

**OBTENCIÓN DE ESPUMAS ESFÉRICAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA
ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN EL AGUA**

YESID FELIPE ROBLES CASTELLANOS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2017

**OBTENCIÓN DE ESPUMAS ESFÉRICAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA
ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN EL AGUA**

YESID FELIPE ROBLES CASTELLANOS

Tesis para optar por el título de físico

Director:

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en física

Codirector:

Ivan Darío Gómez Robayo

Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2017

AGRADECIMIENTOS

A mi padre por el apoyo económico y motivacional que me ha brindado. A mi madre por su apoyo en tiempo y ayuda con otras labores y su gran motivación. A mi hermana por su apoyo con la experiencia y sabiduría que me ha sido muy beneficiosa.

A mis compañeros de física, en especial a Yesid Román, Brayan Arenas, Edgar Pinzón, Fabian Castañeda, Jesús López, Alejandro Hernández y Ana Forero por su apoyo y ayuda con conocimientos y estudio, además del compañerismo y la paciencia.

Al grupo de investigación LEAM por su colaboración y apoyo económico para la realización de este proyecto. A mi compañero Nelson Gutierrez y mi codirector Ivan "Al carrer" Gómez por su guía, amistad y conocimientos que me ayudaron en momentos de confusión.

Al profesor Cabanzo por su disposición, colaboración y guía durante la realización de este proyecto.

A Dios por colocar las personas indicadas, los materiales y los equipos en los momentos apropiados.

CONTENIDO

	Pag
INTRODUCCIÓN.....	17
1. ESTADO DE ARTE.....	19
2. MARCO TEÓRICO	24
2.1 GRAFENO	24
2.2 ÓXIDO DE GRAFENO.....	25
2.3 MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO PARA LA SÍNTESIS DEL OG	27
2.4 CARACTERIZACIÓN DEL OG	28

2.4.1 Espectroscopía Ráman e infrarrojo (FTIR)	28
2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	29
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
2.5 ADSORCIÓN	30
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
3.1 SÍNTESIS DEL OG	33
3.2 FORMACIÓN DE LAS CUENTAS	35
3.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN	36
3.4 CARACTERIZACIÓN	41
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	42

4.1	CARACTERIZACIÓN.....	42
4.1.1	Microscopía de barrido electrónica (SEM):	42
4.1.2	Espectroscopía raman:	47
4.1.3	Espectroscopía infrarrojo:	48
4.1.4	Difracción de rayos X:	50
4.2	PRUEBAS DE ADSORCIÓN	51
5.	CONCLUSIONES	57
6.	RECOMENDACIONES	59
	BIBLIOGRAFÍA	60
	ANEXOS	63

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Análisis elemental de las cuentas de 6 h por SEM.	63
Anexo B. Análisis elemental de las cuentas de 8 h por SEM.	64
Anexo C. Espectro Raman de las cuentas de 6h externo	65
Anexo D. Espectro Raman de las cuentas de 8h externo	66
Anexo E. Espectro Raman de las cuentas de 3h interno	67
Anexo F. Espectro Raman de las cuentas de 6h interno	68

Anexo G. Espectro Raman de las cuentas de 8h interno 69

Anexo H. Espectro infrarrojo de las cuentas de 6h 70

Anexo I. Espectro infrarrojo de las cuentas de 8h 71

Anexo J. Difractograma de las cuentas de 3h 72

Anexo K. Difractograma de las cuentas de 6h 73

Anexo L. Curvas de calibración de AM para el pH ácido, neutro y básico. 74

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Análisis elemental de las cuentas de 3h, en donde Wt% representa el porcentaje relativo en peso del elemento y At% el porcentaje relativo atómico en la muestra analizada. 45

Tabla 2. Análisis elemental de las cuentas de 6h. 46

Tabla 3. Análisis elemental de las cuentas de 8h. 46

Tabla 4. Cálculo de intensidades de las bandas de los espectros ráman. 48

Tabla 5. Ajuste lineal de la absorbancia y la concentración del colorante [μM] 53

Tabla 6. Concentración de la solución de colorante después de cada ciclo de adsorción de las cuentas de cada tiempo de oxidación. 55

Tabla 7. Adsorción de las cuentas de 3h para los distintos valores de pH. 56

Tabla 8. Remoción de las cuentas de 6h de dos tamaños. 56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo estructural del OG con sus diferentes grupos oxigenados	27
Figura 2. Pasos de la metodología.	32
Figura 3. Procedimiento de la síntesis del OG.	34
Figura 4. Procedimiento para la formación de las cuentas	35
Figura 5. Montaje 1 de adsorción. Agitación	37
Figura 6. Foto del montaje 2 de adsorción. Filtro de cuentas	38

Figura 7. Micrografías externas de las cuentas. 43

Figura 8. Estructura interna de las cuentas 44

Figura 9. Análisis elemental de las cuentas de 3 h por SEM 45

Figura 10. Espectro Raman de las cuentas de 3 h externo. 48

Figura 11. Espectro infrarrojo de las cuentas de 3h 49

Figura 12. Difractograma de las cuentas de 8h 51

Figura 13. Foto de las soluciones de colorante después de 12 horas de adsorción en ciclo continuo. El vaso de la izquierda: CTAB. El de la derecha: CaCl₂. 52

RESUMEN

Título: Obtención de Espumas Esféricas de Óxido de Grafeno para la Adsorción de Azul de Metileno en el Agua

Autor: Yesid Felipe Robles Castellanos

Palabras claves: Adsorción, Óxido de Grafeno, Azul de metileno

Descripción:

Se sintetizaron espumas esféricas de óxido de grafeno (OG), denominadas cuentas, mediante emulsión en un baño de coagulación, con cloruro de calcio (CaCl_2) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agentes coagulantes al 2 % en peso y una solución de agua/etanol como solvente, con el objetivo de probar su estabilidad y viabilidad en la adsorción de azul de metileno (AM) en agua. Se utilizó este colorante debido a su uso en este tipo de estudios y a su carácter catiónico, que es compatible con el OG.

Con la técnica espectroscópica UV-vis se analizó la adsorción de las espumas. Se determinaron varios parámetros influyentes para esta aplicación, como el agente coagulante más apropiado, el cual es CaCl_2 ; el tiempo de oxidación del óxido de grafeno, que es de 3h; el pH apropiado de la solución de colorante, resultando ser el neutro; y el tamaño de las cuentas relacionado con la aguja de la jeringa, que viene siendo las cuentas formadas usando la aguja de la jeringa de insulina, es decir, las más pequeñas. Las cuentas fueron caracterizadas con las técnicas espectroscópicas Raman e infrarrojo por transformada de Fourier, con la técnica de microscopía electrónica de Barrido (SEM) y con difracción de rayos X.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Rafael Cabanzo Hernández. Físico

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of graphene oxide beads and evaluation of their adsorption of methylene blue in water

Author: Yesid Felipe Robles Castellanos

Keywords: Adsorption, Graphene Oxide, Methylene Blue

Description:

Graphene Oxide spherical foams, which were named as beads, were formed by emulsion in a coagulation bath, using CaCl_2 and CTAB as coagulant agents with 2 % in weight (%wt) and a solution of deionized water/ethanol around 5% wt as the solvent. They were tested in the adsorption of a cationic dye with the purpose of checking their stability during the process. Methylene Blue (MB) was the test dye because it is a standard colorant used in this type of studies and because of its cationic profile, which is perfect for physical adsorption.

UV-vis spectroscopy was employed to analyze the adsorption process by measuring the absorbance of the light in 664 nm. It was determined that CaCl_2 is the best coagulant agent between the two ones employed for this application; that 3 hours of oxidation time of the GO is the optimal time for the synthesis and the smaller beads (those which were done with an insulin syringe) had the fastest rate of adsorption due to their surface area, which is larger than that of the big beads, plus the solution of dye/water should have a neutral pH. GO beads were characterized with Raman and Infrared spectroscopy, SEM and X-ray diffraction.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Rafael Cabanzo Hernández.

INTRODUCCIÓN

La física es una de las ciencias que trabaja en conjunto con química, ingenierías entre otros para el desarrollo de la ciencia de materiales, la cual se centra en la investigación de materiales ecológicos, sencillos y económicos con propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas útiles para la construcción de equipos y artefactos modernos que solucionen problemáticas actuales o contribuyan con el desarrollo de la misma ciencia e ingeniería¹. Entre esos materiales está el reciente grafeno y sus derivados, como el óxido de grafeno, el cual se empleó en este proyecto debido a sus características y adsorción de moléculas catiónicas.

El óxido de grafeno es un material novedoso que tiene propiedades como el carácter hidrofílico y su área superficial, y cuya síntesis es económica, práctica y se realiza a partir de una de las formas más comunes del carbono en la naturaleza: el grafito. Dichas propiedades del óxido de grafeno permiten aplicaciones potenciales como la investigación y producción de grafeno, almacenamiento de energía y el tratamiento de aguas residuales².

¹ Ciencia de materiales [Anónimo] [En línea] (Recuperado el 9 de agosto del 2017) Disponible en <https://ingenierosenapuros.files.wordpress.com/2012/02/2012-t1-capitulo-0-introduccion-a-la-ciencia-de-materiales.pdf>

² GAO, Wei. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Springer, 2017. p. 1-3. ISBN: 978-3-319-15500-5

Este proyecto se enfocó en la formación de una estructura tridimensional, de una morfología esférica o esferoide, con el fin de facilitar el uso del óxido de grafeno para una de sus aplicaciones, la cual es la adsorción de azul de metileno en el agua. Varios casos de contaminación han sido causados principalmente por derrames de petróleo y residuos de fábricas industriales a fuentes acuíferas como los ríos y mares^{3 4}. Si bien, la contaminación del agua es un problema muy importante, dado que sus consecuencias pueden llevar a la extinción de especies animales y afectaría negativamente la vida humana, requiere de soluciones efectivas y ecológicas.

Aunque ya existen métodos sofisticados para el tratamiento del agua, las ventajas de usar el óxido de grafeno es el hecho de evitar contaminar más el agua y su rápida adsorción de sustancias químicas, lo cual es crucial en los desastres. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, en este proyecto se formó una estructura tridimensional con el óxido de grafeno, que puede facilitar su uso, permitir su reutilización, y mejorar su adsorción. Esta estructura se denominó “cuenta”.

³Ecopetrol obtuvo nueve patentes en 2016 [Anónimo]. [En línea]. Negocios & petróleo. (Recuperado en 6 junio 2017) Disponible en <http://negociosypetroleo.com/es/2017/01/10/ecopetrol-obtuvo-nueve-patentes-en-2016/>

⁴ Entidades establecerán impactos de derrame de crudo en el Meta [Anónimo]. [En línea]. EL TIEMPO. (Recuperado en 20 de julio 2017) Disponible en <http://www.eltiempo.com/vida/ciencia/derrame-de-crudo-en-el-meta-44989>

1. ESTADO DE ARTE

Siendo el tratamiento del agua una de las prioridades actuales de la ciencia y la ingeniería, se han investigado diversos materiales con potencial para el tratamiento de aguas residuales contaminadas mediante adsorción. Dichos materiales tienen una buena relación área superficial-volumen y propiedades de adsorción con cierto tipo de sustancias, además de ser amigables con el ambiente⁵. En el caso de los colorantes en el agua, se han hecho varias investigaciones como las siguientes:

En el 2016, Shamraiz y sus colegas reportaron el uso de nanocompositos (combinación de dos o más tipos de compuestos en una estructura de escala nanométrica) de seleniuros y sulfuros metálicos (como el sulfuro de Zinc y el seleniuro de hierro) para adsorción de distintos colorantes, como azul de metileno, teniendo en cuenta propiedades del proceso como el pH de la solución del colorante en agua, el tiempo de reacción y la concentración⁶.

En ese mismo año Sandoval sintetizó nanotubos de titanato para la remoción del azul de metileno del agua, la cual se desarrollaba por adsorción y fotocatalisis. La

⁵ GONZÁLEZ, Wenceslao. Ciencia de los materiales. Ariel Ciencia, 2003. p. 3-8. ISBN: 843448059X

⁶ SHAMRAIZ, Umair, *et al.* Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water. En Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. Junio, 2016, vol.159, p. 33-41

remoción ocurría mayormente por adsorción del colorante cuando se utilizaba alto contenido de sodio en los nanotubos, y se daba principalmente por fotocatalisis cuando el contenido de sodio en los nanotubos es bajo, produciendo alta desmineralización del colorante comparada con el óxido de titanio⁷.

Con semillas de *Aleurites Moluccana* (nuez de la india) se hizo un estudio de adsorción de rodamina B (RB) y azul de metileno (AM, colorantes catiónicos) en agua. Dichas semillas fueron analizadas con FTIR (espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier), por análisis termogravimétrico y por la medida del carga del punto cero. Los resultados de capacidad de adsorción de los colorantes AM y RB fueron 178 y 117 mg/g respectivamente, siendo estas semillas prometedoras para la remoción de colorantes catiónicos⁸.

Uno de los materiales mayormente empleados en la remoción de colorantes es el carbón activado. En la Universidad Autónoma del Caribe, se analizó la capacidad de adsorción de azul de metileno por el carbón activado para distintos valores de pH. Se obtuvieron resultados de 76,3; 79,4; 80,6; 83,3 y 87mg*g⁻¹ para los pH de 4,

⁷ SANDOVAL, Alberto; HERNÁNDEZ-VENTURA, Cristina y KLIMOVA, Tatiana. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. En: *Fuel*, 2017, vol.198, p.22-30

⁸ POSTAI, Debora Luiza, *et al.* Adsorption of Rhodamine B and Methylene Blue Dyes Using Waste of Seeds of *Aleurites Moluccana*, a Low Cost Adsorbent. En *Alexandria Engineering Journal*. Junio, 2016. Vol. 55, no.2. 1713-23.

5, 6, 7 y 8, respectivamente y los datos de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Langmuir⁹.

En otro estudio se obtiene carbón activado de las semillas de té (*Camellia sinensis* L.) para adsorción de AM. Mediante el estudio de la cinética de adsorción, se encontró que el máximo de adsorción es de 324,7 mg/g para este colorante. La cinética de adsorción se adecuó al modelo de pseudo-segundo orden. También se comparó el tiempo de activación de distintos residuos orgánicos, como los cocos y las cáscaras de arroz¹⁰

El grafeno fue obtenido por primera vez en el 2004 por Geim y Novoselov mediante la exfoliación mecánica, lo que resultó en el premio nobel de física en el 2010 y en un nuevo material de investigación en la ciencia, incrementando el número de artículos científicos de éste en la última década¹¹. Como resultado de la creciente investigación del grafeno, se han encontrado materiales derivados con aplicaciones especiales como el óxido de grafeno, el cual se denominará con las siglas OG.

⁹ CASTELLAR, Grey, *et al.* EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO SOBRE CARBÓN ACTIVADO. En *udca Act. & Div. Cient.* 2013, vol.16, n.1., p. 263-271.

¹⁰ GAO, Jun-jie., *et al.* Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. En *Journal of Zhejiang University SCIENCE B.* 2013. Vol 14. no.7., p. 650-658.

¹¹ VASQUEZ DE LA PARGA, Amadeo. Ha nacido una estrella. El grafeno. [Base de datos en línea]. 2011. *Revista Anales de la química.* 107(3). 213-220 (Recuperado en Abril 20 de 2017) Disponible en <http://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/236/229>

Entre los usos importantes del óxido de grafeno están la filtración, la absorción y la adsorción de elementos o sustancias con moléculas complejas. Dichas aplicaciones han sido evaluadas recientemente en una estructura tridimensional conocida en inglés como “bead”, que en este proyecto se refirió como cuenta, la cual es una esfera u ovoide pequeño, con una coraza externa y espuma por dentro. A continuación se mostrarán los resultados de algunas investigaciones:

En el 2013, Wafa sintetizó y caracterizó cuentas de óxido de grafeno con alginato de calcio (Ca-Alg₂). Luego se comparó la capacidad de adsorción de dichas cuentas con la del Ca-Alg₂ mismo, encontrándose que las cuentas eran significativamente eficientes, en cuanto a la cantidad adsorbida de cobre y el tiempo de adsorción¹².

En el 2014, Zhang combinó celulosa con óxido de grafeno para generar cuentas con gran capacidad adsorción del verde de malaquita, un colorante utilizado contra bacterias y protozoos en el agua dulce. En este estudio se encontró que la capacidad de adsorción depende principalmente de la concentración de la solución

¹² ALGOTHMI, Wafa, *et al.* Alginate–graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material. En *Journal of Colloid and Interface Science*. Mayo, 2013, vol.397, p. 32-38.

de OG usada en la formación de las cuentas, la temperatura y el pH del líquido del que se está adsorbiendo¹³.

En el 2016 Bao realizó pruebas de absorción de sustancias químicas peligrosas como ácidos en agua con cuentas de OG. Una vez absorbido, las cuentas se retiraron del agua y se les extrajo el ácido, recuperando un 85% del inicial. En este estudio también se descubrieron otras aplicaciones como almacenamiento de energía térmica y absorción de soluciones con coagulantes altamente concentrados¹⁴.

En el 2017, Huong publicó sobre cuentas producidas con híbridos de óxido de grafeno y otra sustancia, como el alginato de sodio y magnetita. Ésta última se utilizó para la adsorción de metales pesados del agua como iones de cromo y arsénico con una efectividad del 80- 100%, con un control del pH en la solución (valores de 3 a 10)¹⁵.

¹³ ZHANG, Xiaomei, et al. Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution. En *Journal of Colloid and Interface Science*. Enero, 2015, vol.437, p. 277-282.

¹⁴ BAO, Chenlu, et al. Graphene oxide beads for fast clean-up of hazardous chemicals. En *Journal of Materials Chemistry A*. Junio, 2016, vol.4, no.24., p. 9437-9446.

¹⁵ CHOI, You Rim, *et al.* Role of Oxygen Functional Groups in Graphene Oxide for Reversible Room-Temperature NO₂ Sensing. En *Carbon*. Septiembre, 2015. vol 91. p. 178-187.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GRAFENO

Algunos de los materiales más estudiados en el siglo XXI son el grafeno y materiales derivados. El grafeno es una capa bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 en una configuración hexagonal. Entre sus propiedades está la dureza (200 veces más resistente que el acero), su excelente conductividad térmica y eléctrica y gran área superficial¹⁶.

Debido a estas propiedades y al hecho que puede ser combinado con múltiples elementos, este material ha demostrado tener muchas aplicaciones, entre las cuales están los transistores, supercapacitores, baterías, entre otros. Al ser combinado con el oxígeno mediante la oxidación del grafito (por el método de Hummers), se obtiene el óxido de grafeno, cuyas aplicaciones principales son la filtración y la adsorción¹⁷.

¹⁶ NOVOSELOV, K. y GEIM, A. "The rise of grapheme". Nature materials, 2007, 6, pp 183-191.

¹⁷ GAO, Wei. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Springer, 2017 ISBN: 978-3-319-15500-5

Existen diversas formas de sintetizar el grafeno. Estos métodos se clasifican en dos tipos principales: los métodos mecánicos y los químicos. El método usado por Geim y Novoselov, quienes fueron los primeros en sintetizar el grafeno, es mecánico y se trata de la separación de las láminas del grafito con el uso de fuerza mecánica¹⁸. Como otra alternativa está el método de Hummers, el cual es de tipo químico.

Cada método tiene sus fortalezas y debilidades. El método de Geim y Novoselov requiere de mucho esfuerzo para conseguir una cantidad limitada de láminas¹⁹. El método de Hummers, y en general los métodos químicos, añade impurezas al producto final, pero la principal ventaja es la disposición de bastantes monocapas, además de poder ser implementado a escala industrial¹⁷.

2.2 ÓXIDO DE GRAFENO

Como se ha mencionado, uno de los materiales derivados del grafeno es el óxido de grafeno, el cual es un material de una sola capa atómica con grupos funcionales oxigenados, como se puede visualizar en la figura 1, y que puede ser producido de diversas formas, como la oxidación del grafito por el método de Hummers.

¹⁸ WONBONG, Choi y JO-WON, Lee. Graphene: Synthesis and Applications. CRC Press Book, Nanomaterials and their applications, 2011, p. 1-25 ISBN: 9781439861875

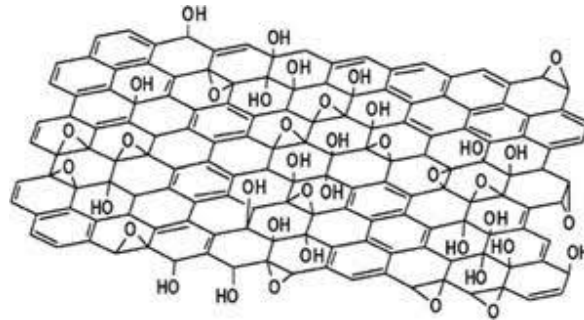
¹⁹ DREYER, Daniel, *et al.* The chemistry of graphene oxide. En: Chemical Society Reviews. Noviembre, 2009, vol:39, no.1., p. 228-240.

Al contener muchos grupos funcionales oxigenados, se puede dispersar en el agua u otros solventes de tipo polar, permitiendo el fácil manejo de este para sus aplicaciones. Estos grupos funcionales también agregan un carácter aniónico al OG que le permitiría adsorber sustancias catiónicas o iones metálicos²⁰, razón por la cual se consideró para este proyecto.

Los usos principales del OG están relacionados con la conductividad (dado que su manejo y su reducción permite el control de esta), sensores, baterías, capacitores, filtración y adsorción. Pese a ser mayormente aislante, el OG puede ser depositado en cualquier sustrato para luego ser convertido en un conductor. También puede ser combinado con otros materiales o compuestos para mejorar las propiedades físicas y crear nuevas estructuras con aplicaciones especiales.

²⁰ PORADA, S., *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. En *Progress in Materials Science*. Octubre, 2013 vol. 58, no.8., p. 1388-1442.

Figura 1. Modelo estructural del OG con sus diferentes grupos oxigenados



Perrozzi, F, *et al.* Graphene oxide: from fundamentals to applications. En *Journal of Physics: Condensed Matter*. Noviembre, 2014, vol. 27, no.1., 013002.

2.3 MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO PARA LA SÍNTESIS DEL OG

Para sintetizar el OG, el método con mayor rendimiento y efectividad es el de Hummers. Es sencillo y viable a escala industrial¹⁶, sobre todo porque el material precursor es el grafito.

El grafito se considera una estructura de capas superpuestas de grafeno. Para separar dichas capas, se somete el grafito a un proceso de oxidación con ácido sulfúrico y permanganato de potasio, siendo éste último el agente oxidante. De esta manera se forman los grupos funcionales oxigenados que proporcionan las propiedades del OG¹⁹.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL OG

Para identificar y conocer las características estructurales del OG se emplearon las siguientes técnicas:

2.4.1 Espectroscopía Ráman e infrarrojo (FTIR) Con estas técnicas se puede observar sobre el ordenamiento de la estructura y los tipos de enlaces presentes en el OG y en las cuentas, debidos al proceso de oxidación. Estas técnicas se basan en la dispersión (efecto Ráman) y la absorción de la luz por los materiales a estudiar y revelan la información de dichos compuestos al alterar los estados vibracionales y los cambios que presenta la longitud de onda de la luz incidente^{21 22}.

²¹ NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 49. ISBN: 978-0-471-74339-2

²² Chase, D. & Rabolt, J. F. Fourier Transform Raman Spectroscopy. From Concept to Experiment. Londres: Academic Press, INC, 1994. P. 111. ISBN 0-12-169430-5

2.4.2 Difracción de rayos X (DRX) Para obtener información de la estructura interna se utilizó esta técnica. Está basada en la ley de Bragg, la cual relaciona el ángulo de dispersión del haz de rayos X con el espaciado entre los planos cristalográficos, esta técnica ofrece información sobre el factor de ordenamiento de las cuentas (el grado de ordenamiento interno de la estructura) y el espaciado entre los planos cristalográficos²³.

2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) Esta consiste en lanzar un haz de electrones a una muestra, la cual debe ser conductora o tener un recubrimiento de un material conductor como el oro, para que con la interacción entre los electrones y la muestra se obtenga una imagen de alta resolución sobre la topografía de la superficie. Dicha interacción desprende electrones secundarios, cuya señal ofrece la información topográfica, y electrones retro dispersados, que también ofrecen información de la superficie con menor resolución, pero sensible al número atómico. Con esta técnica se examinó la estructura externa e interna de las cuentas²⁴.

²³ LADD, Max y PALMER, Rex. Structural determination by X-ray Crystallography. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. p.224-227. ISBN-HB: 0-306-47453-0

²⁴REIMER, Ludwig. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. P. 1-10. ISBN 978-3-662-13564-8

2.5 ADSORCIÓN

La adsorción consiste en la retención de uno o varios componentes en la superficie de una sustancia. Esto se debe a fuerzas superficiales o a la interacción entre el componente a adsorber, conocido como adsorbato, y la superficie del adsorbente²⁵.

Existen dos tipos de adsorción. La primera es la adsorción física, en la cual el adsorbato se adhiere por fuerzas electrostáticas a la superficie del adsorbente, sin cambiar su configuración química. El otro tipo es la adsorción química que, a diferencia de la anterior, la sustancia adsorbida cambia químicamente^{26,27}. En este proyecto se visualizó la primera.

Para medir la capacidad de adsorción de las cuentas se empleará la técnica UV-VIS. Ésta técnica permite conocer en los elementos o moléculas el máximo de absorbancia de la radiación, en el rango de 250 a 800 nm de longitud de onda. Dicho máximo de absorbancia está relacionado con la concentración de soluto en la solución, siendo el AM el soluto en este caso. De esta manera, se mide indirectamente la concentración de colorante. Cuando se dice absorbancia se refiere a la radiación electromagnética Absorbida por la solución, mientras que la

²⁵ KISILEV, A. V. Adsorption properties of hydrophobic surfaces. En *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968, vol. 28, Issues 3–4, p. 430-442.

²⁶ REQUENA RODRIGUEZ, Alberto y BASTIDA PASCUAL, Adolfo. *Química Física. Problemas de Termodinámica, Cinética y Electroquímica*. México: Alfaomega, 2009. p. 239. ISBN: 978-697-707-533-2

²⁷ TUBERT I. y VICENTE T. Para saber, experimentar y simular. En: *Revista Educación Química*, 2012 vol. 23, no.4., p. 186-190

Adsorción se refiere a la cantidad de colorante adherido en la superficie de las cuentas de OG.

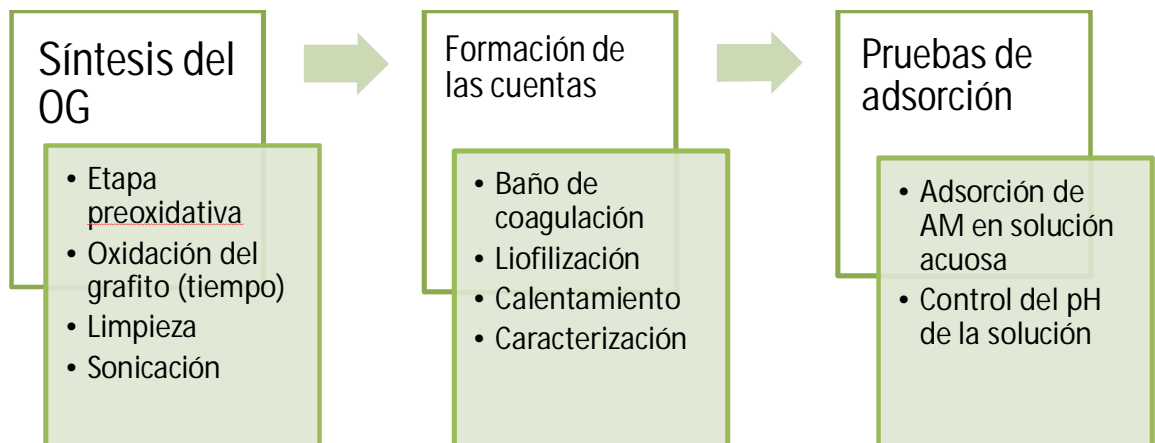
El uso de azul de metileno como el adsorbato facilitará el análisis de la adsorción, debido a la rápida detección de su longitud de onda y a su sencilla identificación por el equipo, dado que ya se ha utilizado en proyectos anteriores en el laboratorio. Además, dicho colorante es de uso común en este tipo de estudios²⁸.

²⁸ CHAPARRO, Cinthia; CABANZO, Rafael y MEJÍA, Enrique. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO. En Revista Colombiana de Materiales. no. 5, p. 131-139

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Este proyecto se realizó en tres etapas principales, las cuales están resumidas en la figura 2. La primera etapa es la síntesis de la dispersión del óxido de grafeno, en la cual se emplearon diferentes tiempos de oxidación para las cuentas. La segunda etapa es la formación de las cuentas y su caracterización. La última etapa consistió en las pruebas de adsorción y su análisis con espectroscopía UV-Vis, mirando el tiempo de oxidación del OG y el pH de la solución.

Figura 2. Pasos de la metodología.



3.1 SÍNTESIS DEL OG

El procedimiento se describirá en la proporción utilizada para los procesos, según la figura 3. En la primera etapa se requirió 1 gramo (g) de polvo de grafito (UMCAR, spectroscopic powder sp-1), al cual se le adicionó 50 mililitros (ml) de ácido sulfúrico (98% concentrado, J.T Baker) y se puso en agitación suave en un baker para dispersar el grafito en el ácido. Luego se agregó 0,5 g de permanganato de potasio en polvo (KMnO_4 , JTBaker) cada 40 segundos hasta completar 6 g. Éste se debe adicionar lentamente dado que la reacción es exotérmica y la temperatura puede elevarse de manera drástica.

Cuando se termina la adición del KMnO_4 , comienza el conteo del tiempo de oxidación. Durante el tiempo de oxidación, la mezcla de grafito se mantiene a 55°C en agitación moderada (usualmente 400 rpm). En este proyecto se manejaron 3 tiempos, los cuales fueron 3, 6 y 8 horas. El tiempo de oxidación se detuvo con la adición de agua destilada, para bajar la temperatura, y peróxido de hidrógeno para reducir el permanganato residual.

Para eliminar el ácido sulfúrico, se sometió el material oxidado (óxido de grafito) a un proceso de purificación. La purificación del material se realizó a través de múltiples centrifugaciones efectuando lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH de aproximadamente 6. En los dos últimos lavados se utilizó agua deionizada (tipo 1) para una mejor limpieza.

El óxido de grafito fue liofilizado para eliminar el agua y, de esta manera, controlar la concentración de la dispersión de OG pesando la cantidad indicada del material seco y adicionando agua tipo 1 hasta obtener una concentración entre 3 y 4% en peso (concentraciones menores no permitieron la formación de las cuentas, mientras que las mayores no tienen fluidez para entrar o salir de la jeringa). Por último, se aplicó ultrasonido con una sonda de 20KW al 50% por dos minutos para homogeneizar y exfoliar las capas del óxido de grafito y obtener de esta forma el OG.

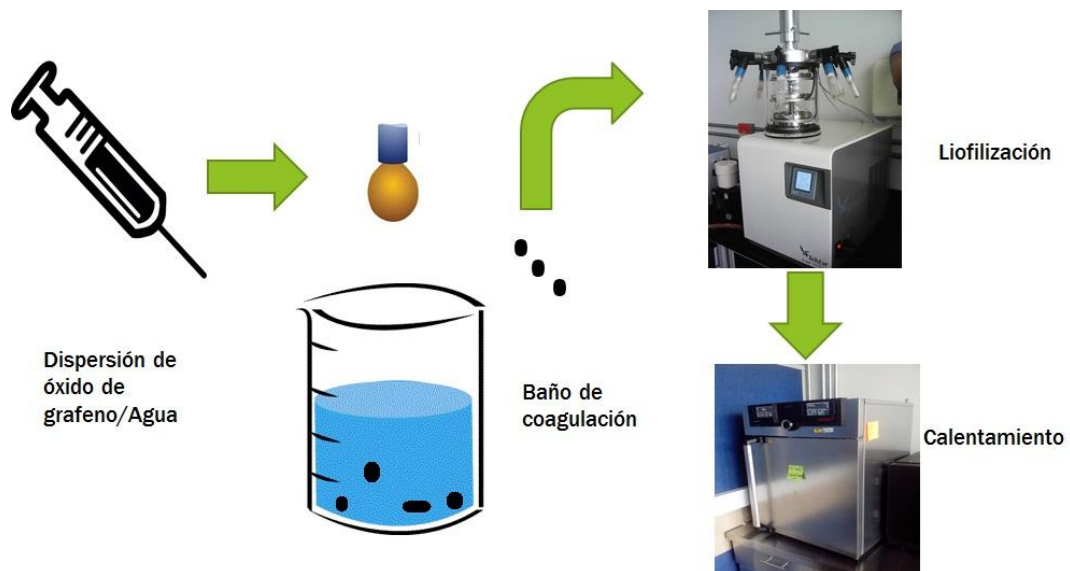
Figura 3. Procedimiento de la síntesis del OG.



3.2 FORMACIÓN DE LAS CUENTAS

Este procedimiento se basa en el proceso de emulsificación. Se agrega el OG gota a gota con la punta de la aguja de dos tipos de jeringa al baño de coagulación (jeringa de inyecciones normales con aguja de tamaño estándar y jeringa de insulina, con aguja de menor diámetro). El baño consiste en una solución del agente coagulante, el cual fue primeramente el cloruro de calcio (CaCl_2) y después se probó el CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio), en agua y etanol (2% en peso del agente coagulante y 4% en peso de etanol). Dicho baño necesita de etanol para disminuir la tensión superficial del agua y, de esa manera, las cuentas no pierdan su morfología esférica al penetrar el baño. La altura en la que se ubica la aguja de la jeringa sobre el baño no es mayor a 5 mm.

Figura 4. Procedimiento para la formación de las cuentas



Una vez la gota entra en el baño, se forma una capa externa en el material, que es la coraza, y empieza el agente coagulante a penetrar la cuenta, de manera que se forma la floculación interna y se coagule el óxido de grafeno. Esto hace que pierda su afinidad con el agua y no se disperse en ella. Además, se organizan las láminas, formando una estructura como la de la figura 7, de microscopía SEM. De acuerdo a Bao¹⁴, se debe dejar al menos 30 minutos, por lo que se dejó 2 horas para tener certeza de que la coagulación fue completa.

Después de acabado el tiempo de coagulación, se extrajo la solución del recipiente donde estaban las cuentas y se limpiaron con agua tipo 1. Si la coagulación fue efectiva, entonces las cuentas pueden sobrevivir el lavado, el cual requiere de cierta agitación. Las cuentas más pequeñas fueron las de la aguja de la jeringa de insulina. Luego de eso, se secaron por liofilización. El diámetro de las cuentas pequeñas estaba entre 1 y 2 mm, mientras que el de las cuentas más grandes es de 3 a 4 mm. Las cuentas obtenidas fueron caracterizadas por las técnicas mencionadas anteriormente.

3.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

Se realizaron dos montajes con el fin de probar la estabilidad de las cuentas en el proceso. El primero se puede ver en la figura 5, el cual consistió en añadir 125 mg de cuentas de CaCl_2 de 6 horas de oxidación (6h) a una solución de 50 ml de colorante en agua, con una concentración de 50 μM , y someterla a una agitación

lenta por una hora. Cuando el tiempo terminó, se comprobó el estado de las cuentas, las cuales desprendieron bastante material, pero se seguía visualizando las cuentas.

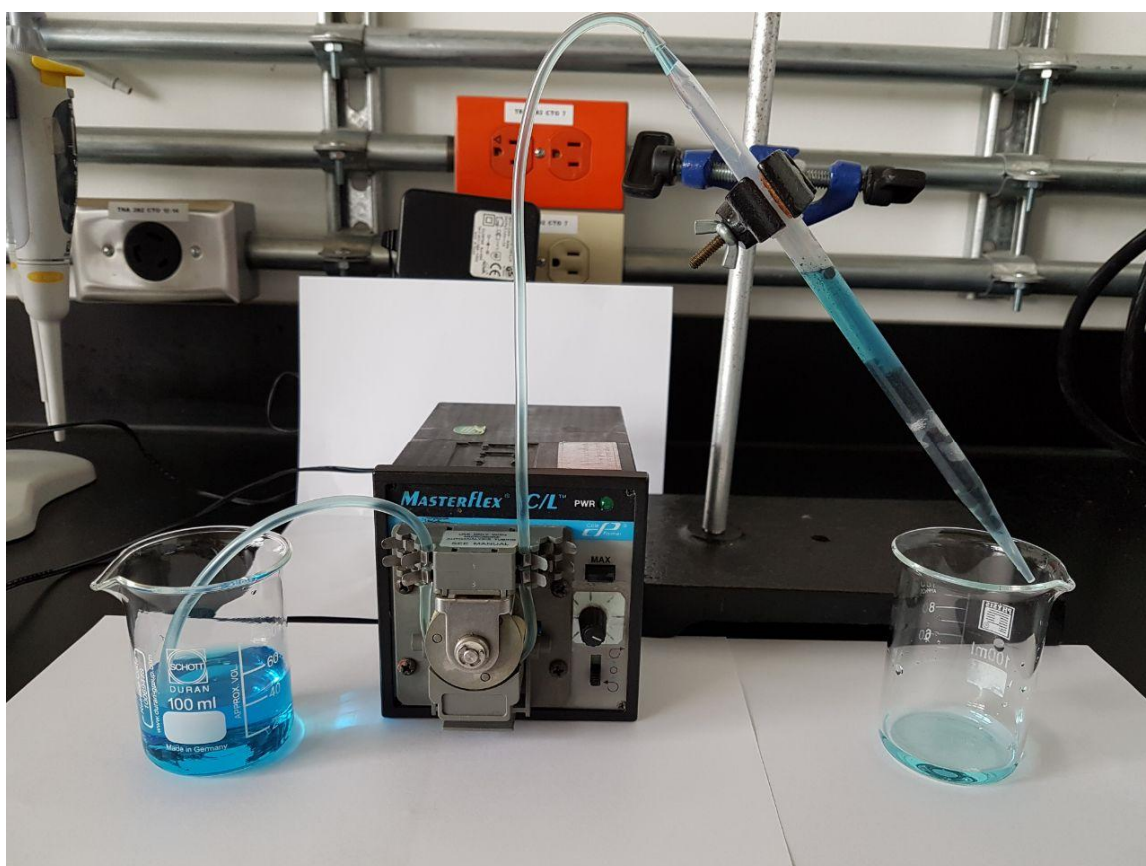
Figura 5. Montaje 1 de adsorción. Agitación



El segundo montaje se puede visualizar en la figura 6. En él, se utilizó la misma masa de cuentas y la misma cantidad de solución de colorante (125 mg de cuentas hechas con CaCl_2 , 50 ml de $50 \mu\text{M}$). Ésta última se pasó por una manguera

(mediante la aplicación de fuerza con una bomba peristáltica) hacia un filtro montado con las cuentas, en el cual el colorante interactuaba con dichas cuentas para la adsorción y el agua seguía su curso hasta salir del filtro. Una vez pasaba toda el agua, se terminaba el primer ciclo. Se hicieron cinco ciclos más (hasta completar la hora) y se tomó una muestra para medir la absorbancia. Dado que el montaje es más práctico y las cuentas estaban intactas después de cada ciclo, se utilizó para los procedimientos posteriores

Figura 6. Foto del montaje 2 de adsorción. Filtro de cuentas.



Según la ley de Beer-Lambert, para valores de absorbancia menores a 1 ésta tiene una correlación lineal con la concentración del soluto. Por lo tanto, se comparó la absorbancia entre los dos métodos, siendo mejor el segundo. Además, como se mencionó anteriormente, en el método de agitación las cuentas desprendían bastante material, lo cual no es bueno para aplicaciones prácticas, mientras que el montaje con la bomba peristáltica es más seguro y mantiene las cuentas intactas.

Una vez elegido el montaje se determinó cuál agente coagulante era el más indicado para la adsorción. El montaje dos se modificó, de manera que la manguera que succionaba estuviera en el mismo vaso del filtro de salida y el proceso se mantuviera continuo por 12 horas. Se utilizó 125 mg de cuentas de 6h de CTAB y CaCl_2 y 50 ml de solución de colorante en agua tipo 1 de 50 μM . En la sección de resultados y análisis se describió lo sucedido. De esta prueba se decidió emplear las cuentas hechas con CaCl_2 para los procesos posteriores.

Después de mirar el agente coagulante, se usaron 125 mg de cuentas de 3h, 6h y 8h de oxidación para elegir cuál de estos tiempos es el más óptimo para la adsorción. Con las cantidades mencionadas anteriormente de la solución de colorante en agua, se procedió con el método elegido para cada tiempo de oxidación.

Luego se consideró el pH de la solución del colorante para la adsorción. Se preparó una solución ácida de 50 ml, con concentración de 1 mM de HCl en agua tipo 1 para un pH aproximado de 3; 50 ml de agua tipo 1 como el solvente neutro (el pH del agua utilizada estaba entre 6 y 7) y una básica de 50 ml, de 1 mM de NaOH en agua tipo 1 para un pH cercano a 11. Dichas soluciones se emplearon como solvente del azul de metileno para las diferentes pruebas.

Con los solventes anteriores, se prepararon soluciones de colorante con distintas concentraciones del colorante para realizar las curvas de calibración. Se midió la absorbancia con el equipo de UV-Vis y las curvas están en los anexos L y M. Después, se hizo el montaje 2 descrito con 125 mg de cuentas y se pasó por seis ciclos cada solución, midiendo la absorbancia en cada ciclo. Con estos datos se determinó el pH apropiado para la adsorción.

Por último, se analizó el comportamiento de las cuentas según el tamaño. Como se utilizó dos tipos de agujas, se clasificaron las cuentas como pequeñas y grandes (las pequeñas de la aguja de insulina y las grandes de la de tamaño 21 G estándar). Se utilizó el montaje 2 con 100 mg de cuentas de los dos tamaños y 50 ml de solución de colorante en agua tipo 1 con concentración inicial de 50 μ M; y se

pasaron tres ciclos, midiendo la absorbancia en cada ciclo. Los resultados están en la tabla 8.

3.4 CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar las cuentas se tuvieron en cuenta dos aspectos: el tiempo de oxidación de las cuentas y la estructura de estas. En la estructura se analizaron dos partes, las cuales son la coraza externa y la estructura interna. Para examinar esto, se partieron las cuentas por mitad y se aplicó la respectiva técnica por el lado correspondiente. Para las técnicas Raman e Infrarrojo se analizó la muestra por la coraza y por su interior. En la técnica de microscopía se observó primeramente la cuenta completa (de cada tiempo de oxidación) para visualizar la coraza, y después se observó la cuenta partida en su interior. En difracción de rayos se analizó la muestra pura sin alteración.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

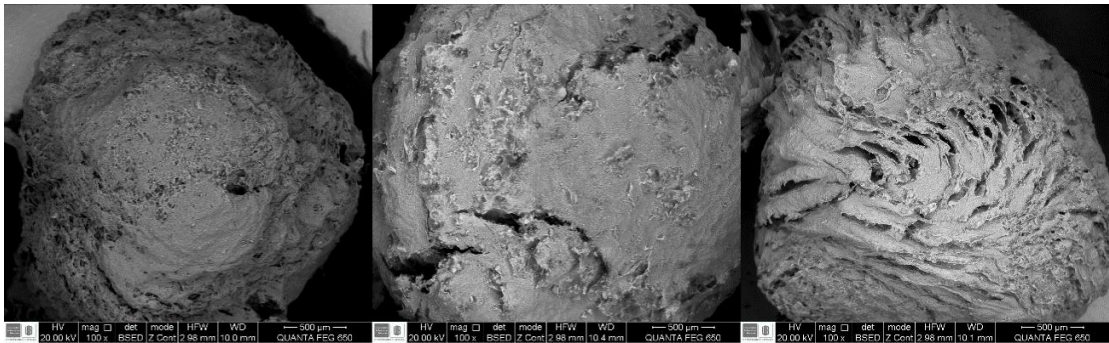
4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 Microscopía de barrido electrónica (SEM): Con esta técnica se observó la estructura externa e interna de las cuentas. En cada figura se puede ver la escala y los detalles acerca de la imagen. También se realizó SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy) para un análisis elemental en determinadas zonas, para identificar la cantidad de cloro, calcio, carbono y oxígeno, con el fin de conocer las proporciones de dichos elementos debidas a la coagulación.

En la figura 7 se puede ver la parte externa de cada una de las cuentas con diferentes tiempos de oxidación. La coraza de la cuenta de 3h es más concisa y menos porosa (izquierda), mientras que la coraza de la de 8h es más abierta y porosa (derecha). Al examinar la porosidad entre las tres cuentas, la porosidad se hace más notoria al aumentar el tiempo de oxidación del OG. Esto indica que dicho tiempo afecta la estructura externa de la coraza, haciéndola más porosa cuando el tiempo de oxidación aumenta.

Como el tiempo de oxidación está relacionado con la cantidad de grupos oxigenados (cantidad relativa de oxígenos del porcentaje atómico relativo en las tablas 1,2 y 3), entonces la porosidad se atribuye a estos grupos en el OG, que abren espacio en la lámina que conforma la coraza. Entre más grupos oxigenados en la coraza, mayor será la porosidad de ésta.

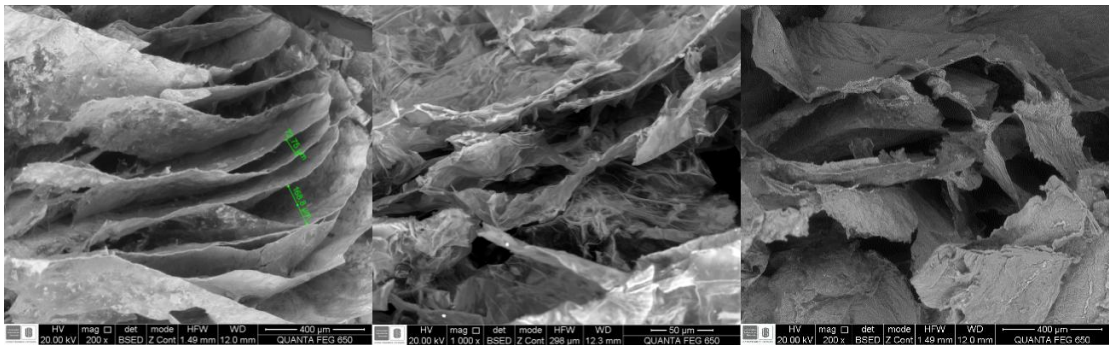
Figura 7. Micrográficas externas de las cuentas.



En la figura 8 se puede visualizar la estructura interna de las cuentas. Se puede apreciar las hojuelas de OG para cada tipo de cuenta, siendo la de 3h la de la izquierda, 6h la del medio y 8h la última. El espacio interlaminar medido está entre 50 y 200 μm .

Las láminas tienen apariencia de velos arrugados y la estructura parece ser más desordenada cuanto más tiempo de oxidación, indicando que la oxidación del OG genera desorden en la formación de las láminas internas. El espacio interlaminar permite que el agua absorbida pueda interactuar con dichas láminas para que ocurra la fisisorción del colorante.

Figura 8. Estructura interna de las cuentas



En la figura 9 y en los anexos está el análisis elemental de las cuentas de diferentes tiempos. Los porcentajes atómicos relativos con respecto a la muestra analizada están en las tablas 1,2 y 3. Se puede apreciar que para el tiempo de oxidación de 8 horas la cantidad relativa de átomos de cloro y calcio en las cuentas es la mayor, mientras que para las de 3 horas es la menor. Esto se debe a la cantidad de iones del agente coagulante que interactúan con los grupos oxigenados, la cual es mayor en cuanto haya más grupos oxigenados, es decir, más tiempo de oxidación. Esto puede influir en la eficiencia o velocidad de adsorción, ya que puede disponer menos grupos oxigenados para la interacción con el colorante.

Figura 9. Análisis elemental de las cuentas de 3 h por SEM

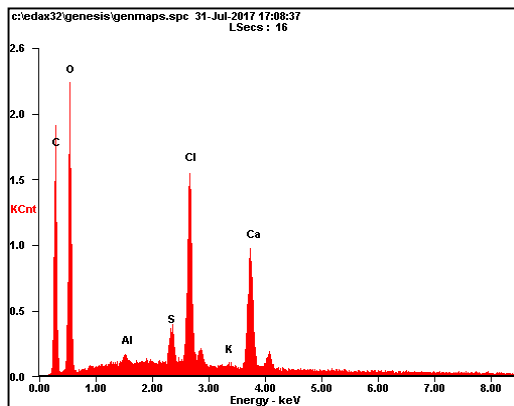


Tabla 1. Análisis elemental de las cuentas de 3h, en donde Wt% representa el porcentaje relativo en peso del elemento y At% el porcentaje relativo atómico en la muestra analizada.

<i>Elemento</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	40.8	53.06
<i>O</i>	39.54	38.6
<i>Al</i>	0.32	0.18
<i>S</i>	1.56	0.76
<i>Cl</i>	9.15	4.03
<i>K</i>	0.24	0.1
<i>Ca</i>	8.39	3.27
<i>Matrix</i>	Corrección	ZAF

Tabla 2. Análisis elemental de las cuentas de 6h.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	35.02	48.57
<i>O</i>	37.13	38.67
<i>Al</i>	0.28	0.21
<i>S</i>	0.87	0.54
<i>Cl</i>	2.09	1.08
<i>K</i>	13.07	6.14
<i>Ca</i>	0.39	0.17
<i>Matrix</i>	Corrección	ZAF

Tabla 3. Análisis elemental de las cuentas de 8h.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	33.64	47.43
<i>O</i>	36.87	39.03
<i>Al</i>	0.34	0.22
<i>S</i>	1.13	0.59
<i>Cl</i>	16.11	7.69
<i>K</i>	0.37	0.16
<i>Ca</i>	11.54	4.88
<i>Matrix</i>	Corrección	ZAF

4.1.2 Espectroscopía raman: Se tomaron los espectros Raman de las cuentas de los tres tiempos de oxidación. Los espectros están en los anexos 10-15. Se puede apreciar las bandas características del óxido de grafeno, las cuales son la D, relacionada con el desorden y defectos en las estructuras basadas en el grafeno en los y bordes ocasionados por los grupos oxigenados en aproximadamente 1350 cm^{-1} , y la banda G propia de la estructura del grafito producida por el modo E_{2g} de los átomos de carbono en hibridación sp^2 y en aproximadamente 1590 cm^{-1} ^{29 30}.

Se calculó y se comparó las intensidades de las bandas D y G. La razón I_D/I_G proporciona información acerca de que tanto defectos tiene la estructura grafénica³¹. Si la razón es menor a 1, quiere decir que el material tiene pocos defectos, que en este caso se refiere mayormente a los grupos oxigenados y al agente coagulante. En la tabla 4 están los resultados de dichos cálculos, siendo mayor la razón del de 8h, lo cual concuerda con el análisis elemental del SEM-EDS. Sin embargo, hay una discrepancia en la parte interna de 6h. En la micrografía interna, las hojuelas están desordenadas, lo cual influyó en la toma del espectro raman, ya que al calentar la muestra con la iluminación del láser ésta se dilataba, afectando el punto de enfoque del haz láser y disminuyendo la intensidad recibida.

²⁹ CASIRAGHI, C, *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene Edges. En: Nano Letters. Marzo, 2009, vol. 9, no.4., p.1433-1441.

³⁰ Childres, Isaac, *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. 2013 p. 403-411

³¹ JIA, Li; DONG, Lini y ZHU Liande. Stripping voltammetry at graphene oxide: The negative effect of carbonaceous debris. En: Applied Materials Today. Septiembre, 2017, vol. 8, p. 26-30.

Figura 10. Espectro Raman de las cuentas de 3 h externo.

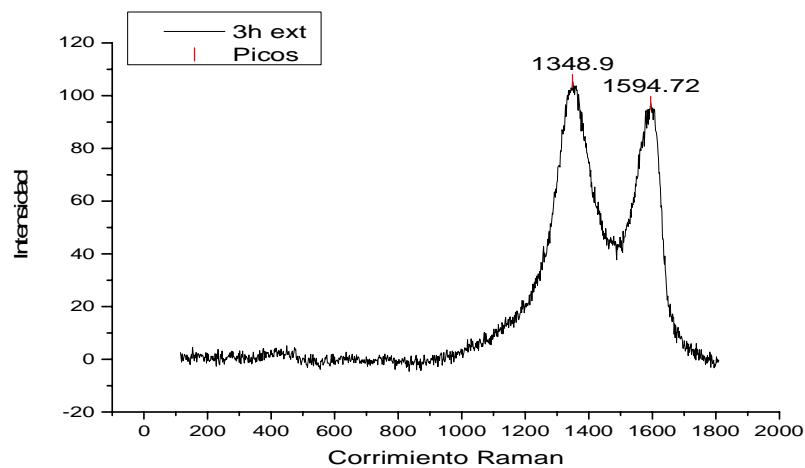


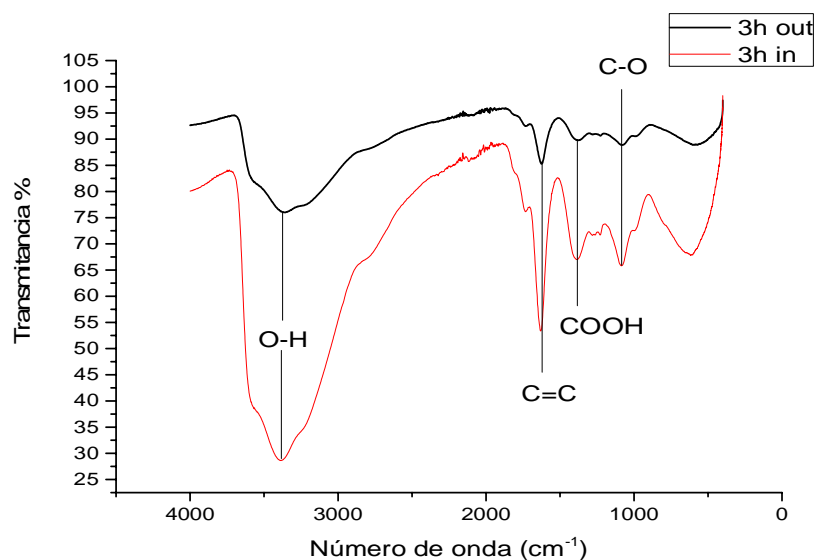
Tabla 4. Cálculo de intensidades de las bandas de los espectros raman.

	Parte externa			Parte Interna		
	3h	6h	8h	3h	6h	8h
Intensidad D	204541.654	122469.348	226603.455	171688.566	130974.808	119485.005
Intensidad G	106485.720	63398.509	105597.981	71532.565	61284.092	48744.189
I_D/I_G	1.9208365	1.9317386	2.1459071	2.4001455	2.1371747	2.4512666

4.1.3 Espectroscopía infrarrojo: Los espectros infrarrojos de cada uno de los tiempos de oxidación muestran la presencia de distintos grupos funcionales oxigenados en las cuentas. Los enlaces están identificados en la figura 11 y en los

anexos H e I, en las cuales se compara la parte externa de la cuenta (out) con la parte interna (in) para cada tiempo de oxidación.

Figura 11. Espectro infrarrojo de las cuentas de 3h



En cada uno de los espectros se evidencia la similitud entre la estructura externa e interna, ya que presentan las mismas bandas en los mismos números de onda, indicando que, tanto en la coraza como en las hojuelas internas, no hay diferencia en la estructura, ya sea con la ausencia de algún grupo o la presencia de un tipo de enlace distinto. En aproximadamente 3395 cm⁻¹ se puede identificar el estiramiento de los enlaces -OH, en 1631 los enlaces C=C de los anillos de la estructura original del grafito, entre 1227 y 1384 cm están los enlaces C-O-C y -COOH característicos

de epóxidos y carbonilos y en 1090 cm los enlaces C-O de los alcoholes. Estos valores corresponden con los de la literatura³⁴³²³³³⁴.

4.1.4 Difracción de rayos X: En la figura 12 y en los anexos J y K están los difractogramas de las cuentas. En cada uno se ve un pico intenso en aproximadamente 10°, el cual corresponde al OG³⁴, y diversos picos menos intensos, en especial los cercanos a 50 y 60°, los cuales son atribuidos a los pequeños cristales del cloruro de calcio³⁵, que mantienen la estructura esférica de las cuentas y se detectaron en esta técnica. Esto, junto con el análisis elemental de la microscopía, comprueba la presencia del agente coagulante en pequeñas proporciones comparada con el OG.

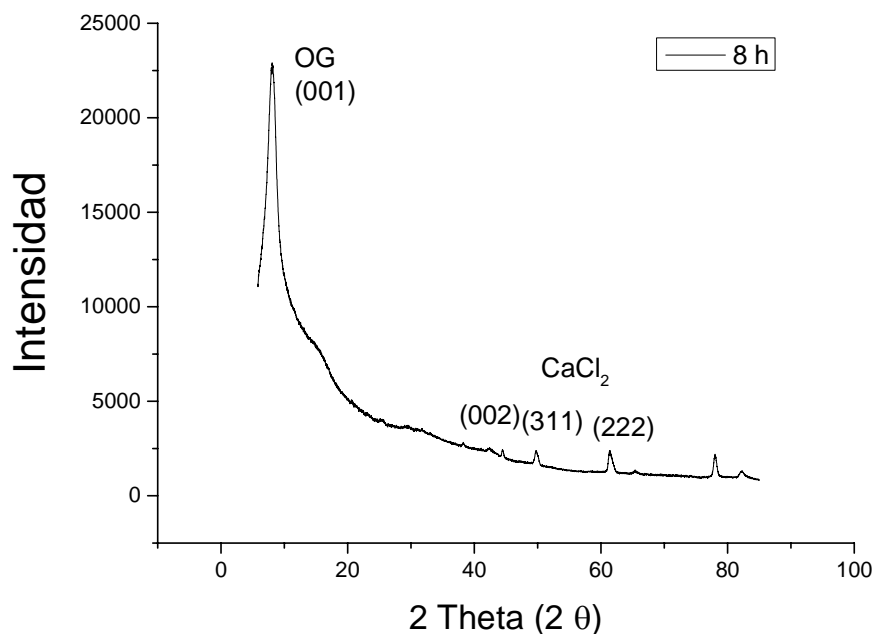
³² Giang, H., *et al.* Removal of Cd 2+ and Cu 2+ ions from aqueous solution by using Fe-Fe 3 O 4 /graphene oxide as a novel and efficient adsorbent. En: Materials Research Express. Octubre, 2016, vol. 3, no.10., 105603

³³RANA, Surjyakanta, *et al.* Organo functionalized graphene with Pd nanoparticles and its excellent catalytic activity for Suzuki coupling reaction. En: Applied Catalysis A: General. Septiembre, 2015, vol.505, p. 539-547.

³⁴ BAOWEI, Yu, *et al.* Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge. En: Materials Chemistry and Physics. Septiembre, 2017, vol. 198, p. 283-290.

³⁵ HE, Qian, *et al.* Polymethylene-b-poly (acrylic acid) diblock copolymers: Aggregation and crystallization in the presence of CaCl₂. En European Polymer Journal. Agosto, 2017, vol.95, p. 174-185.

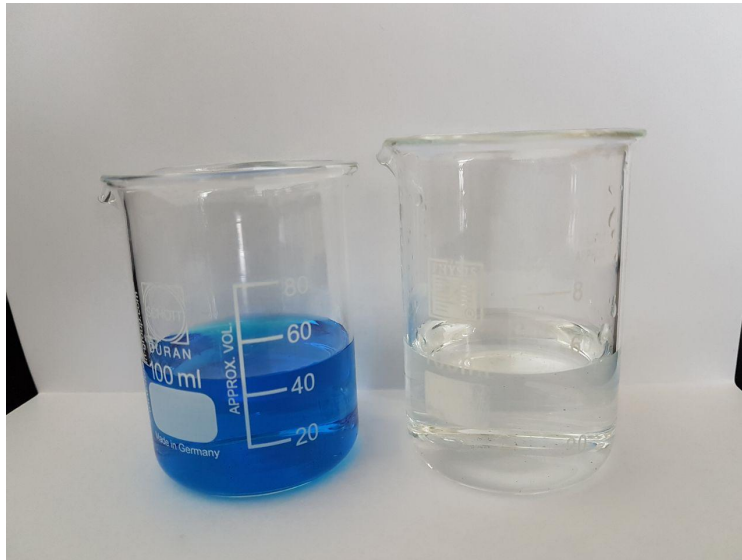
Figura 12. Difractograma de las cuentas de 8h



4.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

El resultado de la prueba del agente coagulante está en la figura 13, en la cual el vaso de la izquierda pertenece a la solución trabajada por las cuentas de CTAB y el vaso de la derecha está la solución sin colorante limpiada por las cuentas de CaCl_2 . Esto se debe a que el coagulante interactuó por completo con los grupos oxigenados del OG, disponiendo pocos o ninguno para la fisorción del colorante, mientras que el CaCl_2 sólo interactuó lo suficiente para permitir la coagulación, dejando disponibles varios grupos oxigenados que adsorbieron de manera efectiva el colorante. Debido a esto, se emplearon las cuentas de CaCl_2 para las pruebas posteriores y la caracterización.

Figura 13. Foto de las soluciones de colorante después de 12 horas de adsorción en ciclo continuo. El vaso de la izquierda: CTAB. El de la derecha: CaCl_2 .



Para los análisis cuantitativos de la adsorción del colorante se realizaron curvas de calibración de la absorbancia y la concentración del colorante en el agua (sin pH alterado y con pH ácido y básico). Dichas curvas están en el anexo L, y en la tabla 5 se reportan los valores de las pendientes de las rectas, con los que se relaciona la absorbancia con la concentración.

Tabla 5. Ajuste lineal de la absorbancia y la concentración del colorante [μM]

Parameters	Sin alterar	pH 3	pH 11
Adj. R-Square	0.99719	0.99942	0.99865
Pendiente	0.06788	0.06768	0.06692
Intercepto	-0.01124	0.01139	-0.02827

El valor de R^2 es muy cercano a uno, se puede apreciar la dependencia lineal entre la absorbancia y la concentración del colorante (a 664 nm) en las tres situaciones, es decir, sin alteración del pH, con pH ácido y pH básico. Los valores de las constantes para el pH sin alteración, para el ácido y el básico son 0,06788, 0,06768 y 0,06692 respectivamente.

Usando el valor de la pendiente se calculó la concentración de cada muestra, después del respectivo ciclo, y los valores están en la tabla 6. En esta tabla se puede observar que para los dos primeros ciclos las cuentas de 3h tienen mejor adsorción, disminuyendo la concentración de colorante en aproximadamente 80%. Después del tercer ciclo no hay mucha diferencia entre los tiempos de oxidación, a lo cual se llegó a una remoción mínima del 97% del colorante en el ciclo 6. Esto indica que se puede usar cualquiera de los tres tiempos para llegar a un buen resultado, pero para optimizar los procesos y disminuir el tiempo de síntesis, es más acertado escoger las cuentas de 3 horas de oxidación.

Los resultados de la prueba del pH están en la tabla 7. Se puede observar que en el ciclo 6 en pH básico las cuentas no alcanzan a remover el 70% del colorante, mientras que en el pH ácido se remueve 93% aproximadamente. Sin embargo, estos resultados no son tan efectivos comparado con la adsorción en agua con pH no modificado.

En el caso de pH básico, los aniones de la base interactúan con los cationes del colorante antes de que interactúen con los grupos oxigenados del GO, de manera que pocos iones de colorante son adsorbidos. En cuanto al pH ácido, hay mayor presencia de cationes (los del colorante y los del ácido) que intervienen en el proceso, haciendo que las cuentas adsorban tanto los iones del colorante como los del ácido de la solución. Este resultado comprueba el hecho de que el proceso de adsorción es mayormente físico, y hay dos consecuencias. La primera, es preferible no adicionar ningún ácido o base para optimizar el proceso. La segunda implica que las cuentas sirven para subir pH ácidos y, probablemente, remover ácidos.

Tabla 6. Concentración de la solución de colorante después de cada ciclo de adsorción de las cuentas de cada tiempo de oxidación.

Ciclos	Concentración [μM]		
	8 h	6 h	3 h
Inicial	50.000	50.000	50.000
1	28.358	26.343	21.940
2	12.612	12.761	10.746
3	5.970	5.821	5.075
4	3.358	2.687	2.090
5	1.866	1.343	0.970
6	1.269	0.821	0.746
Remoción	97.46%	98.36%	98.51%

Por último, se evaluó la adsorción de acuerdo al tamaño de las cuentas en la tabla 8. A los 3 ciclos las cuentas de menor tamaño adsorbieron casi el 100% del colorante, mientras que las de mayor tamaño adsorbieron aproximadamente 89%. Esto se debe al área superficial en contacto con el colorante, la cual es mayor para las cuentas pequeñas, luego el área superficial aumenta la rapidez de adsorción. Además, dicho tamaño resultó ser estable, ya que desprendió muy poco material en el proceso.

Tabla 7. Adsorción de las cuentas de 3h para los distintos valores de pH.

Ciclos	Concentración [μM]		
	pH ~3	pH~11	Sin alteración
0	50.000	50.000	50.000
1	28.143	34.615	21.940
2	21.929	30.846	10.746
3	14.214	23.462	5.075
4	9.357	21.538	2.090
5	5.786	17.692	0.970
6	3.571	17.000	0.746
Remoción	92.86%	66.00%	98.51%

Tabla 8. Remoción de las cuentas de 6h de dos tamaños.

Ciclo	Concentración [μM]		Remoción	
	Grandes	Pequeñas	Grandes	Pequeñas
1	26.343	11.194	47.31%	77.61%
2	12.761	2.537	74.48%	94.93%
3	5.821	0.448	88.36%	99.10%

5. CONCLUSIONES

- El mejor agente coagulante entre el CTAB y el CaCl₂ para la adsorción de colorante en el agua es el CaCl₂, dado que en la adsorción las cuentas de CaCl₂ fueron más efectivas.
- Las cuentas de los tres tiempos de oxidación llegaron a remover más del 97% del colorante en el sexto ciclo, que es una gran cantidad de colorante. Al tener resultados similares, son preferibles las cuentas de menor tiempo de oxidación, dado que se requiere menor tiempo de producción.
- De la prueba del pH, los resultados indican que el proceso de adsorción es físico y el funcionamiento es óptimo cuando no hay alteración del pH. Esto significa que no se requiere contaminar el agua con ácidos o bases para que las cuentas funcionen adecuadamente.
- Del análisis elemental de la microscopía de barrido SEM-EDS se evidencia que la cantidad del agente coagulante en las cuentas depende del tiempo de oxidación de estas. Dado que los resultados fueron más favorables para las cuentas de menor tiempo de oxidación, se establece que a mayor cantidad de coagulante en las cuentas menor velocidad de absorción por ciclo.

- Las cuentas de menor tamaño tuvieron resultados más rápidos que las cuentas más grandes debidas a que tienen más área superficial en contacto con el colorante, lo que significa que dicha área tiene un rol importante en la remoción de este, de manera que a mayor área superficial, mayor rapidez de adsorción tienen las cuentas.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda probar con estructuras más planas, como cintas o discos, ya que podrían proporcionar información sobre la adsorción con respecto al área superficial. Estas geometrías se pueden lograr cambiando la forma de emulsión del óxido en el baño coagulante.
- Como la temperatura puede ser un factor importante en estos procesos, se sugiere realizar pruebas con control de temperatura, usando una sonda y el montaje realizado, teniendo el cuidado de que la temperatura no afecte los materiales utilizados.
- Se puede complementar la caracterización de las cuentas con el uso de técnicas como microscopía de fuerza atómica (AFM), análisis termogravimétrico y microscopía de transmisión electrónica, para conocer mejor las propiedades estructurales y posibles aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

CHASE, D. & RABOLT, J. F. Fourier Transform Raman Spectroscopy. From Concept to Experiment. Londres: Academic Press, INC, 1994. P. 111. ISBN 0-12-169430-5

GAO, Wei. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Springer, 2017 ISBN: 978-3-319-15500-5

KHARISOV, Ildusovich; VASILIEVNA KHARISSOVA Oxana y ORTIZ-MENDEZ, Ubaldo. CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology. CRC Press, 2015, p. 285–303. ISBN: 978-1-4665-8034-3

M. Angela y A. Meireles. Extracting Bioactive Compounds for Food Products. Theory and Applications. CRC Press, 2008, p 403-439. ISBN: 978-1-4200-6237-3

NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 49. ISBN: 978-0-471-74339-2

REIMER, Ludwig. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. P. 1-10. ISBN 978-3-662-13564-8

REQUENA RODRIGUEZ, Alberto y BASTIDA PASCUAL, Adolfo. Química Física. Problemas de Termodinámica, Cinética y Electroquímica. México: Alfaomega, 2009. p. 239. ISBN: 978-697-707-533-2

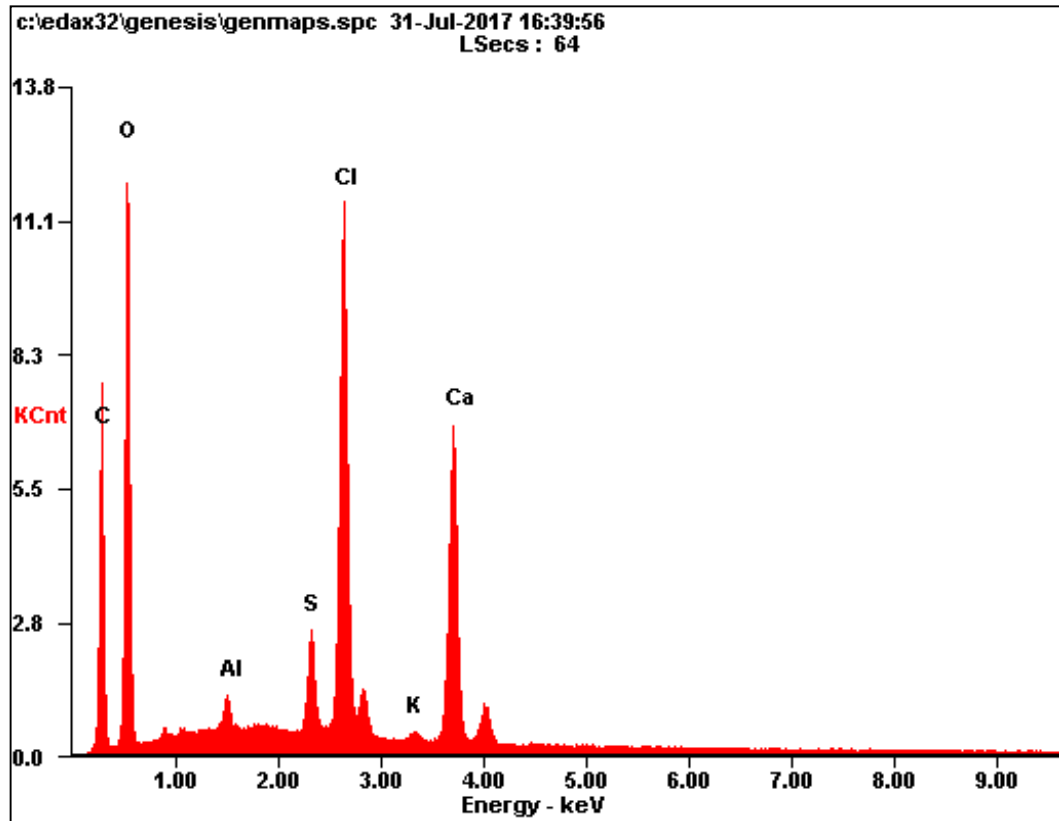
SAMOKHAVALOV, Dr. Alexander. Adsorption on Mesoporous Metal-Organic Frameworks in Solution for Clean Energy, Environment, and Healthcare. Taylor & Francis Group, 2017. Pag. 113-123. ISBN: 978-1-4987-6526-8

SKOOG, Douglas; HOLLER James y CROUCH, Stanley. Principios de análisis instrumental. Cengage Learning, Sexta edición, 2008 ISBN-13: 978-607-481-390-6

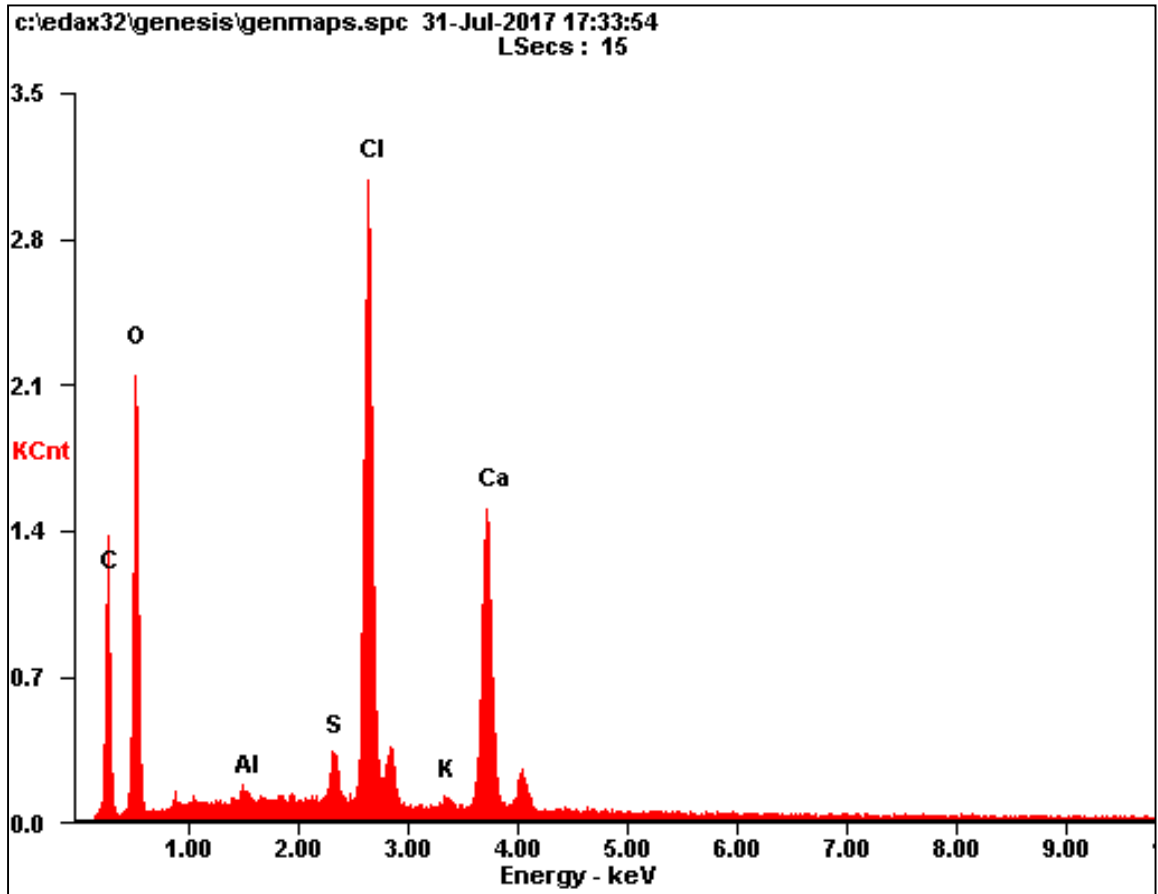
WONBONG, Choi y JO-WON, Lee. Graphene: Synthesis and Applications. CRC Press Book, Nanomaterials and their applications, 2011, p. 1-25 ISBN: 9781439861875

ANEXOS

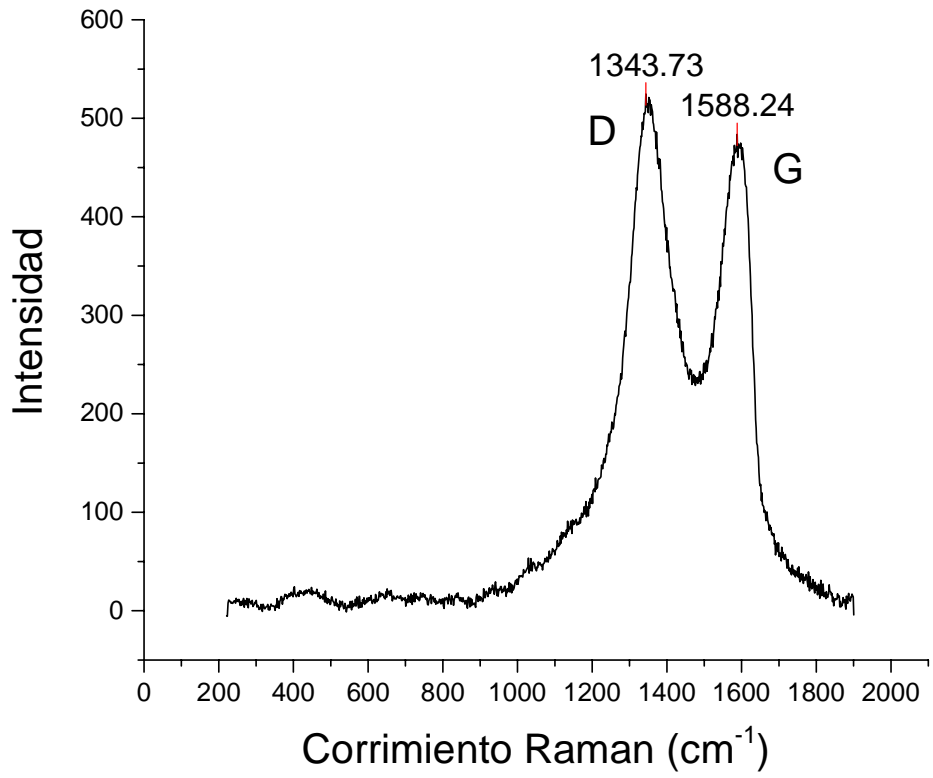
Anexo A. Análisis elemental de las cuentas de 6 h por SEM.



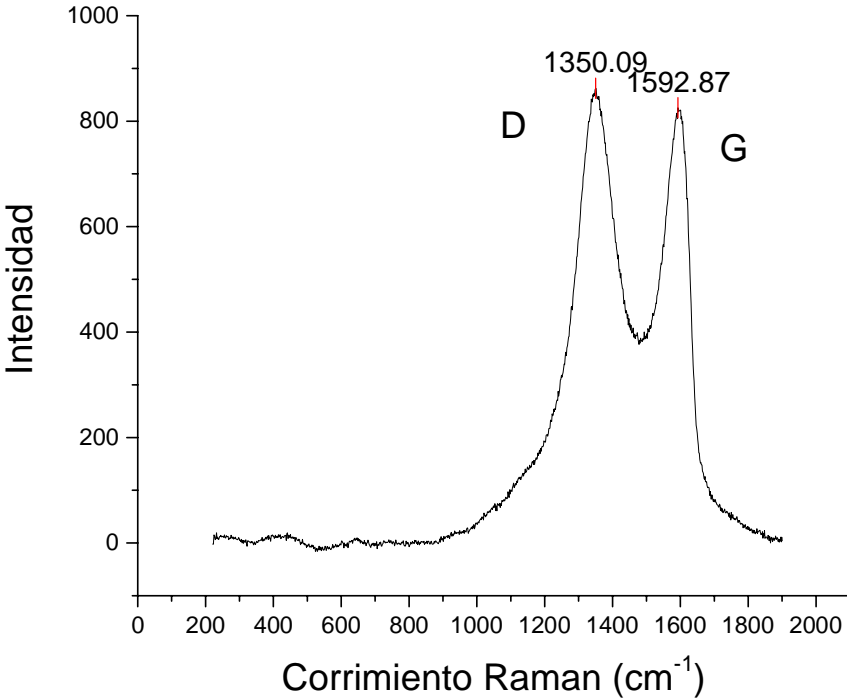
Anexo B. Análisis elemental de las cuentas de 8 h por SEM.



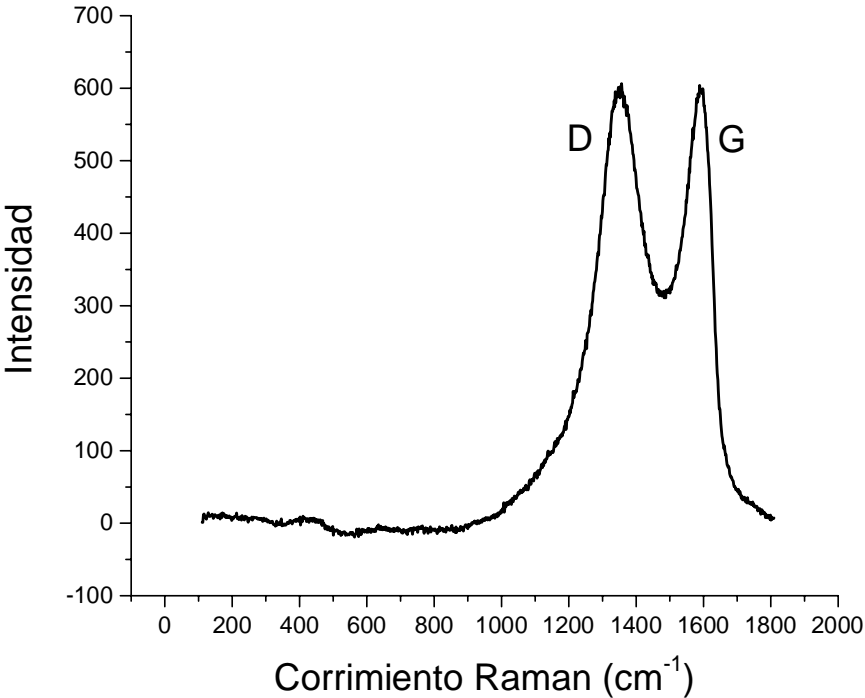
Anexo C. Espectro Raman de las cuentas de 6h externo



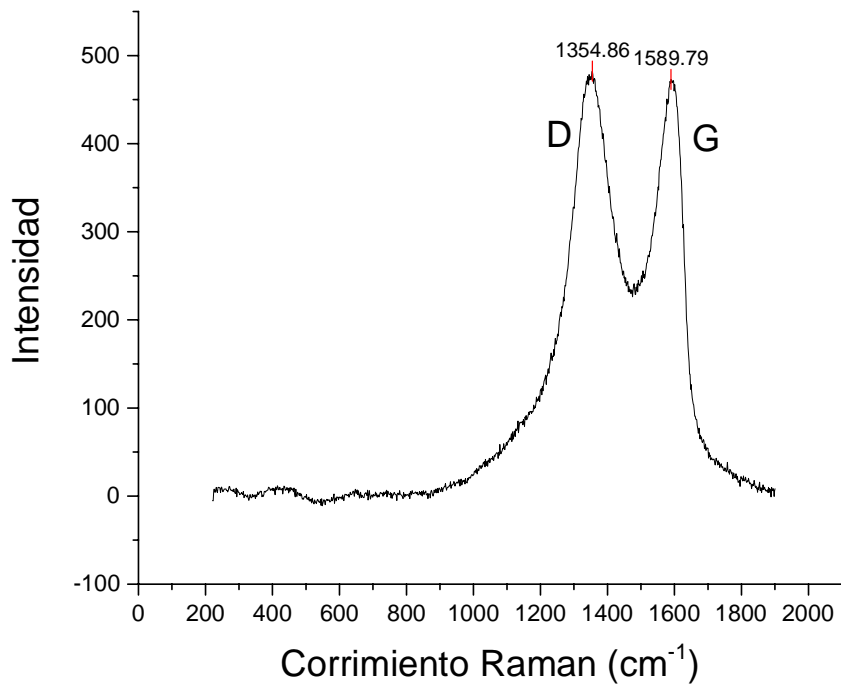
Anexo D. Espectro Raman de las cuentas de 8h externo



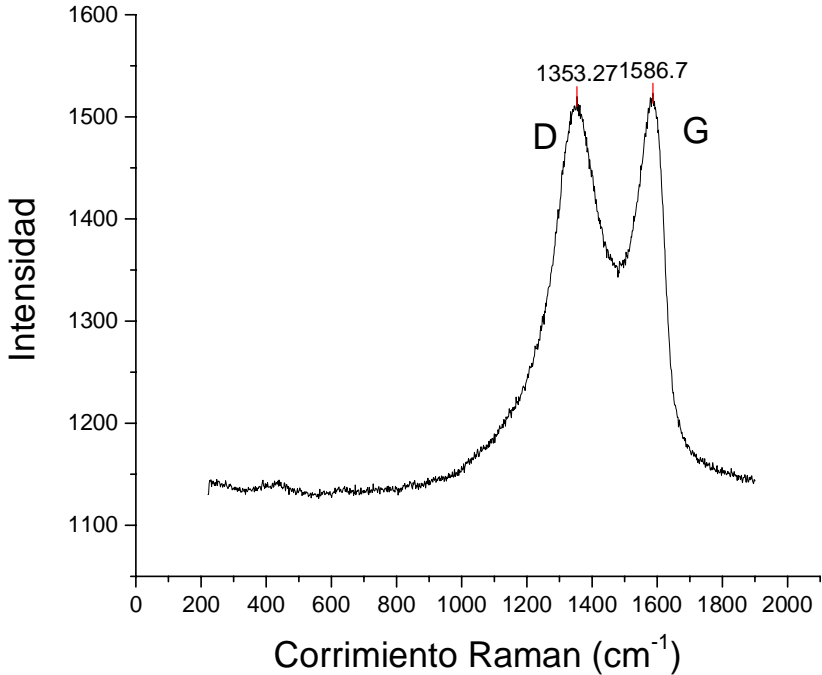
Anexo E. Espectro Raman de las cuentas de 3h interno



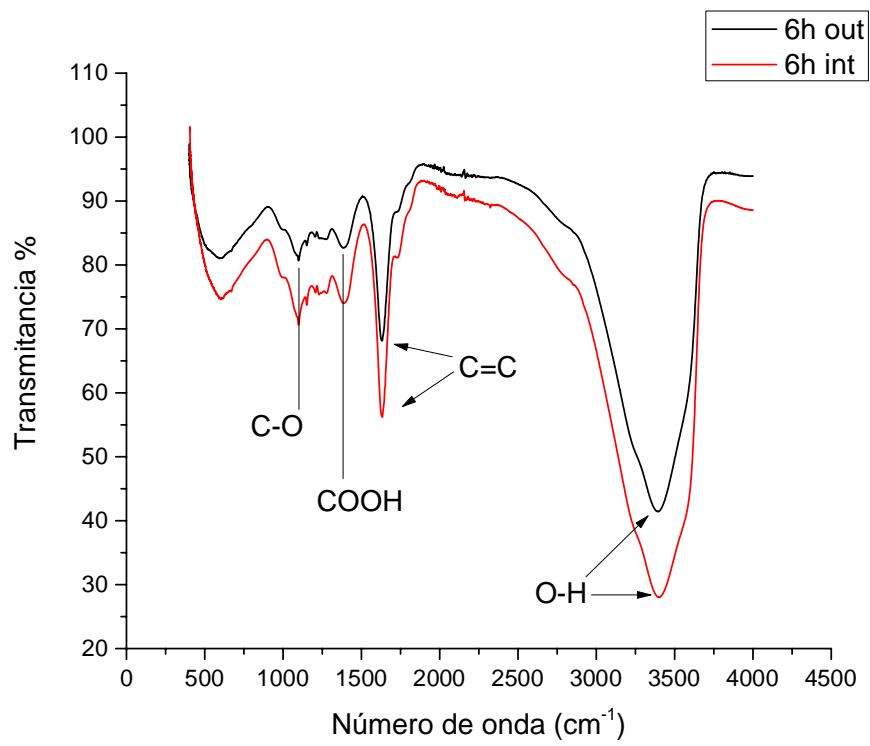
Anexo F. Espectro Raman de las cuentas de 6h interno



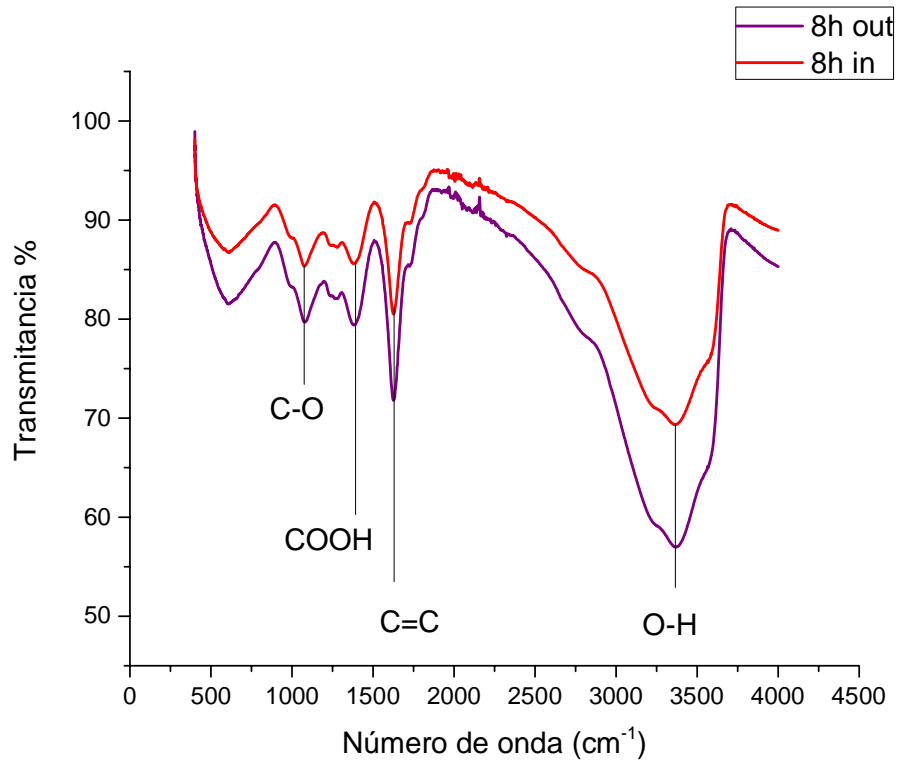
Anexo G. Espectro Raman de las cuentas de 8h interno



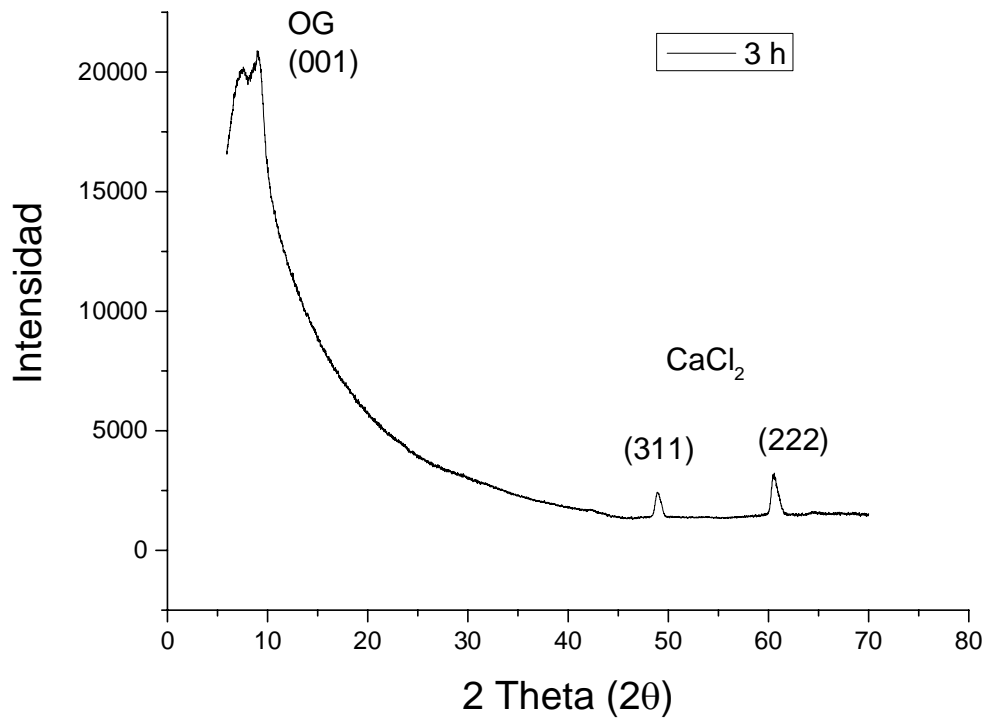
Anexo H. Espectro infrarrojo de las cuentas de 6h



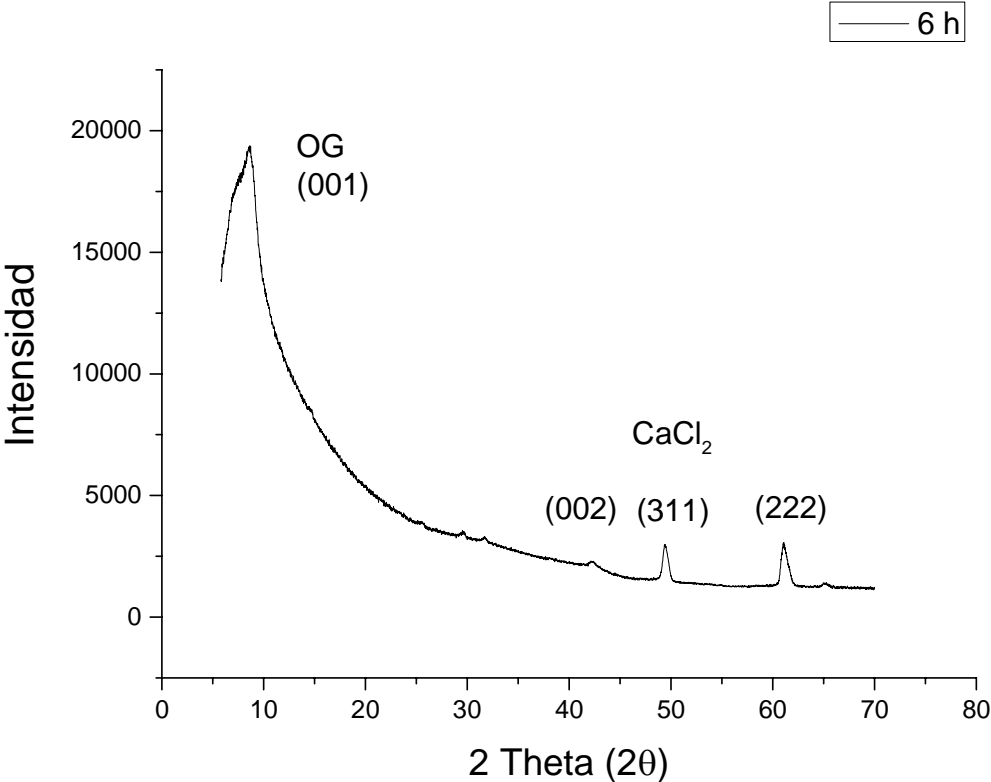
Anexo I. Espectro infrarrojo de las cuentas de 8 horas



Anexo J. Difractograma de las cuentas de 3h



Anexo K. Difractograma de las cuentas de 6h



Anexo L. Curvas de calibración de AM para el pH ácido, neutro y básico.

