

Síntesis, Caracterización y Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de Espumas de
Poliuretano Basadas en Grafeno (G-PUF)

Lorena Lozada Silva

Trabajo de Grado para Optar el título de Profesional en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias, Magister en Química, Químico

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en Física, Licenciado en Ciencias de la Educación Física y Matemáticas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

A mi padre, Gilberto Lozada, quien me enseñó que el mejor conocimiento que se puede tener es el que se aprende por sí mismo. A mi madre, Lucy Silva, quien me enseñó que incluso la tarea más grande se puede lograr si se hace un paso a la vez. A ellos, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años. A mis hermanos, Leonardo y Laura, por estar siempre presentes y ser un refugio para el alma, una salida a la diversión y el conocimiento gracias a su singular forma de ver el mundo.

A mi abuela, Zoraida Pérez, mi protectora desde el primer aliento y la que me ha amado como solo las abuelas pueden hacerlo. A mi prima, Juliana Cañas, quien es para mí una hermana de otra madre, por permitirme ser su ejemplo, consejera y cómplice de aventuras.

Ha sido un orgullo y privilegio pertenecer a esta familia.

Agradecimientos

Agradezco eternamente a mis padres y hermanos, por ser los principales promotores de mis sueños y creer en mis expectativas, así como también agradezco los consejos, valores y principios inculcados.

A mis amigos, los mejores, Andrés Barreto, Aura Zapata, Carol Ríos, Daniel Graterón, Daniel Quintero, Hellen García, Jennifer Cáceres, Jose Beltrán, Nidya Mercado, Tatiana Pardo y Wilmar Capacho, por apoyar mis locuras y brindarme sabiduría, consejos, compañía y anécdotas inolvidables.

Agradezco a mis docentes de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, por haber compartido sus conocimientos a lo largo de la preparación de mi profesión. De manera especial al Doctor Enrique Mejía Ospino, director de mi trabajo de grado, quien con su dirección, conocimiento, enseñanza, colaboración, paciencia y rectitud como docente permitió el desarrollo de este trabajo. Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular (LEAM) por abrirme sus puertas y permitirme llevar a cabo el proceso y a mis compañeros Felipe Sánchez y Nelson Gutiérrez, quienes con su paciencia y consejos hicieron las veces de guías a lo largo del proceso.

Y finalmente a mis familiares y compañeros de vida, colegio, carrera y selección, nichos muy distintos entre sí, pero todos y cada uno de ellos me dieron la oportunidad de crecer como persona y desarrollarme como profesional.

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	17
1.1 Objetivo General	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. Marco Referencial.....	18
3. Metodología	25
3.1 Síntesis de las espumas de poliuretano	26
3.1.1 Preparación del óxido de grafeno.	26
3.1.2 Obtención de las espumas de óxido de grafeno (G-Puf).....	29
3.1.3 Variables de Síntesis.....	30
3.2 Caracterización de las espumas G-PUF	30
3.3 Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de las espumas G-PUF	31
4. Resultados y Análisis.....	32
4.1 Síntesis del GO y polimerización para obtener la G-PUF	32
4.2 Caracterización de los productos obtenidos en el proceso de síntesis	33
4.2.1 Caracterización Espectroscópica.	33
4.2.2 Caracterización Morfológica.	37

4.2.3 Caracterización Térmica.	38
4.3 Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de las espumas G-PUF	39
4.3.1 Azul de Metileno: Colorante Catiónico.	40
4.3.2 Naranja de Metilo: Colorante Aniónico.....	51
5. Conclusiones	57
6. Recomendaciones	58
Referencias bibliográficas.....	59

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Carga contaminante puntual en Colombia en el 2016.</i>	19
Tabla 2. <i>Condiciones de sonicado para la solución de óxido de grafeno.</i>	29
Tabla 3. <i>Concentración de AM a través del tiempo.</i>	42
Tabla 4. <i>Porcentaje de AM degradado o adsorbido por las G-PUF.</i>	48
Tabla 5. <i>Concentración residual de AM.</i>	50
Tabla 6. <i>Concentración de MO a través del tiempo.</i>	53
Tabla 7. <i>Concentración residual de MO.</i>	55

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Estructuras químicas con representación de grupos cromóforos y auxocromóforos....	20
<i>Figura 2.</i> Estructura de distintas clases de tintes empleados en la industria textil.	22
<i>Figura 3.</i> Estructura química de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno.	23
<i>Figura 4.</i> Proceso de obtención de óxido de grafeno.	24
<i>Figura 5.</i> Oxidación química del grafito.	27
<i>Figura 6.</i> Solución de GO. a) Suspensión de GO y sobrenadante iónico. b) Suspensión con 12h de reposo.	28
<i>Figura 7.</i> Óxido de grafeno. a) Precipitado con ausencia de iones en sobrenadante. b) Suspensión de óxido de grafeno.	28
<i>Figura 8.</i> Fotografías de GO y G-PUF sintetizados. a) GO liofilizado. G-PUF sintetizadas a partir de b) 100mg de GO, c) 50mg de GO y d) 25mg de GO.	33
<i>Figura 9.</i> Espectros FTIR de PUF comercial, G-PUF sintetizada y GO liofilizado.	34
<i>Figura 10.</i> Espectro Raman de GO y G-PUF.	35
<i>Figura 11.</i> Modelos DRX de grafito, GO, PUF comercial y G-PUF.	36
<i>Figura 12.</i> Espectro EDX de G-PUF y tabla con su correspondiente composición elemental. ...	37
<i>Figura 13.</i> Micrografías de GO y G-PUF. a) Micrografía TEM de GO; b y c) micrografías FE-SEM de G-PUF.	38

Figura 14. Caracterización térmica. a) Análisis Termogravimétrico de PUF y G-PUF. b) DSC de G-PUF.....39

Figura 15. Patrones para el AM. a) Soluciones patrón de AM. b) Espectro UV-Vis de AM. c) Curva de calibración del AM.....40

Figura 16. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 100mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.....44

Figura 17. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 50mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.....44

Figura 18. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 25mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.....45

Figura 19. Gráficas de Concentración vs tiempo para el AM. a) G-PUF a partir de 100mg de GO, b) G-PUF a partir de 50mg de GO y c) G-PUF a partir de 25mg de GO.46

Figura 20. Gráficas comparativas para las G-PUF sintetizadas. a) Soluciones que fueron expuestas a la incidencia de luz. b) Soluciones que se mantuvieron en la oscuridad durante las pruebas.47

Figura 21. Medidas de desorción. a) Espectro UV-Vis del metanol, la solución de colorante y las soluciones de residuo de colorante. b) Gráfica de la concentración de AM en la desorción. c) Fotografías de las soluciones de metanol y colorante residual.50

Figura 22. Patrones para el MO. a) Soluciones patrón de MO. b) Espectro UV-Vis de MO. c) Curva de calibración del MO.....51

Figura 23. Gráficas comparativas de las G-PUF sintetizadas. a) Soluciones que fueron expuestas a la incidencia de luz. b) Soluciones que se mantuvieron en la oscuridad durante las pruebas. c) Fotografías de las soluciones de interés al final de las pruebas.....54

Figura 24. Medidas de desorción. a) Gráfica de la concentración de naranja de metilo al realizar la desorción de las espumas. b) Fotografías de las soluciones de metanol y colorante residual. .56

Resumen

Título: Síntesis, Caracterización y Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de Espumas de Poliuretano Basadas en Grafeno (G-PUF)*

Autora: Lorena Lozada Silva**

Palabras clave: Óxido de grafeno, poliuretano basado en grafeno, degradación foto-catalítica de colorantes, tratamiento de colorantes industriales.

Descripción

Se sintetizó una espuma de poliuretano basada en óxido de grafeno (G-PUF) la cual fue caracterizada por técnicas espectroscópicas, morfológicas y térmicas. Posteriormente se realizaron pruebas para evaluar la capacidad foto-catalítica del polímero obtenido en colorantes orgánicos, exponiendo las soluciones de colorante a la incidencia de radiación solar, así como también se registraron medidas de la concentración de las soluciones en un cuarto oscuro. Las propiedades estructurales y morfológicas del G-PUF se estudiaron mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, difracción de Rayos X (DRX), microscopía de transmisión de electrones (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades térmicas se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización espectroscópica permite observar la formación del grupo uretano entre los grupos hidroxilo del óxido de grafeno y los grupos isocianato del MDI, mientras que el estudio termogravimétrico exhibe un incremento de aproximadamente 100°C en la degradación térmica del polímero sintetizado con respecto a una espuma comercial.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas muestran una disminución relevante de la concentración del colorante azul de metileno, con notables diferencias entre los resultados de degradación (muestras expuestas a radiación solar) y los de adsorción (muestras aisladas en un cuarto oscuro): en ambos casos la concentración del colorante disminuyó cerca de un 70% durante la primera hora de proceso, pero las muestras expuestas a la luz mostraron una disminución de 97.72% al cabo de 10h de medición, mientras que las muestras aisladas alcanzaron un promedio de remoción de 62.21% debido a la saturación del material. Por otro lado, las pruebas realizadas con el naranja de metilo indicaron que el polímero sintetizado no interactúa con el colorante aniónico, por lo que no hubo variación significativa de la concentración en ninguno de los casos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias, Magister en Química, Químico. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández, Magister en Física, Licenciado en Ciencias de la Educación Física y Matemáticas.

Abstract

Title: Synthesis, Characterization and Evaluation of the Photo-catalytic Activity of Graphene-Based Polyurethane Foams (G-PUF)*

Author: Lorena Lozada Silva**

Keywords: Graphene oxide, graphene-based polyurethane, photocatalytic degradation of dyes, industrial treatment of dyes.

A polyurethane foam based on graphene oxide (G-PUF) was synthesized which was characterized by spectroscopic, morphological and thermal techniques. Subsequently, tests were carried out to evaluate the photocatalytic capacity of the polymer obtained in organic dyes, exposing the dye solutions to the incidence of solar radiation, as well as measuring the concentration of solutions in a dark room. The structural and morphological properties of G-PUF were studied by infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (DRX), electron transmission microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal properties were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The spectroscopic characterization makes it possible to observe the formation of the urethane group between the hydroxyl groups of graphene oxide and the isocyanate groups of the MDI, while the thermogravimetric study exhibits an increase of approximately 100°C in the thermal degradation of the polymer synthesized with respect to a commercial foam.

The results obtained in the tests carried out show a significant decrease in the concentration of the methylene blue dye, with notable differences between the degradation results (samples exposed to solar radiation) and those of adsorption (samples isolated in a dark room): in both, the concentration of the dye decreased by about 70% during the first hour of the process, but the samples exposed to light showed a decrease of 97.72% after 10 hours of measurement, while the isolated samples reached an average removal of 62.21. % due to saturation of the material. On the other hand, the tests carried out with the methyl orange indicated that the polymer synthesized does not interact with the anionic dye, so there was no significant variation of the concentration in any of the cases.

* Degree work

** Science Faculty. School of Chemistry Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor of Science, Master in Chemistry, Chemist. Co-director: Rafael Cabanzo Hernández, Master in Physics, Bachelor of Science in Physical Education and Mathematics.

Introducción

El medio ambiente cumple tres funciones trascendentales: es fuente fundamental de recursos necesarios para el proceso productivo de incontables productos; ofrece servicios relacionados con el disfrute del medio ambiente como la belleza natural, el aire limpio, agua, suelos para su cultivo, reservas naturales en diferentes ecosistemas endémicos, etc.; además actúa como depósito de desechos y residuos generados en las actividades de producción y consumo humano (Bautista, 2011).

Dada la creciente actividad antropogénica y el crecimiento poblacional que ha venido en aumento desde la revolución industrial, uno de los mayores desafíos de los seres humanos es el de convertir los procesos productivos en limpios y eficientes energéticamente, debido a que los problemas ambientales cada vez se tornan más catastróficos y frecuentes. Estos problemas pueden evidenciarse mediante alteraciones en la calidad del suelo, el agua y el aire, por lo que se requiere tener la capacidad tecnológica para restaurar los sitios dañados ambientalmente (Flores Herrera O., 2006) (Brandão Pereira, 2010).

Actualmente se usan más de diez mil tipos de colorantes y pigmentos sintéticos en industrias como la textil, papelera, farmacéutica, entre otras. Dependiendo del tipo de colorante, aproximadamente el 50% de estas especies son vertidas en cuerpos de agua generando contaminación extensiva. Estos residuos se catalogan como contaminantes persistentes ya que no es posible removerlos mediante métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a que los colorantes contienen estructuras moleculares aromáticas complejas, que los hacen estables en el ambiente y difíciles de degradar (Cortázar Martínez A., 2012) (Cardona Mariana, 2009).

El color es el primer contaminante que se evidencia en aguas residuales, y puede observarse a concentraciones muy bajas de tinte. El problema medioambiental es que estos colorantes o pigmentos se relacionan con la presencia de compuestos tóxicos con grupos cromóforos de alto peso molecular que, al acumularse en cuerpos de agua como lagos y ríos, causan la disminución de la luminosidad en el agua, lo que conduce a la disminución de la actividad fotosintética y así mismo a la disminución de la concentración de oxígeno en el agua (Bautista, 2011).

Los riesgos toxicológicos de los colorantes en la salud humana se relacionan principalmente con el tiempo de exposición. En algunos casos estos compuestos poseen una toxicidad baja aguda que es causada por tiempo de exposición cortos: debido a que los compuestos son poco solubles en fluidos corporales, son metabolizados en la flora intestinal y desechados rápidamente mediante la excreción, produciendo efectos de gravedad leve como dermatitis o sensibilización respiratoria. La toxicidad crónica debida a largos tiempos de exposición a colorantes y pigmentos en general es poco frecuente, pero se ha comprobado que los tintes de naturaleza azóica son potencialmente cancerígenos (López C., 2006).

En las últimas décadas se han empleado diversos métodos físicos, químicos y biológicos para eliminar, remover o disminuir la carga de colorante de los efluentes industriales. Sin embargo, presentan inconvenientes como los altos costos de tratamiento, las reacciones secundarias no deseadas que generan productos y subproductos aún más tóxicos y, en algunos casos, los contaminantes no son destruidos sino reubicados, por lo que el problema persiste.

Entre los diferentes métodos anteriormente mencionados, el proceso de adsorción es uno de los métodos más efectivos utilizados en la remoción de tintes en aguas industriales. Los diversos adsorbentes que han sido utilizados para la eliminación de tintes forman soluciones acuosas como carbón activado, polvos magnéticos, arcilla, cenizas volátiles, perlita y tubos de nano-carbono. Un

nuevo y prometedor adsorbente para la eliminación de diversos contaminantes del agua es el óxido de grafeno y, como nuevo miembro de la familia de los materiales basados en carbono, este material es la forma oxidada del grafeno, y consiste en una sola hoja plana de grafito que tiene una estructura bidimensional ideal con una monocapa de átomos de carbono empaquetados en un plano cristalino en forma de panal (Konicki, 2017).

El óxido de grafeno (GO) es una especie de grafeno químicamente modificada que contiene oxígeno funcional y otros grupos asociados como epóxidos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Estos grupos funcionales hacen que el material en sí sea más reactivo que el grafito inerte, además del hecho de que puede disolverse fácilmente en agua para formar una solución homogénea (Konicki, 2017).

En este proyecto se quieren sintetizar espumas de poliuretano basadas en grafeno, las cuales tendrán ciertas diferencias en la cantidad de GO usado en el proceso de síntesis con la idea de evaluar la capacidad foto-degradativa de cada polímero preparado. El proceso degradativo se llevará a cabo en presencia de luz visible, haciendo uso pertinente de la capacidad foto-catalítica del material.

Anteriormente se han creado nanocompositos de Fe_3O_4 , SiO_2 y TiO_2 usando como material de soporte hojas de óxido de grafeno; estos compuestos han resultado ser una buena alternativa para degradar colorantes en efluentes hídricos mediante fotocatalisis. Los resultados obtenidos son prometedores, pero algunos científicos no respaldan el hecho de tener que usar ciertos metales para la fabricación de este tipo de tecnologías, por lo que las espumas de poliuretano basadas en óxido de grafeno han adquirido renombre en este campo debido a que es el primer polímero sintetizado solamente a base de óxido de grafeno. Debido a su bajo costo, baja toxicidad y fácil preparación, es un compuesto que despierta el interés de la comunidad científica.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar y evaluar la capacidad foto-catalítica de espumas de poliuretano basadas en grafeno (G-PUF) sobre colorantes catiónicos y aniónicos.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar espumas de poliuretano con diferente densidad de GO.
- Caracterizar mediante diferentes técnicas espectroscópicas, microscópicas y térmicas el compuesto sintetizado.
- Evaluar la actividad foto-catalítica del poliuretano de grafeno en la degradación de colorantes orgánicos como el azul de metileno y el naranja de metilo.

2. Marco Referencial

El agua es un recurso primordial para la actividad industrial. A lo largo del tiempo el hombre la ha aprovechado de diferentes maneras: sirve como fuente de energía primaria en molinos y turbinas, actúa también como medio de reacción, disolvente, o como regulador térmico en calderas y torres de refrigeración. La industria necesita agua en grandes cantidades para sus procesos de producción, calentamiento, enfriamiento, clasificación, lavado, traslado de materiales y desechos, etc. (Moeller, 2014).

Las industrias de alimentos, bebidas y la mayoría de sintéticos requieren agua de alta calidad para sus procesos de producción, pero también usan agua para la eliminación de sus desechos vegetales y animales. La minería y la extracción de aceites contaminan el agua, pero la refinación y el chapeado de metales producen ácidos, bases y sales que son potencialmente dañinos si se vierten en cuerpos de agua. Las fábricas de papel son industrias que requieren enormes cantidades hídricas y sus desechos contienen fibras y productos químicos. La industria química de síntesis de colorantes y pigmentos produce aguas coloridas y con compuestos tóxicos tanto orgánicos como inorgánicos (Moeller, 2014).

En Colombia se registra una demanda anual de 34,25 Km³ de agua, el sector agropecuario consume el 63%, el sector energético e industrial el 32% y el consumo humano ocupa un 5% (Tobón, 2005).

La afectación a la calidad del agua, expresada en cargas contaminantes de material biodegradable, no biodegradable, nutrientes, metales pesados, demanda química de oxígeno, sólidos disueltos y mercurio se concentra cerca de 150 municipios, que incluyen ciudades como

Bogotá, Medellín, Cali, Barranquilla, Cartagena, Cúcuta, Villavicencio, Manizales y Bucaramanga (IDEAM, 2019).

Tabla 1.

Carga contaminante puntual en Colombia en el 2016.

Tipo de Carga	Cantidad neta vertida	Porcentaje			Municipios involucrados
		Industria	Doméstico	Café	
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	1'174.362 t/año	51%	45%	3%	115
Demanda química de oxígeno (DQO)	2'906.555 t/año	62%	35%	3%	108
Sólidos suspendidos totales (SST)	1'364.660 t/año	16%	80%	4%	150
Nitrógeno total (NT)	144.989 t/año	74%	26%	-	129
Fósforo total (PT)	33.165 t/año	9%	91%	-	151
Vertimiento de mercurio	183 t/año	85% oro y 15% plata			154

Nota: *Carga contaminante puntual vertida por los sectores industrial, doméstico y cafetero en zonas hidrográficas en Colombia estimadas para el año 2016. Adaptado de “Estudio Nacional del Agua 2018”. IDEAM. Bogotá, 2019.

La importancia del control de la contaminación del agua en los últimos años se ha incrementado debido al deterioro ambiental causado por el crecimiento urbano y la industrialización. Por ello se hace necesario tratar el agua para disminuir la concentración de contaminantes arrojados a fuentes hídricas. Para eliminarlos es necesario utilizar métodos que dependen en gran medida de la calidad del agua residual que se genera en cada proceso, así como de la calidad del efluente que se desea obtener (Moeller, 2014).

El color es uno de los indicadores más obvios de contaminación del agua, y la descarga de efluentes que tengan contenidos altos de colorantes y pigmentos sintéticos causan gran daño a las

reservas hídricas que los reciben, así como a sus ecosistemas, por lo que es necesario tratar las aguas residuales antes de ser vertidas al ambiente.

Diversas sustancias son usadas actualmente para impartir color a una alta variedad de materiales, los cuales pueden ser retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente. Los tintes pueden ser divididos en dos grandes grupos: Los colorantes, que son solubles en agua y los pigmentos, que son insolubles.

Las moléculas de los colorantes están constituidas por dos grupos fundamentales: el *grupo cromóforo*, responsable de producir el color y el *auxocromóforo*, que hace que las moléculas sean más solubles y den mayor afinidad hacia las fibras.

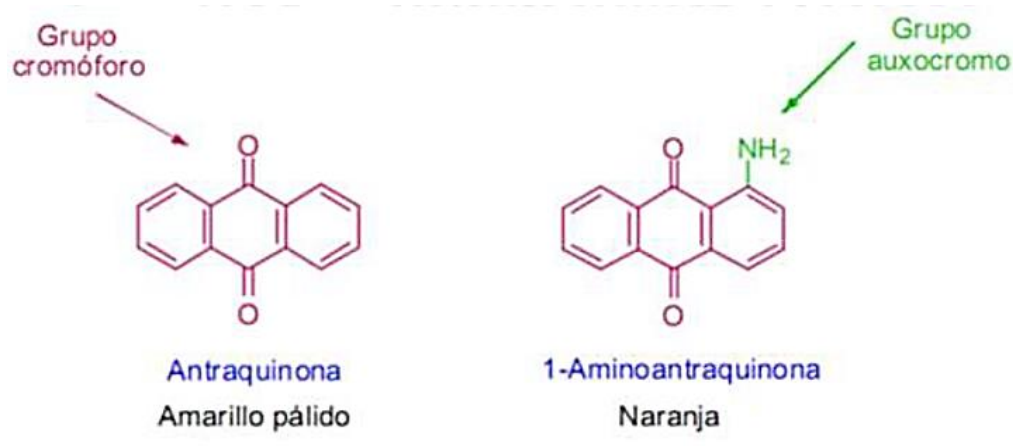


Figura 1. Estructuras químicas con representación de grupos cromóforos y auxocromóforos. Adaptado de “Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil”. Moeller, 2014.

Los colorantes que se emplean en los procesos industriales pueden clasificarse dependiendo de diversos factores como su composición química o su aplicación o uso final. Cada tipo de tinte presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Moeller, 2014).

Entre los colorantes artificiales se distinguen los colorantes azoicos y los no azoicos. Los primeros deben su color al grupo azo $-N=N-$ conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos (Sánchez, 2013). El hecho de estar conjugado con anillos aromáticos hace que el compuesto absorba radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración y, además, esta es intensa. Se consideran compuestos xenobióticos recalcitrantes a los procesos degradativos, debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano. Son resistentes a la biodegradación aerobia en procesos convencionales y bajo condiciones anaerobias la reducción del colorante da lugar a subproductos altamente tóxicos para el ambiente (Moeller, 2014). Los grupos sustituyentes principales en las moléculas cromóforas son el grupo nitro, carbonilo, amino, sulfónico, ácido carboxílico o un grupo hidroxilo. La presencia de estos otros grupos en el compuesto provoca que este absorba luz a distintas longitudes de onda, por lo que se obtienen compuestos de distintos colores.

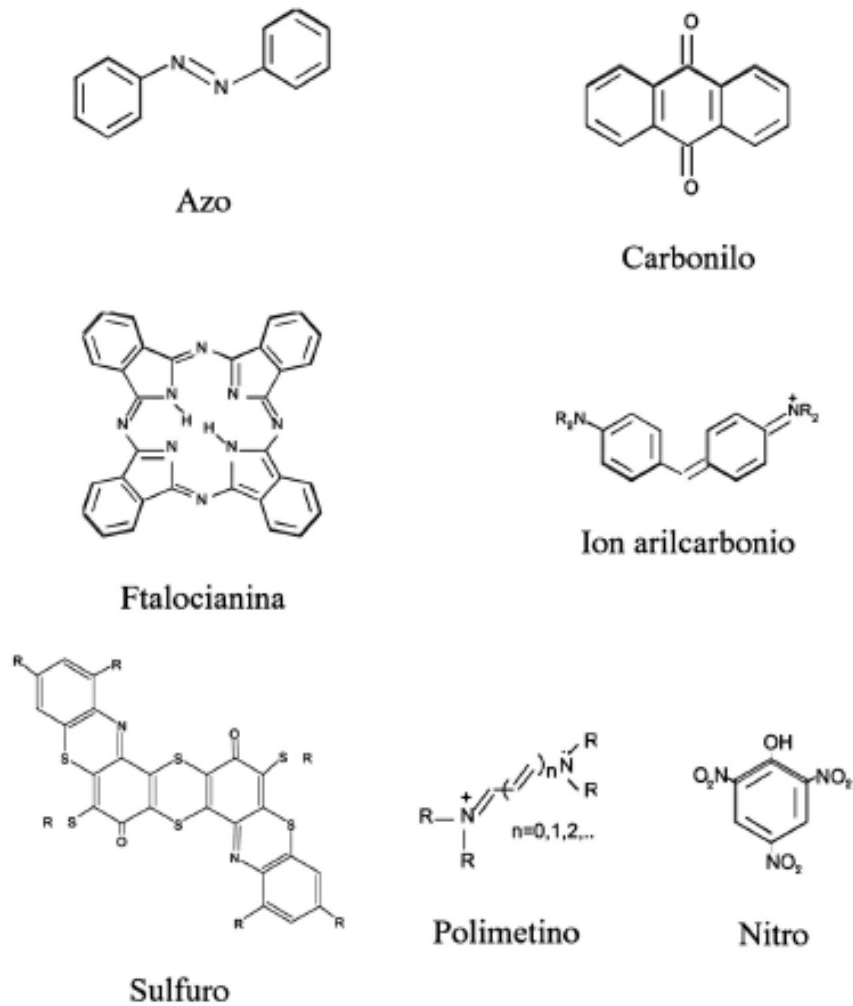


Figura 2. Estructura de distintas clases de tintes empleados en la industria textil. Adaptado de “Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles”. López, 2006.

Los colorantes más usados en procesos industriales son el azul de metileno y el naranja de metilo, los cuales serán los objetos de estudio en el presente trabajo. El naranja de metilo es un colorante azo-derivado, que frecuentemente también es usado como indicador de pH, mientras que el azul de metileno es un colorante orgánico cuya estructura química es la de un heterociclo aromático, ampliamente usado en campos como la medicina, la industria textil, la industria alimenticia y la acuicultura.

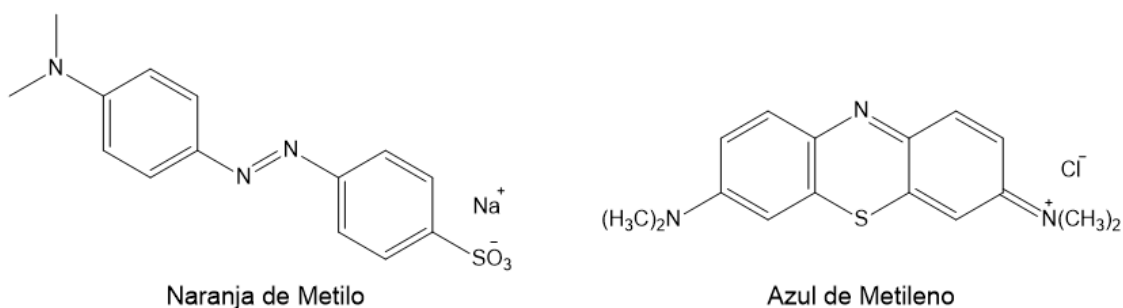


Figura 3. Estructura química de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno.

Existen diferentes métodos fisicoquímicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover colorantes de los efluentes industriales. Cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado en la literatura que el uso de un solo proceso no resulta eficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que se forman. Además, el uso de un solo proceso biológico anaerobio o aerobio no es efectivo para degradación o remoción de colorantes y pigmentos. Procesos como la oxidación química, la ósmosis inversa y la adsorción, son altamente eficientes, pero se ven limitados por factores como su elevado costo, su aplicabilidad limitada, el alto consumo energético y la producción de lodos y subproductos tóxicos (Moeller, 2014).

El grafeno es un material relativamente reciente que cuenta con una estructura única bidimensional conjugada, la cual ha contado con especial atención debido a su excelente conductividad, estabilidad química superior y alta especificidad y área superficial (Liu, Pan, Lv, Sun, & Sun, 2013). La síntesis de grafeno por métodos de exfoliación induce abundantes efectos relacionados con la adición de grupos funcionales que contienen oxígeno. El grafeno oxigenado posee tanto sitios ácidos como básicos de Lewis, los cuales le confieren el inusual comportamiento catalítico del grafeno. Una combinación de dopaje químico de heteroátomos en el grafeno conduce

a la formación de derivados del grafeno que potencializan las propiedades catalíticas de estos compuestos para varias reacciones (Li, Zhao, Ma, & Qu, 2017)

El óxido de grafeno es uno de los derivados más prometedores a futuro debido a que cuenta con características como su fácil preparación, bajo costo, alta luminiscencia, baja toxicidad, alta estabilidad química y un enorme potencial en aplicaciones tecnológicas, almacenamiento energético, fotocatalisis, biomedicina, etc. Cuenta con una estructura delgada bidimensional muy similar a la del grafeno, pero con la excepción de que los bordes y la estructura plana del óxido tiene grupos funcionales que contienen oxígeno (Kumar & Kumar, 2016).

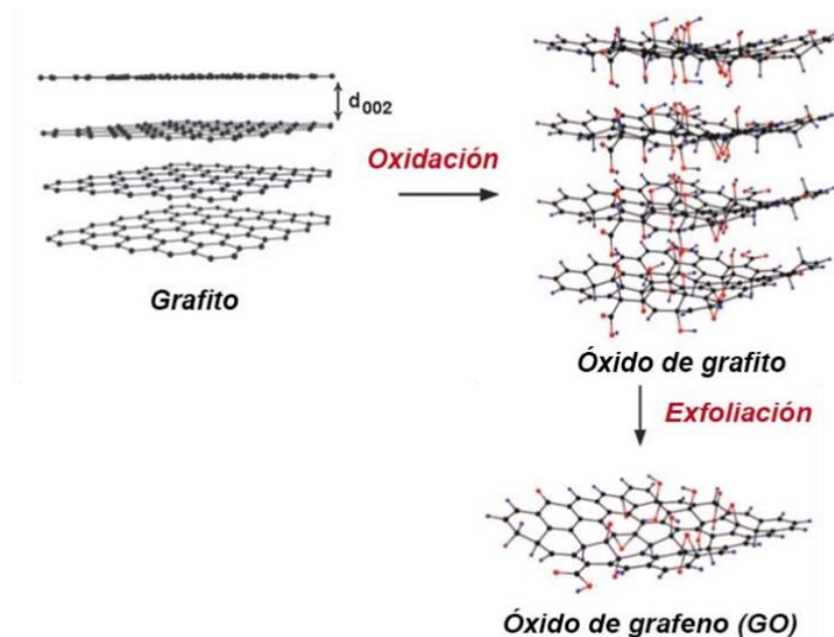


Figura 4. Proceso de obtención de óxido de grafeno.

La adición covalente de oxígeno impone un desorden estructural al cambiar la hibridación original insaturada plana de tipo sp^2 de los átomos de carbono, en átomos de carbono con hibridación tetraédrica sp^3 , rompiendo así la continuidad intrínseca de la red de enlaces π

conjugados. Esto altera la distribución de densidad electrónica en el óxido de grafeno y, por consiguiente, cambia las propiedades electrónicas introduciendo un band-gap nuevo debido al surgimiento de estados electrónicos del oxígeno. Los nuevos sitios oxidados disponibles crean fuertes barreras repulsivas sobre las funciones de onda de los electrones π , cambiando así la estructura electrónica del óxido de grafeno de un semimetal a un semiconductor (Kumar & Kumar, 2016).

En este contexto, el óxido de grafeno es un material híbrido electrónico en donde se conducen estados electrónicos π y π^* de los sitios sp^2 que tienen una energía mayor a los niveles electrónicos de la matriz sp^3 . El tamaño, forma y fracción de los sitios sp^2 permite la manipulación de la band-gap en el óxido de grafeno en pro de sus propiedades electrónicas, eléctricas y ópticas, lo que resulta extremadamente útil para aplicaciones catalíticas más eficientes (Kumar & Kumar, 2016).

3. Metodología

El proyecto se llevó a cabo en 3 etapas las cuales comprenden la síntesis del poliuretano, su posterior caracterización por métodos espectroscópicos y, finalmente, la evaluación de la actividad foto-catalítica.

3.1 Síntesis de las espumas de poliuretano

Para obtener el óxido de grafeno con el cual se preparará posteriormente la espuma se usó el método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958).

3.1.1 Preparación del óxido de grafeno. Se depositaron 0,508g de grafito previamente macerado a un tamaño de partícula de 38 μ m en medio ácido y 0,941g de nitrato de sodio ($NaNO_3$) en un balón de 100mL, al cual se le añadieron 23mL de ácido sulfúrico. La mezcla se dispuso en un baño frío y en agitación vigorosa, la cual es necesaria a lo largo de todo el proceso. Una vez que la mezcla alcanza los 5°C se comienza a adicionar permanganato de potasio ($KMnO_4$) a la suspensión, a una tasa de adición de 0,5g cada 5 min para un total de 3g de permanganato, esto es necesario para así evitar que la temperatura de la solución supere los 20°C. Esta mezcla se dejó en agitación constante y controlando que la temperatura no superara los 10°C durante aproximadamente 1h para permitir la adición covalente de oxígeno.

La oxidación química es la que permite la exfoliación del grafito, al añadir oxígeno covalente se crea impedimento estérico entre las láminas de grafito dando lugar a la separación de éstas y así obtener el óxido de grafeno. Se removió el baño de hielo y la temperatura de la suspensión se aumentó a 35°C, donde se mantuvo por 2 horas. Como se aprecia en la Figura 5, a medida que avanza la oxidación la suspensión toma un color verdoso.



Figura 5. Oxidación química del grafito.

Una vez pasado el tiempo de oxidación, se agregaron lentamente 40mL de agua para permitir una mayor separación de las láminas de óxido de grafeno, aprovechando su naturaleza hidrofílica, lo que causó una violenta efervescencia y un incremento en la temperatura de la solución, la cual se reguló posteriormente a 90°C durante 20 min. En este punto de la síntesis la suspensión diluida es de color morado oscuro debido a la presencia de iones. A continuación, se trata la suspensión con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% para detener la reacción de oxidación reduciendo el permanganato residual y el dióxido de manganeso a sulfato de manganeso, dando como resultado visual una suspensión de color durazno. Se dejó la suspensión en reposo toda la noche obteniendo así un precipitado color durazno oscuro con su respectivo sobrenadante, el cual fue retirado mediante el uso de una jeringa para lograr una extracción cuidadosa.

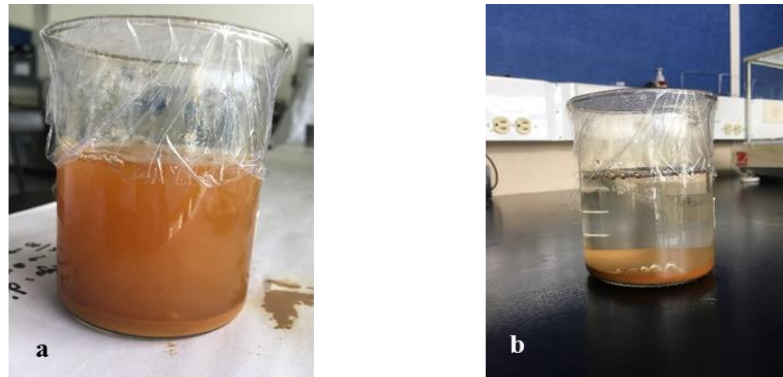


Figura 6. Solución de GO. a) Suspensión de GO y sobrenadante iónico. b) Suspensión con 12h de reposo.

Una vez retirado el sobrenadante se agregó nuevamente agua al recipiente y se dejó la suspensión con agitación constante durante 10 min con el fin de retirar los iones que se encontraban en exceso. La suspensión, ahora de color marrón, se deja nuevamente en reposo. Se realizó un total de 3 lavados de la manera anteriormente descrita y, a continuación, se procedió a aumentar el pH de la suspensión mediante lavado y separación de sobrenadante por centrifugación hasta obtener un precipitado de pH neutro.



Figura 7. Óxido de grafeno. a) Precipitado con ausencia de iones en sobrenadante. b) Suspensión de óxido de grafeno.

El precipitado obtenido se mezcló con 500mL de agua para llevar esta suspensión a una sonda de ultrasonido por 2h en intervalos de 30 min separados entre sí, durante los cuales se llevó al congelador por 10 min para evitar el sobrecalentamiento. Las condiciones en las que se realizó el sonicado de la suspensión fueron las siguientes:

Tabla 2.

Condiciones de sonicado para la solución de óxido de grafeno.

Parámetro	Valor
Amplitud	40%
Pulso On/Off	1:1 (s)
Frecuencia	20 KHz
Tiempo intervalo	30 min
Intervalos totales	4

Nota: *Condiciones del equipo de ultrasonido SONICS Vibra-Cell.

El resultado es una solución de óxido de grafeno color marrón. Por último, se liofilizó la suspensión para así obtener un compuesto de textura espumosa color marrón (óxido de grafeno).

3.1.2 Obtención de las espumas de óxido de grafeno (G-Puf). Para sintetizar el poliuretano a base de GO se preparó una suspensión del GO obtenido usando dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente. Para homogeneizar la solución, esta se sonicó durante 10 min a las condiciones anteriormente descritas en la tabla 2.

Posteriormente se agregó 1mL de metildiisocianato (MDI) a la suspensión agitando vigorosamente hasta observar la aparición de efervescencia, en este punto ocurre la formación del

poliuretano. Con el fin de evaluar la capacidad foto-catalítica del poliuretano, se prepararon diferentes espumas variando la cantidad de OG funcionalizado.

Para retirar el exceso de solvente se sometió el poliuretano en agua con calentamiento y agitación constantes hasta que la espuma se hundiera en el recipiente a causa de la falta total de aire contenido en los poros del material. Finalmente se eliminó el solvente restante del proceso anterior exponiendo el material a secado en una mufla a 190°C durante 3 horas.

3.1.3 Variables de Síntesis.

3.1.3.1 Cantidad de material. En pro de seleccionar la espuma de poliuretano basada en óxido de grafeno que muestre mejores resultados, se sintetizaron G-PUF usando diferentes cantidades de óxido de grafeno, siendo estas 100mg, 50mg, y 25mg.

3.2 Caracterización de las espumas G-PUF

Los espectros FTIR se obtuvieron usando un espectrómetro FTIR Nicolet IS50 (Thermo Fischer Scientific) equipado con una Reflexión Total Atenuada (ATR) con cristal de diamante y un detector DTGS. Dichos espectros se tomaron de 4.000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 4 a 32 cm^{-1} . Los espectros Raman se tomaron con un espectrómetro-microscopio Raman LabRAM HR evolution (HORIBA, ltd), equipado con 3 objetivos de microscopio (10X, 50X y 100X) y 3 fuentes de láser (473, 532 y 675 nm), de las cuáles se usó el láser de 532 nm como fuente de excitación. Para la difracción de Rayos X (DRX) se usó un difractómetro de Rayos X en polvo (Bruker, D8) con geometría DaVinci, con exploración por pasos de 0,02° en un rango de 2θ , de 5 a 30°. Para la

microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la espuma basada en grafeno se usó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (Quanta, FEG 650). Además, con este mismo equipo se obtiene el espectro de dispersión de energía (EDS) de la muestra. Finalmente, para el análisis termogravimétrico (TGA) se usó un sistema TGA de TA Instruments en atmósfera de nitrógeno, con temperaturas entre la temperatura ambiente y 600°C a una velocidad de calentamiento de 20,0°C/min.

3.3 Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de las espumas G-PUF

El proceso se llevó a cabo en 3 escenarios: uno en el que la muestra solo es representada por el colorante en solución acuosa, la cual será usada como blanco para definir la concentración inicial de dicha sustancia además de llevar un control cada cierto tiempo ya que se conoce que algunos colorantes tienden a manchar el recipiente en el que se encuentran contenidos, por lo cual la señal disminuye; en el segundo escenario se dispuso del colorante con el polímero inmerso en la solución acuosa en presencia de luz visible; por último se realizó la prueba con el colorante y la espuma, pero esta vez en ausencia de luz, esto para constatar que, en efecto, hay degradación foto-catalítica en el proceso. A los dos últimos escenarios se les realizó un registro del cambio de la concentración del colorante a través del tiempo mediante espectroscopía UV-Vis, con un espectrómetro Shimadzu, con un rango de medición de 200 a 900 cm^{-1} .

Para conocer la concentración primero se realizaron curvas de calibración para cada colorante con soluciones de concentraciones entre 10 ppm y 0,1 ppm para establecer la concentración de cada colorante que permite conservar la linealidad del método.

Las pruebas se realizaron con los colorantes mencionados anteriormente: el azul de metileno como colorante catiónico, y el naranja de metilo como colorante aniónico con concentraciones iniciales de 5 y 10 ppm respectivamente. Se estableció que los colorantes fueran de distinta naturaleza iónica para abarcar un grupo más general de sustancias orgánicas que puedan ser degradadas. Al final de cada prueba de degradación se les realizó un proceso de desorción con metanol a las espumas para conocer la concentración de colorante remanente en ellas luego de cada medición.

4. Resultados y Análisis

4.1 Síntesis del GO y polimerización para obtener la G-PUF

La figura 8 muestra fotografías de óxido de grafeno liofilizado y de la G-PUF obtenida a partir de MDI, DMSO y diferentes cantidades de masa de GO. La síntesis de las PUF basadas en óxido de grafeno presentó efervescencia y se aprecia que, a menor cantidad de óxido de grafeno, el tamaño de los poros en la espuma es mayor.

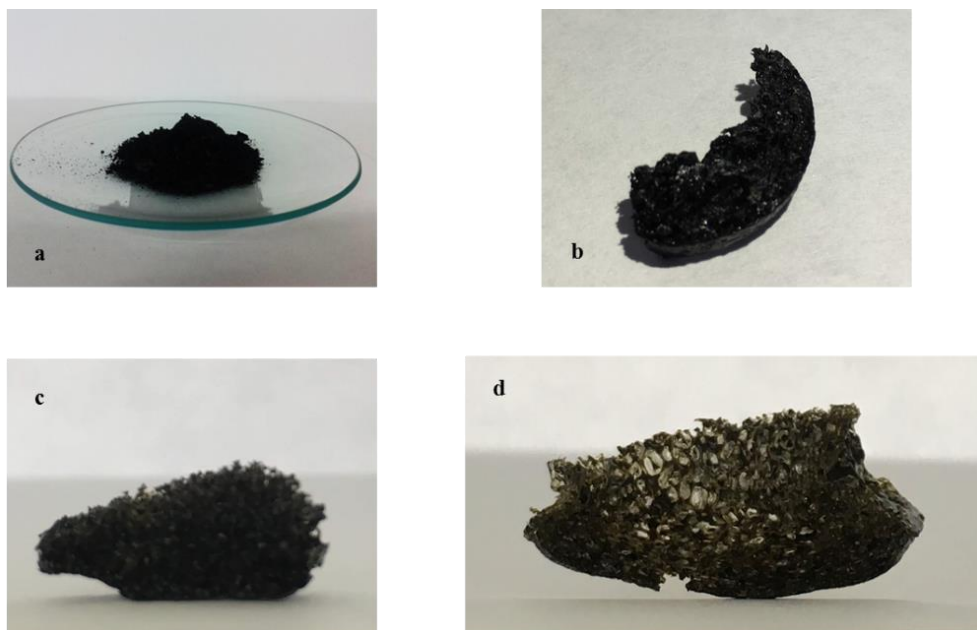


Figura 8. Fotografías de GO y G-PUF sintetizados. a) GO liofilizado. G-PUF sintetizadas a partir de b) 100mg de GO, c) 50mg de GO y d) 25mg de GO.

4.2 Caracterización de los productos obtenidos en el proceso de síntesis

4.2.1 Caracterización Espectroscópica. La figura 9 muestra el espectro FTIR del GO, el de la G-PUF sintetizada y el de una espuma de poliuretano comercial. Las bandas anchas cerca de los 3300 cm^{-1} en los espectros del GO y la G-PUF corresponden a un modo vibracional de estiramiento del grupo funcional hidroxilo, O-H, mientras que en la espuma comercial esta señal es representativa al movimiento vibracional de alargamiento del enlace N-H en el grupo uretano.

Este mismo enlace puede evidenciarse en el espectro del G-PUF a 1593 cm^{-1} , señal que corresponde a un modo vibracional de flexión. En el espectro de la espuma basada en grafeno, cerca de los 3026 cm^{-1} , es posible observar una pequeña banda asociada al movimiento de alargamiento del enlace C-H en la estructura aromática.

Dichas estructuras aromáticas son asociadas principalmente al sistema de GO en el polímero. En la región del espectro entre los 2980 y los 2855 cm^{-1} se puede observar una señal característica del alargamiento simétrico y asimétrico del enlace C-H alifático. La señal que se aprecia alrededor de los 1670 cm^{-1} está asociada al alargamiento vibracional del enlace C=O, por lo que se puede confirmar la existencia del grupo uretano en los poliuretanos sintetizados. A frecuencias más bajas se observan bandas a valores de 1530, 1230, 1010 y 815 cm^{-1} , las cuales corresponden a los movimientos vibracionales de los enlaces C=C, C-C, C-O y C=O respectivamente.

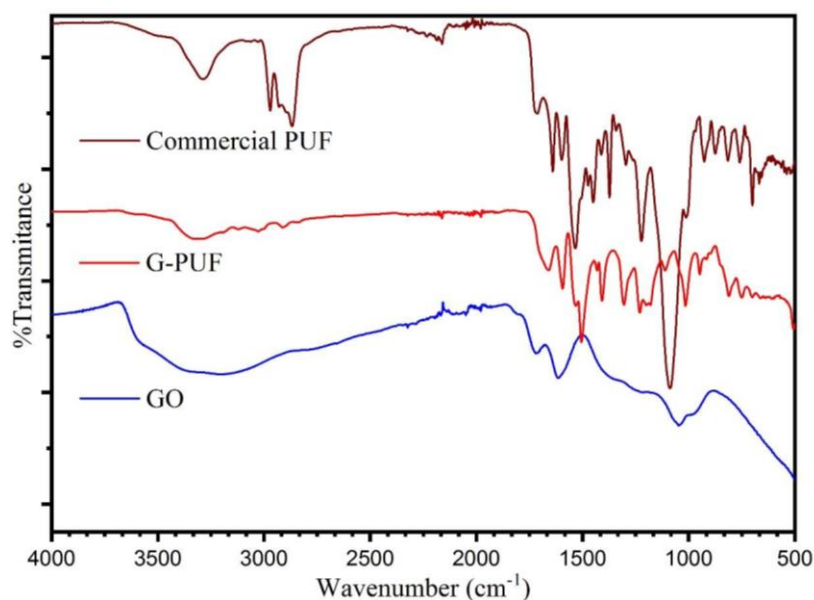


Figura 9. Espectros FTIR de PUF comercial, G-PUF sintetizada y GO liofilizado.

En la figura 10 se aprecia el espectro Raman del GO y de la PUF basada en grafeno. Como se muestra en la gráfica, los picos característicos Raman a valores de 1340 y 1575 cm^{-1} se aprecian en ambas muestras. Estas señales usualmente se conocen como bandas D y G respectivamente. La banda D se asigna al modo vibracional de los carbonos con hibridación sp^3 en las estructuras carbonadas; además, esta banda D también se asocia con defectos y desórdenes en las hojas del

grafeno o del óxido de grafeno. La banda G corresponde al modo vibracional de los carbonos con hibridación sp^2 y se relaciona con el ordenamiento en las hojas del grafeno o del óxido de grafeno. Cuando se transforma o se oxida el grafito, la banda G disminuye y la banda D aumenta debido a una conversión de los carbonos sp^2 en carbonos sp^3 . Para poder observar la modificación de las estructuras de grafeno se suele usar la relación entre las intensidades de las bandas D y G. En la figura 10 se puede observar que el valor de la relación de la intensidad de las bandas (I_D/I_G) aumenta en la conversión de GO en G-PUF a causa de un incremento relativo de carbonos sp^3 en el polímero.

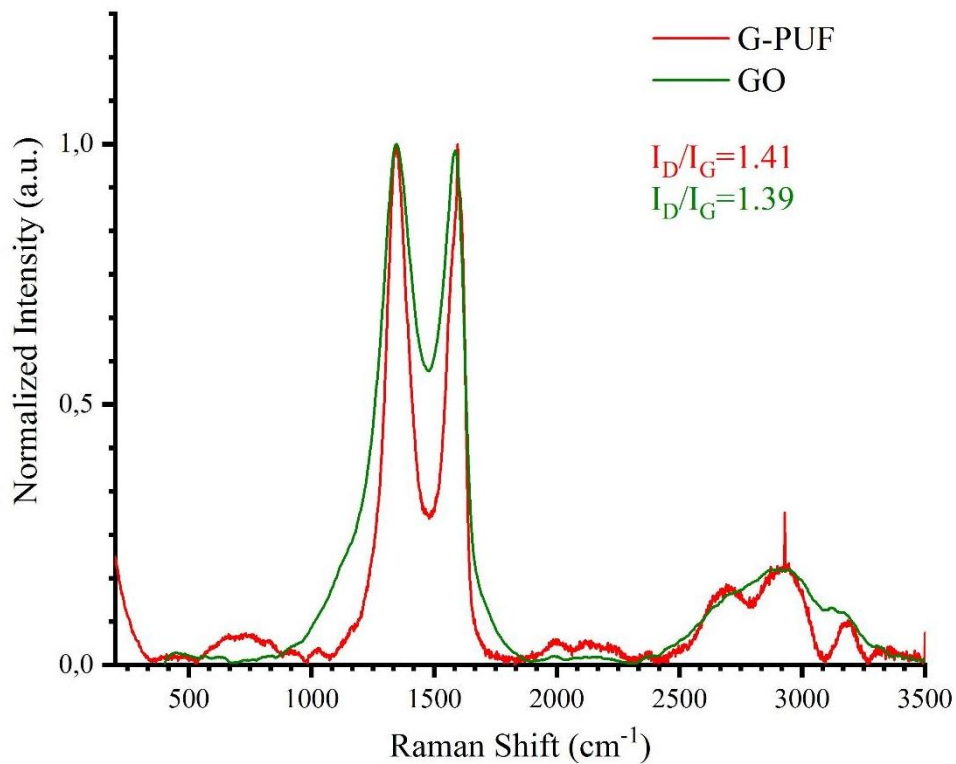


Figura 10. Espectro Raman de GO y G-PUF.

La figura 11 muestra el modelo de Difracción de Rayos X (DRX) para el grafito, el GO, una espuma comercial y la G-PUF. El grafito posee una alta cristalinidad, lo que se puede confirmar por un pico agudo e intenso a $26,5^\circ$ que corresponde a un espacio entre capas de 0,36 nm. El modelo DRX del óxido de grafeno muestra un pico ancho a un ángulo bajo, $2\theta=9,8^\circ$, que se asocia a una distancia entre capas de 0,94 nm. El gráfico DRX obtenido para la PUF comercial presenta un pico ancho característico de un polímero amorfo. En el diagrama de la G-PUF se pueden observar tres picos que corresponden a diferentes estructuras de GO superpuestas por una señal ancha asociada al polímero.

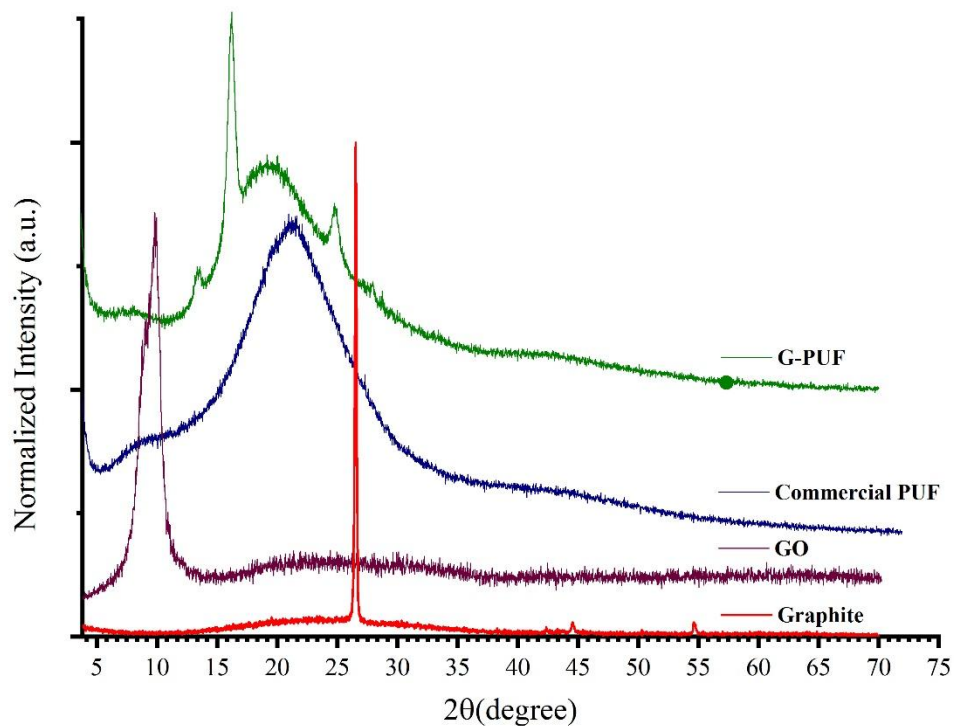


Figura 11. Modelos DRX de grafito, GO, PUF comercial y G-PUF.

La figura 12 representa el espectro de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS o EDX) de un área de superficie representativa de la G-PUF. La presencia de azufre puede deberse a residuos del solvente (DMSO) usado para la polimerización del GO en la superficie del polímero; los demás elementos corresponden a la estructura de la espuma de poliuretano basada en GO.

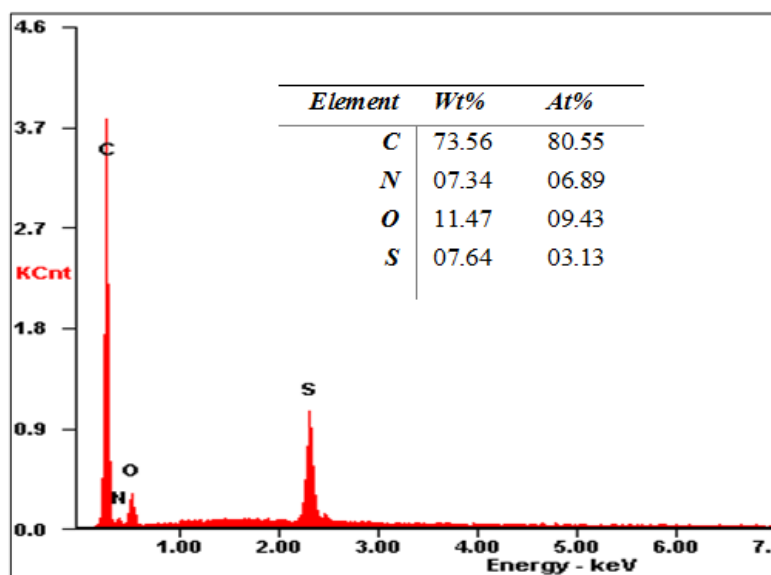


Figura 12. Espectro EDX de G-PUF y tabla con su correspondiente composición elemental.

4.2.2 Caracterización Morfológica. En la figura 13a se muestra la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de algunas capas ultrafinas de hojas nanométricas de GO arrugadas y superpuestas con un tamaño aproximado de 400 nm. Las figuras 13b y 13c muestran micrografías FE-SEM de bajo aumento de la espuma basada en óxido de grafeno sintetizada.

En la figura 13b se puede ver una morfología rugosa con aglomeraciones en la superficie, las cuales lo más probable es que correspondan a muchas capas nanométricas de GO que no experimentaron la reacción de polimerización. Ahora, en la figura 13c se puede apreciar una

estructura característica de una espuma altamente porosa con macroporos de algunos cientos de micras de diámetro.

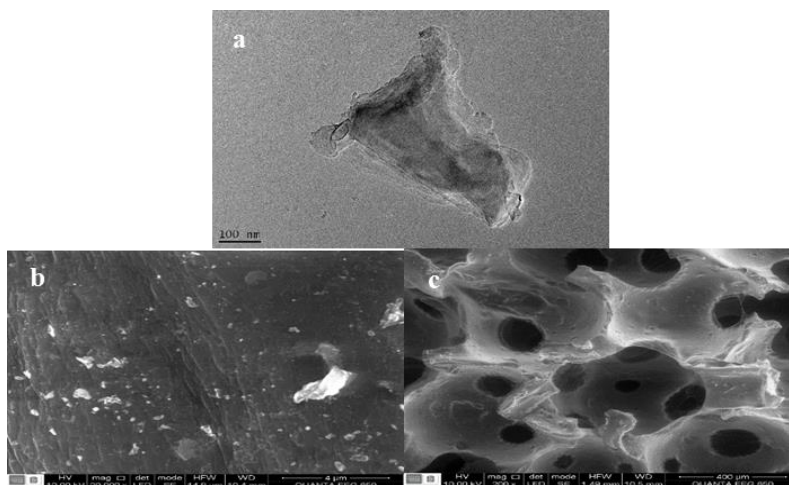


Figura 13. Micrografías de GO y G-PUF. a) Micrografía TEM de GO; b y c) micrografías FE-SEM de G-PUF.

4.2.3 Caracterización Térmica. En la figura 14a se puede apreciar el análisis termogravimétrico de la G-PUF sintetizada y de la PUF comercial. Como se puede observar, el diagrama TGA de la espuma comercial presenta la descomposición característica de los grupos uretano a temperaturas entre 200 y 410°C con una pérdida de masa de aproximadamente del 70%. Por otro lado, en análisis de la G-PUF sintetizada muestra pérdidas considerables de masa a dos valores de temperatura, 285 y 500°C.

El primer valor de temperatura corresponde a la volatilización de la humedad y el solvente restante. Es claro que la estabilidad térmica de la G-PUF es mayor en unos 100°C aproximadamente con respecto a la espuma comercial. La figura 14b exhibe la curva de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de la G-PUF y, como puede observarse, la curva de

calentamiento no muestra temperatura de transición vítrea, sino que solamente se observa la temperatura de fusión a 125°C.

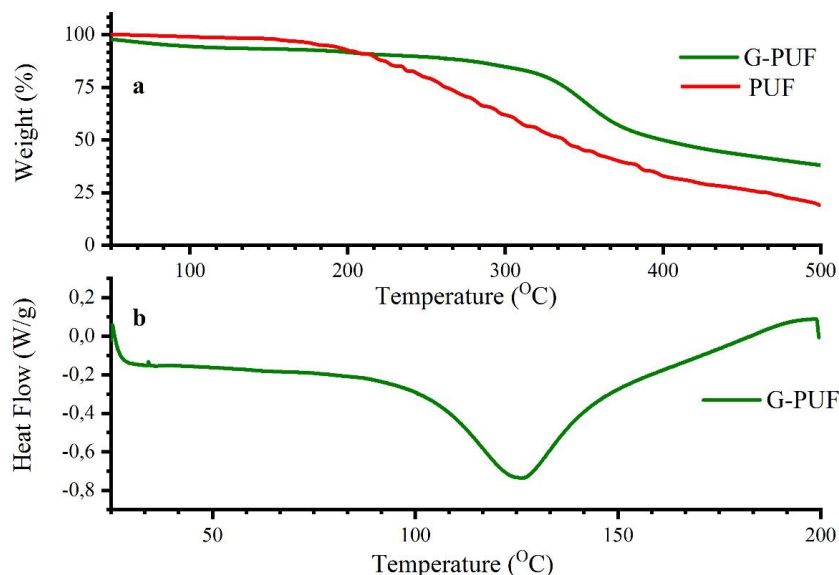


Figura 14. Caracterización térmica. a) Análisis Termogravimétrico de PUF y G-PUF. b) DSC de G-PUF.

4.3 Evaluación de la Actividad Foto-catalítica de las espumas G-PUF

Para una mejor comprensión de los datos recopilados, se analizará primero la interacción de las G-PUF sintetizadas con el azul de metileno, luego se realizará el mismo análisis con el naranja de metilo y, finalmente, se hará una comparación de ambas experiencias. La concentración de todas las soluciones a continuación fue determinada mediante espectroscopía UV-Vis. Como primera medida se prepararon varias soluciones patrón de concentración conocida para ambos colorantes con el fin de realizar una curva de calibración con el fin de facilitar la obtención de la concentración en cada medida.

4.3.1 Azul de Metileno: Colorante Catiónico. La figura 15a muestra las soluciones patrón que se prepararon para obtener la curva de calibración para el azul de metileno (AM), cuya concentración disminuye de izquierda a derecha (10ppm; 7,5ppm; 7ppm; 5ppm; 2,5ppm; 1ppm; 0,5ppm; 0,1ppm). En la figura 15b se encuentra el espectro UV-Vis de los patrones preparados para obtener la curva de calibración, la cual se muestra en la figura 15c. Para mantener la linealidad del método se eliminaron los valores de absorbancia obtenidos para los patrones de 7,5 y 10 ppm.

La ecuación de la recta en la gráfica de la curva de calibración es:

$$Abs = 0,1902(Conc)$$

La cual será usada para determinar la concentración de las soluciones de AM a medida que se avanza con las pruebas de degradación.

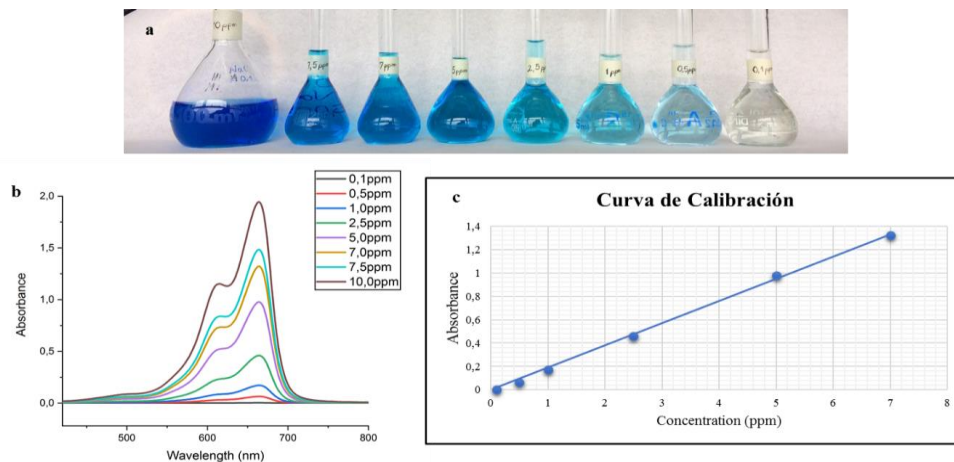


Figura 15. Patrones para el AM. a) Soluciones patrón de AM. b) Espectro UV-Vis de AM. c) Curva de calibración del AM.

Como ya se dijo antes, las pruebas se desarrollarán en escenarios tanto en presencia de luz como en ausencia de ella y, además, se hicieron pruebas con 3 espumas de diferente composición. Para el azul de metileno la concentración inicial de la solución es de 5ppm, de la cual se tomaron alícuotas cada hora durante 10h para su respectivo control. Para facilitar el reconocimiento de las muestras, en la experiencia se designaron sus nombres de la siguiente forma:

M1: Representa el blanco de la prueba, colorante azul de metileno a temperatura ambiente.

M2, 4 y 6: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, expuesto a la radiación solar.

M3, 5 y 7: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, aislado en un cuarto oscuro.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos a través del tiempo en las pruebas de degradación del AM con las G-PUF sintetizadas a partir de 100, 50 y 25mg de GO. Como se puede observar, la muestra con el blanco disminuye su concentración debido a lo planteado anteriormente, que los colorantes de esta naturaleza tienen a adherirse a las paredes del recipiente, lo que disminuye la concentración en la solución.

En las columnas que muestran los datos de concentración de las muestras bajo radiación solar se puede apreciar que la concentración del AM cambia siempre en sentido decreciente conforme pasa el tiempo y al final de las 10 horas de exposición se alcanza cierto equilibrio debido a la baja concentración de colorante en la solución. Es evidente que, a tan solo una hora de exposición, la concentración disminuye a casi un quinto del valor inicial en todos los casos, y en las horas siguientes este sigue disminuyendo, aunque no en igual proporción.

Tabla 3.

Concentración de AM a través del tiempo.

Tiempo (h)	Concentración (ppm)						
	Blanco	100mg GO		50mg GO		25mg GO	
		Luz	Penumbra	Luz	Penumbra	Luz	Penumbra
0	4,911	4,911	4,911	4,911	4,911	4,911	4,911
1	---	1,099	1,656	1,020	1,956	1,325	1,872
2	4,648	0,547	2,066	0,531	1,877	0,568	1,646
3	---	0,363	2,150	0,473	1,935	0,400	1,866
4	4,437	0,321	2,024	0,247	1,930	0,358	1,809
5	---	0,284	1,814	0,294	1,682	0,237	2,087
6	---	0,205	1,935	0,216	1,877	0,252	1,604
7	4,117	0,163	1,935	0,179	1,940	0,163	1,782
8	---	0,126	1,803	0,116	1,961	0,142	1,830
9	3,817	0,184	1,803	0,110	1,930	0,116	1,782
10	3,817	0,095	1,803	0,116	1,935	0,126	1,830

En contraste con estos resultados, los datos obtenidos para las muestras que no fueron expuestas a la luz muestran una evidente disminución de la concentración en la primera hora de medición, pero en medidas siguientes el valor de la concentración del colorante en la solución aumenta y disminuye sutilmente, lo que nos permite deducir que la espuma se encuentra saturada de colorante y, a medida que avanza el tiempo, este valor tiende a estabilizarse. La idea de llevar un control de las medidas en el tiempo tanto a la exposición a la luz como en la oscuridad es poder verificar que el fenómeno es, en efecto, degradación por fotocatalisis.

Anteriormente ya se estableció que uno de los principales métodos de remoción de colorantes que usan las industrias es la adsorción, pero esto no supone una solución al problema ya que el contaminante persiste. En las soluciones que se encontraban aisladas en el cuarto oscuro se puede evidenciar que, si bien es un método que remueve el colorante de la solución acuosa, el principal problema es que hay una saturación del compuesto, por lo que existe un límite de remoción de contaminante. Por el contrario, las soluciones que se encontraban expuestas a la radiación solar muestran disminución de la concentración de colorante en cada medición, lo que nos lleva a deducir que el colorante que entra en contacto con la superficie y los poros internos de la G-PUF sintetizada se degrada, lo cual evita la saturación del poliuretano dando lugar a que este entre en contacto con casi todas las moléculas del colorante en la solución hasta llegar a un mínimo de concentración, permitiendo así que el contaminante sea retirado del medio.

Las figuras 16, 17 y 18 representan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas para el AM con las G-PUF sintetizada a partir de los diferentes valores de masa de GO. En ellas se pueden ver los espectros UV-Vis cuando las soluciones se expusieron a la incidencia de luz solar y cuando se mantuvieron en un cuarto oscuro (figuras 16, 17 y 18: a y b respectivamente), además de fotografías de las soluciones de interés al inicio y al final de la jornada (figuras 16, 17 y 18: c y d respectivamente).

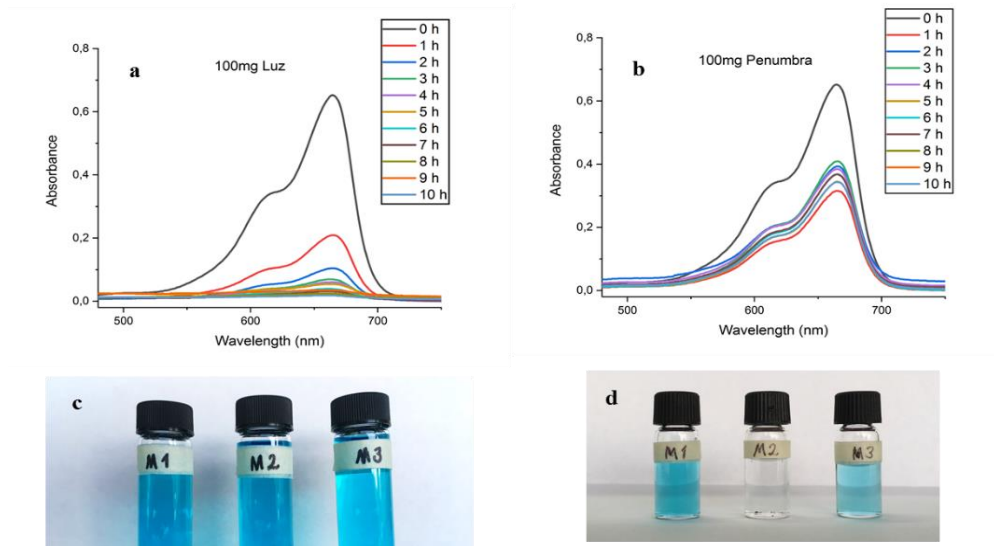


Figura 16. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 100mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.

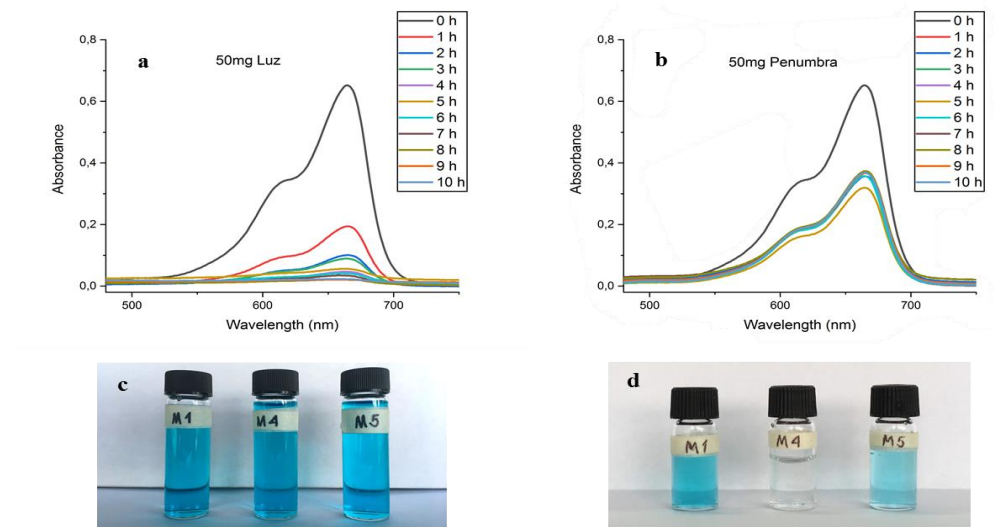


Figura 17. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 50mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.

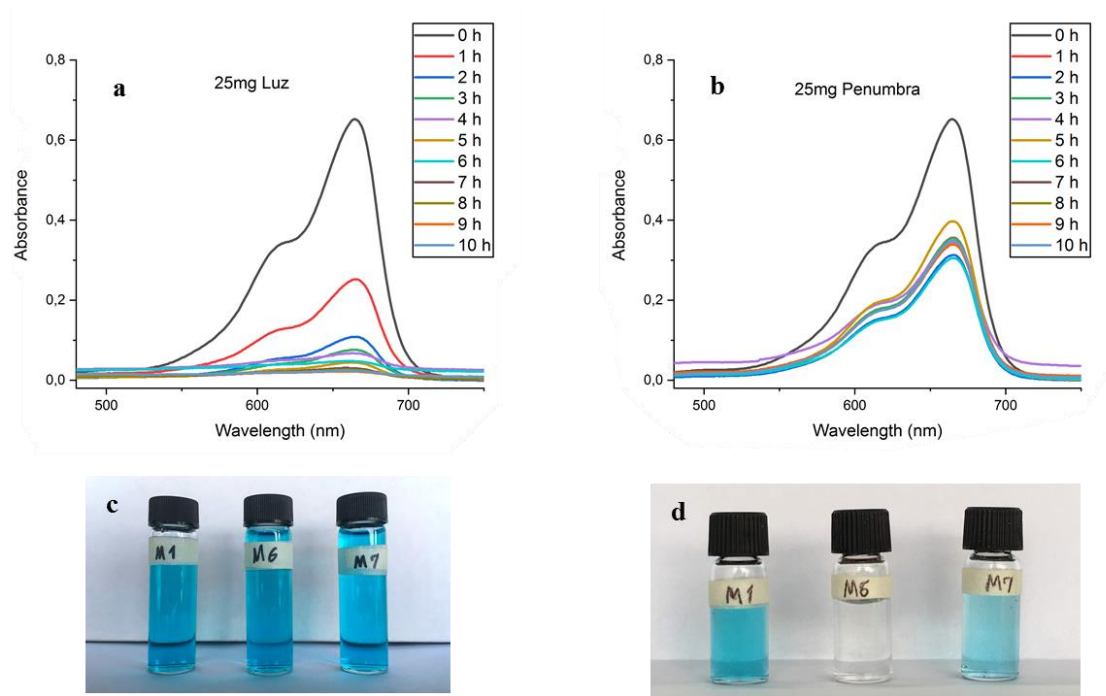


Figura 18. Prueba de degradación del AM con la G-PUF de 25mg de GO. a) UV-Vis Luz, b) UV-Vis Penumbra, c) y d) Fotografías de las soluciones en el tiempo cero y al final de la prueba respectivamente.

Ya se ha mencionado antes que uno de los principales factores de evidencia de contaminantes en el agua es el color y, como puede observarse en las fotografías que corresponden al final de las pruebas (figuras 16d, 17d y 18d), aquellas soluciones que fueron sometidas a incidencia de luz solar durante la medición no presentan evidencia visual del colorante tratado (M2, M4 y M6).

A continuación, en la figura 19 se muestran las gráficas correspondientes a los datos de concentración obtenidos en cada prueba. En todas ellas es notorio el decrecimiento de la concentración tanto para las soluciones expuestas a luz solar, como aquellas que se encontraban en la penumbra, pero, como ya se aclaró antes con ayuda de la tabla 3, la disminución en la concentración es más evidente.

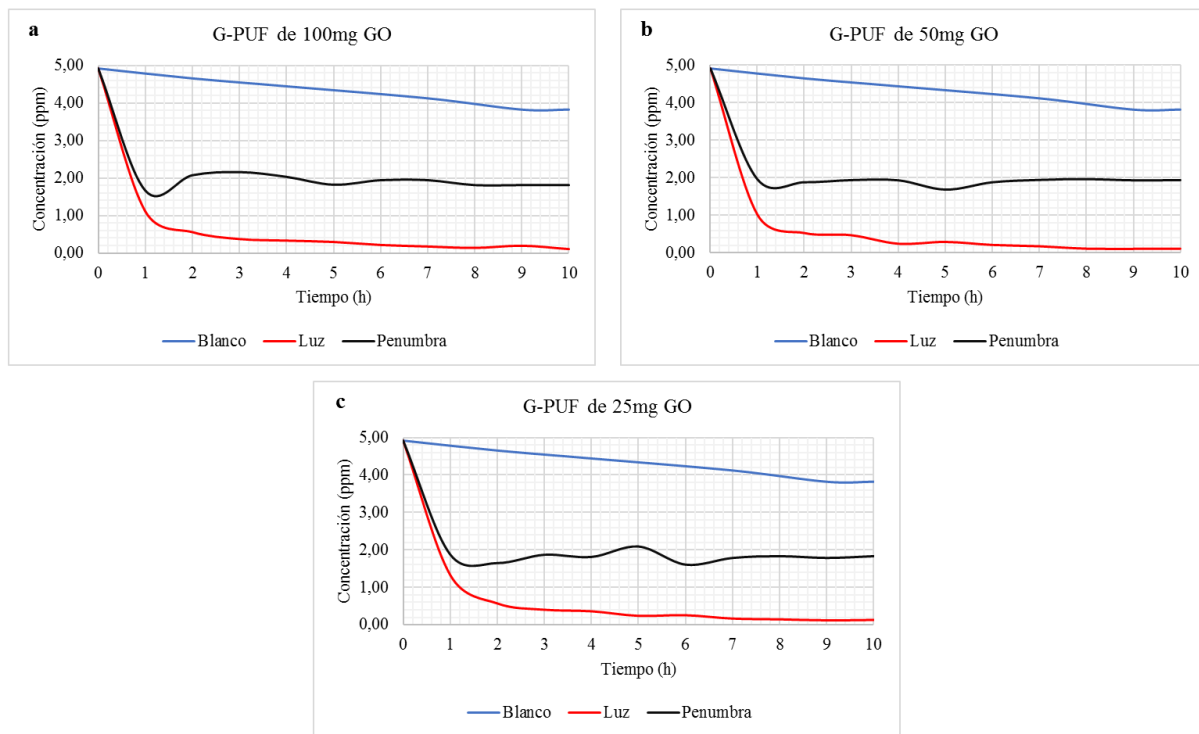


Figura 19. Gráficas de Concentración vs tiempo para el AM. a) G-PUF a partir de 100mg de GO, b) G-PUF a partir de 50mg de GO y c) G-PUF a partir de 25mg de GO.

Luego, si observamos la figura 20, se puede apreciar una comparación directa de las espumas sintetizadas. En la figura 20a se muestra la gráfica de degradación (soluciones expuestas a la luz) para las 3 espumas sintetizadas, mientras que la figura 20b nos muestra la gráfica de adsorción del colorante (soluciones aisladas en la oscuridad).

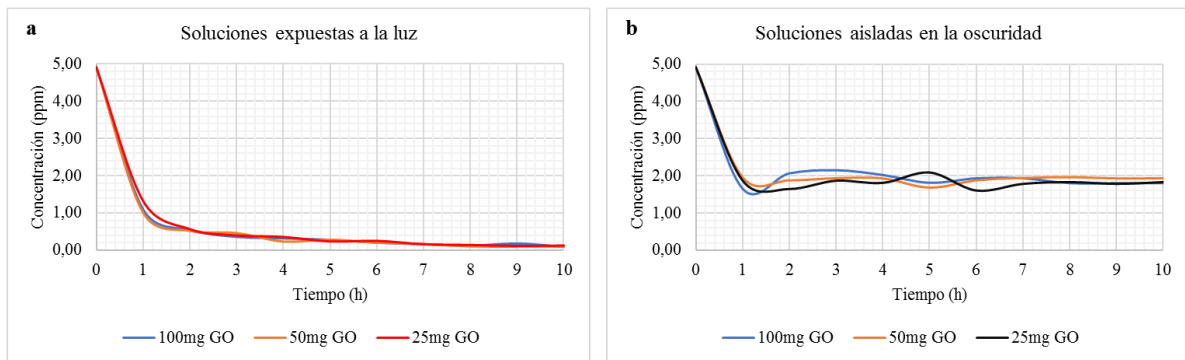


Figura 20. Gráficas comparativas para las G-PUF sintetizadas. a) Soluciones que fueron expuestas a la incidencia de luz. b) Soluciones que se mantuvieron en la oscuridad durante las pruebas.

Si bien es cierto que en los datos obtenidos en los diferentes escenarios para las 3 espumas sintetizadas hay cierta variación, desde un punto de vista global no se observan diferencias significativas en los resultados de las pruebas, por lo que tanto la capacidad foto-catalítica como la capacidad adsorbente de las espumas no está directamente relacionada con la cantidad de GO que se use en la síntesis, sobre todo en las pruebas de degradación.

A continuación, se presenta una tabla que muestra el cambio de la concentración del colorante a través del tiempo mediante porcentaje de colorante retirado, tanto para los escenarios en donde hubo presencia de luz, como aquellos que permanecieron en el cuarto oscuro.

Tabla 4.

Porcentaje de AM degradado o adsorbido por las G-PUF.

Tiempo (h)	Porcentaje de colorante retirado de la solución (%)							
	100mg GO		50mg GO		25mg GO		Promedio	
	Luz	Penumbra	Luz	Penumbra	Luz	Penumbra	Luz	Penumbra
1	77,62	66,27	79,23	60,17	73,02	61,88	76,62	62,78
2	88,87	57,92	89,19	61,78	88,44	66,49	88,83	62,06
3	92,61	56,21	90,36	60,60	91,86	61,99	91,61	59,60
4	93,47	58,78	94,97	60,71	92,72	63,17	93,72	60,89
5	94,22	63,06	94,00	65,74	95,18	57,49	94,47	62,10
6	95,82	60,60	95,61	61,78	94,86	67,34	95,43	63,24
7	96,68	60,60	96,36	60,49	96,68	63,70	96,57	61,60
8	97,43	63,28	97,64	60,06	97,11	62,74	97,39	62,03
9	96,25	63,28	97,75	60,71	97,64	63,70	97,22	62,56
10	98,07	63,28	97,64	60,60	97,43	62,74	97,72	62,21

Como ya se estableció que no hay una diferencia significativa entre los resultados obtenidos que nos permita decir que una espuma es más eficiente que otra, en la tabla 4 se encuentra una columna que representa el promedio del porcentaje de colorante que ha sido degradado o adsorbido de la solución de AM tanto en la luz como en la oscuridad. Confirmando lo dicho anteriormente, el índice de remoción del colorante en ambos escenarios es similar en la primera hora de la jornada de pruebas. Dicho porcentaje aumenta con cada hora que a las soluciones expuestas a la radiación se les realiza la medición, para obtener luego de 10h de exposición un promedio de casi el 98% de remoción de colorante, mientras que las espumas que se encontraban en la penumbra mantienen su porcentaje de 59 a 64% de remoción.

4.3.1.1 Desorción del colorante residual en las G-PUF. Para conocer la concentración del colorante adsorbido en las espumas luego de las pruebas, estas se sumergieron en metanol y, de la misma manera que en las mediciones de degradación, se tomaron espectro UV-Vis de las soluciones problema. Adicionalmente se tomó el espectro del metanol y así poder hacer un análisis con respecto a un valor cero de concentración de colorante. La notación usada para las soluciones es la misma usada en la degradación:

M1: Representa el blanco de la prueba, colorante azul de metileno a temperatura ambiente.

M2, 4 y 6: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, expuesto a la radiación solar.

M3, 5 y 7: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, aislado en un cuarto oscuro.

En la tabla 5 se encuentran registrados los valores de concentración del AM remanente en las espumas G-PUF. Tanto en la tabla 5 como en la figura 21 es evidente que las espumas que fueron expuestas a la luz solar presentan una menor concentración de residuo del colorante en cuestión, mientras que aquellas espumas que permanecieron en la penumbra presentan valores más altos de concentración del colorante debido a la capacidad adsortiva de estas.

Tabla 5.

Concentración residual de AM.

Muestra	Concentración (ppm)
Metanol	0,005257624
M1	4,9106204
M2	1,351209253
M4	1,219768665
M6	1,193480547
M3	2,492113565
M5	2,728706625
M7	2,607781283

La figura 21c muestra las soluciones con metanol y el residuo de AM en las espumas. En ella se puede observar la diferencia visual y estadística de la desorción.

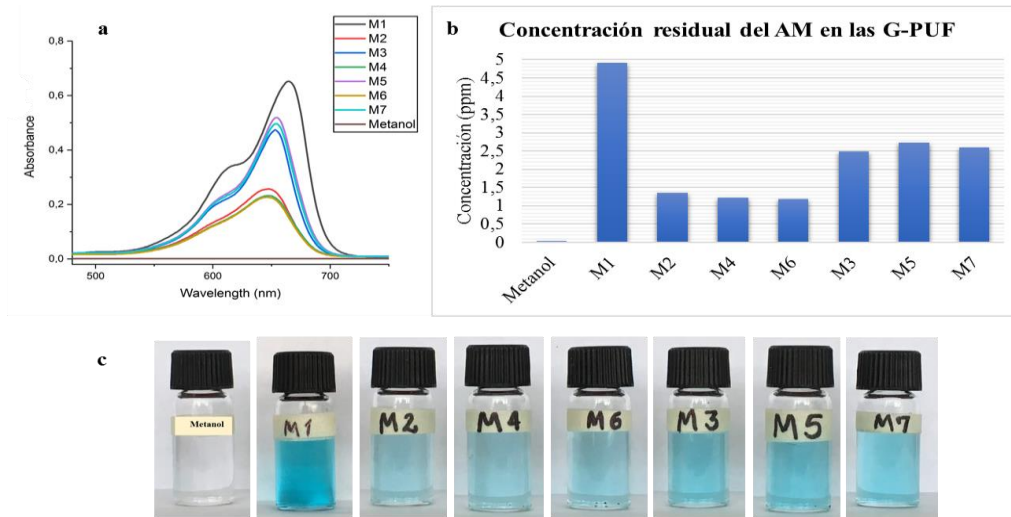


Figura 21. Medidas de desorción. a) Espectro UV-Vis del metanol, la solución de colorante y las soluciones de residuo de colorante. b) Gráfica de la concentración de AM en la desorción. c) Fotografías de las soluciones de metanol y colorante residual.

4.3.2 Naranja de Metilo: Colorante Aniónico. En la figura 22a se pueden observar los patrones usados para la obtención de la curva de calibración para el naranja de metilo (MO), cuya concentración disminuye de izquierda a derecha (10ppm; 7,5ppm; 7ppm; 5ppm; 2,5ppm; 1ppm; 0,5ppm; 0,1ppm). La figura 22b representa el espectro UV-Vis de dichos patrones, datos que se encuentran graficados en la figura 22c.

La ecuación de la recta en la gráfica de la curva de calibración es:

$$Abs = 0,0616(Conc)$$

Dicha ecuación será de utilidad para determinar la concentración de las soluciones de MO en las pruebas de degradación y de adsorción.

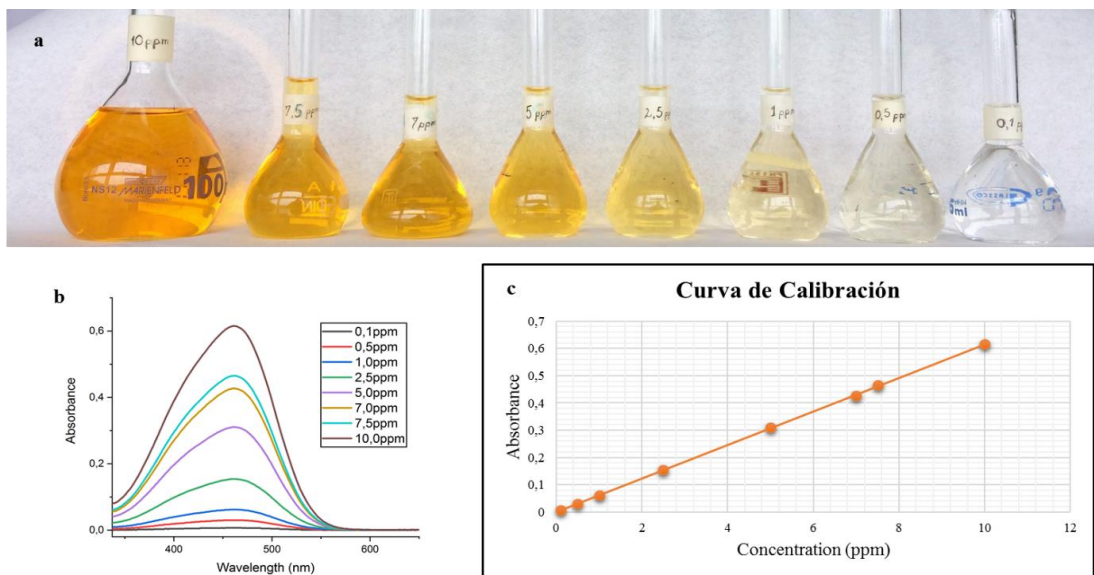


Figura 22. Patrones para el MO. a) Soluciones patrón de MO. b) Espectro UV-Vis de MO. c) Curva de calibración del MO.

Al igual que con el azul de metileno, las pruebas se desarrollarán en escenarios tanto en presencia de luz como en ausencia de ella, con las 3 diferentes espumas de poliuretano sintetizadas a partir de GO. La concentración inicial de todas las muestras de interés para el MO es de 10ppm, a partir de las cuales se tomaron alícuotas cada hora por 8h para observar el cambio de la concentración del colorante en la solución. La rotulación de las muestras para las pruebas realizadas con el MO es la misma que se usó para el azul de metileno, las cuales se denotaron así:

M1: Representa el blanco de la prueba, colorante naranja de metilo a temperatura ambiente.

M2, 4 y 6: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, expuesto a la radiación solar.

M3, 5 y 7: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, aislado en un cuarto oscuro.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con el MO y las 3 espumas sintetizadas se muestran en la tabla 6, en la cual es evidente que la variación de la concentración de colorante naranja de metilo no es significativa conforme pasa el tiempo, ni en las muestras con radiación solar incidente, ni en las muestras que se mantuvieron en la penumbra. Estos resultados permiten deducir que, debido a la naturaleza aniónica del naranja de metilo, los grupos oxigenados en las G-PUF se encuentran bajo una interacción intermolecular desfavorable, razón por la cual estas no interaccionan con el colorante en la solución así que, al no haber adsorción, la degradación tampoco tiene lugar en el medio de reacción.

Tabla 6.

Concentración de MO a través del tiempo.

Tiempo (h)	Concentración (ppm)						
	Blanco	100mg GO		50mg GO		25mg GO	
		Luz	Penumbra	Luz	Penumbra	Luz	Penumbra
0	7,354	7,354	7,354	7,354	7,354	7,354	7,354
1	---	6,623	7,029	6,429	6,282	7,532	6,445
2	---	6,672	6,250	7,321	6,769	6,899	6,607
3	---	6,429	6,445	6,899	6,494	6,640	6,477
4	7,045	6,429	6,705	7,013	6,023	6,542	6,185
5	---	5,877	7,029	6,753	6,558	6,526	6,396
6	---	6,802	6,185	7,013	6,769	6,656	6,656
7	---	6,380	6,234	6,640	6,510	6,656	7,062
8	7,435	6,899	6,412	6,932	7,338	6,396	7,013

A continuación, se observan dos gráficas de variación de la concentración del naranja de metilo a través del tiempo: la figura 23a nos muestra la gráfica de la variación de la concentración para cada una de las soluciones que estuvieron expuestas a la incidencia de luz, además del control realizado a la M1 que corresponde al blanco. Ahora, en la figura 20b se observa la variación de la concentración de las soluciones que permanecieron en la penumbra durante el desarrollo de las pruebas.

Una tercera parte de la figura 23, la 23c, nos permite apreciar la apariencia de las soluciones de naranja de metilo una vez que las pruebas llegaron a su final. Es evidente que, en comparación con el blanco que no tuvo tratamiento alguno con las espumas, no hay diferencias visuales en cuanto a

lo que un cambio de coloración se refiere, por lo que podemos confirmar que la espuma no interactúa con el colorante.

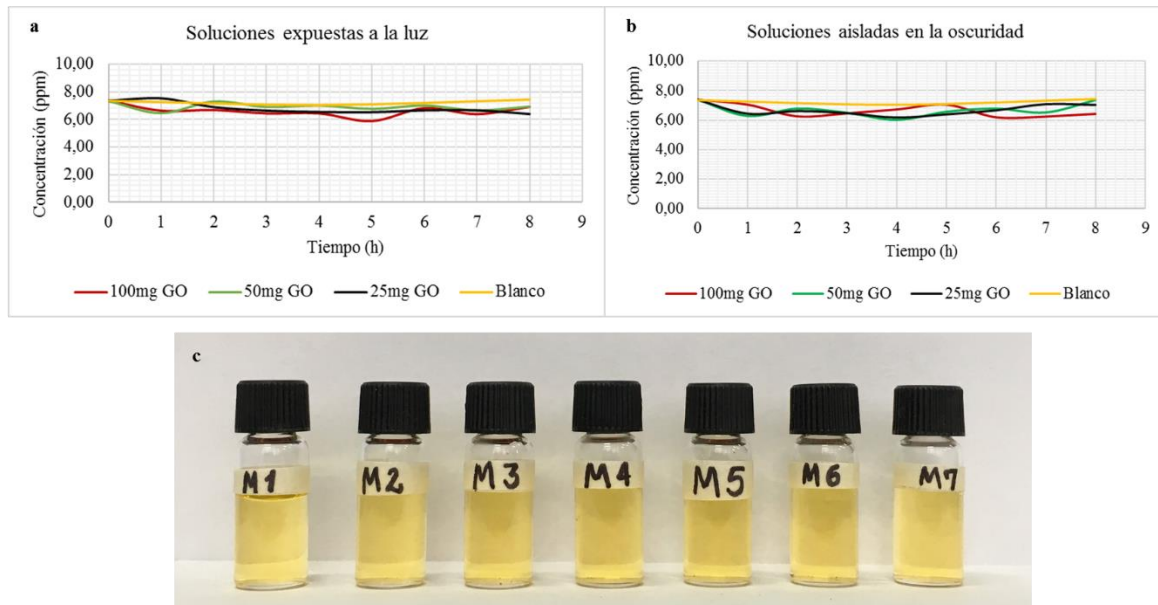


Figura 23. Gráficas comparativas de las G-PUF sintetizadas. a) Soluciones que fueron expuestas a la incidencia de luz. b) Soluciones que se mantuvieron en la oscuridad durante las pruebas. c) Fotografías de las soluciones de interés al final de las pruebas.

4.3.2.1 Desorción del colorante residual en las G-PUF. Aunque los resultados obtenidos en las pruebas con el MO nos llevan a concluir que las espumas simplemente no adsorben el colorante, es necesario tener certeza de esta afirmación, por lo cual se realizaron medidas de desorción de la misma forma en que se hizo con el azul de metileno. La notación usada para las soluciones es la que se ha venido usando a lo largo de las mediciones:

M1: Representa el blanco de la prueba, colorante azul de metileno a temperatura ambiente.

M2, 4 y 6: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, expuesto a la radiación solar.

M3, 5 y 7: Solución de colorante con G-PUF sintetizada a partir de 100, 50 y 25 mg de GO respectivamente, aislado en un cuarto oscuro.

La tabla 7 registra el valor de la concentración de MO residual en las espumas sintetizadas a partir de GO. Como era de esperarse, el MO residual que se extrajo de las espumas es muy poco, aun así, representa el hecho de que una cantidad de colorante fue adsorbida, aunque esto es causado simplemente por la estructura del material.

Tabla 7.

Concentración residual de MO.

Muestra	Concentración (ppm)
Metanol	0,081168831
M1	7,045454545
M2	0,308441558
M4	0,292207792
M6	0,292207792
M3	0,340909091
M5	0,25974026
M7	0,324675325

En la figura 24a se observa un gráfico de barras que indica la concentración de colorante extraído de las G-PUF al final de las pruebas en comparación con el blanco y con el valor que se obtiene del metanol. La figura 24b muestra las fotografías de las soluciones sometidas a desorción,

en ella se puede ver que dichas soluciones presentan una coloración mínima en comparación con la solución que representa el blanco.

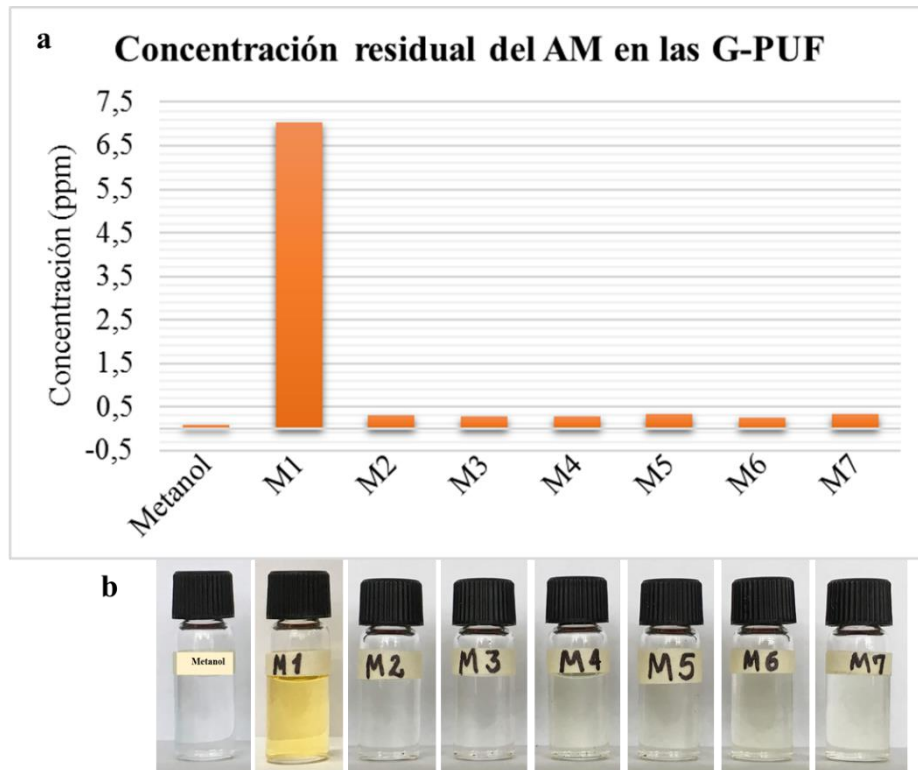


Figura 24. Medidas de desorción. a) Gráfica de la concentración de naranja de metilo al realizar la desorción de las espumas. b) Fotografías de las soluciones de metanol y colorante residual.

5. Conclusiones

En el documento presentado se expuso un método sencillo de sintetizar poliuretano a base de óxido de grafeno, material que, debido a su bajo costo, baja toxicidad y fácil preparación ha venido despertando el interés de la comunidad científica. El polímero obtenido se caracterizó por técnicas espectroscópicas, morfológicas y térmicas que permitieron corroborar la síntesis del precursor de la espuma, como de la espuma misma. Mediante las micrográficas se pudo observar la morfología del compuesto de interés, así como los análisis térmicos permiten concluir que la G-PUF sintetizada tiene mayor estabilidad térmica que una espuma comercial. La evaluación de la actividad foto-catalítica del polímero se realizó en dos colorantes: uno de naturaleza catiónica, el azul de metileno (AM) y otro de naturaleza aniónica, el naranja de metilo (MO). Luego de observar los resultados obtenidos se concluye que el G-PUF sintetizado muestra capacidad degradativa y adsorptiva cuando interacciona con el colorante catiónico, resultados en los cuales la concentración del colorante disminuye en un 76.62% durante la primera hora de exposición a la luz, y en un 97.72% al cabo de 10 horas de exposición. En contraste con estos datos cuando la solución de colorante AM con las G-PUF inmersas en la solución se aisló en un cuarto oscuro, la concentración del AM disminuyó en un rango de 59.60 a 63.24%, debido a la saturación del polímero. Debido a la naturaleza del colorante aniónico este no interactúa con el G-PUF, por lo cual no hay evidencias ni de adsorción ni de degradación. Por eso se concluye que el poliuretano a base de óxido de grafeno exhibe capacidad foto-catalítica en presencia de colorantes catiónicos.

6. Recomendaciones

Debido a que en las pruebas de degradación realizadas solamente se tuvo en cuenta un colorante de naturaleza aniónica y uno de naturaleza catiónica, se recomienda realizar la evaluación ampliando la gama de colorantes para así converger en una idea más global de la aplicabilidad del polímero sintetizado en la remoción de contaminantes de esta categoría en aguas residuales.

Referencias bibliográficas

- Bautista, L. (2011). *Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Facultad de ciencias químicas Universidad Veracruzana.
- Brandão, A., Lucarini, F., Santos, S., Andrade, C., & Tranches, A. (2010). *Biodegradação de corantes e efluentes textéis por fungos*. HOLOS Environment.
- Cardona M., O. J. (2009). *Degradación de colorantes industriales con hongos ligninolíticos*. Facultad de ingeniería Universidad de Antioquia, Número 48. , Pp. 27-37.
- Cortázar Martínez A., G. R. (2012). *Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil*. Universidad y ciencia. Departamento de ingeniería celular y biocatálisis, UNAM.
- Dávila, G., & Vázquez-Duhalt, R. (Enero de 2006). *Enzimas ligninolíticas fúngicas para fines ambientales*. Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Flores Herrera O., R. H. (2006). *Enzimas ligninolíticas fúngicas para fines ambientales*. Mensaje Bioquímico, UNAM, México D. F.
- Hummers, W., & Offeman, R. (1958). *Preparation of graphitic oxide*. Baroid Division, National Lead Company, 1339.
- Konicki, W. A. (2017). *Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Colloid and Interface Science, 188-200.

- Kumar, S., & Kumar, A. (2016). *Chemically derived luminiscent graphene oxide nanosheets and its sunlight driven photocatalytic activity against methylene blue dye*. *Optical materials*, 320-327.
- Li, J., Zhao, Z., Ma, Y., & Qu, Y. (2017). *Graphene and their hybrid electrocatalysts for water splitting*. *Chemical Catalysis Chemistry*, 1554-1568.
- Liu, X., Pan, L., Lv, T., Sun, Z., & Sun, C. (2013). *Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 145-150.
- López C., M. M. (2006). *Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles*. Dept. de Ingeniería Química. Universidad de Santiago de Compostela. 2006.
- Moeller, G. (2014). *Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil*. Secretaría del medio ambiente y recursos ambientales.
- Sánchez, R. (2013). *La química del color en los alimentos*. *Química viva*, 234-246.
- Tobón, O. (2005). *Ahorro y uso eficiente del agua en la industria colombiana*. Medellín: centro nacional de producción más limpia.