

**Modificación de la porosidad en aerogeles de óxido de grafeno mediante decorado con partículas de turmalina para la remoción de iones metálicos.**

**Jordy Sebastián Mayorga Cataño, Helmunth Ramfis Vega Naeder**  
**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director:**

**Rafael Cabanzo Hernández**

**Física, MSc**

**Codirector:**

**Sergio Andrés Lesmes Alfonso**

**Ingeniero Químico**

**Universidad Industrial de Santander**  
**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas**  
**Escuela de Ingeniería Química**  
**Bucaramanga**

**2020**

**DEDICATORIA**

*Al Dios de los cielos, toda la honra y gloria para él. A la madre María que concibió al Rey de Reyes.*

*A mi madre Yadira y a mi padre Benedo que son mi motor inmóvil universal, que nunca permitieron que en mis caídas me quedara postrado en el suelo, este título universitario es más de ustedes que mío. Para mis hermanos, hermana y a toda mi familia sepan que mis triunfos les pertenecen.*

*Para mis amigos y amigas que siempre han estado ahí con su voz de apoyo y aliento sin importar la distancia que nos separe, esto también va para ustedes.*

*Para mis profesores del colegio, esa etapa tan hermosa en la que sembraron en mí un espíritu científico (M<sup>3</sup>).*

*Mis jefas y jefes de los diferentes trabajos en los que me he desempeñado que con sus enseñanzas y disciplina logré sortear las dificultades del diario vivir.*

*A la Universidad Industrial de Santander, que si volviera a nacer sin duda alguna desearía vivir este proceso una y otra vez.*

*A las profesionales del decanato que desempeñaron una labor importante en guiarme para tomar las decisiones correctas.*

*Al LEAM y a todo su equipo de trabajo, que nos abrió las puertas para trabajar sin descanso en este arduo camino de convertirse en científico, ganándonos el apodo de los caballeros de la noche.*

*A mi compañero de proyecto “El Goldo” con el que codo a codo sorteamos múltiples dificultades y al viejo “Checho” que se convirtió en uno más de la familia.*

*A la ciudad bonita, la que me vio nacer y que me ha abierto su hospitalidad y gallardía comunera.*

*Y especialmente dedicado a aquella ciudad que se alza reinante en medio del río grande de la Magdalena, tierra de los Yariguíes, caracterizada por barrancos de color bermejo, que abraza con su calor a todo el que llega a apaciguar sus quejas en el esplendor de su cotidianidad, tierra del festival del dulce más diverso y delicioso del mundo, en la que al ritmo de la melodía de Madera y la letra de Choperena nació esa canción emblemática La Pollera Colorá (la que pongo sin cesar cada vez que me hace falta mi tierrita), llamada capital petrolera de Colombia y ese lugar inigualable en el que un primero de enero es la mejor fecha de encuentro al ritmo de porro “Palitia’o y Tapa’o”.*

*Ganadora del honor de ser La bella hija del sol...*

*Mi Barrancabermeja te llevo en mi corazón.*

*Gracias.*

*Sueña y vive como un niño que con amor y esperanza ve en el corazón de los demás un designio para su vida.*

*A la dueña del cosmos, a Guatemala, a yuki (vivi) y a mi gato mono que los extraño con ternura.*

**Jordy Sebastián Mayorga Cataño**

**DEDICATORIA**

A **Dios** por permitirme cumplir este logro en mi Vida.

*Todo lo puedo en Cristo que me fortalece. Filipenses 4:13.*

A mis padres Carlos Vega y Helka Naeder por todo su esfuerzo, consejos y apoyo incondicional.

A mis hermanos y hermanas que todo nuestros anhelos y sueños pueden ser realidad si nos los proponemos.

A mi familia, en especial a mi tío "Juanchin" QEPD, por ser esa persona maravillosa que fue conmigo, siempre te recordare TIO.

A Evelyn Calderon por estar conmigo siempre en circunstancias que he tenido a lo largo de la carrera, este triunfo es tuyo mi Reina.

A mis amigos: Andres Sanchez, Hector Chona, Ivan Porras, Jordy Mayorga, Leidy Solis y Sindy Torres por su incondicionalidad y gratos momentos durante estos años.

A Sergio Lesmes por el apoyo y su amistad.

A los profesionales y compañeros de Dirección Cultural por permitirme trabajar, compartir y conocer un poco más de mi Universidad.

A mi Alma Mater por permitirme ser Ingeniero de esta maravillosa Universidad.

Con Cariño.

**Helmunth Ramfis Vega Naeder**

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de manera especial al M.Sc. Rafael Cabanzo por su disposición, confianza, acompañamiento y motivación durante el desarrollo de este trabajo.

A Sergio Lesmes por el apoyo, colaboración y aporte en el desarrollo de nuestra investigación y crecimiento profesional.

A todos los compañeros del LEAM que con sus aportes y colaboración enriquecieron nuestro crecimiento personal y científico.

Al Laboratorio de Rayos X por su colaboración en la toma de los difractogramas. Al CICAT, que nos permitió realizar los ensayos de fisisorción. A la profesional Lucía Novoa del laboratorio de instrumentación de la escuela de Química por su colaboración durante el manejo del equipo de Absorción Atómica. Al laboratorio de Microscopía que nos permitió realizar las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido.

A los profesionales y técnicos de los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química, Metalúrgica, Geología y Química por su guía y colaboración en el uso de equipos y/o materiales de laboratorio.

A la profesional Ana Milena Cardozo del servicio Geológico Colombiano por su aporte, guía y colaboración en la prueba de petrografía y su posterior análisis.

**Tabla de contenido**

	Pág.
Introducción .....	14
1. Objetivos .....	18
1.1 Objetivo General .....	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. Metodología .....	19
2.1 Síntesis de aerogel óxido de grafeno .....	20
2.1.1 Síntesis de óxido de grafeno. ....	20
2.1.2 Obtención de aerogel de óxido de grafeno. ....	21
2.2 Obtención de las partículas de turmalina .....	21
2.3 Decorado de aerogeles de óxido de grafeno con partículas de turmalina.....	22
2.4 Técnicas de caracterizaciones .....	23
2.4.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	23
2.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). ....	23
2.4.3 Difracción de rayos X (DRX).....	23
2.4.4 Espectroscopia Raman. ....	23
2.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	23
2.4.6 Adsorción física de Nitrógeno. ....	24
2.4.7 Espectroscopia de absorción atómica. ....	24
3. Resultados y análisis .....	25
3.1 Estudio de la variación del tiempo de reducción y la concentración en la formación de AOG .....	25
3.2 Estudio del efecto de la variación del porcentaje en peso de TPS en el AOG .....	26
3.3 Caracterización .....	26

3.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis).....	26
3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	27
3.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	30
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	32
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
3.3.6 Adsorción física de Nitrógeno.....	35
3.3.7 Espectroscopia por absorción atómica.....	37
3.4 Análisis de costo.....	39
4. Conclusiones.....	40
5. Recomendaciones.....	41
Referencias bibliográficas.....	43
Apéndices.....	50

**Lista de Tablas**

	Pág.
Tabla 1. Bandas de absorción características del óxido de grafeno con 6 h de oxidación. (Arenas, 2017) .....	29
Tabla 2. Características estructurales del grafito, AOG, AOGT5%, AOG10%, AOG15% .....	31
Tabla 3. Intensidades relativas de las bandas de los aerogeles .....	33
Tabla 4. Parámetros obtenidos prueba de adsorción N <sub>2</sub> para: AOG [5], AOGT10% y TPs.....	36
Tabla 5. Resultados obtenidos de capacidad de adsorción del ion de Pb <sup>+2</sup> , Cr <sup>+6</sup> y Cd <sup>+2</sup> .....	37
Tabla 6. Límites de concentración para cada ion.....	38
Tabla 7. Costo de los aerogeles para cada ion metálico para cumplir la normatividad USEPA ..	39
Tabla 8. Costo de los aerogeles para cada ion metálico para cumplir la normatividad Colombiana .....	39

### Lista de Figuras

Figura 1. Estructura de una lámina de óxido de grafeno. Adaptada de (Eng, Chua, & Pumera, 2015).	16
Figura 2. Aplicaciones de estructuras tridimensionales de óxido de grafeno. Adaptada de (Shen, Fang, & Chen, 2014).	16
Figura 3. Turmalina negra de origen colombiano.	17
Figura 4. Metodología empleada.	19
Figura 5. Síntesis del OG: a) Grafito exfoliado, b) Aumento de temperatura a 60°C, c) Mezcla final: eliminación exceso agente reductor e hidrolizado, d) OG decantado, e) OG centrifugando, f) Dispersión del OG.	20
Figura 6. Síntesis del AOG: a) Aplicación del ultrasonido al OG, b) Reducción del OG, c) Hidrogel de OG y d) AOG.	21
Figura 7. Obtención de TPs: a) Molienda de la turmalina, b) Baños ácidos al precipitado de la turmalina, c) Centrifugación al precipitado de la turmalina, d) Baño de ultrasonido al precipitado de la turmalina, e) Filtrado por vacío y f) TPs.	22
Figura 8. Síntesis del AOGT: a) Baño de ultrasonido a la dispersión acuosa de OG, b) Aplicación de ultrasonido, c) Reducción del OG, d) Hidrogel de OG con partículas de turmalina y e) AOGT.	23
Figura 9. AOG a diferentes tiempos de reducción: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min.	25
Figura 10. AOG a diferentes concentraciones: a) 0.1 mg/ml, b) 0.25 mg/ml, c) 0.5 mg/ml, d) 0.75 mg/ml, e) 1 mg/ml, f) 2 mg/ml, g) 3 mg/ml, h) 4 mg/ml, i) 5 mg/ml, j) 6 mg/ml, k) 7 mg/ml, l) 8 mg/ml, m) 9 mg/ml.	26

Figura 11. AOGT a diferentes %p de TPs: a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 25%, f) 30%, g) 35% y h) 40%.....	26
Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de óxido de grafeno de 6 h ..	27
Figura 13. Espectro Infrarrojo de las partículas de turmalina.....	28
Figura 14. Espectro Infrarrojo del óxido de grafeno con 6 h de oxidación. Adaptada de (Arenas, 2017). .....	28
Figura 15. Espectro Infrarrojo de aerogel de: AOG, AOGT5%, AOGT10%, AOGT15% .....	29
Figura 16. Difractograma de las partículas de turmalina.....	30
Figura 17. Difractogramas que corresponden a: a) Grafito, b) AOG, c) AOGT5%, d) AOGT10% y e) AOGT15% .....	31
Figura 18. Espectros Raman de los aerogel.....	33
Figura 19. Micrografías de: a) TPs, b) AOG, c) y d) AOGT5%, e) y f) AOGT10% y g) y h) AOGT15% .....	34
Figura 20. Análisis elemental por EDS de: a) TPs, b) AOGT5%, c) AOGT10%, d) AOGT15% .....	35
Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción correspondientes a: a) TPs, b) AOG (Castro & Lesmes, 2016) y c) AOGT10% .....	36

**Lista de Apéndices**

	Pág.
Apéndice A. Algunas propiedades de los metales pesados .....	50
Apéndice B. Algunas características del grafeno .....	51
Apéndice C. Propiedades del óxido de grafeno .....	53
Apéndice D. Formula general de la turmalina .....	54
Apéndice E. Parámetros de equipos.....	55
Apéndice F. Costo de reactivos .....	58

### Lista de Abreviaturas

AOG: Aerogel de óxido de grafeno

AOGT: Aerogel de óxido de grafeno con partículas de turmalina

AOGT5%: Aerogel de óxido de grafeno con 5% en porcentaje en peso de partículas de turmalina

AOGT10%: Aerogel de óxido de grafeno con 10% en porcentaje en peso de partículas de turmalina

AOGT15%: Aerogel de óxido de grafeno con 15% en porcentaje en peso de partículas de turmalina

DRX: Difracción de rayos X

EDS: Electro dispersión de electrones

FTIR-ATR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada

IR: Infrarrojo

OG: Óxido de grafeno

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TPs: Partículas de turmalina

UV-Vis: Espectroscopia ultravioleta-visible

%p: Porcentaje en peso

3D: Tridimensional

## Resumen

**Título:** Modificación de la porosidad en aerogeles de óxido de grafeno mediante decorado con partículas de turmalina para la remoción de iones metálicos \*

**Autores:** Jordy Sebastián Mayorga Cataño, Helmunth Ramfis Vega Naeder \*\*

**Palabras claves:** Tridimensional, adsorción, óxido de grafeno y partícula de turmalina.

## Descripción

Los aerogeles de óxido de grafeno tienen aplicaciones potenciales en procesos de adsorción debido a su alta porosidad, baja densidad, variada morfología, elevada área superficial y fácil recuperación en medios acuosos. Sin embargo, para este tipo de procesos es importante evitar la repulsión entre las láminas de óxido de grafeno generadas principalmente por las interacciones de apilamiento  $\pi - \pi$  de los anillos aromáticos. Por ende, en el presente trabajo se propone la síntesis de aerogeles de óxido de grafeno decorados con partículas de turmalina a diferentes porcentajes en peso para modificar su porosidad y aumentar la capacidad de adsorción de iones metálicos de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ , ya que este mineral de origen natural también cuenta con capacidad de adsorción y dipolos inducidos, favorable en la estructuración de los aerogeles de óxido de grafeno.

Los aerogeles de óxido de grafeno, de óxido de grafeno con partículas de turmalina y las partículas de turmalina se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, adsorción física de gases, FTIR-ATR y UV-Vis (excepto en partículas de turmalina). En contexto, las caracterizaciones de los aerogeles con partículas de turmalina confirmaron que es un material de grafeno, y el análisis textural mostró que es un material mesoporoso con agregados de partículas no rígidas en forma de placas que da lugar a poros con formas similares a rendijas.

Además, el procesamiento de la turmalina para obtener partículas no afectó su estructura cristalina, generando un aumento en el aerogel de óxido de grafeno del 69% del área superficial, 72% en el tamaño promedio de poro y 24% de la capacidad de adsorción de  $Cr^{+6}$  de aerogel de óxido de grafeno con 5% en porcentaje en peso de partículas de turmalina respecto al aerogel de óxido de grafeno.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: MSc. Rafael Cabanzo Hernández. Codirector: Ingeniero Químico Sergio Andrés Lesmes Alfonso.

### Abstract

**Title:** Modification of the porosity in graphene oxide aerogels by decorating with tourmaline particles for the removal of metal ions.

**Authors:** Jordy Sebastián Mayorga Cataño, Helmunth Ramfis Vega Naeder\*\*

**Keywords:** three-dimensional, adsorption, graphene oxide and tourmaline particles

### Summary

Graphene oxide aerogels have potential applications in adsorption processes due to their high porosity, low density, varied morphology, high surface area and easy recovery in aqueous mediums. However, for this kind of procedures it is key to avoid repulsion in between the graphene oxide sheets mainly generated by aromatic rings'  $\pi - \pi$  stacking interactions. In this light, this paper puts forward the synthesis of graphene oxide aerogels decorated with tourmaline particles at different weight percentages with the purpose of modifying its porosity and increasing its adsorption capacity of  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  and  $Cd^{+2}$  metallic ions, as this natural originated mineral also has adsorption capacity and induced dipoles favorable to graphene oxide aerogel structuration.

Graphene oxide aerogels, graphene oxide aerogels with tourmaline particles and tourmaline particles have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), RAMAN, physical gas adsorption, FTIR-ATR and UV-Vis. In context, the characterizations of aerogels with tourmaline particles have confirmed that it is a graphene material, and a texture analysis showed that it is a mesoporous material with plate-shaped non-rigid particles aggregates, which gives place to slit-like pores.

Moreover, the processing of tourmaline to obtain particles did not affect their crystalline structure, generating an increase of the 69% in superficial area, 72% in pore size and 24% in  $Cr^{+6}$  capacity of adsorption of graphene oxide aerogel with 5% of weight percentage of tourmaline particles in comparison to graphene oxide aerogel.

---

\*Thesis Degree

\*\*Physical and Chemical Engineering's. School of Chemical Engineering. Advisor: M.Sc Rafael Cabanzo Hernández. Co-Advisor: Chemical Engineer. Sergio Andrés Lesmes Alfonso.

## Introducción

En la actualidad, la globalización profundizó la industrialización y dinamismo del crecimiento económico, trayendo un importante desarrollo en la cadena de producción industrial, el mejoramiento tecnológico, la tecnificación de procesos agrícolas, la aplicación a gran escala de la minería, aumento poblacional y en consecuencia, se intensificó la generación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, que finalmente van a parar a cuerpos receptores naturales (ríos, lagos, mares) y estos últimos son los que abastecen el agua para uso doméstico e intervención en cadenas productivas, generando problemas para la salud humana y biodiversidad de los ecosistemas (Lizarazo & Orjuela, 2013). Así pues, es menester entender que la problemática más importante de nuestro siglo está directamente asociada a los 2000 millones de metros cúbicos de agua que se contaminan a diario, haciendo evidente una crisis de este recurso en los próximos años (Reyes, Vergara, Torres, Lagos, & Jimenez, 2016).

En nuestro país, a pesar de contar con un plan nacional de manejo de aguas residuales y herramientas legales para la protección de cuerpos hídricos, es frecuente la presencia y aumento de metales pesados debido a los procesos productivos y a la urbanización en las diferentes regiones (Lee) (Londoño, Londoño, Londoño, & Muñoz, 2016). En particular, investigaciones reportan metales como mercurio, arsénico, plomo, cromo y cadmio en las cuencas de ríos como: Marmato, Magdalena, Carare y Bogotá (Reyes, Vergara, Torres, Lagos, & Jimenez, 2016). En el anexo A, se reportan algunas propiedades de los metales pesados.

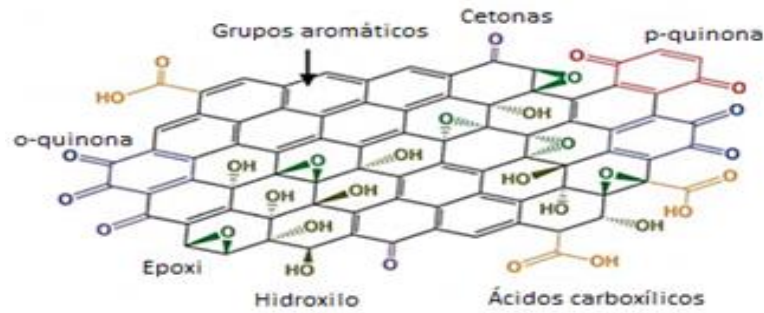
En la búsqueda de alternativas para potabilizar el agua utilizada para consumo y mejorar la calidad de la vertida a las fuentes hídricas, se han desarrollado diferentes tratamientos para la remoción de iones metálicos como la precipitación química, filtración por membrana, intercambio iónico, coagulación-floculación y adsorción (Castro & Lesmes, 2016). De los mencionados, este

último es el más eficiente, rápido y económico, ya que involucra materiales con excelentes propiedades de adsorción tales como carbón activado, alúmina, gel de sílice, materiales poliméricos, entre otros (Castro & Lesmes, 2016).

En efecto el grafeno ha adquirido relevancia en este tipo de procesos desde que en 2004 se obtuvo de forma experimental por Novoselov & Geim (Novoselov, y otros, 2004), y de manera paulatina crece el interés en su estructura electrónica y todas las aplicaciones que derivan de esta, de modo que al estudiarlas se demuestra que cuenta con excelentes propiedades fisicoquímicas y de adsorción, atribuidas a su gran área específica de contacto ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a la posibilidad de introducir grupos funcionales oxigenados y a su estructura bidimensional única (Lian, Zhu, Liang, Yang, & Wang, 2010). En el anexo B, se reportan algunas características del grafeno.

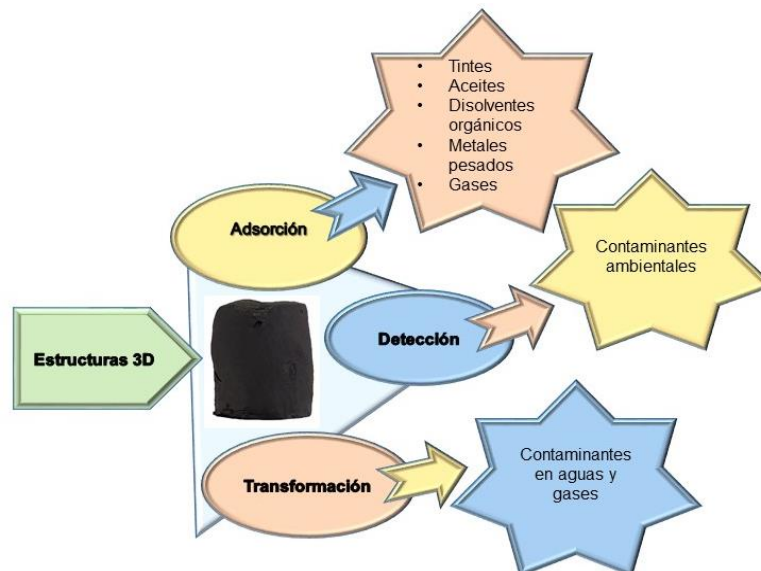
Por otra parte, el óxido grafeno (OG) es un material propicio para adsorber metales pesados (Shen, Fang, & Chen, 2014). En efecto, es considerado como óxido de grafito con un alto grado de exfoliación y una forma de obtención (destacada actualmente) es el método de Hummers modificado, que por medio de la oxidación de grafito se obtiene un material multicapa, con diferentes grupos oxigenados, microparticulado, hidrofílico, estable en dispersión acuosa y con alta facilidad de aumentar la distancia entre sus láminas por acción de solventes polares y por medio de perturbaciones como el ultrasonido (Castro Beltrán, Sepúlveda Guzman, De la Cruz Hernández, & Cruz Silva, 2011). En el anexo C, se reportan las propiedades del óxido de grafeno.

En la figura 1 podemos observar la representación estructural de una lámina de óxido de grafeno:



*Figura 1.* Estructura de una lámina de óxido de grafeno. Adaptada de (Eng, Chua, & Pumera, 2015).

Como el óxido de grafeno es un material microparticulado o nanoparticulado en algunas aplicaciones ingenieriles se hace difícil su recuperación en medios acuosos y surge la alternativa de utilizar estructuras tridimensionales de óxido de grafeno o aerogeles de óxido de grafeno que solucionan esta limitación, conservando sus propiedades para la adsorción de distintos materiales, elevada porosidad, baja densidad y mayor resistencia mecánica (Shen, Fang, & Chen, 2014). En la figura 2 podemos observar algunas aplicaciones para los aerogeles de óxido de grafeno (AOG):



*Figura 2.* Aplicaciones de estructuras tridimensionales de óxido de grafeno. Adaptada de (Shen, Fang, & Chen, 2014).

De la anterior figura se destaca para nuestro estudio la adsorción de iones metálicos, visto que múltiples autores han reportado valores superiores a los de materiales comúnmente utilizados (Shen, Fang, & Chen, 2014).

Además del óxido de grafeno, algunos compuestos de origen natural como la turmalina (figura 3) son capaces de purificar el medio en el que se encuentran, ya que liberan iones negativos y producen un campo electrostático que neutraliza y adsorbe radicales libres de oxígeno presentes en medios acuosos, gases de escape de automóviles y humo de cigarrillo (Abollino, y otros, 2002) (García & Dorronsoro, 2005). En el anexo D, se reporta la formula general de la turmalina.



*Figura 3.* Turmalina negra de origen colombiano.

Con la ayuda del efecto de campo electrostático de la turmalina, es posible que la propiedad piroeléctrica modifique las interacciones  $\pi - \pi$  stacking del óxido de grafeno a temperatura ambiente, con esto se facilita el apilamiento de las láminas de este, repercutiendo en un mejoramiento estructural. Además, la turmalina se ha usado en estudios, como material adsorbente de contaminantes orgánicos acuosos e iones metálicos (Eda, Fanchini, & Chowalla, 2008). En estos últimos se han efectuado ensayos exitosos para la remoción de cadmio, zinc y níquel en aguas residuales ácidas, siendo un adsorbente de alto rendimiento para adsorciones en soluciones con sistemas de un ion o múltiples componentes (Min, y otros, 2012).

Por consiguiente, es importante la investigación de compuestos óxido de grafeno/turmalina con el propósito de mejorar estas cualidades, debido a que en la actualidad son pocos los estudios que evalúan la eficacia de esta unión para potenciar el efecto de purificación y adsorción de iones metálicos. Así pues, es de interés la adsorción de metales pesados como el cadmio, plomo y cromo que en altas concentraciones pueden ser tóxicos para el ser humano, microorganismos, plantas y animales, generando problemas como contaminación de suelos y bloqueo de actividades biológicas (Cogliano, y otros, 2011).

En definitiva, el presente trabajo busca aumentar la porosidad y el área superficial específica en aerogel de óxido de grafeno decorándolo con partículas de turmalina, debido a la disminución de la repulsión de las láminas de óxido de grafeno, permitiendo generar estructuras estables de fácil recuperación en medios acuosos, y visto que son materiales adsorbentes se espera que esta capacidad aumente considerablemente al trabajar en conjunto sobre medios acuosos con iones de metales de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ .

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Modificar la porosidad en aerogel de óxido de grafeno mediante decorado con partículas de turmalina y utilizar este material en la remoción de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ .

### 1.2 Objetivos Específicos

- Determinar una ruta para la síntesis de aerogel de óxido de grafeno mediante decorado con partículas de turmalina.
- Analizar el aerogel de óxido de grafeno decorado con partículas de turmalina mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía de Infrarrojo por

transformada de Fourier con reflectancia total atenuada, espectroscopia Raman, espectroscopia ultravioleta-visible, adsorción de  $N_2$  y espectroscopia absorción atómica.

- Evaluar la capacidad de adsorción de los aerogel de óxido de grafeno mediante decorado con partículas de turmalina para la remoción de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ .

## 2 Metodología

En la figura 4, se presenta la metodología empleada para la modificación de la porosidad y la remoción de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ .

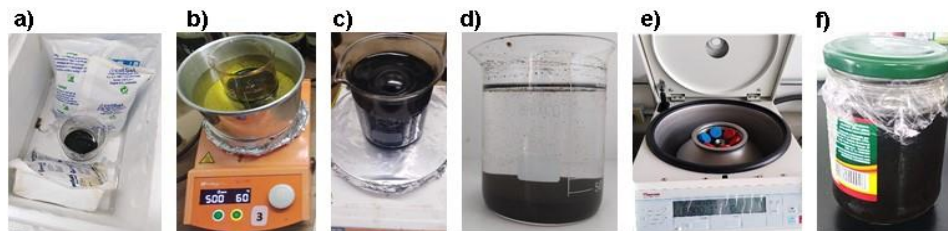


Figura 4. Metodología empleada.

## 2.1 Síntesis de aerogel óxido de grafeno

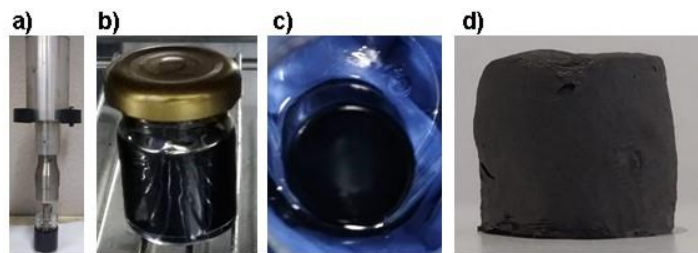
**2.1.1 Síntesis de óxido de grafeno.** El óxido de grafeno se obtuvo mediante el método de Hummers modificado (figura 5), realizado por Castro & Lesmes. Inicialmente, en un vaso de precipitados se dispuso 1g de grafito (mayor a  $38\mu\text{m}$ ). Luego, se exfolio con 60ml de ácido sulfúrico previamente refrigerado ( $<0^\circ\text{C}$ ) con agitación de 350rpm, posteriormente, se adicionaron 3g de permanganato de potasio. Al finalizar la adición de permanganato de potasio se mantuvieron las condiciones durante 2h. Finalizadas las dos horas, se llevó la solución a un baño de aceite a  $60^\circ\text{C}$  y 500rpm durante 6h (figura 5 b), después, se detuvo el calentamiento de la mezcla y se añadió 15ml de peróxido de hidrógeno, prontamente, se agregó agua destilada hasta alcanzar 250ml y se decantó la solución durante 12h (figura 5 d).

Pasado este tiempo, se recuperó el precipitado de la dispersión obtenida y se repartió en 6 tubos de centrífuga, adicionando agua destilada a cada tubo hasta llegar a un volumen de 35ml. Se centrifugó durante 20min a 8500rpm. Posteriormente, se decantó cada tubo de centrífuga agregando nuevamente agua destilada. Se agitó con ayuda de un agitador orbital para homogeneizar la mezcla y centrifugar nuevamente. Se realizaron 7 lavadas y se midió el pH hasta que no se evidenciaran cambios ( $\text{pH} \approx 5$ ). Finalmente, la solución contenida en los tubos de centrífuga se transfirió a un beaker de 250ml y se adicionó agua tipo 1 hasta completar un volumen aproximado de 200ml. La dispersión obtenida se guardó para su posterior uso.



*Figura 5.* Síntesis del OG: a) Grafito exfoliado, b) Aumento de temperatura a  $60^\circ\text{C}$ , c) Mezcla final: eliminación exceso agente reductor e hidrolizado, d) OG decantado, e) OG centrifugando, f) Dispersión del OG.

**2.1.2 Obtención de aerogel de óxido de grafeno.** El OG se ajustó a un volumen de 20ml, se le aplicó ultrasonido mediante sonda (ver parámetros anexo E), a este se le adicionó 165mg de ácido ascórbico (Romero, 2015) y se agitó durante 5min. Se llevó al horno a 95°C durante una hora (figura 6 a). Posteriormente, se enfrió la estructura a temperatura ambiente, se lavó y después se completó el volumen con agua desionizada y se refrigeró a 2°C por 24h. Finalmente, se liofilizó durante tres días y se obtuvo el aerogel de óxido de grafeno (figura 6 d).

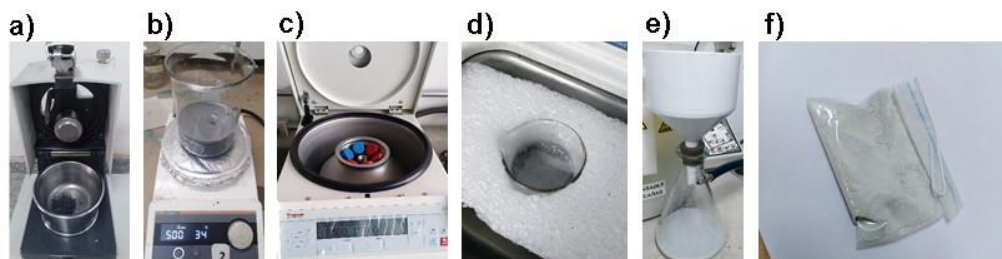


*Figura 6.* Síntesis del AOG: a) Aplicación del ultrasonido al OG, b) Reducción del OG, c) Hidrogel de OG y d) AOG.

## 2.2 Obtención de las partículas de turmalina

Las partículas de turmalina se obtuvieron mediante el método propuesto por Zhang et al (Zhang, y otros, 2018). La turmalina se molió usando un molino de mortero RM 200 durante 25min y temperatura ambiente (figura 7 a). En un vaso precipitado se dispuso 57g de hidróxido de sodio y se mezcló con 200ml de agua tipo 1. Posteriormente, se añadió 22.8g de turmalina con una agitación de 500rpm durante 2h. Luego, los precipitados se lavaron 4 veces y se secaron a 60°C durante 24h. Después del secado, se le adiciono ácido clorhídrico y ácido nítrico en una proporción 3:1 (15 ml:5 ml) respectivamente, con agitación de 400rpm, seguidamente se lavaron 4 veces con el fin de disminuir las aglomeraciones del mineral y se secaron a 60°C durante 24h. Luego de ello, se le adicionó ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en una proporción de 7:3 (14 ml:6 ml) respectivamente.

Primero se adiciono el ácido sulfúrico suavemente a 400rpm, seguido a ello y debido a que es una reacción exotérmica se dejó enfriar durante 3h para luego adicionar el peróxido de hidrógeno; la agitación continua y se dejó durante 3h. Pasadas las 3h, se lavaron 4 veces y se depositó en un vaso de precipitado para aplicar un baño de ultrasonido de baja potencia durante 30min (figura 7 d). Se realizó filtrado por vacío, se recuperó el fluido filtrado y se secó en una mufla a 110° C durante 4h. Finalmente, se obtuvieron TPs (figura 7 f).



*Figura 7.* Obtención de TPs: a) Molienda de la turmalina, b) Baños ácidos al precipitado de la turmalina, c) Centrifugación al precipitado de la turmalina, d) Baño de ultrasonido al precipitado de la turmalina, e) Filtrado por vacío y f) TPs.

### **2.3 Decorado de aerogel de óxido de grafeno con partículas de turmalina**

Inicialmente, se agregó al óxido de grafeno diferentes porcentajes en peso (%p) de partículas de turmalina, luego, se aplicó un baño de ultrasonido durante 30min (figura 8 a), prontamente, se aplicó ultrasonido mediante sonda, seguido a ello se le adicionó 165mg de ácido ascórbico y se agitó durante 5min. Posteriormente, se llevó al horno a 95°C durante 1h (figura 8 c) y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, acto seguido se limpiaron en un montaje de lavado, para luego ser refrigeradas a 2 °C durante 24h. Finalmente, se liofilizaron durante tres días, obteniendo aerogel de óxido de grafeno con diferentes %p de partículas de turmalina.

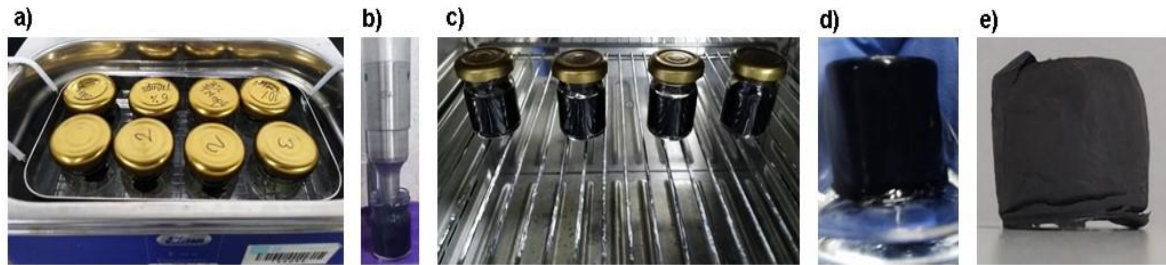


Figura 8. Síntesis del AOGT: a) Baño de ultrasonido a la dispersión acuosa de OG, b) Aplicación de ultrasonido, c) Reducción del OG, d) Hidrogel de OG con partículas de turmalina y e) AOGT.

## 2.4 Técnicas de caracterizaciones

**2.4.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).** La muestra de óxido de grafeno se colocó en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. El análisis fue realizado en un espectrómetro ultravioleta-visible, marca SHIMADZU modelo UV2600, en un rango espectral de 200-600nm.

**2.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).** Los análisis fueron realizados haciendo un barrido desde 500 hasta 4000 $\text{cm}^{-1}$ , mediante un espectrofotómetro iS 50 de Thermo Scientific en modo ATR. Cada muestra fue molturada en mortero ágata y se ubicó en el portamuestra del equipo.

**2.4.3 Difracción de rayos X (DRX).** Las muestras fueron molturadas en mortero ágata y montadas en portamuestras de PMMA mediante el llenado frontal. Se utilizó un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8. Los parámetros del equipo se reportan en el anexo E.

**2.4.4 Espectroscopia Raman.** Se utilizó un Microscopio confocal RAMAN, LabRAM HR Evolution de Horiba, con filtro para eliminar la radiación Rayleigh. Se utilizó una potencia de 2.5mW y 532nm de longitud de onda sobre las muestras para minimizar el aumento de temperatura.

**2.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).** Para los análisis se retiró una sección de cada estructura, se soportaron en portamuestras. El equipo utilizado para analizar la morfología fue microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650. Para el

análisis químico el equipo utilizado fue el Detector EDAX APOLO X. Los parámetros se encuentran en el anexo E.

**2.4.6 Adsorción física de Nitrógeno.** Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 80°C por 2h y a temperatura de 300°C por 10h utilizando una masa de 1g. Las propiedades texturales de las muestras se midieron en isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y el equipo utilizado fue 3Flex™ de micrometrics.

**2.4.7 Espectroscopia de absorción atómica.** Las concentraciones y las capacidades de adsorción fueron obtenidas y calculadas mediante curvas de calibración utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (SOLAAR AA) para cada una de las disoluciones de dicromato de potasio, cloruro de plomo y sulfato de cadmio octahidratado.

Se realizaron curvas de calibración correspondientes a los iones de Pb<sup>+2</sup>, Cr<sup>+6</sup> y Cd<sup>+2</sup> a partir de disoluciones patrón de PbCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y CdSO<sub>4</sub> \*  $\frac{3}{8}$  H<sub>2</sub>O. Los parámetros y las curvas de calibración se encuentran en el anexo E. Las capacidades de adsorción fueron realizadas bajo una agitación constante de 100rpm, temperatura ambiente y usando vasos de 250ml con volúmenes ocupados de 150 ml y de igual concentración para cada metal siendo de 36ppm para el ion Pb<sup>+2</sup>, 21.6ppm para el ion Cr<sup>+6</sup> y 3.6ppm para el ion Cd<sup>+2</sup>.

La prueba se realizó para cada metal probando con los diferentes adsorbente (TPs, AOG, AOGT5%, AOGT10% y AOGT15%) de 80mg cada uno. Se trabajó un esquema en el cual se dispuso de 14 recipientes con la misma concentración, al primero (blanco) no se le adicionó el adsorbente, para el segundo se añadió el adsorbente durante 15min, al tercero durante 30min y así de forma paulatina el tiempo aumentó hasta 210min en el décimo cuarto recipiente. Luego de finalizar el tiempo en cada recipiente se extrajo el adsorbente y de su contenido se midió la absorbancia para obtener las diferentes concentraciones y capacidades de adsorción.

### 3. Resultados y análisis

#### 3.1 Estudio de la variación del tiempo de reducción y la concentración en la formación de AOG

En la figura 9 a, b, c se observan aerogeles con tiempos de reducción de 30, 60 y 90min respectivamente. Los de 30 y 90min presentan grietas y estructuras inestables; en cuanto al de 60 min su morfología es compacta y mantiene una buena cohesión. Por lo anterior, se puede considerar que el tiempo de reducción es un factor influyente en el autoensamblaje 3D de las láminas de óxido de grafeno.

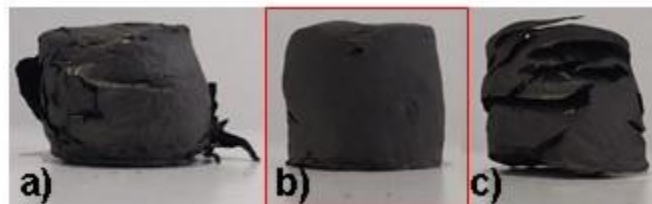
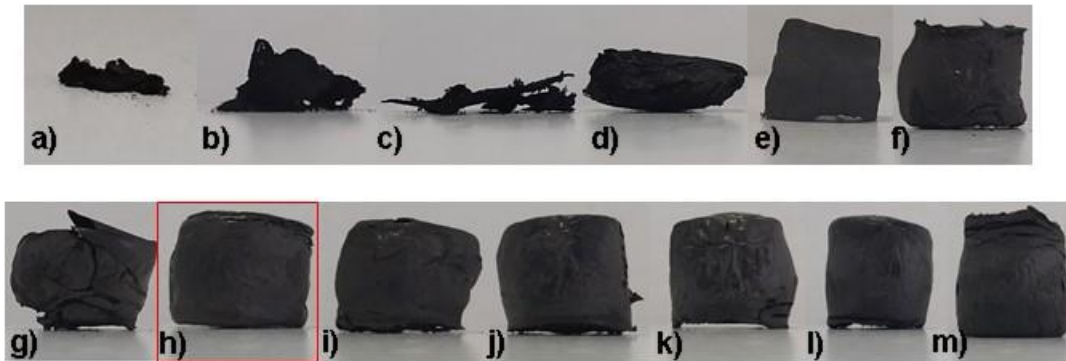


Figura 9. AOG a diferentes tiempos de reducción: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min.

Se seleccionó el aerogel correspondiente al tiempo de reducción de 60 min, para examinar el efecto de la variación de la concentración de óxido de grafeno para la formación de aerogeles desde 0.1 mg/ml (figura 10 a) hasta 9 mg/ml (figura 10 m). Para AOG de baja concentración se observa estructuras altamente inestables (figura 10 a, b, c, d), asimismo a medida que esta aumenta se obtienen aerogeles con una mejor estructuración; sin embargo, presentan algunos desfases morfológicos y grietas (figura 10 e, f). Para una concentración de 4 mg/ml (figura 10 h) y su aumento paulatino (figura 10 i, j, k, l, m), se observa una morfología estable, compacta y con buena cohesión; de modo que para esta concentración Castro & Lesmes (Castro & Lesmes, 2016) reportan buenas propiedades mecánicas de AOG y algunos autores la han denominado como crítica

para la formación de estructuras de óxido de grafeno estables (Bai, Wang, & Shi, 2011) (Murata, y otros, 1994).



*Figura 10.* AOG a diferentes concentraciones: a) 0.1 mg/ml, b) 0.25 mg/ml, c) 0.5 mg/ml, d) 0.75 mg/ml, e) 1 mg/ml, f) 2 mg/ml, g) 3 mg/ml, h) 4 mg/ml, i) 5 mg/ml, j) 6 mg/ml, k) 7 mg/ml, l) 8 mg/ml, m) 9 mg/ml.

### 3.2 Estudio del efecto de la variación del porcentaje en peso de TPS en el AOG

En la figura 11 se observa la variación del %p de TPs en el AOGT, siendo evidente que las TPs influyen en la estructura del AOG, debido posiblemente a interacciones que estas generan entre las láminas de óxido de grafeno, siendo conveniente subrayar que con este aumento se presenta una pérdida de cohesión estructural y una intensificación de deformidades (figura 11 d, e, f, g y h).

Por ende, se escogieron aerogeles con %p de TPs de 5%, 10% y 15%.



*Figura 11.* AOGT a diferentes %p de TPs: a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 25%, f) 30%, g) 35% y h) 40%.

### 3.3 Caracterización

**3.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis).** El espectro UV-Vis de la dispersión acuosa de óxido de grafeno de 6h mostrado en la figura 12, coincide con los espectros característicos de óxido de grafeno reportados en la literatura por Gómez (Gómez, 2012) y

Fernández (Fernández, 2013), ya que presenta una banda máxima de absorbancia a 233nm, correspondiente a las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  originadas por enlaces conjugados  $C = C$ , que se conservan de la estructura original del grafito, y por grupos funcionales característicos del óxido de grafeno como cetonas y ácidos carboxílicos. Adicionalmente, se presenta a 302nm un hombro producto de las transiciones electrónicas  $n-\pi^*$  atribuidas a los enlaces carbonilos.

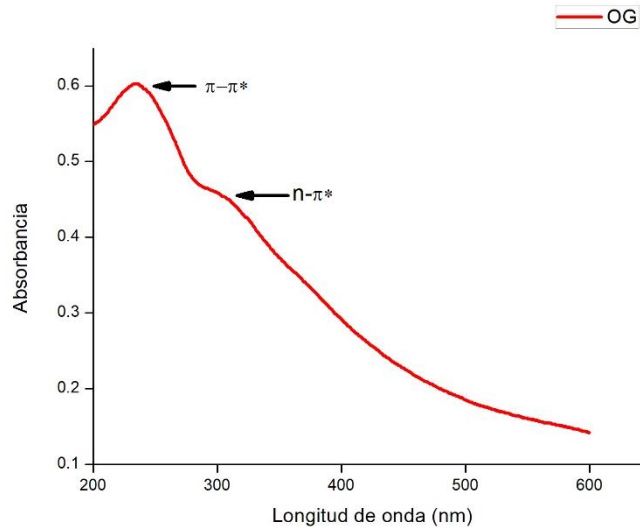


Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa de óxido de grafeno de 6 h

**3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).** El espectro vibracional de una molécula es considerado como una característica única y representativa de esta, por ello en la figura 13, se observa el espectro infrarrojo de TPs, el cual coincide con lo reportado por Prasad (Prasad , 2005), con valores de picos típicos para la turmalina, de Si-O-Si (Si-O-Si,  $646\text{cm}^{-1}$ ), Si-O (Si-O,  $938\text{cm}^{-1}$ ), B-O (B-O,  $1268\text{cm}^{-1}$ ) y el pico en  $3353\text{cm}^{-1}$  (junto a la ínfima perturbación posterior) atribuido según Liu (Liu, Wang, & Wang, 2012) a vibraciones causadas por grupos -OH.

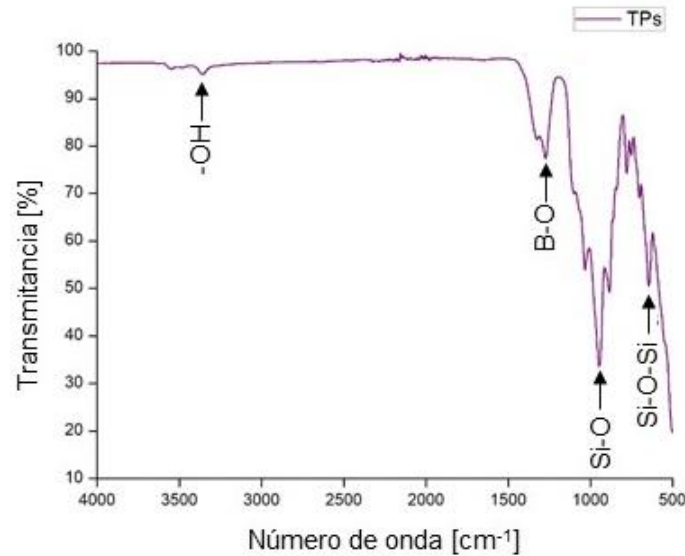


Figura 13. Espectro Infrarrojo de las partículas de turmalina

Coincidiendo con el espectro IR reportado en la literatura (Guo, Wang, Qian, Wang, & Xia, 2009) (Marcano, y otros, 2010) (Geng, Wang, & Kim, 2009) (Si & Samulski, 2008), se ilustra en la figura 14 el espectro de infrarrojo del óxido de grafeno de 6 horas de oxidación y en la tabla 1 las bandas características y modos vibracionales de las moléculas en el óxido de grafeno.

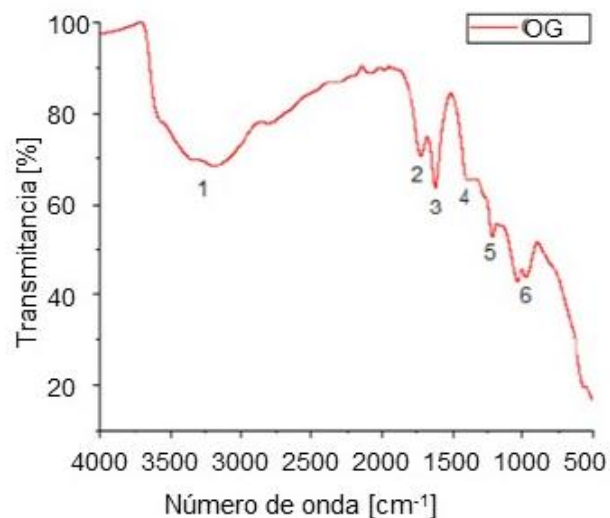


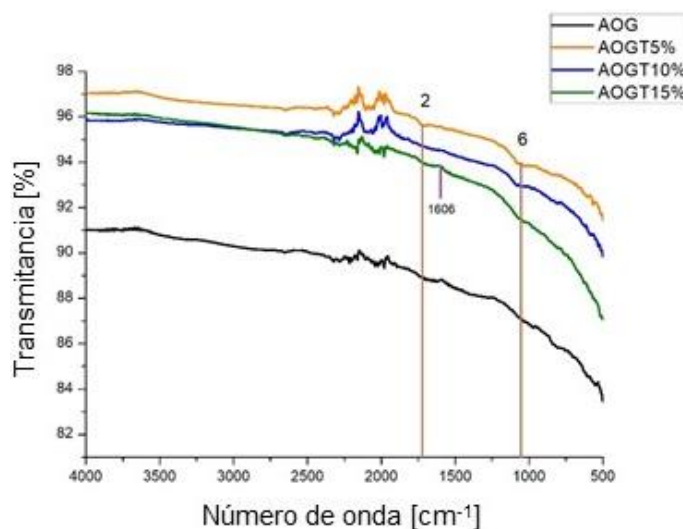
Figura 14. Espectro Infrarrojo del óxido de grafeno con 6 h de oxidación. Adaptada de (Arenas, 2017).

Tabla 1.

*Bandas de absorción características del óxido de grafeno con 6 h de oxidación. (Arenas, 2017)*

Banda	Modo vibracional	Posición [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	Tensión de los enlaces -OH	3228
2	Tensión de los enlaces C=O	1700
3	Tensión de los enlaces C=C del grafito	1612
4	Tensión de los enlaces C-OH	1400
5	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O (epóxidos)	1218
6	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)	1048

En la figura 15 se ilustran los espectros de absorción del AOG, AOGT5%, AOGT10% y AOGT15%.



*Figura 15.* Espectro Infrarrojo de aerogeles de: AOG, AOGT5%, AOGT10%, AOGT15%

Como se aprecia en la figura 15, algunas de las bandas características reportadas en la tabla 1, no se perciben notoriamente en los aerogeles, ya que con base en el reporte de Gómez (Gómez, 2012), el espectro IR del óxido de grafeno obtenido por reducción química generalmente conserva las mismas bandas de absorción características del óxido de grafeno, aunque con una intensidad notablemente reducida. Comparando los espectros anteriores (figura 14 y figura 15) se observa que disminuyó la intensidad de las bandas de absorción de los aerogeles, producto del proceso de reducción que elimina en su mayoría grupos funcionales en el óxido de grafeno. Además,

posiblemente debido a los bajos porcentajes de decorado de TPs no se presentaron cambios significativos en los espectros IR de AOGT5% y AOGT10%, sin embargo, para el espectro de AOGT15% se evidencia una leve tensión a  $1606\text{cm}^{-1}$  que según Huang (Huang, Wang, Zhang, Xue, & Liang, 2016), se atribuye a la tensión generada por enlaces C = O que interactúan entre las capas de grafeno y las partículas de turmalina.

**3.3.3 Difracción de rayos X (DRX).** Coincidiendo con el difractograma reportado en la literatura (Wang, y otros, 2011) (Xue, Han, Liang, Wang, & Zhao, 2014) (Hu & Yang, 2012), se evidencia que el procesamiento realizado a la turmalina para la obtención de TPs no alteró la estructura cristalina de esta, ya que en la figura 16 el difractograma de las TPs conserva los picos característicos de la turmalina en  $2\theta$  en  $14.02^\circ$ ,  $17.93^\circ$ ,  $21.07^\circ$ ,  $22.17^\circ$ ,  $25.62^\circ$ ,  $30.16^\circ$ ,  $34.87^\circ$  y  $44.44^\circ$ .

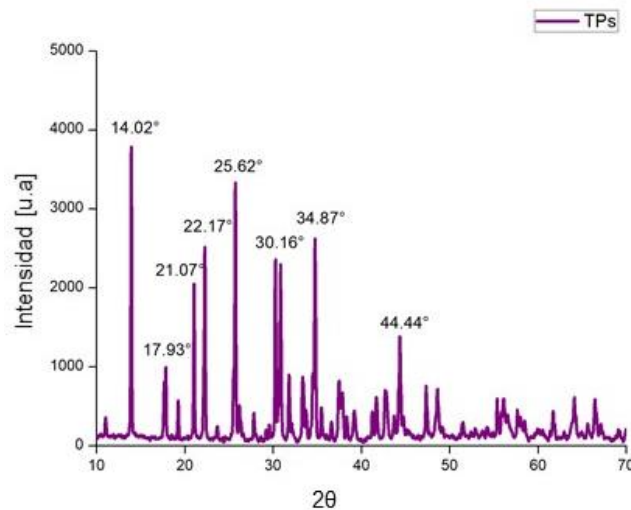


Figura 16. Difractograma de las partículas de turmalina

Según lo reportado por Gómez (Gómez, 2012), el difractograma del grafito presenta un pico muy intenso a la difracción en el plano (002) ( $2\theta=26.5^\circ$ ), con una distancia interplanar de alrededor  $3.36\text{Å}$  y otras reflexiones muy débiles a ángulos mayores. En la tabla 2, se logra apreciar la distancia interplanar y el ángulo de reflexión para el grafito que coincide con lo reportado en la

literatura (Gómez, 2012) y para los aerogeles, así mismo en la figura 17 los difractogramas de estos.

Tabla 2.

*Características estructurales del grafito, AOG, AOGT5%, AOG10%, AOG15%*

Material	Ángulo de reflexión (002) (2θ)	Distancia entre planos $d_{002}$ (Å)	Ángulo de reflexión (101) (2θ)	Distancia entre planos $d_{101}$ (Å)
Grafito	26.41	3.37	-	-
AOG	16.75	5.30	25.49	3.49
AOGT5%	16.87	5.24	25.63	3.46
AOGT10%	16.87	5.24	25.63	3.46
AOGT15%	16.87	5.24	25.63	3.46

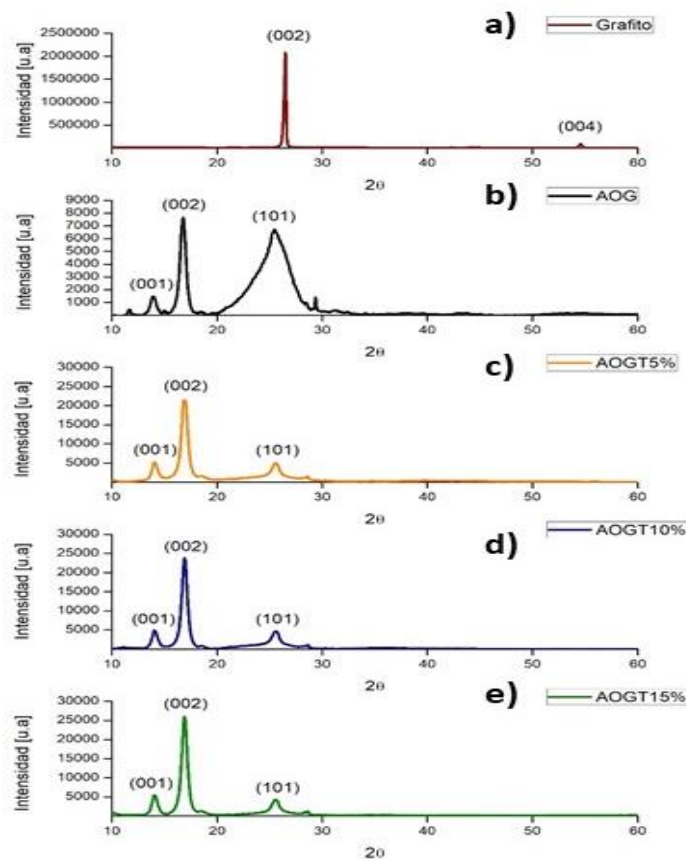


Figura 17. Difractogramas que corresponden a: a) Grafito, b) AOG, c) AOGT5%, d) AOGT10% y e) AOGT15%

Como se observa en la tabla 2 y figura 17 b, c y e, la distancia entre planos aumenta y el ángulo de reflexión (002) de los aerogeles presenta desplazamiento hacia ángulos menores con respecto a la del grafito (característico del óxido de grafeno), debido a que estos presentan una oxidación y producto de la misma se introducen moléculas ácidas entre las láminas de óxido de grafeno (Herrera , 2016). Sumado a ello, el plano (001) ( $2\theta \approx 13.87^\circ$ ) presente en los aerogeles y según investigaciones (Gómez, 2012) (Kanivoor, Baby, & Ramaprabhu, 2010) (Campos, 2013), es atribuido a una fase de óxido que se encuentra sin reducir o parcialmente reducido y como se ha reportado (Castro & Lesmes, 2016), es necesaria para generar la estructura del aerogel, ya que esta facilita la interacción entre las distintas capas de óxido de grafeno.

En la figura 17 b, se logra apreciar en el difractograma del AOG dos picos de alta intensidad el plano (002) y el plano (101) ( $2\theta \approx 25.49^\circ$ ), el cual presenta un ensanchamiento de  $\approx 10^\circ$ , este tipo de dispersiones de rayos x generalmente son características de materiales con estructuras amorfas, que carecen de periodicidad estructural y sólo mantienen un orden de corto alcance (Difracción de Rayos X, 2020) , por ende esto se puede atribuir a que la etapa de reducción generó un acercamiento aleatorio entre las láminas de óxido de grafeno. Así mismo, para los aerogeles con diferentes cargas de turmalina figura 17 c, d y e, se corrobora la disminución leve de la intensidad de este plano, la del ángulo de este y la intensificación del plano preferente del grafeno (002), esto posiblemente atribuido a la interacción que generan las TPs entre las capas de grafeno.

**3.3.4 Espectroscopia Raman.** En el espectro Raman de los aerogeles mostrado en la figura 18, se observan las bandas D y G. Según Costa et al (Costa, Borowiak-Palen, Kruszynska, Bachmatiuk, & Kalenczuk, 2008), la banda G se encuentra en  $\approx 1589\text{cm}^{-1}$  conocida como la banda del orden, es atribuida a la hibridación  $sp^2$  y la banda D se encuentra  $\approx 1341\text{cm}^{-1}$ , conocida como

la banda del desorden, es asociada al grado de oxidación del óxido de grafeno o presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$  (Castro & Lesmes, 2016).

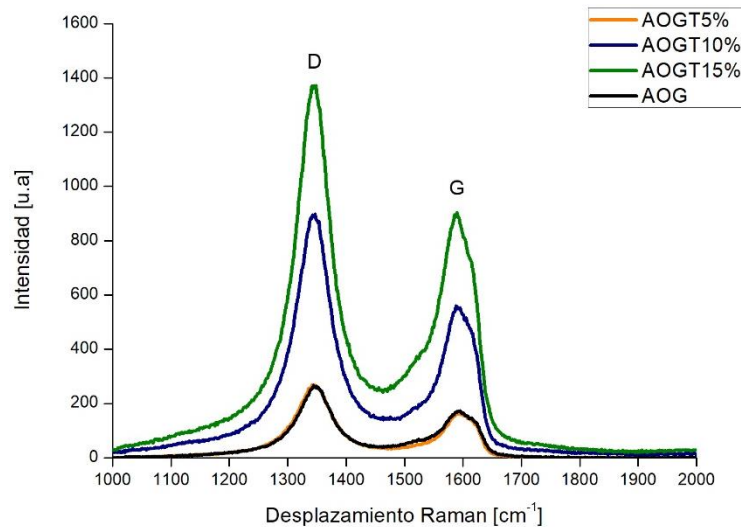


Figura 18. Espectros Raman de los aerogeles.

En la tabla 4, se muestran las intensidades relativas de las bandas de cada aerogel. Esta relación de intensidades deduce que entre mayor sea dicho cociente, presenta mayor desorden estructural en cada plano grafítico (Arenas, 2017).

Tabla 3.

Intensidades relativas de las bandas de los aerogeles

Material	Intensidad banda D (u.a)	Intensidad banda G (u.a)	$\frac{I_D}{I_G}$
AOG	265.88	173.63	1.53
AOGT5%	268.84	164.36	1.63
AOGT10%	898.68	559.50	1.60
AOGT15%	1389.80	870.47	1.59

De la tabla anterior, se puede deducir que la relación de intensidades entre las bandas D y G son mayores para los aerogeles que contienen TPs, lo que posiblemente indica que estas influyen en la estructuración aleatoria de los planos grafíticos.

**3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).** En las micrografías de la figura 19, se observa que las TPs (figura 19 a) se caracterizan en su mayoría por cristales de forma irregular y alargados con cortes rectos de características laminares. Además, presentan una baja aglomeración de partículas ya que según Hu & Yang (Hu & Yang, 2012), son atribuidas a las fuertes superficies polares de las partículas de turmalina antes de modificar.

Por otra parte, en la figura 19 b, c, e y g, se observan las micrografías de AOG, AOGT5%, AOGT10% y AOGT15% respectivamente, las cuales coincidiendo con lo reportado (Castro & Lesmes, 2016) (Jiang & Fan, 2014) (Si, y otros, 2013), se caracterizan por láminas de óxido de grafeno orientadas al azar formando crestas y cavidades que definen una red porosa 3D compuesta por una gran cantidad de macroporos y mesoporos interconectados dando lugar a una estructura flexible. Además, en la figura 19 d, f y h que corresponden a AOGT5%, AOGT10% y AOGT15% respectivamente, se generó un contraste para observar la ubicación de las TPs en el aerogel, constatando que estas posiblemente influyen en la estructura, mejorando la distribución de poros del aerogel a medida que la carga de TPs aumenta.

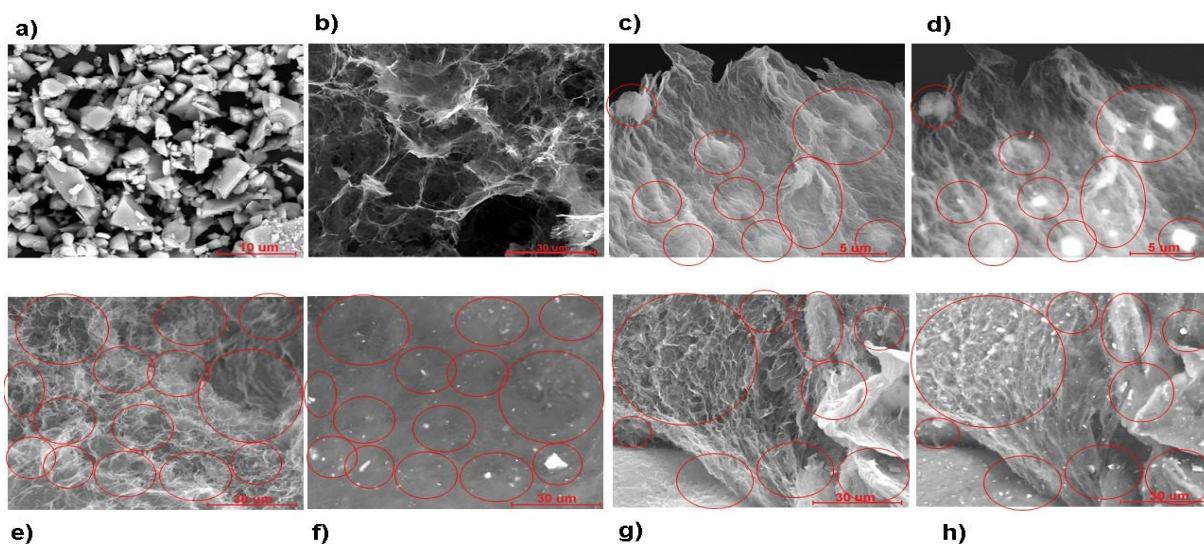


Figura 19. Micrografías de: a) TPs, b) AOG, c) y d) AOGT5%, e) y f) AOGT10% y g) y h) AOGT15%

Por otra parte, en la figura 20 a, b, c y d, se observa el análisis de elementos presentes en la superficie mediante EDS, para las TPs, AOGT5%, AOGT10% y AOGT15% respectivamente. De las TPs (figura 20 a) se evidencia en su composición elemental la abundancia de O, Si, Al, Ca y Fe correspondiente con los elementos característicos que componen la turmalina Liang et al (Liang, Hui, Zhao, & Zhang, 2019), los cuales se hacen presentes en los aerogeles y aumentan a medida que la carga de TPs aumenta en estos. De igual forma, en la figura 20 b, c y d se caracteriza por abundancia de C y O propias en mayor medida del óxido de grafeno.

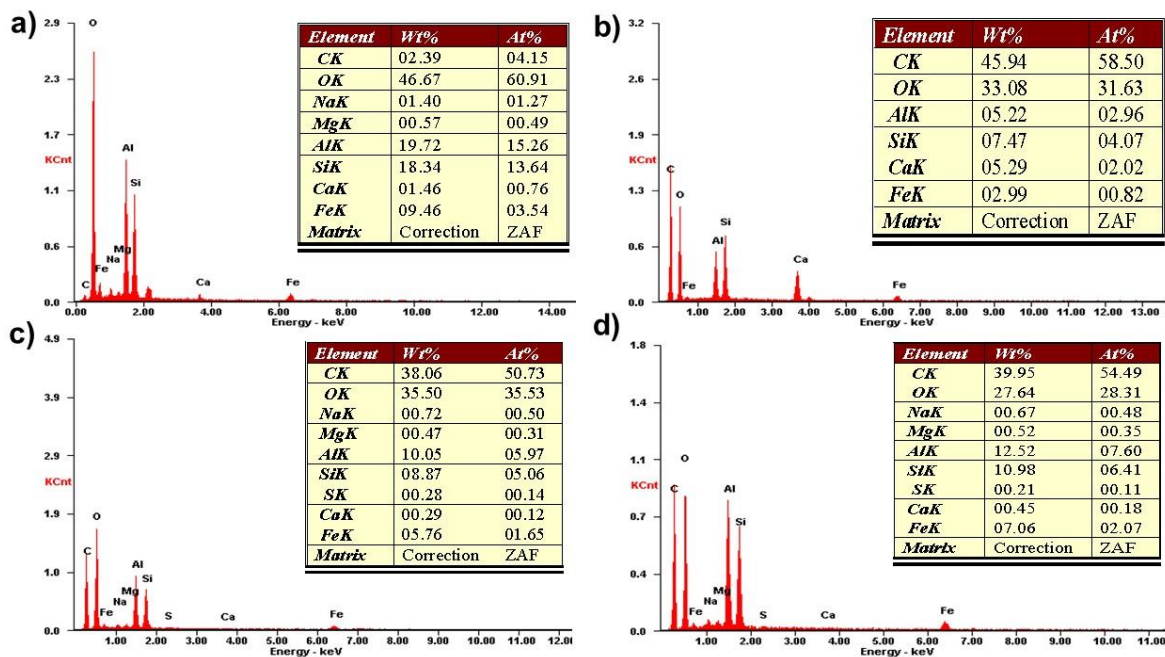


Figura 20. Análisis elemental por EDS de: a) TPs, b) AOGT5%, c) AOGT10%, d) AOGT15%

**3.3.6 Adsorción física de Nitrógeno.** En las isotermas de adsorción-desorción de la figura 21, según lo reportado por la IUPAC (Thommes, y otros, 2015) se clasifican como isotermas de tipo IV(a), debido a que presenta para TPs, AOG y AOGT10% un ciclo de histéresis desde presiones de 0.63, 0.5 y 0.63 respectivamente (figura 21), hasta presiones relativas elevadas ( $P/P_0=1$ ). Así mismo, la histéresis se asemeja a la de tipo H3 ya que no presenta una adsorción límite a presiones relativas elevadas. Estas características según la literatura (Thommes, y otros, 2015) (Duan, Wang,

Xiao, Zhao, & Zheng, 2018), generalmente son propias de materiales mesoporosos con agregados de partículas no rígidas en forma de placas que da lugar a poros con formas similares a rendijas.

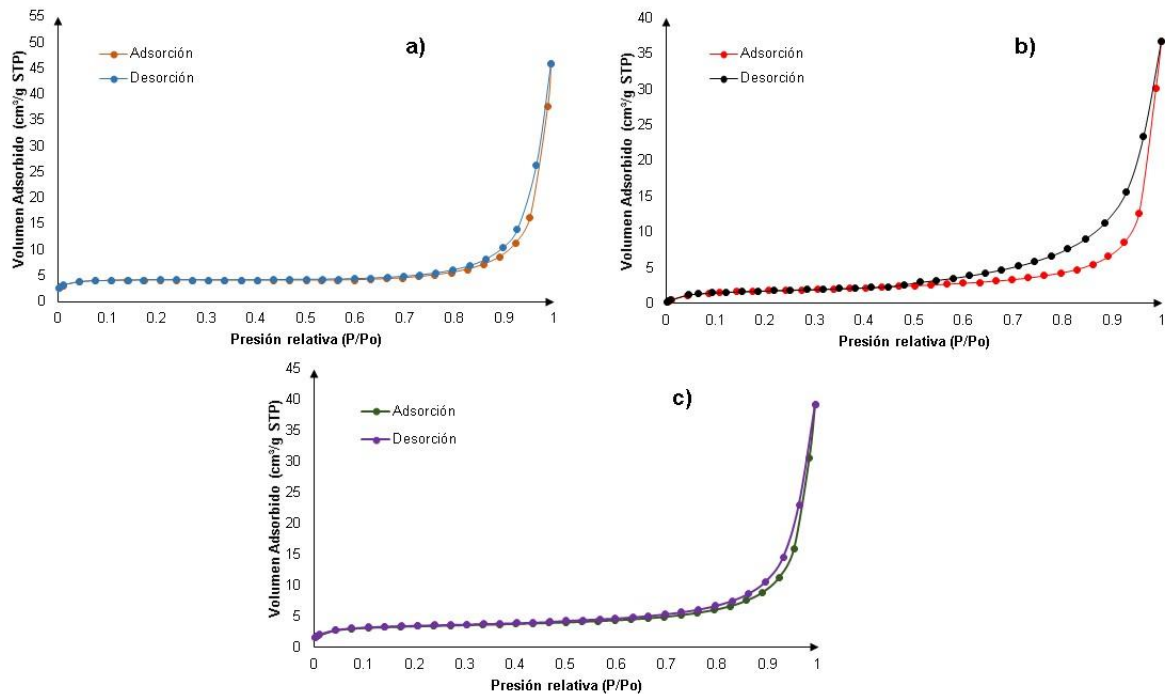


Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción correspondientes a: a) TPs, b) AOG (Castro & Lesmes, 2016) y c) AOGT10%

Tabla 4.

Parámetros obtenidos prueba de adsorción N<sub>2</sub> para: AOG [5], AOGT10% y TPs

Material	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen promedio de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
AOG	6.53	0.04	17.33
AOGT10%	11.10	0.05	29.85
TPs	12.51	0.06	33.58

Según lo expuesto en la tabla anterior, las TPs generaron un incremento de alrededor del 69% en el área superficial del aerogel y un aumento del tamaño promedio de poro del 72%, confirmando que las TPs interactúan entre las láminas de óxido de grafeno que conforman el aerogel mejorando estas propiedades ya que, al añadirle TPs según Zhang et al. (Romero, 2015) se forman aerogeles

con una estructura de poros grandes, estables y en su mayoría ordenadas debido al efecto del campo electrostático de la turmalina para neutralizar las interacciones generadas por los grupos funcionales en las hojas de AOG y fortalecer el apilamiento de  $\pi - \pi$  entre estas.

**3.3.7 Espectroscopia por absorción atómica.** En la tabla se reporta la capacidad de adsorción de las TPs, AOG, AOGT5%, AOGT10% Y AOGT15%, en medio acuoso en presencia de iones metálicos de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ .

Tabla 5.

*Resultados obtenidos de capacidad de adsorción del ion de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$*

Ion	Material	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Cantidad removida (ppm)	Capacidad de adsorción (mg/g)
<b><math>Pb^{+2}</math></b>	TPs	36	31.45	4.55	8.53
	AOG	36	29.87	6.13	11.49
	AOGT5%	36	30.87	5.13	9.62
	AOGT10%	36	30.96	5.04	9.45
	AOGT15%	36	31.37	4.63	8.68
<b><math>Cr^{+6}</math></b>	TPs	21.6	19.63	1.97	3.69
	AOG	21.6	18.44	3.16	5.93
	AOGT5%	21.6	17.67	3.93	7.37
	AOGT10%	21.6	18.15	3.45	6.47
	AOGT15%	21.6	17.8	3.8	7.13
<b><math>Cd^{+2}</math></b>	TPs	3.6	3	0.6	1.13
	AOG	3.6	2.51	1.09	2.04
	AOGT5%	3.6	2.65	0.95	1.78
	AOGT10%	3.6	2.8	0.8	1.5
	AOGT15%	3.6	2.91	0.69	1.29

Según los resultados expuestos en la tabla anterior, para la remoción de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ , los aerogel que reportan una mayor capacidad adsorción son: AOG, AOGT5% y AOG respectivamente. Además, la afinidad de adsorción de plomo coincide con lo reportado por otros autores (Gu & Fein, 2015) (Peng, Li, Liu, & Song, 2017).

En la tabla 6 se reportan los límites de contaminación máximos permitidos en aguas superficiales producto de vertimientos de aguas residuales domésticas (ARD) y de aguas residuales no domésticas (ARnD), ajustados a normativas internacionales y a la legislación colombiana (Ivan, Rubio, Adolfo, Calderón, & Gualtero, 2015) (Resolución N° 0631. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de la Republica de Colombia , 2015).

Tabla 6.

*Límites de concentración para cada ion*

Normatividad	Concentración (ppm)			Referencia
	Pb <sup>+2</sup>	Cr <sup>+6</sup>	Cd <sup>+2</sup>	
USEPA	0.006	0.05	0.01	(Ivan, Rubio, Adolfo, Calderón, & Gualtero, 2015)
COLOMBIANA	0.05 - 0.2	0.5	0.05 - 0.1	(Resolución N° 0631. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de la Republica de Colombia , 2015)

Con la información anteriormente expuesta (tabla 5 y 6), es posible analizar dos escenarios comunes en los cuáles nuestros aerogeles desempeñarían un papel importante para llevar las concentraciones de iones al mínimo que permitan no solo cumplir con la normativa sino con el de minimizar el impacto generado en la fauna y flora de los cuerpos de agua, estos son:

- En cuerpos de agua con concentraciones que superan la normativa como el de aguas industriales de la india (Singh, Soni, & Kumawat, 2012), que reportan concentraciones de 0.76 ppm de Pb<sup>+2</sup>, 0.72 ppm de Cr<sup>+6</sup> y 0.2 ppm de Cd<sup>+2</sup>.
- En cuerpos de agua con bajas concentraciones, como el del río El Retiro, Antioquia (E.S.P, 2019), que reportan concentraciones 0.023 ppm de Pb<sup>+2</sup>, 0.025 ppm de Cr<sup>+6</sup> y 0.0018 ppm de Cd<sup>+2</sup>, que si bien cumplen desde el ámbito legal; según Mancera & Álvarez (Mancera & Álvarez , 2006), las concentraciones suelen ser más bajas en el medio acuoso que en las especies de fauna y flora,

ya que bioacumulan y biomagnifican altas concentraciones de estos iones que finalmente van a dar a la cima de la red trófica (el ser humano).

### 3.4 Análisis de costo

En el anexo F, se observa el precio en el mercado de cada uno de los reactivos utilizados en la obtención de AOG y AOGT. De los resultados obtenidos para la capacidad de adsorción de los diferentes iones metálicos, se ve la necesidad de hacer un paralelo económico para relacionar la viabilidad del aerogel dependiendo de su costo para adsorber iones de metales pesados presentes en aguas industriales (Singh, Soni, & Kumawat, 2012), cumpliendo la normatividad USEPA y colombiana.

Tabla 7.

*Costo de los aerogel para cada ion metálico para cumplir la normatividad USEPA*

Adsorbente	Costo unitario (\$)	Costo (\$/g)	Costo de adsorción de Pb <sup>+2</sup>	Costo de adsorción de Cr <sup>+6</sup>	Costo de adsorción de Cd <sup>+2</sup>
AOG	2,814	35,175	2,298	3,974	3,276
AOGT5%	2,839	35,487	2,766	3,226	3,787
AOGT10%	2,846	35,575	2,823	3,683	4,506
AOGT15%	2,862	35,775	3,091	3,361	5,269

**Nota.** \*Los valores fueron calculados en pesos colombianos.

Tabla 8.

*Costo de los aerogel para cada ion metálico para cumplir la normatividad Colombiana*

Adsorbente	Costo unitario (\$)	Costo (\$/g)	Costo de adsorción de Pb <sup>+2</sup>	Costo de adsorción de Cr <sup>+6</sup>	Costo de adsorción de Cd <sup>+2</sup>
AOG	2,814	35,175	2,173	1,304	2,586
AOGT5%	2,839	35,487	2,619	1,059	2,990
AOGT10%	2,846	35,575	2,672	1,209	3,557
AOGT15%	2,862	35,775	2,926	1,103	4,159

**Nota.** \*Los valores fueron calculados en pesos colombianos.

Como se expuso en el anterior apartado, los aerogeles con mayor capacidad de adsorción son AOG para  $Pb^{+2}$ , AOGT5% para  $Cr^{+6}$  y AOG para  $Cd^{+2}$  respectivamente. Además, desde el punto de vista económico y tomando como referencia el costo de adsorber iones de metales pesados presentes en aguas industriales ( $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ ) la situación sigue favoreciendo a los aerogeles anteriormente mencionados. Esto nos lleva a visualizar que en muchas ocasiones la mejor opción para solucionar un problema o situación de la vida real desde un solo punto de vista puede o no ser la más viable económicamente, y en nuestro diario vivir y/o proceder como ingenieros nos veremos en la necesidad de tomar este tipo de decisiones que no solo involucran una acción frente a un problema físico-químico y/o ambiental sino que abordan dicha problemática desde lo económico, lo cual nos permitirá adaptar la mejor solución al menor costo posible.

#### 4. Conclusiones

La metodología implementada permitió obtener aerogeles de óxido de grafeno con tiempos de reducción de una hora, concentración de 4mg/ml de este, partículas de turmalina y su posterior incorporación (decorado) en los aerogeles obteniendo AOGT5%, AOGT10% y AOGT15% morfológicamente estables y compactos.

Se comprobó la presencia de óxido de grafeno y aerogeles de óxido de grafeno mediante diferentes técnicas espectroscópicas como UV-Vis, FTIR, RAMAN y Difracción de rayos X. Así mismo (exceptuando UV-Vis), estas corroboraron la presencia de TPs en los AOG y, además, las propiedades de la turmalina se conservan luego de la obtención de TPs.

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido permitió observar la distribución y presencia de TPs en el aerogel de óxido de grafeno. Además, el análisis superficial EDS, corroboró que

elementos característicos de la turmalina se detectaron en los aerogeles y aumentaron en esta medida que el %p de TPs aumentaba.

Por medio de la prueba de adsorción-desorción de nitrógeno se demostró el cambio de la porosidad del AOGT10% y un aumento casi al doble de área superficial de partida de AOG, atribuido probablemente a que los dipolos inducidos que esta genera favorecen la estructuración de los aerogeles de óxido de grafeno.

En definitiva, la capacidad de adsorción de nuestros aerogeles mostró que con un producto de tan solo 0.08g se logran adsorciones por encima de lo permitido por legislación Colombiana constatando la capacidad que tiene un adsorber especies de iones metálicos de  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+6}$  y  $Cd^{+2}$ , además se logró un valor mejorado para  $Cr^{+6}$  (AOGT5%), demostrando que existen casos en los que la adsorción individual de óxido de grafeno y la turmalina se potencia en conjunto, además este tipo de adsorbentes son prometedores para aportar futuras soluciones en el área de remoción de metales, debido a múltiples materiales con los que se puede combinar para mejorar esta característica adaptándola a distintos escenarios, sumado a ello al ser un agregado estructural su recuperación de medios acuosos se facilita brindando una enorme ventaja operacional.

## 5. Recomendaciones

Con el propósito de aumentar la capacidad de adsorción, se sugiere extender el tiempo de oxidación del óxido de grafeno. Así mismo, se recomienda evaluar el efecto de la variación del pH y de estos en sistemas multicomponentes. Además, determinar la vida útil realizando ciclos repetitivos de adsorción para un mismo aerogel.

Para determinar el orden de la velocidad de reacción para los adsorbentes se recomienda establecer la cinética de adsorción.

Con la intención de aumentar el área superficial y tamaño promedio del poro para que favorezcan la adsorción, se sugiere estudiar otros tipos de materiales que en conjunto con el óxido de grafeno generen estructuras estables.

### Referencias bibliográficas

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., & Barberis, R. (2002). *Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. Environmental pollution, 177-193.*

Arenas, B. (2017). *Obtención de membranas a partir de óxido de grafeno para la desalinización. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de física.*

Bai, H. L., Wang, X., & Shi, G. (2011). *On the gelation of graphene oxide. . Physical Chemistry, 5545-5551.*

Campos, T. V. (2013). *Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálica. Mexico: Universidad Autónoma de Nuevo León.*

Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De la Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (2011). *Obtención de grafeno mediante la reducción química de óxido de grafito. Bucaramanga: Ingenierías.*

Castro, P. O., & Lesmes, A. S. (2016). *Síntesis de espumas de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua. Bucaramanga: Universidad industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.*

*Ciencias de la Vida. (9 de Mayo de 2020). Obtenido de Productos Químicos Industriales y de laboratorio: <http://www.merckmillipore.com/CO/es>*

Cogliano, V. J., Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., & Galichet, L. (2011). *Preventable exposures associated with human cancers. Journal of the National Cancer Institute, 1827-1839.*

Costa, S., Borowiak-Palen, E., Kruszynska, M., Bachmatiuk, A., & Kalenczuk, R. J. (2008). *Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. *Materials Science-Poland*, 433-441.

Duan, W., Wang, N., Xiao, W., Zhao, Y., & Zheng, Y. (2018). *Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite*. *Molecular Liquids*, 874-881.

E.S.P, E. P. (2019). *Equipo Control Calidad Aguas*. Medellín: Informe de Análisis 17569.

Eda, G., Fanchini, G., & Chowalla, M. (2008). *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. *Nature nanotechnology*, 270-274.

Eng, A. Y., Chua, C. K., & Pumera, M. (2015). *Refinements to the structure of graphite oxide: absolute quantification of functional groups via selective labelling* *Nanoscale*. 20256-20266.

Fernández, M. M. (2013). *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones*. Oviedo: Tecnología de materiales.

García, I., & Dorronsoro, C. (2005). *Contaminación por Metales Pesados en Tecnología de Suelos*. Departamento de Edofología y Química Agrícola.

Geng, Y., Wang, S. J., & Kim, J. K. (2009). *Preparation of graphine nanoplatelets and graphene sheets*. *Colloid and interface science*, 592-598.

Gómez, R. I. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química.

Gu, D., & Fein, J. (2015). *Adsorption of metals onto graphene oxide: Surface complexation modeling and linear free energy relationships*. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 319-327.

Guo, H., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B., & Xia, X. H. (2009). A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano*, 2653-2659.

Herrera, R. (2016). *Remoción de cromo y plomo empleando óxido de grafeno como adsorbente*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química.

Hu, Y., & Yang, X. (2012). The surface organic modification of tourmaline powder by span-60 and its composite. *Applied surface science*, 7540-7545.

Huang, Z., Wang, T., Zhang, X., Xue, G., & Liang, J. (2016). Preparation of tourmaline/graphene oxide and its application in thermal interface materials. *Composite Materials*, 3953-3960.

International Agency for Research on Cancer (IARC). (2010). *Preventable Exposures Associated with Human Cancers*.

Ivan, D., Rubio, C., Adolfo, R., Calderón, M., & Gualtero, A. P. (2015). *Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales*. *Industrial Wastewater*, 73-90.

Jiang, L., & Fan, Z. (2014). Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3d architectures. *Nanoscale*, 1922-1945.

Kanivoor, A., Baby, T., & Ramaprabhu, S. (2010). Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. *Materials Chemistry*, 8467-8469.

Landau, L., Phys, Z., & Sowjetunion. (1937). 26-35.

Lee, J. (s.f.). *Relación del agua, el saneamiento y la higiene con la salud*.

Lerf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J., Schottl, S., Dekany, I., Szabo, T., & Boehm, H. (2006). Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphene oxide. *Physics and Chemistry of Solids*, 1106-1110.

Lian, P., Zhu, X., Liang, S. L., Yang, W., & Wang, H. (2010). Large reversible capacity of high quality graphene-based macrostructure: adsorption, transformation, and detection. *Environmental Science & Technology*, 67-84.

Liang, J., Hui, N., Zhao, T., & Zhang, H. (2019). The mineralization of polymer electrospun fibrous membranes modified with tourmaline nanoparticles. *Materials Research*, 1900-1910.

Liu, H. L., Wang, T., & Wang, Q. (2012). In situ synthesis and thermal, tribological properties of thermosetting polyimide/graphene oxide nanocomposites. *Materials Science*, 1867-1874.

Lizarazo, B. J., & Orjuela, G. M. (2013). *Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Especialización en administración en salud Pública Universidad Nacional de Colombia.*

Londoño, Londoño, F. L., Londoño, M. P., & Muñoz, G. F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustria*, 145-153.

Mahler, R. L. (2003). General overview of nutrition for field and container crops, *National Proceeding: Forest and conservation Nursery Associations*. Riley, LE, Dumroese RK, Landis, 9-12.

Mancera, R. N., & Álvarez, L. R. (2006). Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta biológica Colombia*, 3-23.

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarey, A., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4806-4814.

Martínez, V. G., Lopez, R. M., & Velasco, C. B. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo.

Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y., & Zhang, Y. (2012). Enhanced chemical interaction between TiO<sub>2</sub> and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 203-210.

Murata, K., Aoki, M., Suzuki, T., Harada, T., Kawabata, H., Komori, T., & Shinkai, S. (1994). Thermal and light control of the sol-gel phase transition in cholesterol-based organic gels. Novel helical aggregation modes as detected by circular dichroism and electron microscopic observation. *American Chemical Society*, 6664-6676.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2005). Nature 438 197 Zhang Y, Tan YW, Stormer HL and Kim P. *Nature*, 438-201.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films *science*. 666-669.

Passow, H., Rothstein, A., & Clarkson, T. W. (1961). The general pharmacology of the heavy metals. *Pharmacol Revs*.

Peng, W., Li, H., Liu, Y., & Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Molecular Liquids*, 496-504.

Prasad, P. S. (2005). Study of structural disorder in natural tourmalines by infrared spectroscopy. *Gondwana Research*, 265-270.

Prominer Minerales. (9 de Mayo de 2020). Obtenido de Mayoristas de Minerales: <https://www.prominersl.com>

Resolución N° 0631. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de la Republica de Colombia. (2015). En Resolución. Bogotá.

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M., & Jimenez, E. (2016). *Contaminación por metales pesados: Implicaciones en Salud, ambiente y seguridad alimentaria. Ingeniería Investigación Y Desarrollo*, 66-77.

Romero, G. R. (2015). *Síntesis de grafeno derivado químicamente mediante la reducción química de óxido de grafeno. Provincia de Mexico Central: Investigación científica y tecnológica Instituto Potosino*.

Shen, Y., Fang, Q., & Chen, B. (2014). *Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. Environmental Science & Technology*, 67-84.

Si, W., Wu, X., Zhou, J., Guo, F., Zhuo, S., Cui, H., & Xing, W. (2013). *Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes. Nanoscale research letters*, 247.

Si, Y., & Samulski, E. (2008). *Synthesis of water soluble graphene Nano letters*. 1679-1682.

Singh, A. V., Soni, D. K., & Kumawat, I. K. (2012). *Synthesis, characterisation and application of new tamarind triethylamine (TTEA) resin for removal of toxic metal ions from the effluent of Puneet Steel Industry, Jodhpur, Rajasthan. Water and Environment*, 371-380.

Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., Lopez-Urias, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., & Terrones, H. (2010). *Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defect and applications. Nano Today*, 351-372.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry*, 1051-1069.

Wang, C. P., Wu, J. Z., Sun, H. W., Wang, T., Liu, H. B., & Chang, Y. (2011). Adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions by tourmaline as a novel adsorbent *Industrial the Journal of Physical Chemistry & engineering chemistry research*. 8515-8523.

Xue, G., Han, C., Liang, J., Wang, S., & Zhao, C. (2014). Preparation of tourmaline nanoparticles through a hydrothermal process and its infrared emission properties. *Nanoscience and nanotechnology*, 3943-3947.

Zhang, S., Sun, J., Hu, D., Xiao, C., Zhuo, Q., Wang, J., & Dai, L. (2018). Large-sized graphene oxide/modified tourmaline nanoparticle aerogel with stable honeycomb-like structure for high-efficiency PM 2.5 capture. *Journal of Materials Chemistry*, 16139-16148.

## Apéndices

### Apéndice A. Algunas propiedades de los metales pesados

En cuanto a metales pesados es importante comprender varias cosas:

- Son elementos de la tabla periódica con una densidad mayor o igual a  $5 \text{ g/cm}^3$  (Passow, Rothstein, & Clarkson, 1961).
- No pueden ser creados ni degradados mediante procesos biológicos ni antropogénicamente, de tal forma una vez que son incorporados a los ecosistemas se transforman en diferentes especies químicas que se bioacumulan y movilizan desde el ambiente a las fuentes hídricas (Mahler, 2003).
- De forma natural se encuentran como parte de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales y otros compuestos (Abollino, y otros, Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles, 2002)
- Cierta grupo son denominados oligoelementos, es decir, que cumplen la función de ser micronutrientes esenciales para los seres vivos (sin dejar de ser tóxicos pasando cierto umbral) como el hierro, zinc, cromo, cobre, manganeso, entre otros (García & Dorronsoro, Contaminación por metales pesados en Tecnología de Suelos., 2005).
- Existen otros sin función biológica conocida, como el cadmio, mercurio, plomo, antimonio, bismuto, estaño, entre otros, que desde muy bajas concentraciones en los seres vivos conlleva a disfunciones de sus organismos y en humanos a daños que van desde afecciones a órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (García & Dorronsoro, Contaminación por Metales Pesados en Tecnología de Suelos. , 2005) (International Agency for Research on Cancer (IARC), 2010).

### Apéndice B. Algunas características del grafeno

El grafeno es un alótropo bidimensional del carbono, definido por ser un arreglo cristalino conformado por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que se encuentran empaquetados en un arreglo hexagonal tipo panal de abejas (Terrones, y otros, 2010). A lo largo de la historia diversos grupos científicos intentaron aislar esta forma bidimensional del carbono, sin obtener resultados que los acercaran a obtener una capa de grafeno, ya que por medio de la ruptura mecánica de los cristales tridimensionales de grafito lograban tan solo 100 capas de espesor (Landau, Phys, & Sowjetunion, 1937).

Fue hasta el año 2004 que Geim y Novoselov lograron responderle al mundo la pregunta, ¿pueden existir cristales bidimensionales de tamaño microscópico en nuestro mundo tridimensional?, mostrando de forma sencilla que, con una cinta adhesiva de celofán, un trozo de grafito entre dos capas de estas y la separación en repetidas ocasiones de estos se lograba la obtención de una capa de espesor atómica aislando por primera vez el grafeno (Novoselov, y otros, 2004).

Como punto de partida de este magnífico avance, múltiples estudios se centraron en determinar las distintas propiedades de este material encontrando prometedoras características que muestran su potencialidad como:

- Propiedades electrónicas: Comportándose como semiconductor gap superficial con banda cero, cuya característica le otorga una alta movilidad electrónica ( $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), además los electrones deslocalizados de la red cristalina presentan un efecto Hall cuántico anómalo por el cual estos se comportan como partículas sin masa denominadas fermiones de Dirac (Novoselov, y otros, Nature 438 197 Zhang Y, Tan YW, Stormer HL and Kim P, 2005).

- Propiedades ópticas: Absorbe un 2.3% de la luz incidente sin importar su longitud de onda, con un máximo de absorbancia de 270 nm en la región UV y sus derivados pueden presentar

propiedades fotoluminiscentes gracias a la generación de puntos cuánticos y a la funcionalización covalente del grafeno (Fernández M. , 2013).

- Propiedades mecánicas: Se ha reportado un módulo de Young de alrededor de 1 TPa siendo capaz de soportar elevadas tensiones sin presentar ruptura y logra estirarse un 10% de su tamaño original (Fernández M. , 2013).
- Propiedades térmicas: Superando alrededor de 10 veces al cobre a temperatura ambiente la conductividad térmica es  $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Castro, Sepúlveda, De la Cruz Hernández, & Cruz , 2011).
- Propiedades químicas: Producto de la forma anisotrópica del grafeno cuenta con planos basales inertes y límites altamente reactivos que posibilitando la síntesis de nuevas moléculas posibilitando el desarrollo de diferentes aplicaciones (Castro Beltrán, Sepúlveda Guzmán, De la Cruz Hernández, & Cruz Silva, 2011).

### Apéndice C. Propiedades del óxido de grafeno

Además de ser empleado como precursor del grafeno, el OG cuenta con propiedades interesantes y aplicaciones derivadas de este como lo son:

- Fácil dispersión en agua mediante ultrasonido o agitación mecánica. Además, puede suspenderse en disolventes orgánicos como el dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP) o el tetrahidrofurano (THF), gracias a su carácter anfifílico (Martínez, Lopez, & Velasco, 2013).
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en su estructura le otorgan la característica de ser hidrofílico, lo que posibilita la remoción de diferentes sustancias en fase acuosa, demostrando ser un compuesto prometedor para procesos de adsorción a gran escala (Shen, Fang, & Chen, Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection., 2014) (Lerf, y otros, 2006).
- Cuando se reduce para convertirlo en óxido de grafeno reducido (rGO), puede llegar a comportarse como un semi-metal o semiconductor, por ende, se abre la posibilidad de ser utilizado como elemento electrónico flexible, sensor químico, en celdas solares, entre otras aplicaciones (Eda, Fanchini, & Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material., 2008).
- Es fácil de funcionalizar, abriéndose a un sinnúmero de aplicaciones en biomedicina, fotocatalisis, adsorción, entre otras (Min, y otros, Enhanced chemical interaction between TiO<sub>2</sub> and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue, 2012) (Herrera, Remoción de cromo y plomo empleando óxido de grafeno como adsorbente, 2016).

### Apéndice D. Formula general de la turmalina

La Turmalina es un tipo de mineral de silicato, cuya fórmula química general se puede escribir como  $XY_3Z_6Si_6O_{18}(BO_3)_3W_4$  (donde X es  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  o vacantes; Y es  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $Li^+$ ; Z es  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Mg^{2+}$ , y W es  $OH^-$ ,  $F^-$  y  $O^{2-}$ ), tiene la característica de liberar iones negativos y de producir un dipolo eléctrico espontáneo para formar un efecto de campo electrostático (Liang , Hui, Zhao, & Zhang, La mineralización de polímeros de membranas fibrosas electrohiladas modificadas con nanopartículas de turmalina , 2019).



*Figura D3.* Turmalina negra de origen colombiano.

### Apéndice E. Parámetros de equipos

#### Ultrasonido.

Procesador de ultrasonido Sonics Vibra Cell. Modelo VCX 750.

Tabla E1.

*Parámetros del ultrasonido.*

Parámetro	Valor
Amplitud	40 [%]
Pulso On/Off	1:1 [s]
Tiempo	30 [s]
Temperatura	25 [°C]
Diámetro de la sonda	19 [mm]

#### Difracción rayos x.

El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

Tabla E2.

*Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX.*

Parámetro	Descripción
Voltaje	40 [Kv]
Corriente	40 [mA]
Rendija de divergencia	0.6 [mm]
Rendijas soller primario	2.5 [°]
Muestreo	0.02035 [° 2theta]
Radiación	CuKa1
Filtro	Níquel
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo por paso	0.6 [s]
Detector	Lineal LynxEye

**Microscopía electrónica de barrido.**

Para la morfología de las muestras el equipo utilizado fue el Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650.

Tabla E3.

*Parámetros del SEM*

<i>Parámetro</i>	<i>Descripción</i>
<i>Voltaje de Aceleración</i>	<b>15 [kV]</b>
<i>Detector de imágenes</i>	<b>Everhart Thornley detector ETD</b>

Para el análisis químico de las muestras el equipo utilizado fue el Detector EDAX APOLO X.

Tabla E4.

*Parámetros del SEM*

<i>Parámetro</i>	<i>Descripción</i>
<i>Resolución</i>	<b>126.1 [eV]</b>
<i>Software identificación de elementos</i>	<b>EDX Genesis</b>

**Espectroscopia de absorción atómica.**

Se determinó la absorbancia en un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (SOLAAR AA).

Tabla E5.

*Parámetros para la determinación de plomo, cromo y cadmio mediante la absorción atómica*

<i>Parámetro</i>	<i>Plomo</i>	<i>Cromo</i>	<i>Cadmio</i>
<i>Longitud de onda</i>	217 [nm]	357.9 [nm]	228.8 [nm]
<i>Tipo de señal</i>	Continuo	Continuo	Continuo
<i>Tipo de llama</i>	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<i>Tiempo de medida</i>	4 [s]	4 [s]	4 [s]
<i>Rendija</i>	0.5 [nm]	0.5 [nm]	0.5 [nm]
<i>Modo de medición</i>	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia

Se presentan las curvas de calibración de cada metal.

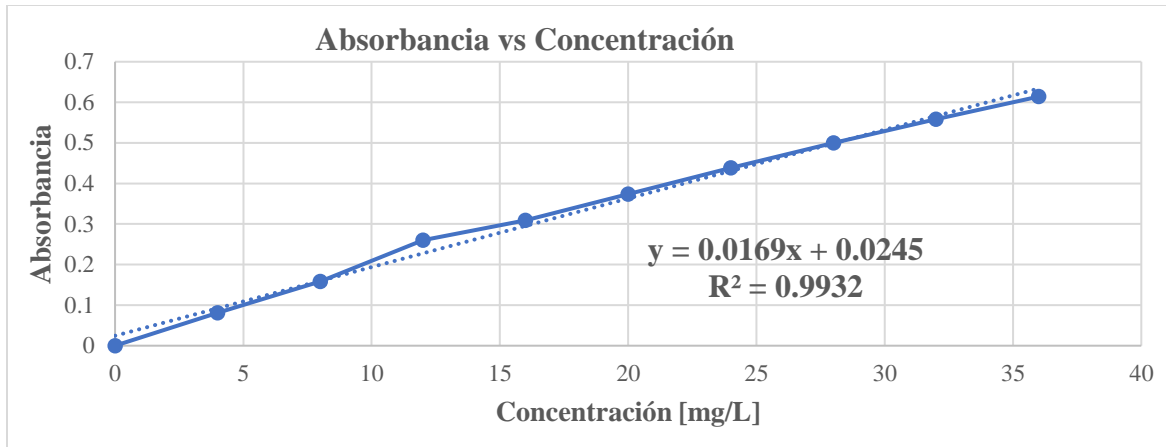


Figura E1. Curva de calibración del plomo

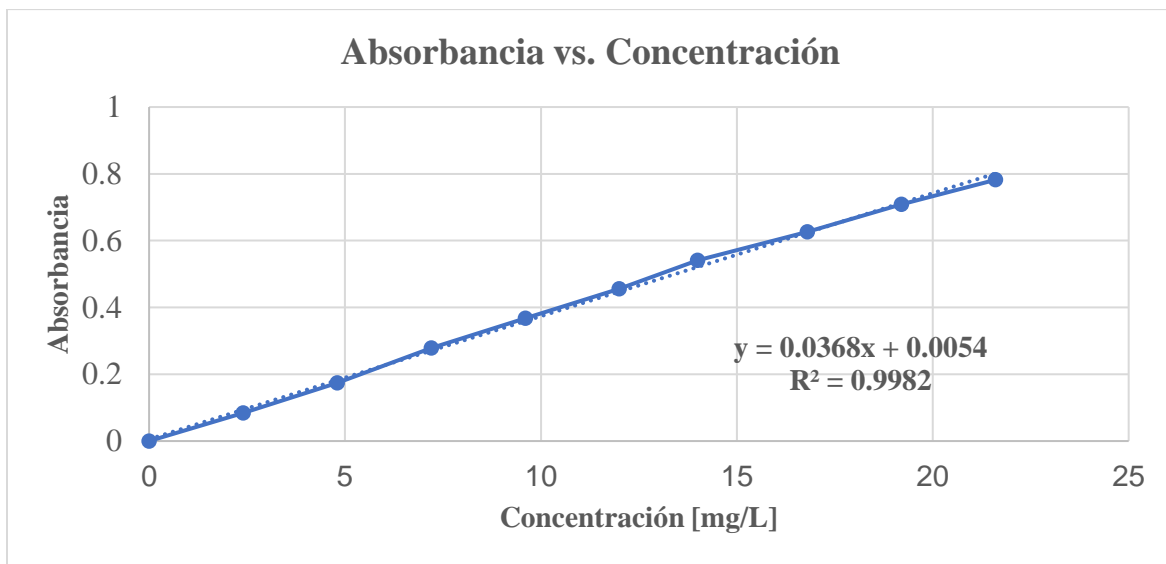


Figura E2. Curva de calibración del cromo

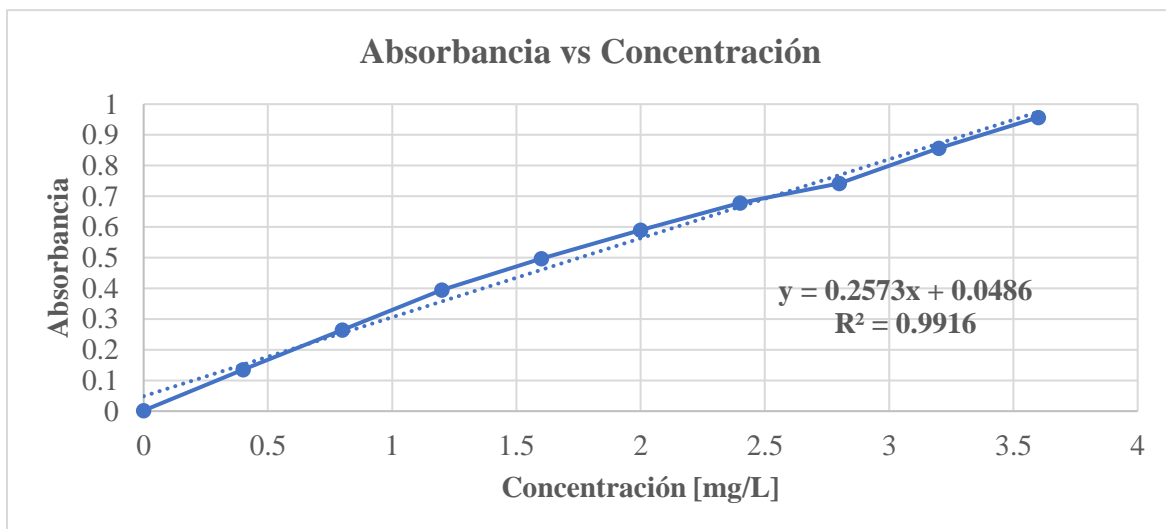


Figura E3. Curva de calibración del cadmio

## Apéndice F. Costo de reactivos

Tabla F1.

*Costo de cada reactivo*

<b>Reactivo</b>	<b>Proveedor</b>	<b>Cantidad</b>	<b>\$ (COP)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Grafito</i>	<b>Merck</b>	<b>2.5 Kg</b>	<b>662.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Ácido sulfúrico 95%</i>	<b>Merck</b>	<b>2.5 l</b>	<b>173.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Permanganato de potasio</i>	<b>Merck</b>	<b>1 Kg</b>	<b>707.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Peróxido de hidrógeno 30%</i>	<b>Merck</b>	<b>1 l</b>	<b>3.580.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Ácido ascórbico</i>	<b>Merck</b>	<b>1 Kg</b>	<b>859.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Turmalina</i>	<b>Prominer</b>	<b>1 Kg</b>	<b>42.746</b>	(Prominer Minerales, 2020)
<i>Hidróxido de sodio</i>	<b>Merck</b>	<b>1 Kg</b>	<b>182.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Ácido clorhídrico fumante 37%</i>	<b>Merck</b>	<b>2.5 l</b>	<b>178.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)
<i>Ácido nítrico</i>	<b>Merck</b>	<b>2.5 l</b>	<b>564.000</b>	(Ciencias de la Vida, 2020)