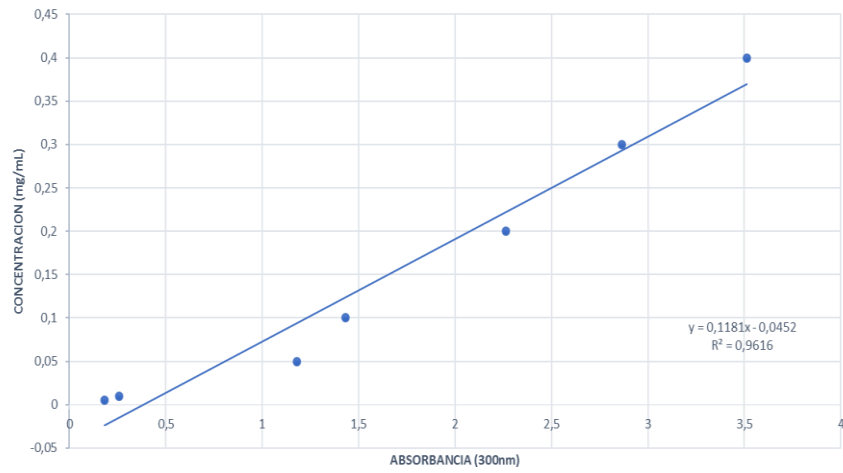
Espectro UV-Vis Dilución de GO de 24 horas



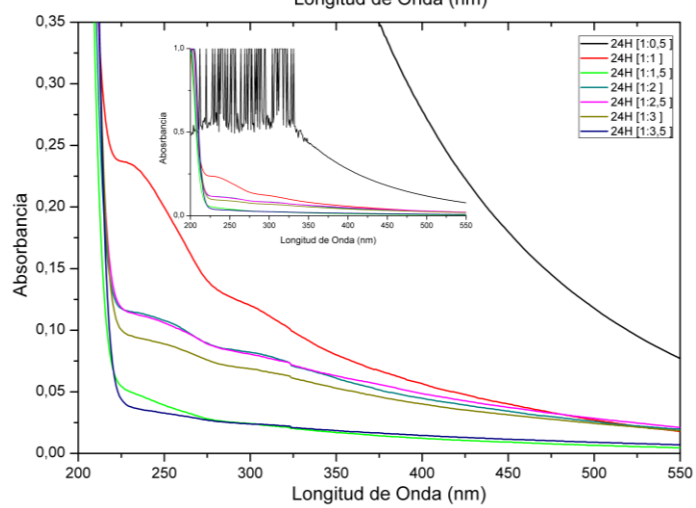
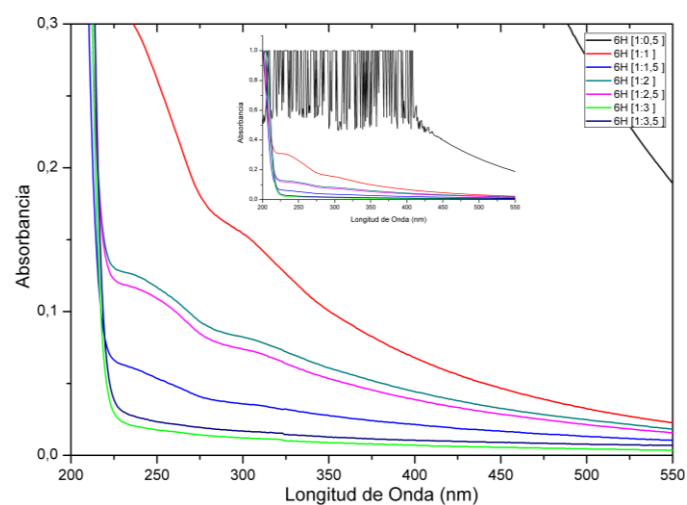
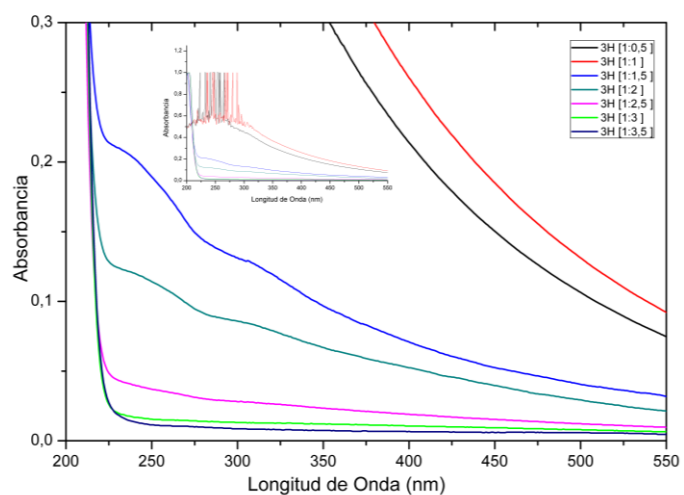
Curva de Calibración para GO de 3 horas



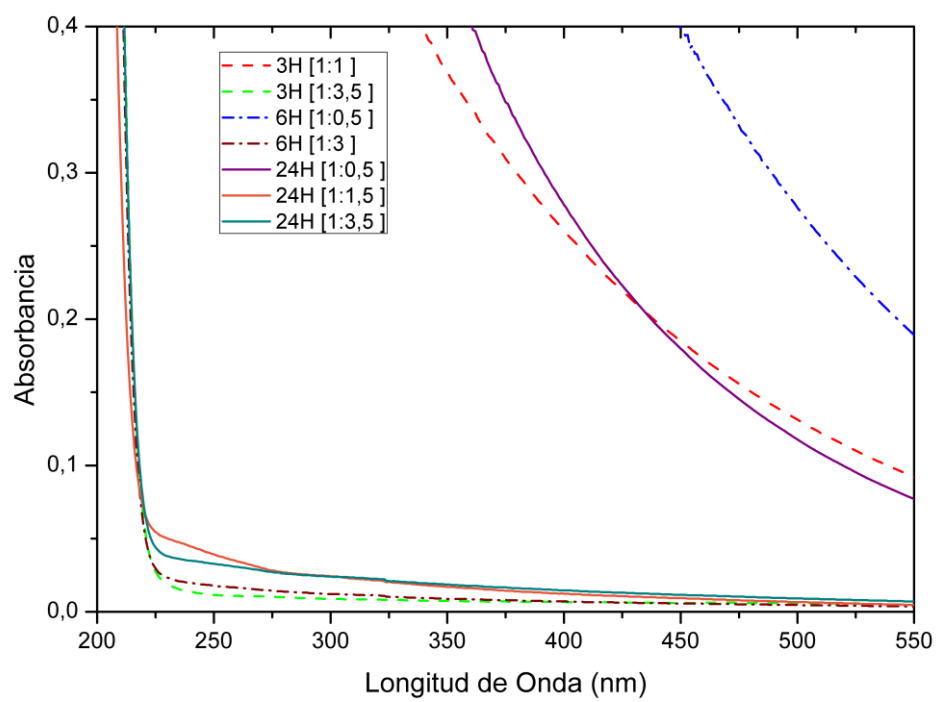
Curva de calibración para GO de 6 horas



ESPECTRO UV VIS PARA MUESTRAS DE GO A DIFERENTES CONCENTRACIONES 3H (SUP), 6H (MEDIO), 24H (INF.)

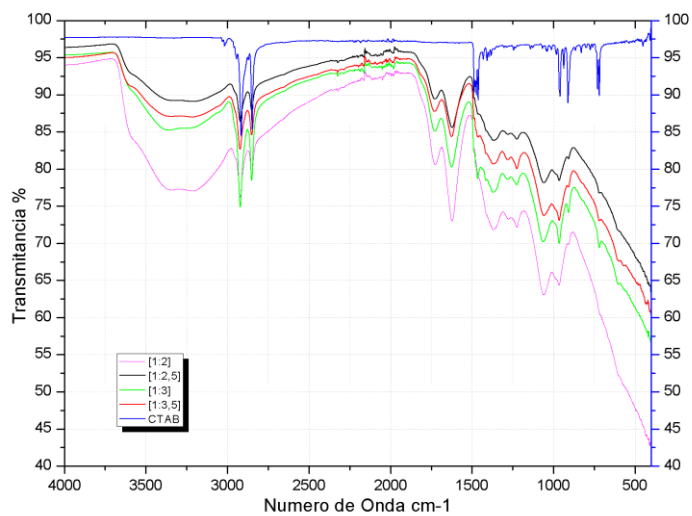
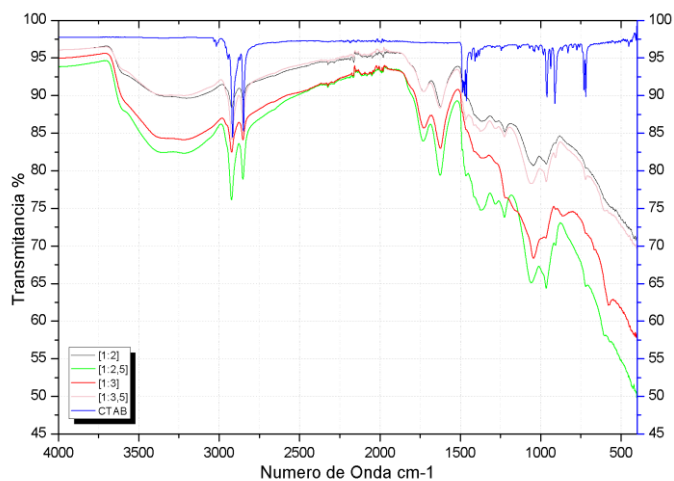
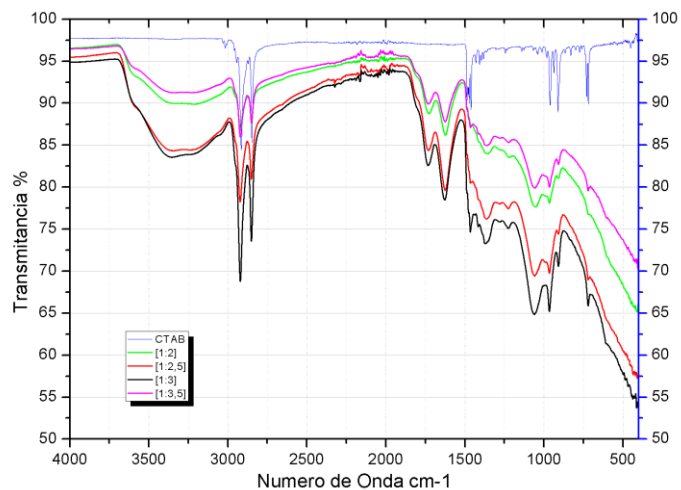


COMPARACIÓN DE LA ABSORBANCIA DE GO A DIF. TIEMPOS DE OXIDACIÓN



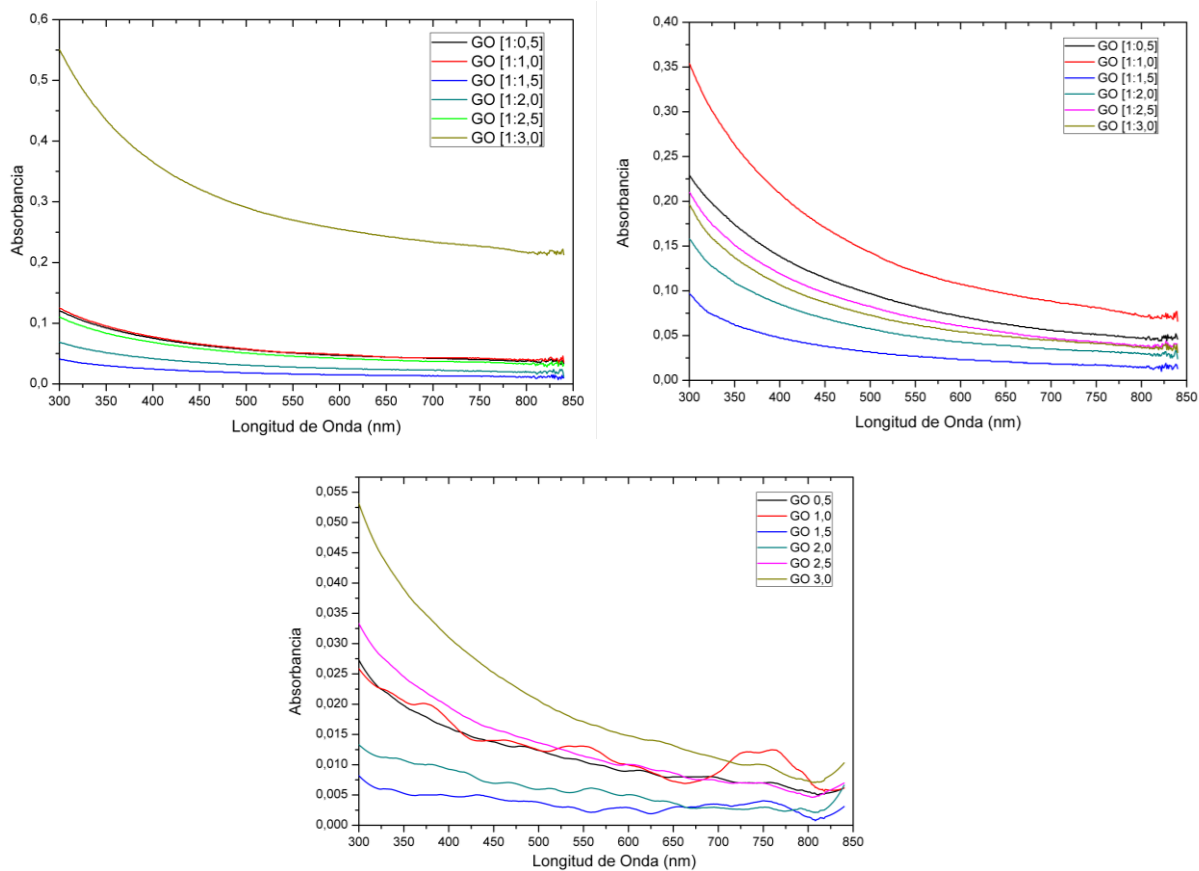
ANEXO C ESPECTROS FTIR PARA LAS ESPUMAS DE GO

ESPECTROS IR PARA GO DE 24 H (SUP), 6 H (CENTRO) 3 H (NFERIOR)



ANEXO D PRUEBAS DE AGUAS DE LAVADO EN UV -VIS

ESPECTROS UV VIS PARA LAS AGUAS DE LAVADO



Superior Izq: Espectro aguas de lavado de 3 horas

Superior Der: Espectro aguas de lavado de 6 horas

Interior: Espectro aguas de lavado de 24 horas

ANEXO E DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES INICIALES DE LAS MUESTRAS DE GO.

Estas se determinaron mediante un cálculo sencillo; se tomaron volúmenes de 2 ml de cada uno, posteriormente fueron llevados a la balanza de precisión y calculado su masa, para luego ser llevados a la mufla y se dejó evaporar todo el líquido presente en la dispersión (Agua) durante dos horas, por último se tomó nuevamente la masa de cada uno y se restó la inicial con la obtenida al evaporar todo el líquido; una vez conocida la diferencia se hizo una relación de masa/volumen, dando así la concentración de cada en unidades de mg/ml.

Para GO con tiempo de oxidación de 6h

- Volumen: 2 ml
- Masa inicial: 15.320 g
- Tiempo de secado: 2 horas
- Masa final: 15,305

$$\rightarrow 15,320g - 15,305g = 0,015g$$

$$\bullet \quad 0,015 \frac{\frac{g \cdot 1000mg}{1g} \cdot 1}{2ml} = 7,5 \text{ mg/ml}$$

- Concentración de GO de 6 h: 7,5 mg/ml

Este procedimiento se replicó para el resto de los GOs conservando la misma condición de 2 h en la mufla, dando los siguientes resultados:

- Concentración de GO de 3 h: 6 mg/ml
- Concentración de GO de 24 h: 4,33 mg/ml

ANEXO F DILUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE GO.

Para el desarrollo de toda la experiencia se utilizaron volúmenes de 500 ml de muestra de cada uno de los GO's, exceptuando el GO de tiempo de oxidación de 24h del cual se utilizó alrededor de 1000 ml ya que este GO fue el utilizado como base para determinar el rendimiento de los surfactantes. Para la dilución de las muestras fue necesario calcular en primera medida la cantidad de GO concentrado que era necesario agregar para alcanzar la concentración de 1 [mg/ml], esto se hizo utilizando la ecuación:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \quad (2)$$

Donde:

V_1 = volumen 1

C_1 = concentración 1

V_2 = volumen 2

C_2 = concentración 2

- Para GO con tiempo de oxidación de 24h:
- $C_1 = 4,33$ [mg/ml]
- $V_2 = 1000$ [ml]
- $C_2 = 1$ [mg/ml]

$$\rightarrow V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

$$V_1 * 4,33 \left[\frac{mg}{ml} \right] = 1000 [ml] * 1 [mg/ml]$$

- $V_1 = 230,95 [ml]$
- Se necesitó 230,95 mL de GO de tiempo de oxidación de 24h concentrado para obtener 1000 mL de GO a una concentración de 1 mg/mL
 - Para GO con tiempo de oxidación de 3h:
 - $C_1 = 6$ [mg/mL]
 - $V_2 = 500$ [mL]
 - $C_2 = 1$ [mg/mL]

$$\rightarrow V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

$$V_1 * 6 \left[\frac{mg}{mL} \right] = 500[mL] * 1[mg/mL]$$

- $V_1 = 83,33[mL]$

Se necesitó 83,33 ml de GO de tiempo de oxidación de 3h concentrado para obtener 500 ml de GO a una concentración de [1mg/ml]

Este procedimiento se replicó para el resto de los GOs realizando el cálculo para un volumen final de 500 [ml].