

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES DISUELTOS EN AGUAS
SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO**

CINTHIA VERÓNICA CHAPARRO OLAYA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR (LEAM)
BUCARAMANGA
2013**

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES DISUELTOS EN AGUAS
SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO**

CINTHIA VERÓNICA CHAPARRO OLAYA

Trabajo de grado para optar al título de QUÍMICA

**DIRECTOR:
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR (LEAM)
BUCARAMANGA
2013**

A mí adorado Abuelo porque al conocerlo, conocí el verdadero amor

y

A, a ti que me invitaste a habitar en el País de las Maravillas.

Felicidad. Nostalgia, decepción, cansancio. Libertad, paz, tranquilidad. Tristeza, rabia, dolor. Felicidad, esperanza. Gratitud...

Gracias

A mis padres por su apoyo incondicional, su inagotable amor y su paciencia.

A mi abuela por sus cálidos abrazos y sus deseos de verme salir del “colegio”.

A mis hermanos por calentarme la sangre y hacerme sentir viva.

A Xime y Joha y a mis tías Miryam y Herminda porque son símbolo de fortaleza.

A Lucas por acompañarme en mis noches en vela.

A mis profesores, directores y guías académicos Enrique Mejía y Rafael Cabanzo, quienes con su fraternal enseñanza inspiran amor a la ciencia.

A mis “codirectoras ficticias” y queridas amigas Vivi, Yuly, Rocío y Johanna quienes con sus invaluable aportes me ayudaron a mejorar y con su agradable compañía hicieron que el LEAM sea el lugar en el que siempre quiero estar.

A mis amigos de siempre Nath, Eli, Dianis, Laurita, Laurilla, Checho, Carlos Amparo, Eduardo, Alexillo, Lelys, La Flaca, Mariana Iyc, Lauri Susy, Simba por todos los momentos y recuerdos.

A mis nuevos amigos Zandra, Rafa, Hernando y Danier por recibirme con cariño y brindarme su grata compañía.

Al profesor Rodrigo Torres y a mis vecinas Dayssi, Lyda, Marylin, Jenniffer por su desinteresada colaboración.

A Alex por su compañía y apoyo.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES DISUELTOS EN AGUAS SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO*

AUTOR: CINTHIA VERÓNICA CHAPARRO OLAYA**

PALABRAS CLAVES: Óxido de Grafeno, Colorantes Catiónicos, Adsorción, Isoterma de Adsorción.

CONTENIDO: Se estudió la capacidad de adsorción de colorantes catiónicos ampliamente utilizados en la industria textil como el azul de metileno, el verde brillante y la fucsina básica, disueltos en agua sobre el óxido de grafeno (OG). Se observó que las atracciones electrostáticas entre la densidad de carga negativa que le otorgan los grupos funcionales con oxígeno tales como carboxilo, epóxido, cetona e hidroxilo al óxido de grafeno y los cationes de los colorantes, favorecen el proceso de adsorción que se considera, en mayor proporción, de tipo físico. Se estudiaron factores como concentración inicial del colorante, concentración de la dispersión del óxido de grafeno, tiempo de oxidación del óxido de grafeno, tiempo de contacto, relación en volumen y pH. Los resultados mostraron que la cantidad de colorante adsorbido sobre el material aumentó considerablemente a valores altos de pH. El proceso de adsorción fue monitoreado usando espectroscopía ultravioleta-visible. La isoterma de adsorción se ajustó según el modelo de Langmuir para los tres colorantes. Los valores de las constantes de Langmuir y el porcentaje de remoción que está entre el 69 y el 88 %, confirman que el óxido de grafeno es un adsorbente efectivo y que puede ser usado para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular. Director: Enrique Mejía Ospino, *Ph.D.*

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF WATER DISSOLVED DYES ADSORPTION ON GRAPHENE OXIDE *

AUTHOR: CINTHIA VERONICA CHAPARRO OLAYA **

KEYWORDS: Graphene oxide, cationic dyes, adsorption, adsorption isotherm.

CONTENT: We studied the adsorption capacity of cationic dyes widely used in the textile industry as methylene blue, brilliant green and basic fuchsin, dissolved in water on the graphene oxide (GO). It was observed that the electrostatic attraction between the negative charge density from oxygen functional groups such as carboxyl, epoxy, hydroxyl and ketone to the graphene oxide and cationic dyes, favor the adsorption process that is considered in higher proportion of physical type. Factors as dye initial concentration, graphene oxide dispersion concentration, graphene oxide oxidation time, contact time, pH and volume ratio were studied. The results showed that the amount of dye adsorbed on the material considerably increased at high pH values. The adsorption process was monitored using UV-visible spectroscopy. The adsorption isotherm was adjusted according to the Langmuir model for the three dyes. The values of Langmuir constants and removal percentage were between 69 and 88%, confirming that the graphene oxide is an effective adsorbent and can be used to treat effluents contaminated with dyes.

* Undergraduate work.

** Science Faculty, School of Chemistry. Laboratory of Molecular and Atomic Spectroscopy – LEAM. Directed by Enrique Mejía Ospina, Ph. D.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1. MARCO TEÓRICO	17
1.1. LOS COLORANTES.....	17
1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES.....	18
1.2. CARBONO Y MATERIALES DE CARBONO.....	22
1.2.1. PROPIEDADES DE LOS ALÓTROPAS DEL CARBONO	23
1.2.1.1. FULLERENO.....	23
1.2.1.2. NANOTUBOS.....	23
1.2.1.3. DIAMANTE.....	24
1.2.1.4. GRAFITO	24
1.2.1.5. GRAFENO Y SUS DERIVADOS.....	25
1.2.1.5.1. ÓXIDO DE GRAFITO	26
1.2.1.5.2. ÓXIDO DE GRAFENO.....	26
1.3. ADSORCIÓN	28
1.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR	30
1.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	31
1.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
1.4.1. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	33
1.4.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	34
1.4.3. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).....	35
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	37
2.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO	37
2.1.1. Selección y exfoliación de grafito	37

2.1.2. Oxidación en fase líquida del grafito	38
2.1.3. Reducción del agente oxidante residual.....	38
2.1.4. Hidrólisis del óxido de grafito	38
2.1.5. Purificación del óxido de grafito	38
2.1.6. Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno	39
2.1.7. Determinación de la concentración de la dispersión de óxido de grafeno y caracterización	39
2.2. PREPARACIÓN DE LOS COLORANTES Y CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	39
2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	40
2.3.1. Por lotes	41
2.3.2. in situ.....	41
2.3.3. Variación de la adsorción en función del pH	42
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	43
3.1.1. Espectroscopia UV-Vis.....	43
3.1.2. Dispersión dinámica de la luz, DLS.....	44
3.1.3. Espectroscopia Infrarroja	45
3.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	46
3.2.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS COLORANTES	46
3.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	48
3.2.2.1. Método “por lotes”	48
3.2.2.2. Método “ <i>in situ</i> ”	55
3.2.3. Influencia del pH sobre la adsorción	60
4. CONCLUSIONES	63

5. RECOMENDACIONES.....	64
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
7. BIBLIOGRAFÍA	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura de: a) azul de metileno, b) verde brillante y c) fucsina básica.	13
Figura 2.	Alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) fullereno C ₆₀ y d) nanotubo de carbono	19
Figura 3.	Representación de la estructura cristalina del grafeno.	19
Figura 4.	Modelos estructurales del grafito y del óxido de grafito.	20
Figura 5.	Modelo estructural del óxido de grafeno.	22
Figura 6.	Espectro UV-vis del óxido de grafeno.	37
Figura 7.	Distribución de tamaño de partícula y potencial Z del OG.	38
Figura 8.	Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.	39
Figura 9.	Espectros UV-Vis y curva de calibración del verde brillante.	41
Figura 10.	Espectros UV-Vis y curva de calibración del azul de metileno.	41
Figura 11.	Espectros UV-Vis y curva de calibración de la fucsina básica.	42
Figura 12.	Proceso de conversión del grafito en óxido de grafeno.	43
Figura 13.	Primeros experimentos de adsorción.	43

Figura 14.	Agregado formado en el proceso de adsorción.	46
Figura 15.	Cambio de la concentración del colorante ($[C]_i = 10 \text{ mg/L}$) respecto al tiempo de contacto con el óxido de grafeno (1 mg/mL).	47
Figura 16.	Caída de la concentración del colorante en función del tiempo por acción del óxido de grafeno (1 mg/mL). Las gráficas a, b y c, corresponden al verde brillante, fucsina básica y azul de metileno, respectivamente ($[C]_i = 5 \text{ mg/L}$).	50
Figura 17.	(a, d y g) isotermas de adsorción para AM, FB y VB, respectivamente; (b, e y h) ajuste según modelo de Langmuir y (c, f e i) ajuste según modelo de Freundlich.	52
Figura 18.	Esquema de las posibles interacciones entre los colorantes catiónicos y el OG.	54
Figura 19.	Efecto del pH de la dispersión de OG sobre la adsorción del colorante.	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ventajas y desventajas de algunos de los métodos convencionales para eliminar colorantes de efluentes industriales [11].	14
Tabla 2. Especificaciones de los colorantes usados.	34
Tabla 3. Bandas de absorción en el infrarrojo del óxido de grafeno.	40
Tabla 4. Condiciones experimentales para determinar la concentración ideal del óxido de grafeno.	44
Tabla 5. Eficiencia de remoción de color para una solución de colorante de concentración inicial 10 mg/L por acción de la dispersión de OG de 1mg/L.	48
Tabla 6. Parámetros de ajuste para la adsorción del colorante sobre OG.	53
Tabla 7. Comparación de la capacidad de adsorción (q_e) del azul de metileno sobre el óxido de grafeno sintetizado por otros grupos.	56

INTRODUCCIÓN

Los colorantes se utilizan en la industria, particularmente en textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, fármacos y alimentos, para impartirle color a sus diferentes productos. El uso de estas sustancias es importante para embellecer el elemento final pero a su vez presenta una serie de desventajas ya que la mayoría de los tintes utilizados son tóxicos y persistentes en la naturaleza. La descarga indiscriminada de aguas residuales contaminadas con colorantes en efluentes naturales representa un gran problema ya que la presencia de estas sustancias impide la realización de fotosíntesis por parte de las plantas acuáticas provocando serios problemas a estos ecosistemas.

La remoción de colorantes de las aguas residuales implica una tarea difícil ya que en la actualidad no existe un tratamiento único o un proceso adecuado debido a la naturaleza compleja de estas sustancias [1]. Diversos procesos de tratamiento se han aplicado para tal fin, tales como: degradación fotocatalítica, degradación sonoquímica, ultrafiltración micelar mejorada, membranas de intercambio catiónico, degradación electroquímica, procesos de adsorción/precipitación, degradación química y biológica y adsorción sobre carbón activado, entre otros [2,3]. Sin embargo, ninguno soluciona el problema de raíz porque al implementar algunos de estos métodos, se pueden generar productos secundarios que son incluso más tóxicos que los mismos colorantes.

Se ha observado que el método de adsorción del colorante sobre soportes sólidos como el carbón activado es el más eficiente, pero el elevado costo de los carbones activados comerciales hace de este proceso una alternativa no rentable [2]. Este hecho ha motivado la búsqueda de otros materiales adsorbentes a base de carbono, los cuales son conocidos por su alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos.

Entre esos materiales, el óxido de grafeno, un nuevo material de carbono, constituye una nueva opción para el tratamiento de aguas residuales ya que gracias a sus características estructurales y a sus propiedades físicas y químicas puede actuar como adsorbente de los colorantes disueltos presentes en estos efluentes [4, 5, 6].

Con este trabajo de investigación se demuestra la efectividad del óxido de grafeno como adsorbente de colorantes y se promueve como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. LOS COLORANTES

Un colorante es cualquier sustancia natural o sintética que se emplea para teñir o colorar. La sensación de color es la respuesta física, química, fisiológica y psicológica a la excitación del nervio óptico por un campo electromagnético que corresponde a longitudes de onda de aproximadamente, entre 400 a 770 nm. Según lo anterior, se requieren tres elementos fundamentales para que se produzca color:

1. La energía electromagnética.
2. La materia que interacciona con la energía electromagnética.
3. El ojo o equipo de detección [7].

Es importante comprender la diferencia entre el color en la luz y el color en la pintura. Cuando se hace pasar la luz blanca por un prisma, ésta se descompone y podemos ver los colores del espectro. En la pintura, cada color se hace con un pigmento. Los pigmentos son polvos de color que se obtienen moliendo una variedad de materiales como diferentes tipos de tierras, rocas o plantas; todos estos materiales tienen un color natural, pero los colores de los pigmentos no son tan puros como los colores del espectro [8].

El uso de pigmentos data desde tiempos prehistóricos. Se tiene evidencia de que los humanos primitivos usaron colorantes de tipo inorgánico como los ocre y los óxidos de hierro que procedían de yacimientos naturales para decorar su cuerpo. En general, estos colorantes naturales eran sometidos a un tratamiento muy simple que normalmente se limitaba a su lavado y posterior molienda [alquimia]. Los colorantes de tipo orgánico más valorados y conocidos en la antigüedad fueron el púrpura de Tiro y el azul índigo o añil; el primero se trata de una

sustancia de origen animal producida por dos variedades de caracoles marinos y el segundo lo produce una planta llamada *Indigofera* [9]. Sin embargo, sólo hasta 1865 se marcó el inicio de la industria de los colorantes sintéticos. En los últimos 130 años varios millones de compuestos químicos de diferentes colores se han sintetizado, por esta razón ha sido necesario crear una forma de clasificación de estas sustancias [10].

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES

La manera más general de clasificar los colorantes es en: orgánicos e inorgánicos y a su vez, cada uno de estos grupos se subdivide en naturales y sintéticos. Esta última clasificación puede resultar ambigua ya que en la actualidad se sintetiza un gran número de colorantes que antes se obtenían de fuentes naturales [10].

Una forma más precisa para clasificar los colorantes es en tintes y pigmentos, aunque a menudo los pigmentos suelen ser considerados como un grupo particular de los tintes. Idealmente, los pigmentos se caracterizan porque son prácticamente insolubles en el medio en que son aplicados, por esto se deben usar compuestos adicionales para que las partículas del pigmento ataquen o se adhieran al sustrato al cual son añadidos. Por otro lado, los tintes son aplicados como soluciones utilizando solventes en los que son completa o parcialmente solubles. A diferencia de los pigmentos, los tintes deben poseer una afinidad específica por el sustrato sobre el que son utilizados [7, 10].

En la industria textil se utilizan una gran variedad de colorantes y entre ellos, el azul de metileno es uno de los más comunes; aunque su uso se extiende al teñido de algodón, madera, cuero y tejidos humanos. Al ser usado de manera indiscriminada puede causar lesiones en los ojos y la piel; puede provocar náuseas, vómitos, confusión mental e intoxicación, entre otros. Por sus propiedades se puede considerar como tinte ya que es fácilmente soluble en etanol y agua. Generalmente se encuentra como sal de cloruro. En solución a

bajas concentraciones puede formar dímeros pero a concentraciones más altas (superiores a 10^{-2} M) puede formar agregados más altos [11].

El verde brillante, comúnmente llamado verde brillante o verde esmeralda, es otro tinte muy utilizado en la industria y no solo por sus propiedades de tinción sino porque además resulta ser un excelente agente antimicrobiano, lo cual fomenta su uso en determinados alimentos para evitar o curar determinadas infecciones; pero igual que con el azul de metileno, su uso inapropiado puede causar serios problemas de salud en humanos y de contaminación ambiental. Es un polvo cristalino de color verde oscuro. Entre sus principales aplicaciones se destaca el uso en piscifactorías para la prevención y el tratamiento de determinadas enfermedades, gracias a sus propiedades antimicrobianas y antiparasitarias [12].

También se encuentra la fucsina básica conocida como Magenta II, que es un colorante triaminotrifenílmetano con fórmula molecular $C_{20}H_{20}ClN_3$. Es una mezcla de tres colorantes: pararosanilina, rosanilina, y Magenta II. Se utiliza ampliamente como agente colorante para materiales textiles y de cuero. También se utiliza para la tinción de colágeno, músculos, mitocondrias y el bacilo de la tuberculosis. Posee propiedades anestésicas, bactericidas y fungicidas [13].

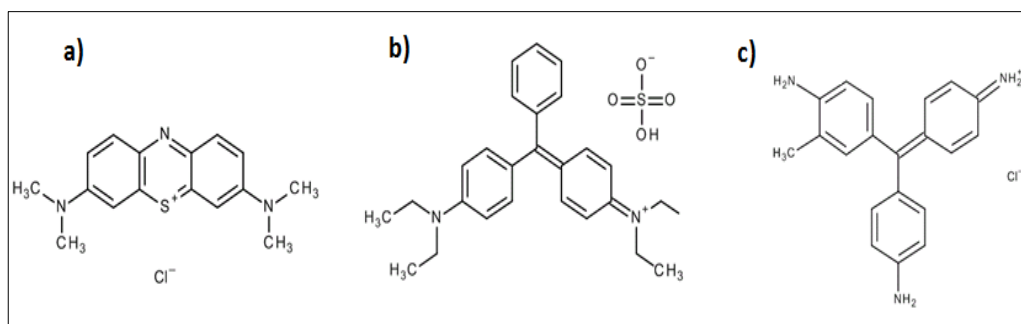


Figura 1. Estructura de: a) azul de metileno, b) verde brillante y c) fucsina básica

Los tres colorantes o tintes descritos anteriormente no sólo tienen en común su alto poder de tinción sino que comparten la desventaja de ser tóxicos, carcinogénicos, mutagénicos y grandes contaminantes de los efluentes a los que son arrojados a través de las aguas residuales. Diversos métodos se han empleado para el tratamiento estas aguas residuales ya que esta es la principal vía por la que los colorantes se incorporan al medio ambiente y al ser humano. La tabla 1 muestra algunos de los métodos empleados y las ventajas y desventajas que presentan.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de algunos de los métodos convencionales para eliminar colorantes de efluentes industriales [14].

Método físico/químico	Ventajas	Desventajas
Ozonización	Al ser aplicado en estado gaseoso, no altera el volumen	Corto tiempo de vida media (20 minutos)
Fotoquímico	No hay formación de lodos	Se generan subproductos
NaOCl	Inicia y acelera la ruptura de los enlaces azo	Libera aminas aromáticas
Carbón activado	Buena eliminación de amplia variedad de colorantes	Muy costoso
Turba	Buen adsorbente debido a su estructura celular	El área superficial es más baja que en el carbón activado
Astillas de madera	Buena capacidad de adsorción para colorantes ácidos	Requiere largos tiempos de retención

Sílica gel	Efectiva en la eliminación de colorantes básicos	Genera reacciones secundarias por lo que se evita la aplicación industrial
Membrana de filtración	Remueve todo tipo de colorantes	Produce lodos concentrados
Intercambio iónico	Regeneración: no hay pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes
Irradiación	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	Se requiere gran cantidad de oxígeno disuelto

Los métodos mostrados en la tabla anterior se consideran los más utilizados para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, para el tratamiento de aguas cargadas con colorantes ninguno es considerado ideal debido a que la estabilidad de estas sustancias dificulta su degradación por tratamientos fotoquímicos, químicos y biológicos. Además, se puede presentar la generación de productos secundarios que son incluso más tóxicos que los mismos colorantes, tales como sales, tensoactivos, ácidos y bases [3]. En la actualidad los principales métodos para tratar las aguas residuales de la industria textil son los físicos y químicos y la investigación se centra en alternativas más económicas, efectivas y que reduzcan o eliminen los productos secundarios. Bajo estas premisas, las técnicas de adsorción han ganado aceptación debido a su eficiencia y un gran número de grupos de investigación trabajan en la producción de adsorbentes que afirmen el potencial que tiene este método [15, 16, 17, 18]. La remoción de colorantes a través del proceso de adsorción genera un residuo estable y no tóxico, lo que hace de este un proceso económicamente factible [19]. La decoloración utilizando este método, se da a través de dos mecanismos: adsorción e intercambio iónico y está influenciado por factores físico-químicos tales como: interacción

colorante/adsorbente, área superficial y tamaño de partícula del adsorbente, temperatura, pH y tiempo de contacto.

El carbón activado y otros materiales del carbono han sido frecuentemente elegidos para remover colorantes cuando el método de tratamiento se basa en la adsorción. Recientemente se está estudiando la capacidad adsorbente del óxido de grafeno para implementarlo como una nueva alternativa en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil [4, 5, 6].

1.2. CARBONO Y MATERIALES DE CARBONO

El carbono es el elemento más versátil en la tabla periódica. Debido a su capacidad de formar híbridos sp^3 , sp^2 y sp , y a la estabilidad de sus múltiples enlaces $p_\pi - p_\pi$, el carbono puede formar estructuras 3-, 2-, 1-, y 0-dimensionales con una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones.

Desde hace mucho tiempo el carbono se ha conocido en forma de carbón o de hollín y los materiales de carbono se han utilizado para la reducción de óxidos metálicos. Sin embargo, sólo hasta 1779 fue descubierto un material que consiste en carbono puro, el grafito. Diez años más tarde Lavoisier se dio cuenta de que el carbono pertenece a la familia de los elementos químicos e identificó otra forma alotrópica del carbono, el diamante.

Todas estas "viejas" formas del carbono se pueden obtener ya sea de la naturaleza o artificialmente bajo control termodinámico. A presión ambiente el grafito hexagonal es la forma alotrópica más estable del carbono. Por ejemplo, los negros de carbono, uno de los primeros nanomateriales ampliamente utilizados (como pigmento), se forman generalmente tras el enfriamiento rápido del vapor de carbono proveniente de procesos de combustión incompleta del petróleo y consisten en un conglomerado de los componentes nanocristalinos de grafito. En

contraste, las “nuevas” formas de carbono como los fullerenos o los nanotubos, se forman bajo control cinético [20].

1.2.1. PROPIEDADES DE LOS ALÓTROPOS DEL CARBONO

Alotropía es el fenómeno de la existencia de un elemento en un estado cristalino sólido, en al menos dos formas distintas, que se diferencian entre sí por la disposición espacial de sus átomos [21]. Dependiendo de las condiciones de formación, el carbono se puede encontrar en distintas formas alotrópicas. Bajo condiciones de temperatura y presión ambiente se obtiene fundamentalmente diamante y grafito. No obstante, hace tres décadas se descubrieron nuevas formas alotrópicas como los fullerenos y los nanotubos y recientemente se adelantan investigaciones sobre una nueva forma bidimensional del carbono, el grafeno [22, 23]. Cada una de estas formas alotrópicas posee una organización estructural característica y propiedades electrónicas y mecánicas excepcionales [21].

1.2.1.1. FULLERENO

Es una estructura cero dimensional (0D) con un diámetro aproximado de 1.0 nanómetros, cuyo arreglo de átomos de carbono se asemeja a un balón de fútbol. Fue descubierto en 1985 pero sólo hasta 1990 se diseñó una ruta de sintética para su producción en masa, desde ese momento ha sido ampliamente estudiado [23].

1.2.1.2. NANOTUBOS

Los nanotubos de carbono, llamados CNT, son estructuras mono dimensionales (1D) debido a que la longitud se sale de la escala de los 100 nanómetros alcanzando dimensiones de varias micras pero manteniendo su diámetro a escala nanométrica. Fueron descubiertos en 1991 como un subproducto de la síntesis del fullereno aunque su separación y purificación ha sido un problema sobre todo cuando se produce en grandes cantidades ya que no son solubles. Sin embargo, han mostrado tener excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, por lo tanto se

consideran como candidatos prometedores en una gran cantidad de aplicaciones, especialmente en electrónica [22, 23].

1.2.1.3. DIAMANTE

En este alótropo los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^3 , presenta una estereoquímica tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras. La estructura compacta del diamante le confiere sus excelentes propiedades. Es el más duro de todos los materiales y el que presenta la mayor conductividad térmica. Es el material más perfectamente transparente y tiene una de las resistividades eléctricas más altas; bajo condiciones específicas puede ser un semiconductor excepcional [24].

1.2.1.4. GRAFITO

El grafito es un material que se caracteriza porque sus átomos de carbono, que presentan hibridación sp^2 , constituyen una red hexagonal plana y cuya superposición define una estructura laminar. Cada átomo de carbono utiliza sus orbitales híbridos para formar tres enlaces covalentes coplanares con otros tres átomos de carbono vecinos. El orbital p no hibridado de cada átomo de carbono se orienta perpendicularmente a la red o capa e interacciona con todos los demás átomos a través de un mecanismo tipo π . La distancia entre cada capa, plano basal o lámina es de aproximadamente 3,35 Å, lo que indica que el enlace entre ellas es muy débil ya que es originado fundamentalmente por las fuerzas de interacción de Van der Waals. Tal configuración da como resultado una gran anisotropía en el cristal, la cual se refleja en sus propiedades. Se utiliza ampliamente en la fabricación de dispositivos electrónicos, de semiconductores y como lubricante [24, 25].

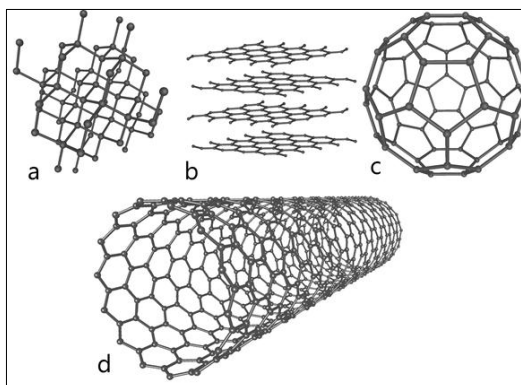


Figura 2. Alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) fullereno o C_{60} y d) nanotubo de carbono [23].

1.2.1.5. GRAFENO Y SUS DERIVADOS

El grafeno está formado por una sola capa de átomos de carbonos sp^2 que están densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal [26]. Es la forma alotrópica de carbono en 2D [27]. Su descubrimiento ha atraído una considerable atención en los últimos años debido a sus excelentes propiedades eléctricas, ópticas, catalíticas y mecánicas. De la síntesis del grafeno por reducción química se pueden aislar dos intermediarios de reacción, el óxido de grafito y el óxido de grafeno [28].

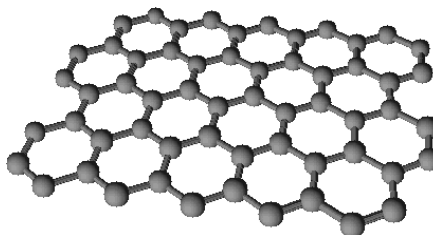


Figura 3. Representación de la estructura cristalina del grafeno.

1.2.1.5.1. ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafito puede considerarse como producto de la oxidación vigorosa del grafito. La preparación de este material involucra el empleo de mezclas oxidantes fuertes que contienen uno o más ácidos concentrados y compuestos con alta capacidad oxidativa. La estructura del óxido de grafito ha sido objeto de numerosos estudios, se sabe que contiene grupos funcionales epóxido a lo largo del plano basal de las hojas y restos de grupos hidroxilo y carboxilo a lo largo de los bordes. La presencia de estos grupos funcionales induce un incremento en la distancia que separa las capas, la cual es de 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de grafito [29].

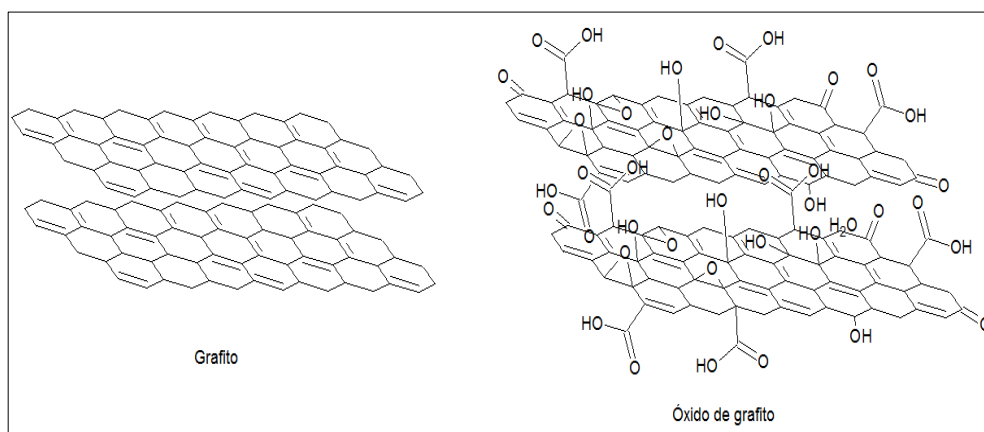


Figura 4. Modelos estructurales del grafito y del óxido de grafito.

1.2.1.5.2. ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafeno se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida [29]. Generalmente se produce por tratamiento químico del grafito a través de la oxidación con posterior exfoliación y dispersión en agua o algún solvente adecuado [30]. Los grupos funcionales (carboxilo, epoxi, cetona e hidroxilo) presentes en las láminas le imparten una densidad de carga negativa,

por lo cual se puede predecir que el óxido de grafeno podría ser un buen material adsorbente de especies catiónicas.

Se han propuesto diversos modelos estructurales para este material pero aún no se ha dilucidado una estructura exacta. Esto se debe principalmente a: la incertidumbre relativa a la naturaleza y a la distribución de los grupos funcionales (que contienen oxígeno) presentes, ya que a nanoescala el OG presenta heterogeneidad en su estructura; a que la estequiometría varía dependiendo del protocolo de síntesis y de la extensión de la reacción; y, además, a la falta de técnicas de análisis suficientemente sensibles para caracterizar la estructura del óxido de grafeno.

La presencia de los grupos funcionales oxigenados en el OG puede inducir una pérdida de la conductividad eléctrica del material, lo que posiblemente limita su aplicación directa en materiales eléctricamente activos y dispositivos electrónicos. Por otra parte, la presencia de estos grupos funcionales puede otorgarle al OG grandes ventajas en otras aplicaciones por las siguientes razones: los grupos funcionales de oxígeno polares hacen que el OG sea fuertemente hidrófilo, permitiendo que se pueda dispersar en muchos disolventes, en particular en agua. La dispersión obtenida puede ser posteriormente depositada sobre diversos sustratos a fin de preparar delgadas películas conductoras [31].

Además de las aplicaciones electrónicas, eléctricas y ópticas del OG, en los últimos años se han realizado estudios para caracterizar sus propiedades adsorbentes [4, 5, 6]. La capacidad adsorbente del OG se debe, como se mencionó anteriormente, a la densidad de carga negativa otorgada por los grupos funcionales oxigenados presentes, lo que permite interacciones electrostáticas entre las cargas del OG y las cargas del adsorbato; a su alta solubilidad en agua y a su gran área superficial. Estas características permiten establecer la hipótesis de que el OG es un potencial adsorbente de colorantes.

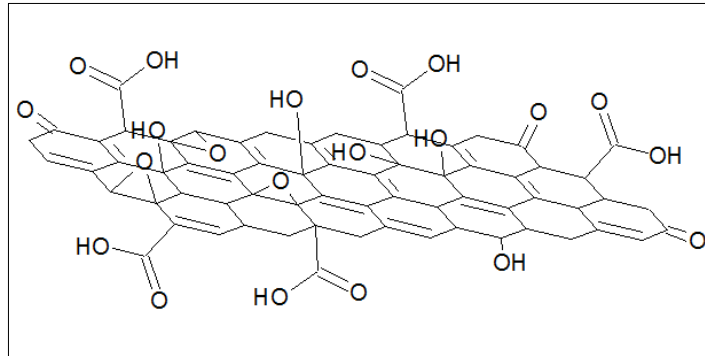


Figura 5. Modelo estructural del óxido de grafeno

1.3. ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso en el que los átomos, iones o moléculas de una sustancia, llamada adsorbato (que podría ser gas, líquido o sólido disuelto) se adhieren a la superficie de un material, llamado adsorbente [32].

Este proceso se puede representar, de manera general, con la siguiente ecuación química: $A + B \leftrightarrow A \cdot B$ Donde A es el adsorbato o sustancia adsorbida, B es el adsorbente y A·B es el compuesto formado tras la adsorción [33]. En el caso de la adsorción de colorantes sobre óxido de grafeno, el colorante sería la especie A, el óxido de grafeno la especie B y el agregado que se forma durante el proceso de adsorción sería el producto A·B.

Se pueden distinguir tres tipos de adsorción según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente, estos pueden ser:

- ✓ De tipo eléctrico
- ✓ De fuerzas de Van der Waals

✓ De naturaleza química

El primer tipo de adsorción cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual, los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals (por interacciones dipolares, de dispersión o de inducción) se llama generalmente adsorción física. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Esta energía puede ser adsorbida en forma de vibraciones de red y disipada como calor de modo que la partícula que rebota a través de la superficie “adoquinada” perderá gradualmente su energía y se unirá finalmente a la superficie. La entalpía de fisiadsorción presenta valores típicos del orden de 20 KJmol^{-1} , esta energía es insuficiente para producir la rotura de un enlace por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a la presencia de la superficie.

Una partícula adsorbida físicamente vibra en su pozo de potencial poco profundo y podría desprenderse de la superficie al cabo de poco tiempo, en otras palabras, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie sino que está libre de trasladarse dentro de la interfase. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas disueltas en el agua usando carbón activado se considera de naturaleza física.

Finalmente, Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos

del adsorbente. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, lo que hace difícil distinguir entre adsorción física y química [32,33].

Por otra parte, en el campo de la adsorción y remoción de contaminantes es ampliamente difundido el uso de isotermas de adsorción y la determinación del parámetro “q”, que mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente (expresado en mg de adsorbato/ g del adsorbente) y el parámetro “C” que expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción [34]. Los modelos de isotermas de adsorción con los que generalmente se describe este proceso son:

1.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Se basa en la hipótesis de que todos los centros activos de adsorción son equivalentes, sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición y la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato [35].

La isoterma está representada por la ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (1)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio [mg/g], C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato [mg/L] y q_m y K_L son las constantes de Langmuir relacionados con la capacidad máxima de adsorción (capacidad de monocapa) y la energía de adsorción, respectivamente. Al graficar $1/q_e$ en función de $1/C_e$, se obtiene una línea recta con pendiente $1/K_L q_m$ e intersección $1/q_m$.

Las características esenciales de la ecuación de Langmuir se puede expresar en términos de un factor de separación adimensional, R_L , que se define como:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (2)$$

Donde C_0 es la máxima concentración inicial del adsorbato y K_L es la constante de adsorción de Langmuir [L /mg]. El valor R_L implica que la adsorción es desfavorable, cuando $R_L > 1$; lineal, cuando $R_L = 1$; favorable, cuando $0 < R_L < 1$; o irreversible, si $R_L = 0$ [36].

1.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Es un modelo empírico que representa un proceso de adsorción no ideal, ya que se basa en la formación de multicapas en superficies heterogéneas del adsorbente. Los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y la naturaleza del enlace decrece al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Se expresa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

La ecuación se puede linealizar hallando el logaritmo natural a cada lado de la ecuación:

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida [mg/g], C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato, y K_F y n son las constantes de Freundlich; n indica la favorabilidad del proceso de adsorción y K_F [(mg/g)(L/mg)^{1/n}] la capacidad de adsorción del adsorbente. K_F puede ser definido como el coeficiente de adsorción y distribución, y representa la cantidad de material adsorbido sobre el adsorbente para una unidad de concentración de equilibrio. La linealización de la isoterma de

Freundlich muestra una recta con pendiente de $1/n$ e intersección $\ln(K_F)$. La pendiente ($1/n$) oscila entre 0 y 1, y representa una medida de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad superficie, llegando a ser más heterogéneo cuando su valor tiende a 0. Si el valor de la pendiente está por debajo de 1, indica que el proceso sigue una isoterma de Langmuir normal, mientras que un valor por encima de 1, indica que hay un proceso compartido [37].

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación debido a su eficiencia en la eliminación de contaminantes demasiado estables y difíciles de combatir con métodos convencionales. Con este método no se generan productos secundarios y es un proceso económicamente viable. En la descontaminación de aguas residuales coloreadas, el proceso de remoción del color se da por el resultado de dos mecanismos: adsorción e intercambio iónico; a su vez estos procesos están influenciados por muchos factores físico-químicos, tales como: interacción colorante/adsorbente, área superficial del adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto [14].

1.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZACIÓN

La espectroscopía estudia las transiciones que se producen entre los estados cuánticos de un sistema material inducidas por la radiación electromagnética. Si se irradia una muestra de un compuesto con un haz de radiación de frecuencia variable y se mide la intensidad de la radiación emergente en función de la frecuencia, se obtiene el espectro del compuesto [38].

En química se utilizan distintas técnicas espectroscópicas para la identificación y determinación de los elementos y sistemas moleculares presentes de distintas

formas en la materia. Para estudiar el proceso de adsorción de los colorantes sobre el óxido de grafeno, se utilizan las siguientes:

1.4.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible, (180-800 nm) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, X , pasando esta al estado excitado, X^* , el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra [38].

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen un camino óptico de b cm. Normalmente la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia de acuerdo con la siguiente ecuación, conocida como la ley de Beer:

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

ϵ es el coeficiente de absorción molar e indica la absorción en términos de la concentración del analito expresadas en moles/L. Es una propiedad molecular característica de las especies químicas absorbentes, que depende de la longitud de onda de la luz pero no de la concentración o espesor de la muestra.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia [39].

1.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . Esta región se subdivide a su vez en tres, el infrarrojo cercano, que es la más próxima al visible (0,78-2,5 μm), el infrarrojo medio (2,5-50 μm) y el infrarrojo lejano (50-1000 μm).

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y flexión (wag).

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, $4000-400\text{ cm}^{-1}$) se puede construir un espectro. Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica para la identificación de sustancias de gran pureza o para la identificación de mezclas complejas [38,39].

1.4.3. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

Es una técnica óptica utilizada para medir el diámetro y el potencial zeta de las partículas en sistemas coloidales metálicos y poliméricos con partículas de tamaño nanométrico. Estos parámetros son importantes en la caracterización de estos sistemas.

En DLS, la muestra líquida contenida en una celda translúcida es irradiada con un rayo láser dentro de un equipo con un arreglo óptico adecuado. El tamaño de las partículas que se difunden en el líquido debido al movimiento browniano, se determina mediante la medición de la velocidad a la que la intensidad de la luz dispersa fluctúa en el tiempo. A menor tamaño de partícula, más rápidamente fluctuará la intensidad de la luz detectada.

El potencial Z mide la estabilidad de una suspensión e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundantes alrededor de las partículas y así desestabilizarla. Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada microelectroforesis o electroforesis por efecto Doppler con láser, que está acoplada al DLS. La muestra líquida debe inyectarse en una celda capilar que contiene dos electrodos, sobre los que se aplica una diferencia de potencial. Las partículas cargadas son atraídas al electrodo con carga opuesta. El rayo láser incide sobre el capilar cuando la muestra se encuentra en proceso de electroforesis; esto genera un cambio de frecuencia en la luz dispersada por las

partículas en movimiento. El cambio de frecuencia es directamente proporcional a la movilidad electroforética y, por lo tanto, al potencial zeta. Este parámetro proporciona información valiosa sobre la estabilidad de los sistemas coloidales [29, 40].

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Para la síntesis del óxido de grafeno se partió de grafito en hojuelas (flakes) grado polvo para espectroscopia de UCAR (número de catálogo L4100).

Se sintetizaron dos dispersiones acuosas de óxido de grafeno, diferentes entre sí por el grado de oxidación. Para la obtención de cada una de ellas, se siguió el procedimiento desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular [29]. Este proceso se divide en seis etapas principales:

2.1.1. Selección y exfoliación de grafito

Con el fin de obtener una mayor homogeneidad en los cristales de grafito, el material inicial se tamizó en una malla de acero de 40 μm de tamaño de poro. Al material resultante se le realizó el procedimiento de exfoliación, el cual consistió en agregar una cantidad (1 gramo) del polvo de grafito a una mezcla de ácido fórmico (98% de pureza) y ácido fosfórico (85% de pureza) en relación 1:1 y someter este crudo en un baño ultrasónico (Elmasonic, modelo E30H) durante aproximadamente dos horas. Luego, se filtró al vacío la solución y se lavaron los cristales de grafito hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado y remover totalmente el ácido fórmico ya que se podría generar una reacción violenta si este ácido se mezcla con permanganato de potasio y ácido sulfúrico durante el proceso oxidativo durante el cual se obtiene el óxido de grafeno. Finalmente, se secó el grafito exfoliado en un horno a 100 °C durante 5 horas.

2.1.2. Oxidación en fase líquida del grafito

En esta etapa, se tomaron 0,5 gramos del grafito exfoliado en un vaso de precipitados y se le adicionó ácido sulfúrico (98% de pureza) y ácido fosfórico (85% de pureza) en relación 1:10, esta mezcla se sometió a calentamiento a 50 °C durante 15 minutos y se mantuvo bajo agitación constante a 1000 rpm. Pasados los 15 minutos, se adicionó permanganato de potasio lentamente (a razón de aprox. 0,1g/min) controlando que la temperatura no superara los 55 °C. En este punto, el tiempo de reacción luego de adicionar la primera porción de KMnO_4 , determina el grado de oxidación del óxido de grafeno, teniendo en cuenta lo anterior, se obtuvo dos dispersiones con diferente grado de oxidación (2 y 6 horas). Luego de cumplir el tiempo respectivo de oxidación, se detuvo la reacción y se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente.

2.1.3. Reducción del agente oxidante residual

A la solución anterior, se le adicionaron 10 mL de peróxido de hidrógeno gota a gota.

2.1.4. Hidrólisis del óxido de grafito

A la solución resultante del paso anterior, se le adicionaron lentamente 150 mL de agua fría ($\sim 5^\circ\text{C}$) y se dejó en reposo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se removió la mayor cantidad de líquido sobrenadante, evitando extraer parte del sólido.

2.1.5. Purificación del óxido de grafito

El sólido resultante del proceso anterior, se transfirió equitativamente a 6 tubos falcon de 45 mL y se completó este volumen con agua desionizada. Luego, se sometieron a centrifugación por 10 veces consecutivas bajo las siguientes

condiciones: 30 minutos, 8000 rpm y 5 °C. Después de cada centrifugación, se desechó el líquido sobrenadante y se adicionó nuevamente agua desionizada hasta completar un volumen de 45 mL.

2.1.6. Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno

Finalizadas las 10 sesiones de centrifugación, se transfirió el producto contenido en los tubos falcon a un vaso de precipitados de 250 mL y se adicionó agua desionizada hasta completar 250 mL. Esta solución se sometió a un proceso de sonicación hasta lograr la dispersión y estabilización en agua del óxido de grafeno.

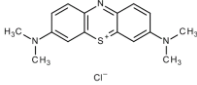
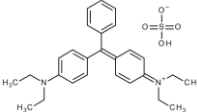
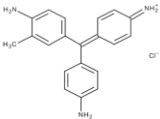
2.1.7. Determinación de la concentración de la dispersión de óxido de grafeno y caracterización

La dispersión acuosa obtenida, se transfirió a un balón aforado de 500 mL y se aforó con agua desionizada. Luego se determinó la concentración por el método gravimétrico. Finalmente, mediante el uso de espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta y dispersión dinámica de luz (DLS) se realizó la caracterización química.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS COLORANTES Y CURVAS DE CALIBRACIÓN

Se escogieron tres colorantes catiónicos para los análisis de adsorción. En la tabla 2 se registran algunas propiedades de los colorantes usados.

Tabla 2. Especificaciones de los colorantes usados [41].

Colorante	Azul de Metileno	Verde Brillante	Fucsina Básica
Propiedad			
Masa molar	319,86 g/mol	482,64 g/mol	337,85 g/mol
T de fusión	180 °C (desc.)	210 °C (desc.)	235 °C (desc.)
Solubilidad	50 g/L (en agua)	100 g/L (en agua)	4 g/L (en agua)
Usos	Teñir algodón, madera, seda y otros textiles.	Tinción de textiles y como agente antimicrobiano.	Agente colorante de materiales textiles y de cuero.
C.I.	52015	42040	42510
$\lambda_{\text{máx}}$	664 [nm]	624 [nm]	546 [nm]

Para cada uno de los colorantes se preparó una solución patrón de 15 mg/L y a partir de ella se realizaron diluciones comprendidas en un rango de concentración de 0,3 mg/L a 7,5 mg/L. Se determinó la absorbancia de cada una de las disoluciones y se obtuvo la curva de calibración.

2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Los experimentos de adsorción de colorantes sobre el óxido de grafeno se llevaron a cabo de dos maneras:

2.3.1. Por lotes

Para este método, se prepararon soluciones de cada colorante de 5, 10, 20, 30 y 50 mg/L de concentración. Con cada concentración de cada colorante se realizó el siguiente procedimiento: se adicionaron 4 mL de solución de colorante en un tubo falcon de 15 mL y sobre este se adicionó 1 mL de la dispersión de óxido de grafeno, inmediatamente se sometió a agitación en un vortex durante un tiempo determinado (según el experimento), cumplido este tiempo se dejó el tubo en reposo durante 10 minutos y luego se centrifugó la solución durante 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, al líquido sobrenadante, se le tomó la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción correspondiente a cada colorante.

2.3.2. in situ

En este método se midieron las isotermas de adsorción en el espectrofotómetro UV-vis. Se prepararon soluciones de cada colorante de 5, 10, 20, 30 y 50 mg/L de concentración. Con cada concentración de cada colorante se realizó el siguiente procedimiento: se adicionaron 2,5 mL de solución de colorante en la celda de cuarzo y esta se introdujo en el porta muestras del espectrofotómetro, se tomaron 0,540 mL de la dispersión de óxido de grafeno con una micropipeta y se adicionaron en la cubeta de cuarzo, inmediatamente se cerró el compartimiento del porta muestras y se activó el programa para tomar la cinética de adsorción durante un periodo de 600 segundos a la longitud de onda de máxima absorción correspondiente a cada colorante. Terminado el tiempo de reacción, se adicionó el volumen contenido en la cubeta de cuarzo en un tubo falcon de 15 mL y se centrifugó. Se tomó la absorbancia del líquido sobrenadante a la longitud de onda de máxima absorción correspondiente a cada colorante para determinar la concentración en equilibrio.

2.3.3. Variación de la adsorción en función del pH

La medida de la cantidad de adsorción de colorante en función del pH se hizo por el método *"in situ"*, variando previamente el pH de la dispersión de óxido de grafeno, adicionándole a 10 mL de la dispersión 500 μ L de HCl o NaOH de concentración 0,1 M.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Las dos dispersiones de óxido de grafeno sintetizadas fueron caracterizadas mediante el uso de técnicas espectroscópicas como espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta y visible y dispersión dinámica de luz, DLS.

3.1.1. Espectroscopia UV-Vis

Se prepararon dos diluciones acuosas de 0,1 mg/mL de concentración a partir de las dispersiones de óxido de grafeno inicialmente obtenidas y cuya concentración fue de 1,68 mg/mL para la dispersión de 6 horas de reacción de oxidación; y de 1,26 mg/mL para la dispersión de 2 horas de reacción de oxidación. Para cada dilución se realizó un barrido espectral en el intervalo de 900 a 200 nm en el espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu, 2401PC) en una celda de 10 mm de paso óptico. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 6.

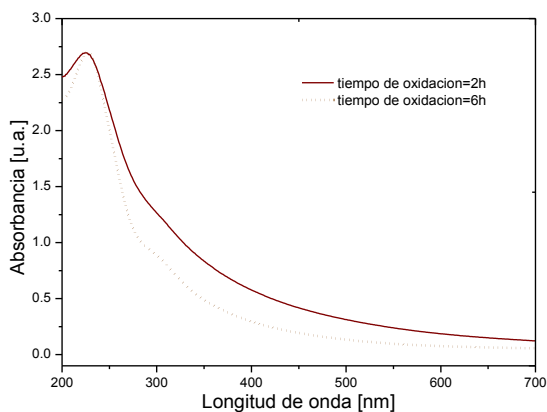


Figura 6. Espectro UV-vis del óxido de grafeno.

Para cada dispersión, se observa que el pico de máxima absorción del óxido de grafeno se encuentra aproximadamente en 231 nm, esta banda está relacionada con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-C aromáticos. También se observa un “hombro” en aproximadamente 300 nm; esta banda se atribuye a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-O [6,42].

3.1.2. Dispersión dinámica de la luz, DLS

La medición de la distribución de tamaño y del valor del potencial Z se hizo a partir de la dispersión obtenida inicialmente sin diluir.

La distribución de tamaños de las partículas de la dispersión dio en un intervalo de aproximadamente 100 a 1000 nm, con un diámetro promedio de partículas de 138,1 nm. Por otra parte, la medición del potencial Z de la dispersión arrojó un resultado de -62,8. La ASTM reporta que los sistemas coloidales con potenciales Z mayores a 40 mV o menores a -40mV son considerados estables [41,42].

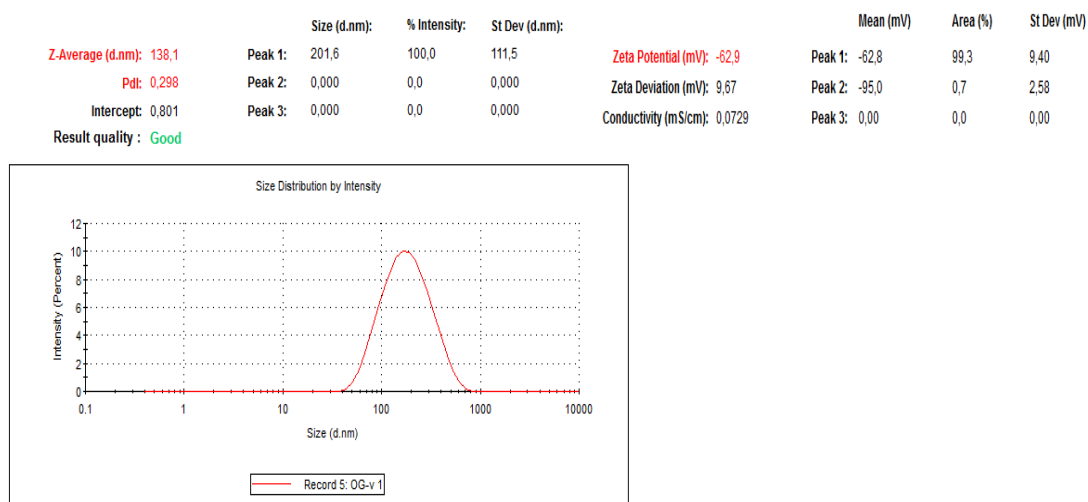


Figura 7. Distribución de tamaño de partícula y potencial Z del OG.

3.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Para medir el espectro infrarrojo, se tomó un volumen de la dispersión obtenida inicialmente sin diluir y se llevó a sequedad durante 4 horas a 100 °C. Las láminas obtenidas se maceraron y depositaron sobre el cristal de diamante de la celda ATR-IR (Platinum ATR de Bruker). Se realizó un barrido espectral en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . El espectro obtenido se muestra en la figura 8.

El espectro infrarrojo revela que el óxido de grafeno sintetizado presenta los grupos funcionales característicos propuestos en los modelos estructurales para este material y refleja una similitud con los reportados en la literatura [6,43,44].

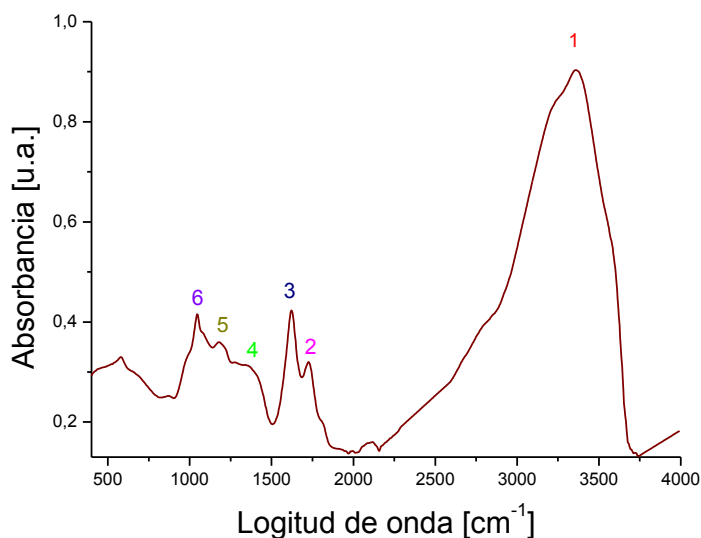


Figura 8. Espectro infrarrojo experimental del óxido de grafeno.

En la tabla 3 se muestran las bandas de absorción en el infrarrojo características para el óxido de grafeno.

Tabla 3. Bandas de absorción en el infrarrojo del óxido de grafeno.

Banda	Modo vibracional	Posición [cm⁻¹]
1	Banda ancha y fuerte asociada a la tensión del OH	3358
2	Vibración de tensión del C=O	1720
3	Vibraciones de tensión del C=C en compuestos aromáticos	1621
4	Tensión de los enlaces C-OH	1348
5	Vibración de tensión asociada al Csp ² -O (ácidos y epóxidos)	1222
6	Vibración de tensión asociada al Csp ³ -O (alcoholes)	1047

3.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

3.2.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS COLORANTES

Los espectros UV-Vis de las soluciones de colorante presentan una banda de absorción máxima a una longitud de onda característica. En el azul de metileno se encuentra a 664 nm; en el verde brillante a 624 nm y en la fucsina básica a 546 nm. Estos valores corresponden a los reportados en la literatura. El valor de la absorbancia a esta longitud de onda es directamente proporcional a la concentración de colorante en el intervalo de 0,3 a 7,5 mg/L para la fucsina básica y el verde brillante. Para el azul de metileno esta proporcionalidad se encuentra en el intervalo de 0,3 a 5,0 mg/L. La curva de calibración para cada colorante refleja este comportamiento. El valor del coeficiente de regresión, R^2 , indica que el ajuste lineal es adecuado, es decir, cumple con la ley de Beer.

Las gráficas 8, 9 y 10, muestran los espectros UV-Vis y la curva de regresión lineal para cada colorante.

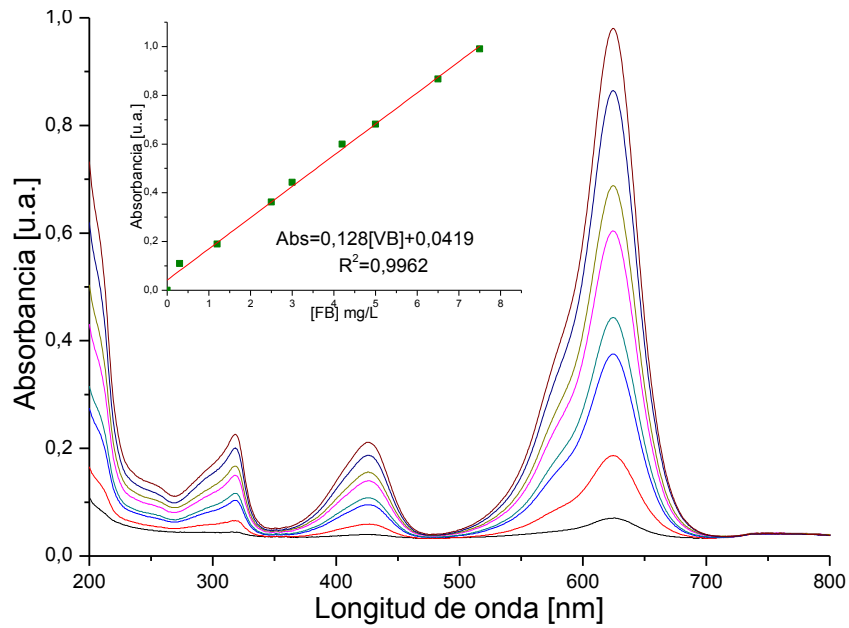


Figura 9. Espectros UV-Vis y curva de calibración del verde brillante.

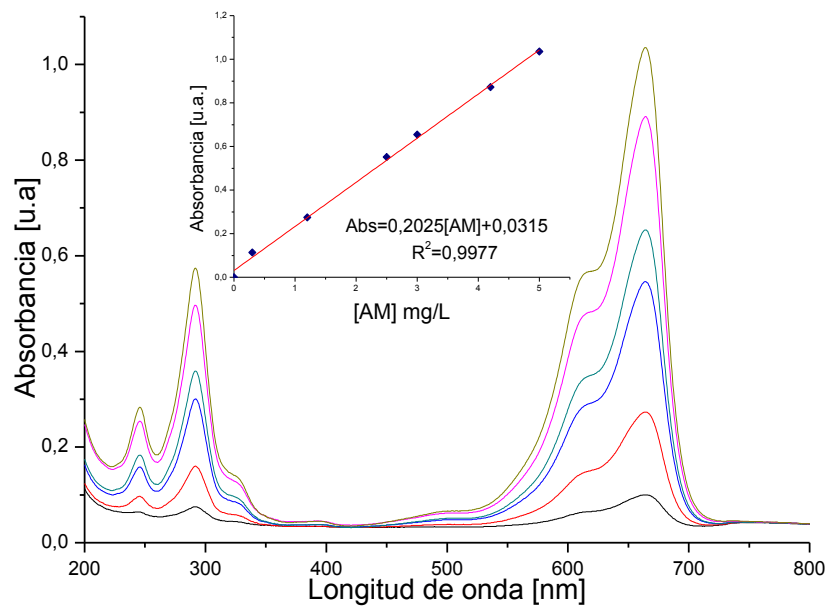


Figura 10. Espectros UV-Vis y curva de calibración del azul de metileno.

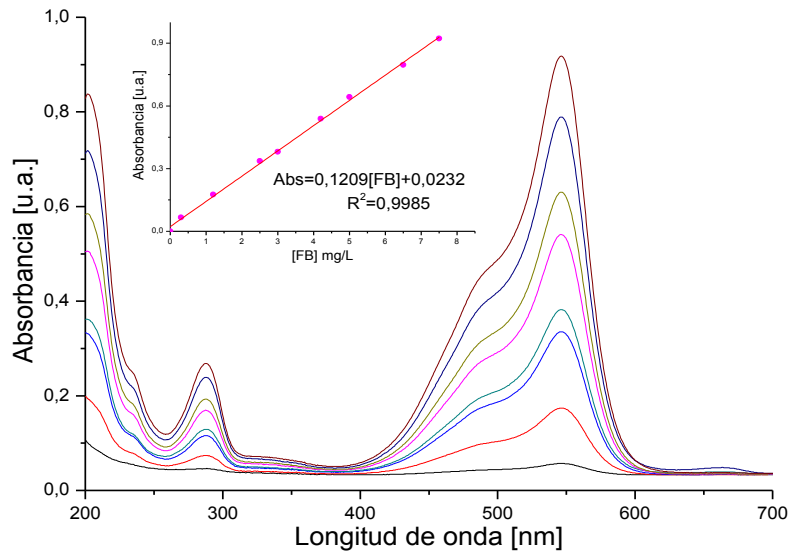


Figura 11. Espectros UV-Vis y curva de calibración de la fucsina básica.

3.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

3.2.2.1. Método “por lotes”

Por este método se realizaron los primeros ensayos de adsorción y se pudieron determinar los parámetros bajo los cuales se logra una mejor remoción del colorante por acción del óxido de grafeno. Se observó que de las dos dispersiones sintetizadas del adsorbente, la solución que se dejó oxidar durante un periodo de 6 horas, presentó una mejor capacidad adsorbente que la solución que se dejó oxidar durante 2 horas. Esto puede atribuirse al hecho de que, al aumentar el tiempo en la reacción de oxidación necesaria para convertir el grafito en óxido de grafeno, es probable que un mayor número de los grupos funcionales epóxido, hidroxilo, cetona y carboxilo se generen en su estructura, confiriéndole una mayor densidad electrónica negativa que potencialice el efecto de atracción electrostática con las moléculas aniónicas del colorante. Por esta razón todos los experimentos

finally were performed using the graphene oxide that was left to oxidize for more time. In figure 12, a scheme of the possible conversion route of graphite to graphene oxide is shown.

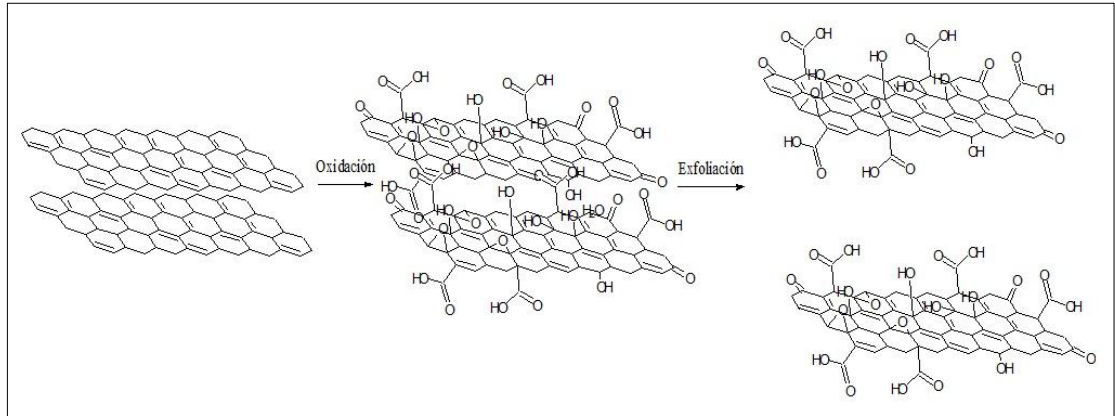


Figura 12. Proceso de conversión del grafito en óxido de grafeno.

With the following image, it is demonstrated qualitatively how graphene oxide with a longer oxidation time adsorbs more dye.

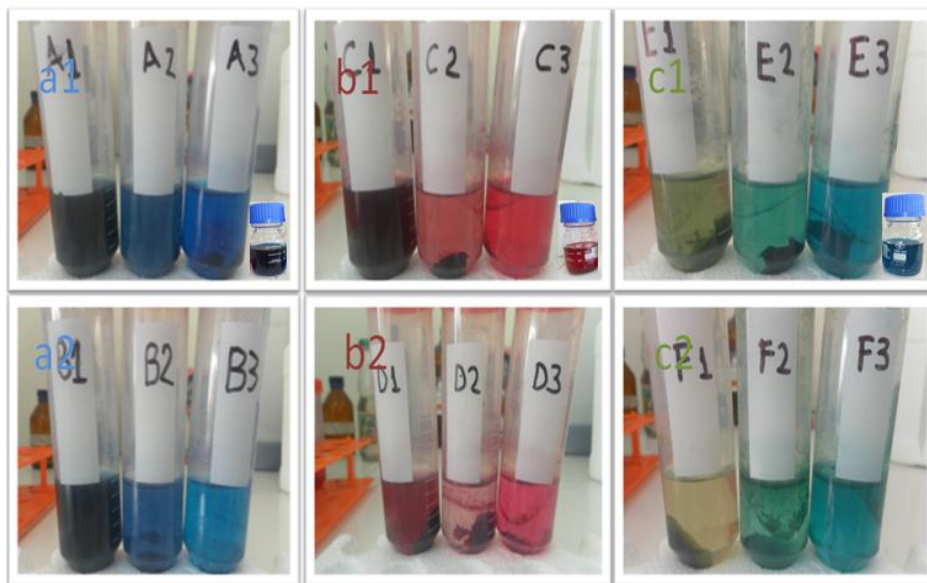


Figura 13. Primeros experimentos de adsorción.

En la figura 13 se observan 6 grupos de experimentos. Los grupos a1, b1 y c1, corresponden a pruebas hechas con el óxido de grafeno de 2 horas de reacción de oxidación para el azul de metileno, la fucsina básica y el verde brillante, respectivamente. Las pruebas de los grupos a2, b2 y c2, se realizaron con el óxido de grafeno de 6 horas de reacción de oxidación. La concentración inicial de cada colorante fue de 100 mg/L. En todas las pruebas el volumen de colorante fue de 10 mL y el de la dispersión de óxido de grafeno fue de 2,5 mL. Se utilizó la relación de 4:1, adsorbato-adsorbente, porque previamente se determinó que es la mejor relación para garantizar el mayor porcentaje de material adsorbido y para evitar que la solución resultante quedara con una coloración amarilla otorgada por el óxido de grafeno remanente. Luego de mezclar las dos soluciones, el reactor se sometió a agitación durante 30 minutos. Finalmente, se centrifugaron las soluciones durante 30 minutos a 10000 rpm.

Otro parámetro que se tuvo en cuenta para determinar la capacidad adsorbente del OG, fue su concentración. En la tabla número 4 se muestran las condiciones experimentales en función de la concentración del OG para cada uno de los reactores de la figura 13.

Tabla 4. Condiciones experimentales para determinar la concentración ideal del óxido de grafeno.

Experimento: colorante	[] inicial del OG [mg/mL]	Tiempo de oxidación del OG
A1: AM	1,26	2 horas
A2: AM	1,00	
A3: AM	0,50	
B1: AM	1,68	6 horas
B2: AM	1,00	
B3: AM	0,50	

C1: FB	1,26	2 horas
C2: FB	1,00	
C3: FB	0,5	
D1: FB	1,68	6 horas
D2: FB	1,00	
D3: FB	0,50	
E1: VB	1,26	2 horas
E2: VB	1,00	
E3: VB	0,50	
F1: VB	1,68	6 horas
F2: VB	1,00	
F3: VB	0,50	

A partir de la figura 13 y de los datos contenidos en la tabla 4, se concluye que la mejor concentración para el OG fue de 1mg/mL y que tiene mayor capacidad adsorbente la dispersión que se dejó oxidar por un periodo de 6 horas.

Se observó que al mezclar la solución de colorante con la dispersión de óxido de grafeno se genera un agregado (visible en la figura 13) que da evidencia del proceso de adsorción. Los frascos rotulados con B2, D2 y F2, presentaban una mayor cantidad de agregado y por ende, una mayor disminución en la coloración respecto a la solución inicial, con esto se pudo reconfirmar que la concentración más adecuada de óxido de grafeno para realizar los experimentos es de 1,0 mg/mL. No se pudo determinar la absorbancia del líquido sobrenadante de estas soluciones, ya que el agregado que se forma es muy difícil de decantar. Se observó que incluso luego de centrifugar, de dejar en reposo por un día y centrifugar nuevamente, permanecían partículas coloidales suspendidas que podrían incrementar los efectos de dispersión de la radiación, ocasionando que el detector registrara valores erróneos de absorbancia. Se observó que este comportamiento se presenta a concentraciones altas (mayores de 50 mg/L) del colorante.

Los grupos funcionales con oxígeno que se generan durante la reacción de oxidación para llegar al óxido de grafeno, hacen que este adquiera un carácter hidrofílico. La cantidad de estos grupos funcionales disponibles se ve disminuida al aumentar la concentración del colorante y a su vez la formación de grupos hidrofóbicos se favorece [45]. Este hecho, puede explicar la dificultad que se presenta para precipitar la dispersión coloidal que se forma a concentraciones altas del colorante.

Por lo anterior, se trabajó con un rango de concentraciones de colorante comprendido entre 5 y 50 mg/L, aunque esto no significa que a concentraciones mayores el óxido de grafeno deje de ser un adsorbente efectivo. No se realizó un procedimiento de filtración ya que se corría el riesgo de que quedara colorante atrapado en las fibras de celulosa del papel filtro, induciendo otro error en la medida de la absorbancia.

En la figura 14 se muestra cómo el agregado que se forma en el proceso de adsorción empieza a adherirse a las paredes del tubo y permanece en la superficie a medida que aumenta la concentración. Los tubos de tapa azul corresponden a la mezcla de azul de metileno de 10 mg/L (a), 20 mg/L (b) y 30 mg/L (c) con óxido de grafeno 1mg/mL. Se observa que en para la concentración más baja el agregado queda completamente en el fondo del tubo y a medida que aumenta la concentración van quedando partículas suspendidas en la superficie.

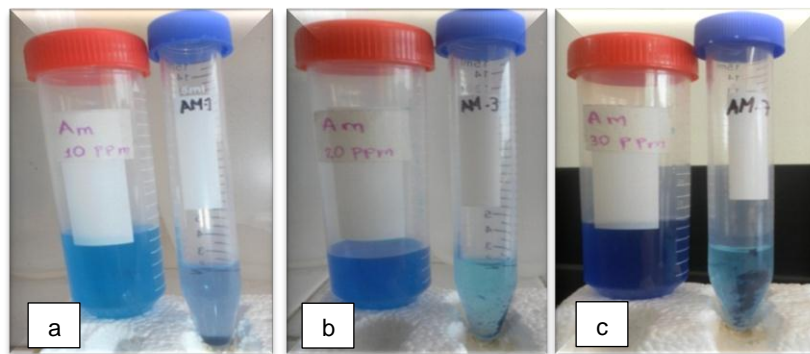


Figura 14. Agregado formado en el proceso de adsorción.

Para determinar la capacidad de adsorción de un material es necesario ajustar los datos a un modelo de cinética de adsorción que permita medir esta propiedad, el procedimiento desarrollado por el método denominado “por lotes” no permitió obtener la curva exponencial típica de una cinética de adsorción debido a que el periodo de tiempo comprendido entre la mezcla del adsorbato con el adsorbente y la medida de la absorbancia final de la solución luego de centrifugar era muy amplio. Lo que se observó fue la parte cuasi constante de la función exponencial. En la figura 15 se muestra este resultado para una concentración inicial de cada colorante de 10 mg/L.

El proceso de absorción de colorantes catiónicos sobre OG alcanza un equilibrio rápidamente, este hecho lo hace superior respecto a otros adsorbentes basados en carbono [4].

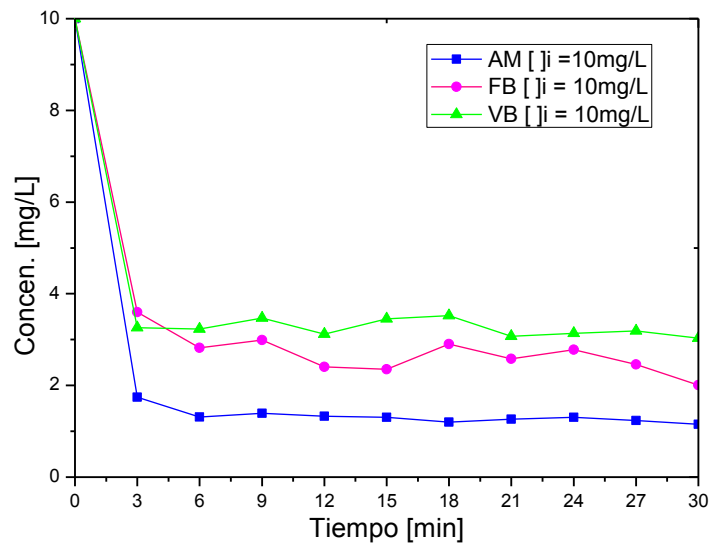


Figura 15. Cambio de la concentración del colorante ($[]_i = 10 \text{ mg/L}$) respecto al tiempo de contacto con el óxido de grafeno (1 mg/mL).

En la anterior figura, el tiempo cero corresponde a la concentración inicial del colorante sin OG, para cada uno de los colorantes esta concentración fue de 10mg/L. Los siguientes valores de tiempo corresponden al periodo que se

mantuvo en agitación el reactor que contenía la mezcla de las soluciones de colorante-óxido de grafeno antes de centrifugarse. Como se puede observar, no hay una tendencia similar a la típica de una cinética de adsorción y los valores de concentración, muy cercanos entre sí, sugieren que a estos tiempos no hay una variación significativa de la cantidad de colorante adsorbido sobre el óxido de grafeno porque ya se ha alcanzado la saturación del material y por lo tanto el equilibrio de adsorción. En la tabla 5 se muestra la eficiencia de remoción de colorante medida para el sobrenadante obtenido a los 30 minutos de agitación del experimento realizado por el método “por lotes”.

Tabla 5. Eficiencia de remoción de color para una solución de colorante de concentración inicial 10 mg/L por acción de la dispersión de OG de 1mg/L.

Colorante	[] inicial, C_o	[] final, C_e	Eficiencia de remoción,
			$\frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\%$
Azul de metileno	10 mg/L	1,15 mg/L	88,5 %
Fucsina básica	10 mg/L	2,00 mg/L	80,0 %
Verde brillante	10 mg/L	3,03 mg/L	69,7 %

Los resultados indican que hay un alto porcentaje de remoción del colorante debido a la disminución significativa de la concentración del colorante en la solución acuosa. Pero para poder determinar un comportamiento más real de la cinética de adsorción fue necesario emplear otra metodología, la cual se llamó método “*in situ*”. A partir de este método fue posible llevar un control de la variación de la absorbancia desde el instante preciso en el que se mezcló el óxido de grafeno con el colorante. Los resultados se reportan a continuación.

3.2.2.2. Método “*in situ*”

Como se mencionó en la descripción del procedimiento (capítulo 2), este método se llevó a cabo directamente en el porta muestras del espectrofotómetro ultravioleta, usando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico como reactor. Se redujo el volumen total a 2,7 mL pero se mantuvo la relación 4:1 adsorbato-adsorbente. Se adicionaron 2.5 mL de la solución del colorante a la celda y se tomó la absorbancia inicial a la longitud de onda de máxima absorción característica del colorante. Luego, se adicionaron los 0,540 mL de la dispersión de óxido de grafeno y se activó el modo cinética del software UV Probe 2.21. El registro de la variación de la absorbancia respecto al tiempo se hizo por un periodo de 600 segundos, tomando un valor de absorbancia cada 1 segundo para cada valor de concentración del colorante. Los resultados obtenidos se ajustaron según los modelos de Langmuir y de Freundlich y se determinaron las constantes asociadas a estos modelos.

Del Software asociado al espectrofotómetro ultravioleta, se obtuvieron datos de la variación de la absorbancia, respecto al tiempo. Estos datos fueron convertidos a variación de la concentración respecto al tiempo a partir de las curvas de calibración de cada colorante. Se reportan los datos de la concentración a los 0, 5, 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500 y 600 segundos para cada uno de los tres colorantes a concentración inicial de 5 mg/L.

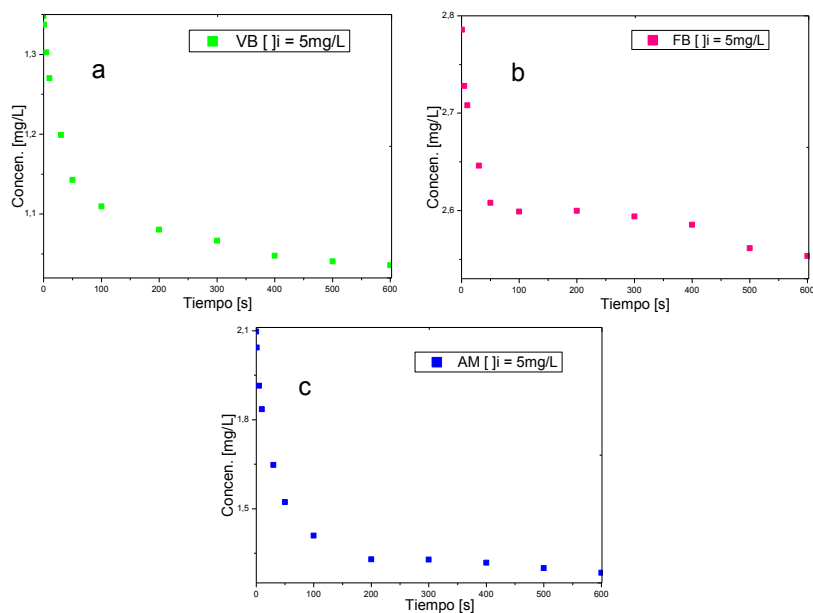


Figura 16. Caída de la concentración del colorante en función del tiempo por acción del óxido de grafeno (1mg/mL). Las gráficas a, b y c, corresponden al verde brillante, fucsina básica y azul de metileno, respectivamente ($J_i=5\text{mg/L}$).

Como se puede interpretar de la gráfica, el proceso de adsorción controlado de esta manera muestra el comportamiento típico de los modelos de las isotermas de adsorción. Se observa la caída de la concentración en el tiempo y la saturación del material al alcanzar el equilibrio. Se puede inferir que el equilibrio se alcanza relativamente rápido (aproximadamente a 200 segundos) lo que confirma la dificultad de encontrar este resultado por el método “por lotes”.

A partir de las gráficas se observa también que la caída exponencial para el verde brillante y la fucsina básica (a y b) tiene una tendencia relativamente diferente a la observada en el azul de metileno (c). Este fenómeno puede atribuirse al hecho de que como las moléculas no son cuerpos rígidos se deforman al rotar. Por sus características estructurales, el verde brillante y la fucsina básica tienen más libertad de rotación en sus enlaces que el azul de metileno en el que los anillos se encuentran unidos por carbonos sp^2 , lo que lo hace más rígido. La libertad de

rotación en algunos enlaces del verde brillante y de la fucsina básica y el hecho de que las fuerzas de adhesión de estos colorantes al óxido de grafeno son muy débiles, origina procesos de adsorción y desorción espontáneos y consecutivos que se ven reflejados en aumentos y disminuciones de la concentración a lo largo de la cinética.

De los valores obtenidos en las gráficas de la variación de la concentración del colorante en el tiempo, se pudo determinar la concentración en el equilibrio (C_e) tomada a los 600 segundos. Con la concentración inicial de cada colorante (C_o) y la concentración en equilibrio, se pudo determinar la cantidad de adsorción por acción del OG en dicho equilibrio, q_e . Los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales permiten determinar de manera cuantitativa la relación entre la cantidad de adsorción y la concentración en equilibrio del colorante. Para determinar las isothermas de adsorción se grafica q_e versus C_e . El ajuste se realiza linealizando la gráfica de q_e versus C_e ; para el modelo de Langmuir, esto se logra graficando $1/q_e$ versus $1/C_e$; a su vez, el ajuste según el modelo de Freundlich se obtiene graficando $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$.

Se reportan las gráficas de las isothermas de adsorción y del ajuste según los modelos de Langmuir y de Freundlich para los tres colorantes utilizados.

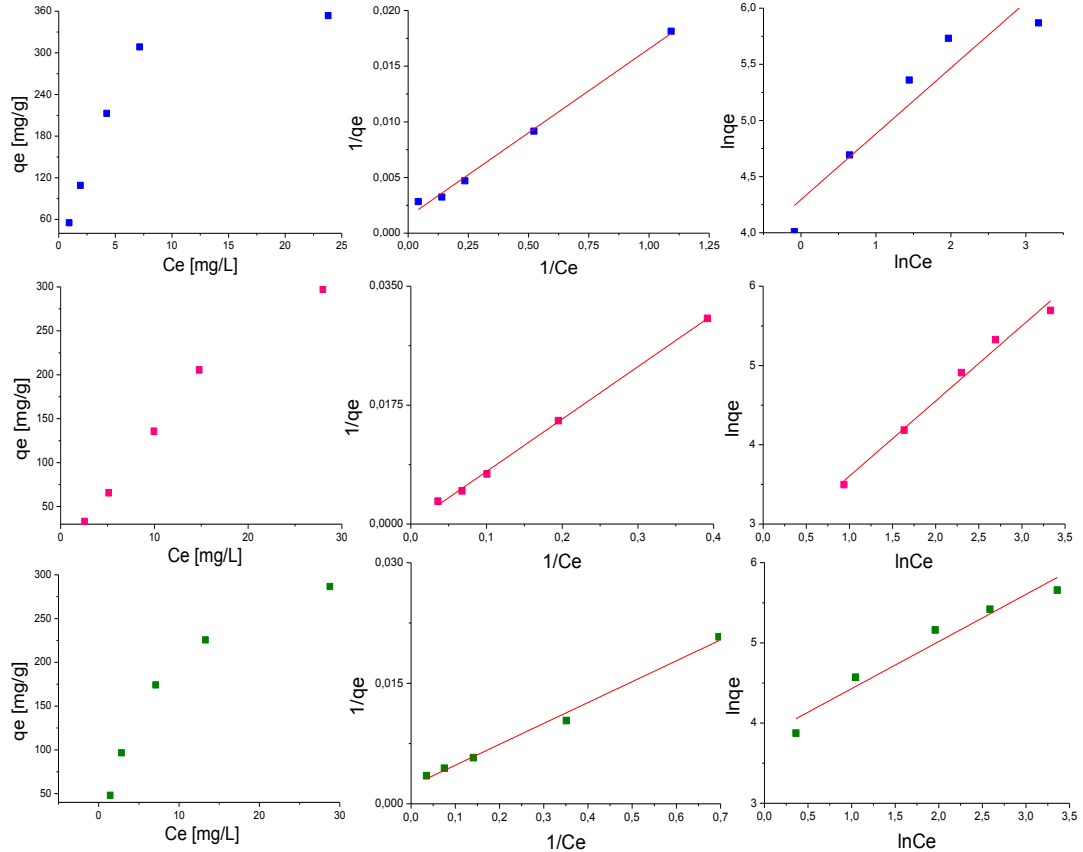


Figura 17. (a, d y g) isothermas de adsorción para AM, FB y VB, respectivamente; (b, e y h) ajuste según modelo de Langmuir y (c, f e i) ajuste según modelo de Freundlich.

Claramente se observa que los datos se ajustan mejor según el modelo de Langmuir (b, e y h) ya que un mayor número de datos experimentales siguen una tendencia lineal, hecho que se confirma con el índice de correlación (R^2). Lo anterior revela que el OG muestra un carácter homogéneo en su superficie a pesar los diferentes grupos funcionales presentes y sugiere que todas las moléculas de colorante que se adsorben sobre el OG tienen la misma energía de activación de adsorción. También se observa que la adsorción tiende hacia la saturación a valores altos de concentración del colorante, esto reconfirma que el

proceso sigue el comportamiento de Langmuir. Este resultado se observó también en el verde brillante. En la fucsina básica se obtuvo un valor significativamente alto para q_m comparado con los otros dos colorantes estudiados y este resultado resulta ambiguo. Podría pensarse que para este colorante el modelo de Langmuir no se ajusta de la misma manera que para el AM y el VB, sin embargo el valor del factor de correlación relativamente menor obtenido en el modelo de Freundlich tampoco permite afirmar que este colorante se ajuste a esta isoterma. En la tabla 6, se reportan los datos de las constantes de Langmuir y Freundlich obtenidas para cada colorante.

Tabla 6. Parámetros de ajuste para la adsorción del colorante sobre OG.

	Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
	K_L [L/mg]	q_m [mg/g]	R^2	R_L	K_F [(mg/g)(1/mg) ^{1/n}]	1/n	R^2
AM/OG	0,0988	671,14	0,993	$2,9 \times 10^{-5}$	73,335	0,586	0,853
FB/OG	0,0035	3703,7	0,998	$4,4 \times 10^{-7}$	14,439	0,929	0,991
VB/OG	0,0850	452,48	0,991	$4,4 \times 10^{-5}$	46,606	0,588	0,934

q_m representa la máxima cantidad de colorante requerida por unidad de peso del adsorbente para cubrir completamente una monocapa y K_L representa la constante de adsorción de Langmuir.

Los valores de las constantes de Langmuir obtenidos para cada colorante, revelan que efectivamente el OG es un excelente adsorbente de este tipo de moléculas. Esta capacidad se atribuye a la interacción electrostática que se da entre el material, que posee grupos funcionales electronegativos, y el colorante catiónico [6]. En la figura 18 se muestra un esquema con las posibles interacciones que se pueden dar entre los colorantes catiónicos y el OG.

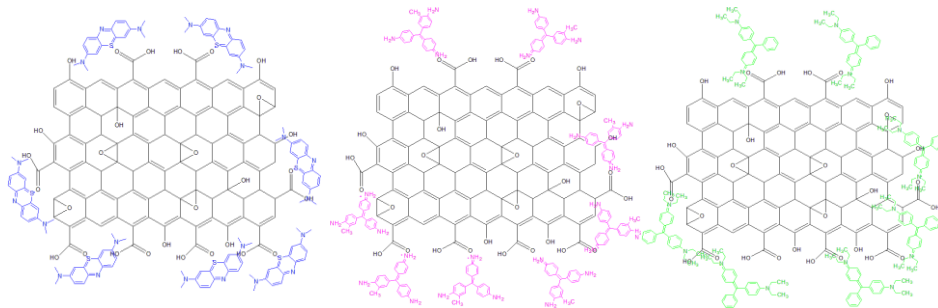


Figura 18. Esquema de las posibles interacciones entre los colorantes catiónicos y el OG.

Pero además de las interacciones electrostáticas, que predominan en este proceso induciendo una fisorción o adsorción física, también se pueden presentar, en menor proporción, interacciones tipo π - π stacking [4], que son otras fuerzas de atracción no enlazantes entre anillos aromáticos. Tanto el OG como los colorantes poseen anillos de benceno que pueden inducir este tipo de interacciones lo que fortalece la adsorción [46].

3.2.3. Influencia del pH sobre la adsorción

El pH tiene una alta influencia en el proceso de adsorción dado que regula la ionización tanto del óxido de grafeno como de los colorantes. De acuerdo con la isoterma de equilibrio ácido-base, hay dos posibles reacciones de equilibrio que pueden seguir el óxido de grafeno (OG^-) y el colorante catiónico (CL^+):



Generalmente, a altos valores de pH, el OG aumenta su capacidad de adsorción debido a que se favorece la desprotonación de los grupos funcionales del material y aumenta su densidad de carga negativa, mejorando la interacción electrostática con el colorante. En otras palabras, el equilibrio se desplaza en la dirección de desprotonación y los H^+ liberados se consumen en la reacción de neutralización.

Por otro lado, a bajos valores de pH, los H^+ compiten con el colorante catiónico induciendo la protonación del OG y haciendo que la mayor proporción del material exista en la forma OG-H, por esta razón se ve disminuida la capacidad de adsorción [5].

En la figura 19, se muestra el efecto del pH sobre la adsorción del colorante sobre el óxido de grafeno. Se muestran los resultados para la solución de concentración inicial de 30 mg/L de cada colorante y la capacidad de adsorción (q_e) a pH 4 (condiciones normales de síntesis del OG), pH 2 (OG acidificado con HCl 0,1M) y pH 11 (OG basificado con NaOH 0,1M).

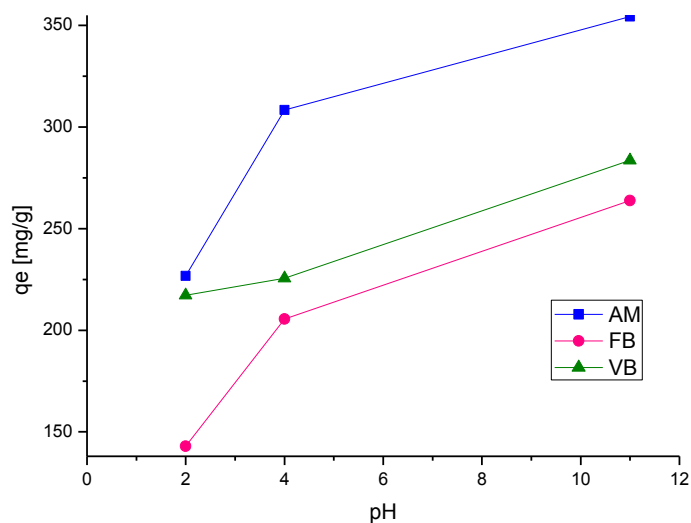


Figura 19. Efecto del pH de la dispersión de OG sobre la adsorción del colorante.

En la literatura se reporta que el óxido de grafeno es un excelente adsorbente de colorantes catiónicos [4, 5, 6, 45]. Los resultados obtenidos y reportados en este trabajo revelan que el óxido de grafeno sintetizado bajo el protocolo desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular presenta una alta capacidad de adsorción respecto a otros procesos de síntesis desarrollados y

reportados en otros trabajos de investigación. En la tabla 7 se muestra una comparación de la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno sobre el OG sintetizado en el LEAM con el OG sintetizado por otros grupos.

Tabla 7. Comparación de la capacidad de adsorción (q_e) del azul de metileno sobre el óxido de grafeno sintetizado por otros grupos.

Adsorbente	q_m [mg/g]	Tiempo de equilibrio [min]	Ref.
AM/OG LEAM	671	2	[29, presente trabajo]
AM/OG Ramesha	17,3	40-60	[6]
AM/OG Zhang	1939	30	[5]
AM/OG Yang	714	60	[4]

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos revelaron que el óxido de grafeno sintetizado según el protocolo desarrollado en el grupo de investigación LEAM presenta una alta aplicación como adsorbente de colorantes catiónicos. La eficiencia de la remoción del colorante oscila entre el 69 y el 88%.

Se observó que la capacidad de adsorción aumenta al aumentar el pH de la dispersión de OG y decrece a valores bajos de pH, este resultado confirma que las atracciones electrostáticas predominan en el proceso de adsorción.

Las isothermas de adsorción de los tres colorantes estudiados se ajustan según el modelo de Langmuir, que propone que la superficie del óxido de grafeno es homogénea y que todos los sitios activos de adsorción son equivalentes.

El equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente, se observó que a los 200 segundos de contacto del óxido de grafeno con el colorante, la variación de la concentración es prácticamente constante.

5. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos relacionados con la capacidad de adsorción del óxido de grafeno, se recomienda:

Estudiar la cinética de adsorción para determinar el orden de la velocidad de reacción.

Estudiar otros factores como el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción y extender a más de 6 horas la reacción de oxidación para convertir el grafito en óxido de grafeno.

Buscar un método para precipitar completamente el agregado que se forma a concentraciones altas (mayores de 50 mg/L) del colorante al mezclarlo con el óxido de grafeno.

Soportar el óxido de grafeno o buscar la manera de realizar un filtro para que el proceso de adsorción sea más efectivo.

Realizar pruebas con aguas residuales reales.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANSILLA, Héctor, LIZAMA, Cristian, tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Comisión Nacional de Energía (2010), Cap. 13.
- [2] FORGACS, Esther, CSERHÁTI, Tibor, OROS, Gyula, Removal of synthetic dye from wastewaters: a review, *Environment International* 30 (2004) 953-971.
- [3] GIL, Edison, QUINTERO, Luisa, Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺, Universidad EAFIT, vol. 43 (2007).
- [4] YANG, Sheng-Tao, et al, Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 359 (2011) 24-29.
- [5] ZHANG, Wenjie, et al, Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide, *Bull Environ Contam Toxicol* (2011) 87:86-90.
- [6] RAMESHA, G.K. et al, Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes, *Journal of Colloid and Interface Science*. 361 (2011) 270-277.
- [7] BERNAL, Jaime, Fundamentos de la química de los colorantes, Universidad Industrial de Santander, (1987).
- [8] MENDOZA, Diana, Taller básico de espectroscopía ultravioleta-visible, Universidad de Guanajuato, Facultad de Química, México, (2008).
- [9] SAN ANDRES, Margarita, Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos, Departamento de Pintura, Universidad Complutense, *An. Quim.* (2010) 106(1), 58-65.
- [10] ZOLLINGER, Heinrich, *Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, Germany (1987).

- [11] ZHENGYONG, Zhang, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science* 256 (2010).
- [12] GUTIÉRREZ, Noelia, “Determinación de colorantes alimentarios en productos alimenticios del mar”. Director: Patricia Bolaños. Tesis de Maestría. Universidad de Almería, Departamento de Hidrología y Química Analítica, 2011.
- [13] GUPTA V.K., MITTAL, Alok, et al, adsorption of basic fuchsin using waste materials –bottom ash and deoiled soya- as adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 319, 30-39 (2008).
- [14] NIGAM, Poonam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77, 247-255 (2001).
- [15] LIU, Tonghao, et al, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90 (2012) 197-203.
- [16] HAMEED, B. H., Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 819-825.
- [17] R. PEREIRA, Manuel, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41 (2003) 811-821.
- [18] HAMEED, B. H., KRISHNI, R. R., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 305-311.
- [19] ROBINSON, Tim, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255.

- [20] SCHARFF, P., New carbon materials for research and technology, Carbon Vol. 36, No. 5-6 (1998) 481-486.
- [21] HEIMANN, R. B., Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, Freiberg University of Mining and Technology, (1997) 1654-1658.
- [22] SHEVITSKI, Brian, Structural Properties of Grapheme and Carbon Nanotubes, University of California Los Angeles, (2010) 1-8.
- [23] CASTRO-BELTRAN, Andres, Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito, Ingenierías Vol. XIV, No. 52 (2011) 34-42.
- [24] CHAPTER 7 Handbook of Chemical Vapor Deposition, The CVD of the Allotropes of Carbon, 185-194.
- [25] TAMAKURA, T., Physical and Chemical Properties of Carbon Families, Elsevier, Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications, Carbon, (2009).
- [26] HAMILTON, Christopher, Graphene, 2012-[ref. 12 de abril de 2013]. Disponible en internet: <<http://cnx.org/content/m29187/1.4/>>
- [27] XU, Jing, Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption, Langmuir (2012) 28, 841-8425.
- [28] KATSNELSON, Mikhail, Graphene: carbon in two dimensions, Materials today (2007) Vol. 10, No. 1-2, ISSN: 13697021.
- [29] GÓMEZ Iván, "Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido". Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.

- [30] CHEN, Da, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, Chem. Rev. (2012) 112, 6027-6053.
- [31] SHARMA, Ponchami, Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution Using Graphene Oxide Nanosheets: Investigation of Adsorption Parameters, Chem. Eng. Data (2013) 58, 151-158.
- [32] MYERS Alan L. Thermodynamics of Adsorption. Chemical Thermodynamics for Industry. Ed. T.M. Letcher, (2004).
- [33] *Universidad de las Américas Puebla* [en línea]. San Andrés Cholula, Puebla. Centro Interactivo de Recursos de Información y Aprendizaje, CIRIA. 2008-[ref. 08 de enero de 2013]. Disponible en Internet: <http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf>.
- [34] LAZO, José C., Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol, Rev Soc Perú (2008) 74, no. 1 (3-19).
- [35] PRASAD, M., Kinetics and Isotherms for Aqueous Lead Adsorption by Natural Minerals, Ind. Eng. Chem. Res. (2002), 39, 3034-3037.
- [36] FERNANDES, Andreia, Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, Journal of Molecular Structure 982 (2010) 62-65.
- [37] ZHANG, Zhengyong, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, Applied Surface Science 256 (2010) 2569-2576.
- [38] REQUENA, Alberto, Espectroscopía, Departamento de Química, Universidad de Murcia, ISBN: 84-205-3677-6, (2004).
- [39] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edición, Universidad Complutense, ISBN: 0-03-002078-6, (2000).

[40] PRADA Yuly, "Funcionalización de nanopartículas de plata (AgNP) con L-cisteína". Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.

[41] MERCK MILLIPORE, (En línea), [fecha de acceso: 12 de abril de 2013].
<<http://www.merckmillipore.com/chemicals>>

[42] Caracterización de nanopartículas por medio de técnicas de dispersión de luz. (En línea). [Fecha de acceso 10 de abril de 2013].
<<http://www.malvern.com/malvern/ondemand.nsf/id/SJES-8HMQ9K>>.

[43] GUARDIA, L. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dyedegradation, Carbon 50 (2012) 1014-1024.

[44] SAMULSKI, E, Synthesis of Water Soluble Graphene. ACS, Nano Letters, (2008), 8 (6) 1679-1682.

[45] SUN, Ling, Graphene oxide adsorption enhanced by *in situ* reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 203-204 (2012) 101-110.

[46] MCGAUGHEY, Georgia B., π -stacking interactions, The Journal of Biological Chemistry, Vol. 273, No. 25, (1998) 15458-15463.

7. BIBLIOGRAFÍA

BERNAL, Jaime, Fundamentos de la química de los colorantes, Universidad Industrial de Santander, (1987).

Caracterización de nanopartículas por medio de técnicas de dispersión de luz. (En línea). [Fecha de acceso 10 de abril de 2013]. <<http://www.malvern.com/malvern/ondemand.nsf/id/SJES-8HMQ9K>>.

CASTRO-BELTRAN, Andres, Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito, Ingenierías Vol. XIV, No. 52 (2011) 34-42.

CHAPTER 7 Handbook of Chemical Vapor Deposition, The CVD of the Allotropes of Carbon, 185-194.

CHEN, Da, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, Chem. Rev. (2012) 112, 6027-6053.

FERNANDES, Andreia, Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, Journal of Molecular Structure 982 (2010) 62-65.

FORGACS, Esther, CSERHÁTI, Tibor, OROS, Gyula, Removal of synthetic dye from wastewaters: a review, Environment International 30 (2004) 953-971.

GIL, Edison, QUINTERO, Luisa, Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺, Universidad EAFIT, vol. 43 (2007).

GÓMEZ Iván, "Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido". Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.

GUARDIA, L. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dyedegradation, Carbon 50 (2012) 1014-1024.

GUPTA V.K., MITTAL, Alok, et al, adsorption of basic fuchsin using waste materials –bottom ash and deoiled soya- as adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science 319, 30-39 (2008).

GUTIÉRREZ, Noelia, "Determinación de colorantes alimentarios en productos alimenticios del mar". Director: Patricia Bolaños. Tesis de Maestría. Universidad de Almería, Departamento de Hidrología y Química Analítica, 2011.

HAMEED, B. H., Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 819-825.

HAMEED, B. H., KRISHNI, R. R., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 305-311.

HAMILTON, Christopher, Graphene, 2012-[ref. 12 de abril de 2013]. Disponible en internet: <<http://cnx.org/content/m29187/1.4/>>

HEIMANN, R. B., Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Freiberg University of Mining and Technology*, (1997) 1654-1658.

KATSNELSON, Mikhail, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials today* (2007) Vol. 10, No. 1-2, ISSN: 13697021.

LAZO, José C., Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol, *Rev Soc Perú* (2008) 74, no. 1 (3-19).

LIU, Tonghao, et al, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90 (2012) 197-203.

MANSILLA, Héctor, LIZAMA, Cristian, tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. *Comisión Nacional de Energía* (2010), Cap. 13.

MCGAUGHEY, Georgia B., π -stacking interactions, *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 273, No. 25, (1998) 15458-15463.

MENDOZA, Diana, Taller básico de espectroscopía ultravioleta-visible, *Universidad de Guanajuato, Facultad de Química, México*, (2008).

MERCK MILLIPORE, (En línea), [fecha de acceso: 12 de abril de 2013]. <<http://www.merckmillipore.com/chemicals>>

MYERS Alan L. *Thermodynamics of Adsorption. Chemical Thermodynamics for Industry*. Ed. T.M. Letcher, (2004).

NIGAM, Poonam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77, 247-255 (2001).

PRADA Yuly, "Funcionalización de nanopartículas de plata (AgNP) con L-cisteína". Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.

PRASAD, M., Kinetics and Isotherms for Aqueous Lead Adsorption by Natural Minerals, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 39, 3034-3037.

R. PEREIRA, Manuel, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41 (2003) 811-821.

RAMESHA, G.K. et al, Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes, *Journal of Colloid and Interface Science.* 361 (2011) 270-277.

REQUENA, Alberto, Espectroscopía, Departamento de Química, Universidad de Murcia, ISBN: 84-205-3677-6, (2004).

ROBINSON, Tim, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255.

SAMULSKI, E, Synthesis of Water Soluble Graphene. *ACS, Nano Letters*, (2008), 8 (6) 1679-1682.

SAN ANDRES, Margarita, Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos, Departamento de Pintura, Universidad Complutense, *An. Quim.* (2010) 106(1), 58-65.

SCHARFF, P., New carbon materials for research and technology, *Carbon* Vol. 36, No. 5-6 (1998) 481-486.

SHARMA, Ponchami, Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution Using Graphene Oxide Nanosheets: Investigation of Adsorption Parameters, *Chem. Eng. Data* (2013) 58, 151-158.

SHEVITSKI, Brian, Structural Properties of Grapheme and Carbon Nanotubes, University of California Los Angeles, (2010) 1-8.

SKOOG, HOLLER, NIEMAN, Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edición, Universidad Complutense, ISBN: 0-03-002078-6, (2000).

SUN, Ling, Graphene oxide adsorption enhanced by *in situ* reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 203-204 (2012) 101-110.

TAMAKURA, T., *Physical and Chemical Properties of Carbon Families*, Elsevier, Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications, Carbon, (2009).

Universidad de las Américas Puebla [en línea]. San Andrés Cholula, Puebla. Centro Interactivo de Recursos de Información y Aprendizaje, CIRIA. 2008-[ref. 08 de enero de 2013]. Disponible en Internet: <http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf>.

XU, Jing, Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption, *Langmuir* (2012) 28, 841-8425.

YANG, Sheng-Tao, et al, Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interfase Science*, 359 (2011) 24-29.

ZHANG, Wenjie, et al, Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide, *Bull Environ Contam Toxicol* (2011) 87:86-90.

ZHANG, Zhengyong, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2569-2576.

ZHENGYONG, Zhang, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science* 256 (2010).

ZOLLINGER, Heinrich, *Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, Germany (1987).