

**REMOCIÓN DE CROMO Y PLOMO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO
COMO ADSORBENTE**

INGRID NATHALIA HERRERA RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**REMOCIÓN DE CROMO Y PLOMO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO
COMO ADSORBENTE**

INGRID NATHALIA HERRERA RODRÍGUEZ

**Trabajo de grado como requisito para optar al título de
QUÍMICA**

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

**CO DIRECTORA
SOL ESMERALDA CASTELLANOS
Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

A mis padres, Martha Rodríguez y Rodolfo Herrera, que son el motor de mi vida, por su amor, consejos, apoyo incondicional y por enseñarme a valorar las pequeñas cosas que me da la vida.

Por ellos, y para ellos.

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios, por las bendiciones que me da cada día, por guiarme e iluminarme en cada etapa de mi vida y por darme la sabiduría necesaria para cumplir cada una de mis metas.

A mi familia, en especial a mis papás, a mi hermano Edson y a mi tía Leo por el constante apoyo, paciencia, confianza y compañía. Por ser una familia tan linda y unida.

Al profesor Enrique Mejía Ospino director de este proyecto, por la confianza, orientarme e instruirme en el desarrollo del proyecto.

Al profesor Rafael Cabanzo, por las enseñanzas y apoyo en la realización de este trabajo.

A mi codirectora Sol Castellanos, por su apoyo y dedicación en las diferentes etapas del desarrollo del proyecto.

Al grupo de investigación del laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) por las enseñanzas, la ayuda brindada y por hacer más amena esta etapa de mi vida.

A mis amigos, Melissa Giorgi, Mónica Jerez, Fernanda Noriega, Mauricio Gamboa, Juliana Rincón, Wilmer Villabona por enseñarme el verdadero valor de la amistad,

por la voz de apoyo siempre que lo necesite, por creer en mí, por acompañarme y motivarme a alcanzar mis sueños.

A Nelson Gutierrez, Lorena Isaquita, Fabian Sierra, Diana Ariza, Misael Cogollo y Damian Pedraza, por la paciencia, consejos y brindarme su ayuda durante la carrera y en especial en la realización del proyecto. Por todos los momentos y recuerdos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	18
1. JUSTIFICACION	20
2. MARCO DE REFERENCIA.....	22
2.1. MARCO DE ANTECEDENTES	22
2.2. MARCO TEÓRICO	24
2.2.1. Metales pesados.....	24
2.2.1.1. Cromo (Cr).....	25
2.2.1.2. Plomo (Pb).....	26
2.2.2. Técnicas de remoción	26
2.2.2.1. Precipitación Química.....	26
2.2.2.2. Intercambio Iónico.....	27
2.2.2.3. Filtración por membrana.....	27
2.2.3. Adsorción.....	27
2.2.3.1. Parámetros que afectan la adsorción.....	29
2.2.4. Materiales de carbono.....	30
2.2.4.1. Grafito.....	31
2.2.4.2. Grafeno y derivados.....	32
2.2.5. Óxido de grafeno.....	33
2.2.5.1. Estructura del óxido de grafeno.....	33
2.2.5.2. Síntesis del Oxido de Grafeno.....	33
2.2.5.3. Reducción del Oxido de Grafeno.....	35
2.2.6. Técnicas de caracterización.....	36
2.2.6.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	36
2.2.6.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	37
2.2.6.3. Espectroscopia de dispersión dinámica de la luz (DLS).....	38
2.2.6.4. Espectroscopia RAMAN.....	38

2.2.6.5.	Difracción de Rayos X (DRX).....	40
2.2.7.	Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).....	41
3.	METODOLOGIA	42
3.1.	ETAPA 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG).....	42
3.1.1.	Síntesis del OG.....	42
3.1.2.	Determinación de la concentración del óxido de grafeno.....	43
3.1.3.	Caracterización del óxido de grafeno (OG).....	44
3.1.3.1.	Dispersión dinámica de la luz (DLS).	44
3.1.3.2.	Espectroscopia UltraVioleta – Visible (UV-Vis).	44
3.1.3.3.	Difracción de rayos – X (DRX).	44
3.1.3.4.	Espectroscopia RAMAN.....	45
3.2.	ETAPA 2: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO TERMICAMENTE (OGR).....	45
3.2.1.	Obtención del óxido de grafeno reducido.....	45
3.2.2.	Caracterización del OGR.	47
3.2.2.1.	Espectroscopia de Infrarrojo (IR).	47
3.2.2.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	47
3.2.2.3.	Espectroscopia RAMAN.....	48
3.3.	ETAPA 3: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN	48
3.3.1.	Preparación de las soluciones de cromo y plomo y sus respectivas curvas de calibración.	48
3.3.2.	Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).....	49
3.3.3.	Parámetros evaluados para la remoción de cromo y plomo.	50
3.3.3.1.	Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación.	50
3.3.3.2.	Variación de la remoción en función del pH.	51
3.3.3.3.	Capacidad de remoción en función del volumen.	51
3.3.4.	Capacidad de la remoción en función de la concentración del contaminante y el grado de oxidación del OGR.....	52
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
4.1.	ETAPA 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG).....	53
4.1.1.	Determinación de la concentración y cantidad del óxido de grafeno obtenido.	53
4.1.2.	Caracterización y análisis estructural del óxido de grafeno (OG).	53

4.1.2.1	Dispersión dinámica de la luz (DLS).	53
4.1.2.2.	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	55
4.1.2.3.	Difracción de rayos X (DRX).	56
4.1.2.4.	Espectroscopia RAMAN.....	59
4.2.	CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (OGR)	61
4.2.1.	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	61
4.2.2.	Difracción de rayos X (DRX).	64
4.2.3.	Espectroscopia RAMAN.....	65
4.3.	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN.....	67
4.3.1.	Curvas de calibración de los metales pesados:	67
4.3.2.	Parámetros evaluados para la remoción de cromo y plomo.	69
4.3.2.1.	Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación.	69
4.3.2.2.	Variación de la remoción en función del pH.....	72
4.3.2.3.	Capacidad de remoción en función del volumen.	74
4.3.3.	Capacidad de adsorción en función de la concentración del contaminante empleando OGR.	76
5.	CONCLUSIONES	85
6.	RECOMENDACIONES	87
	BIBLIOGRAFIA.....	88

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Tipos de separación por sorción.	28
Figura 2. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal.....	32
Figura 3. Estructura cristalina del grafeno.....	32
Figura 4. Modelos de estructuras propuestos para el Óxido de Grafeno.	33
Figura 5. Preparación del Óxido de Grafeno.....	34
Figura 6. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.	39
Figura 7. Difracción de rayos X producida por un cristal.....	40
Figura 8. Espectrofotómetros de llama típicos: (a) diseño de haz sencillo y (b) de doble haz.	41
Figura 9. Rampas de temperatura para la reducción del OG.....	46
Figura 10. Variación del tamaño de las partículas de OG: (a) OG 3h (b) OG 5h(c) OG 24h (d) OG 48h.	54
Figura 11. Espectros de absorción UV-Vis de las dispersiones acuosas de OG (a) OG 3h de oxidación. (b) OG 5h de oxidación. (c) OG 24h de oxidación. (d) OG 48h de oxidación.....	55
Figura 12. Difractogramas óxidos de grafeno: (a) OG 3h (b) OG 5h (c) OG 24h (d) OG 48h	57
Figura 13. Difractogramas de los OG's en el intervalo 2θ : $[7^\circ - 13^\circ]$	58
Figura 14. Espectro RAMAN de (a) grafito y (b) óxido de grafeno reducido (Merino, 2013).....	59
Figura 15. Espectros RAMAN de los óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación: (a) OG 3h (b) OG 5h (c) OG 24h (d) OG 48h	60

Figura 16. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno (Gómez R., 2013)	62
Figura 17. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno reducido (a) OGR 3h, (b) OGR 5h, (c) OGR 24h, (d) OGR (48h).....	63
Figura 18. Difractogramas óxidos de grafeno reducidos: (a) OGR 3h (b) OGR 5h (c) OGR 24h (d) OGR 48h	64
Figura 19. Espectros RAMAN de óxido de grafeno reducido. (a) OGR 3h (b) OGR 5h (c) OGR 24h (d) OGR 48 h.	66
Figura 20. Curva de regresión lineal del Cromo.....	68
Figura 21. Curva de regresión lineal del Plomo	69
Figura 22. Capacidad de remoción de cromo en función del tiempo de agitación.	70
Figura 23. Capacidad de remoción de plomo en función del tiempo de agitación.	71
Figura 24. Variación de remoción de cromo en función del pH.....	73
Figura 25. Variación de remoción de plomo en función del pH	74
Figura 26. Capacidad de remoción de cromo en función del volumen.....	75
Figura 27. Capacidad de remoción de plomo en función del volumen.....	76
Figura 28. Concentración inicial vs concentración final de cromo empleando OGR: (a) 3h (b) 5h (c) 24h (d) 48h.....	78
Figura 29. Variación en la concentración del cromo empleando OGR: (a) 1 mg/L (b) 5 mg/L (c) 10 mg/L (d) 15 mg/L (e) 20 mg/L de $K_2Cr_2O_7$	79
Figura 30. Concentración inicial vs concentración final de plomo empleando OGR: (a) 3h (b) 5h (c) 24h (d) 48h.....	81
Figura 31. Variación en la concentración del plomo empleando OGR: (a) 2 mg/L (b) 10 mg/L (c) 20 mg/L (d) 30 mg/L (e) 40 mg/L para $Pb(NO_3)_2$	82

LISTA DE IMÁGENES

Pág

Imagen 1. Óxido de grafeno reducido (OGR) antes y después de liofilizar.47

Imagen 2. Soluciones de metales de cromo y plomo para la curva de calibración:
(a) Dicromato de potasio. (b) Nitrato de plomo (II).50

Imagen 3. Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación.51

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Condiciones de medición para el análisis de materiales por DRX.....	44
Tabla 2. Condiciones para la reducción del OG	46
Tabla 3. Propiedades del Dicromato de potasio y Nitrato de plomo (II) (Análí Machado, Débora Giraldoth, Neyma García, Gilberto Colina, 2008)	48
Tabla 4. Condiciones instrumentales para la determinación de cromo y plomo mediante absorción atómica.	49
Tabla 5. Concentración y cantidad de OG obtenido a diferentes grados de oxidación	53
Tabla 6. Diámetro promedio de las partículas de OG.....	54
Tabla 7. Características estructurales del OG obtenidos a partir del análisis por DRX.	57
Tabla 8. Intensidad relativa de las bandas D y G del GO	61
Tabla 9. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno en el IR	62
Tabla 10. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno reducido en el IR	63
Tabla 11. Características estructurales del OGR obtenidos a partir del análisis por DRX.	65

Tabla 12. Intensidad relativa de las bandas D y G del OGR	66
Tabla 13. Valores para la curva de regresión lineal del Cromo.	67
Tabla 14. Valores para la curva de regresión lineal del Plomo.....	68
Tabla 15. Capacidad de remoción de cromo en función del tiempo de agitación..	70
Tabla 16. Capacidad de remoción de plomo en función del tiempo de agitación. .	71
Tabla 17. Variación de remoción de cromo en función del pH.	72
Tabla 18. Variación de remoción de plomo en función del pH.	73
Tabla 19. Capacidad de remoción de cromo en función del volumen.	75
Tabla 20. Capacidad de remoción de plomo en función del volumen.	75
Tabla 21. Variación en la concentración del cromo empleando OGR.	77
Tabla 22. Pendientes obtenidas para cada OGR en la remoción de cromo	78
Tabla 23. Variación en la concentración del plomo empleando OGR.	80
Tabla 24. Pendientes obtenidas para cada OGR en la remoción de plomo	81

RESUMEN

TÍTULO: REMOCIÓN DE CROMO Y PLOMO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORBENTE*.

AUTOR: INGRID NATHALIA HERRERA RODRÍGUEZ**

PALABRAS CLAVES: ÓXIDO DE GRAFENO (GO), ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO), METALES PESADOS, ADSORCIÓN, MICROONDAS, ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

DESCRIPCIÓN:

La contaminación de aguas residuales por metales pesados es una de las principales preocupaciones ambientales a nivel mundial, metales como el cromo y el plomo constituyen un riesgo ya que, al contrario de los contaminantes orgánicos, los cuales se degradan biológicamente, los iones metálicos no lo hacen, por lo que se acumulan en los organismos vivos causando efectos nocivos en ellos y en el medio ambiente. En este trabajo se ensayó con óxido de grafeno reducido (OGR) como adsorbentes para la eliminación de cromo y plomo en medios acuosos. Las formas reducidas del óxido de grafeno se obtuvieron mediante un tratamiento térmico con microondas de las suspensiones acuosas de OG obtenidos por el método de Hummers modificado. Las características estructurales del OG y OGR fueron estudiadas mediante diferentes técnicas espectroscópicas como: Dispersión dinámica de la luz (DLS), Ultravioleta Visible (UV-Vis), Infrarrojo (IR), Difracción de rayos X (DRX) y RAMAN, los resultados de estos análisis confirmaron la reducción del óxido de grafeno. Se evaluaron factores como tiempo de oxidación del OG, tiempo de contacto del agua contaminada con el adsorbente, pH de las soluciones y concentración del contaminante, donde el proceso de adsorción fue monitoreado usando espectroscopia de absorción atómica. Se observó que las formas reducidas del OG son buenos adsorbentes de iones de cromo y plomo obteniéndose porcentajes máximos de remoción de 91,5% y 100% respectivamente, confirmando así que el óxido de grafeno reducido es un adsorbente efectivo y puede ser usado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino

ABSTRACT

TITLE: REMOVAL OF CHROME AND LEAD EMPLOYING GRAPHENE OXIDE AS ADSORBENT*.

AUTHOR: INGRID NATHALIA HERRERA RODRÍGUEZ**

KEYWORDS: GRAPHENE OXIDE (GO), REDUCED GRAPHENE OXIDE (RGO), HEAVY METALS, ADSORPTION, ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY.

DESCRIPTION:

The wastewater contamination by heavy metals is a major environmental concerns worldwide, metals such as chromium and lead are a risk because, unlike organic pollutants, which degrade biologically, metal ions don't do it, so that accumulate in living organisms causing harmful effects on them and on the environment. In this paper he took umbrage with reduced graphene oxide (OGR) as adsorbents for the removal of chromium and lead in aqueous media. Reduced forms of graphene oxide were obtained by heat treatment of aqueous suspensions of GO with microwave obtained by the method of modified Hummers. The structural characteristics of the OG and OGR were studied using various spectroscopic techniques such as dynamic light scattering (DLS), UV Visible (UV-Vis), Infrared (IR), X-ray diffraction (XRD) and Raman, the results of this analysis confirmed the reduction of material. Factors such as oxidation time graphene oxide, the contact time with contaminated water, pH of the solutions and the concentration of the contaminant, where the adsorption process was monitored using atomic absorption spectroscopy were evaluated. It was observed that the forms of GO (RGO) are good adsorbents metals chromium and lead achieving maximum removal percentages of 91,5% and 100% respectively, this confirming that the oxide reduced graphene is an effective adsorbent and can be used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals.

* Degree Work

** Faculty of Sciences. Chemistry School. Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy.
Director: Enrique Mejía Ospino

INTRODUCCIÓN

Los elementos químicos metálicos que tienen alta densidad, gravedad específica mayor que 5,0 y cuyos pesos atómicos están entre 63,5 y 200,6 pertenecen al grupo de los metales pesados (Fu & Wang, 2011), la presencia de estos metales en las aguas produce gran contaminación debido a su toxicidad ya que al contrario de los contaminantes orgánicos, los cuales se degradan biológicamente, los iones metálicos no lo hacen, por lo que se acumulan en los organismos vivos causando efectos nocivos en ellos y en el medio ambiente (Hegazi, 2013). Entre los metales pesados presentes en aguas residuales contaminadas se encuentran: el cadmio, cromo, cobre, hierro, níquel, manganeso, mercurio, plomo y zinc (Abdel Salam, Reiad, & ElShafei, 2011; Fu & Wang, 2011; Hegazi, 2013; Khezami & Capart, 2005; Nguyen et al., 2013) de los cuales algunos son esenciales para la vida y beneficiosos, pero la gran mayoría son altamente tóxicos, la presencia de estos metales se da debido a efluentes residuales de industrias como: baterías, eléctrica, galvanoplastia, fertilizantes, pesticidas, minería, entre otras (Nguyen et al., 2013).

Entre los contaminantes de mayor preocupación medioambiental se ubican metales como el cromo (Cr) y plomo (Pb), el cromo se genera a partir de muchos procesos industriales como el curtido de cuero, galvanoplastia, fabricación de tintes, pinturas y papel (Khezami & Capart, 2005), mientras que el plomo se encuentra generalmente en los minerales que también contienen Cu, Zn y Ag, y se extrae como un co-producto de estos metales (Luis, 2011).

Durante los últimos años se han llevado a cabo diferentes tratamientos físico-químicos para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, tales como precipitación química, intercambio iónico, filtración de membrana,

coagulación-floculación, métodos electroquímicos y principalmente adsorción (Fu & Wang, 2011; Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2006).

Numerosos materiales han sido empleados como adsorbentes para tal fin, donde el carbón activado es el más eficaz y utilizado pero debido a sus altos costos asociados se ha optado por emplear otros materiales fáciles de obtener y económicos como: quitosano, zeolitas, residuos agrícolas y subproductos industriales como la cascara de arroz (Abdel Salam et al., 2011; Babel & Kurniawan, 2003; Hegazi, 2013).

Actualmente los materiales a base de carbono son muy bien conocidos por sus propiedades adsorbentes, el grafeno gracias a sus características fisicoquímicas y mecánicas ha tenido un gran impacto en la adsorción de contaminantes, entre los que se encuentran los colorantes, debido a que su estructura es muy similar a la del carbón activado. El presente trabajo de investigación busca emplear el óxido de grafeno con diferentes tiempos de oxidación como medio extractivo de metales pesados presentes en aguas residuales analizando su comportamiento y eficiencia de adsorción.

1. JUSTIFICACION

Una de las principales preocupaciones ambientales a nivel mundial es la contaminación del agua, la cual en parte se debe a la presencia de metales pesados en altas concentraciones, estos metales que provienen de la industria, la agricultura, la minería y el transporte generalmente tienen efectos que son nocivos a largo plazo o cuando se acumulan en grandes cantidades.

Metales como el Cromo (Cr) y el Plomo (Pb) constituyen un riesgo serio para el medio ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante procesos de biodegradación por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. El riesgo de contaminación y su toxicidad en humanos se ven reflejados en la acumulación en tejidos humanos, especialmente en riñones y pulmones, alterando sus funciones básicas y produciendo efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisema (Mancera-Rodríguez & Álvarez-León, 2006).

La industria química se encarga de aportar soluciones a la problemática generada por la contaminación ambiental, en la actualidad se conocen diferentes procesos innovadores para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados con el fin de disminuir la toxicidad y cumplir con la normatividad establecida para tal fin. La eliminación de dichos metales se puede conseguir mediante procesos de tratamientos convencionales como: precipitación química, intercambio iónico, filtración de membrana, coagulación-floculación, flotación y métodos electroquímicos, los cuales tienen desventajas significativas como eliminación incompleta, requieren de alta energía y la generación de segundos contaminantes de mayor toxicidad (lodos residuales) (Fu & Wang, 2011).

Por lo tanto, se ha dado un enfoque particular a los procesos innovadores de eliminación fisicoquímica, tales como: adsorción, filtración de membrana y fotocátalisis (Barakat, 2011), los cuales presentan ventajas significativas en rendimiento, requerimiento energético y rentabilidad. Entre los procesos más estudiados se encuentran la filtración de membrana y la adsorción los cuales tienen gran aplicabilidad en tratamiento de aguas residuales.

El óxido de grafeno es un material que cumple con los parámetros requeridos para una buena extracción de contaminantes de aguas residuales, al ser a base de carbono tiene grandes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, además debido a su gran área superficial teórica ($2.630\text{m}^2/\text{g}$) y a la presencia de grupos oxigenados, que son responsables de la formación de coloide acuosa estable, son materiales prometedores para adsorber diversas sustancias tales como colorantes, metales pesados y fenoles (Russo, Urso, Hu, Zhou, & Compagnini, 2014).

En el presente trabajo de investigación, se tiene como objetivo principal, lograr establecer las condiciones óptimas para la remoción de metales pesados, siendo el caso específicamente del cromo y el plomo, logrando así finalmente, mejorar la calidad actual del agua residual y como resultado favorable, llegar a contribuir significativamente a la disminución de la contaminación ambiental.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1. MARCO DE ANTECEDENTES

La contaminación en el agua a causa de la presencia de metales pesados en ellas es causal de múltiples preocupaciones debido a su toxicidad a altas concentraciones, por lo cual, a través de los años se han desarrollado numerosos procesos físicos, químicos y biológicos con el fin de eliminar estos contaminantes de las aguas residuales (Quiñones, Tejada, Arcia, & Ruiz, 2013).

A finales del siglo XX se empleó la coagulación y precipitación química para el tratamiento de aguas residuales encontrando que el pH óptimo es de más de 9.5 y el agua contaminada tratada cumplía con la normativa de concentraciones permitida de metales pesados, por otra parte se observó que al añadir un coagulante la concentración residual del contaminante se disminuía aún más, la precipitación de hidróxidos, a pesar de ser ampliamente utilizada, genera grandes volúmenes de lodos que pueden presentar problemas de deshidratación y eliminación (Babel & Kurniawan, 2003).

En 2004 se reportó el uso de procesos de intercambio iónico individuales, que luego fueron combinados con la precipitación química, para la eliminación de Níquel, donde encontraron que la aplicación individual del intercambio iónico condujo a la eliminación de un 74.8% de níquel, mientras que al combinar los procesos se extrajo de 94.2% a 98.3% (Fu & Wang, 2011).

La precipitación química ha demostrado tener éxito al ser combinada con otros métodos, en 2006 al realizar precipitación de sulfuros y empleando nanofiltración como segundo paso, lograron recuperar los iones de metales pesados, de lo cual

los resultados indicaron que la precipitación de sulfuros fue exitosa en reducir el contenido de metal y con la nanofiltración se produjeron soluciones capaces de ser reutilizadas (Fu & Wang, 2011).

El uso de precipitantes quelantes para tratar los metales pesados de los sistemas acuosos, han sido utilizados como una alternativa para el tratamiento de aguas. En 2006 Xu y Zhang desarrollaron un quelante orgánico el cual presento buena eficiencia en la remoción de plomo, cadmio, cobre y mercurio; donde las concentraciones de metales pesados en las aguas residuales después del tratamiento estuvieron a menos de 1, 0.1, 0.5 y 0.05 mg/L respectivamente (Fu & Wang, 2011).

Por otra parte, los procesos de intercambio iónico han sido ampliamente utilizados debido a sus muchas ventajas como: alta capacidad de tratamiento y eficiencia de remoción.

En 2009 se realizó la adsorción de iones metálicos de Ce^{4+} , Fe^{3+} y Pb^{2+} utilizando resinas de intercambio iónico, los resultados arrojaron que la adsorción fue mayor para los iones de Ce^{4+} y menos para los de plomo. Además de las resinas sintéticas, las zeolitas naturales son utilizadas para eliminar metales pesados de soluciones acuosas, por su bajo costo y alta abundancia (Fu & Wang, 2011).

Este mismo año, se realizaron análisis con un sistema de clinoptilolita-Fe empleada para eliminar simultáneamente Cu, Mn y Zn de agua potable, donde el sistema presento gran capacidad de adsorción de metales y en la mayoría de los casos, las muestras de agua tratada eran aptas para el consumo humano (Fu & Wang, 2011).

En 2010 se realizaron estudios con carbón activado, el cual presento afinidad con los iones metálicos, siendo ahora el adsorbente con mayores aplicaciones (Hegazi, 2013). Materiales a base de carbono han tenido mayor atención, debido a su bajo costo, estabilidad química y diversidad estructural.

Actualmente el grafeno y el óxido de grafeno son utilizados como material alternativo para la adsorción. Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 ha generado interés por sus propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas; tanto el grafeno como el óxido de grafeno gracias a su área superficial grande y a la presencia de grupos oxigenados, responsables de la formación de coloides acuosas, los hacen materiales prometedores para adsorber diversas sustancias, tales como: colorantes, fenoles y metales pesados (Russo et al., 2014).

2.2. MARCO TEÓRICO

2.2.1. Metales pesados. Los metales pesados se pueden definir como cualquier catión que tenga un peso atómico superior a 23 (Quiñones et al., 2013), los cuales debido a su capacidad de asociación a masas de aire y por efecto de la recirculación de los vientos tienden a depositarse en áreas alejadas de su fuente de origen (Analí Machado, Débora Giraldoth, Neyma García, Gilberto Colina, 2008). Entre estos metales se pueden destacar el plomo, cromo, níquel, manganeso, cadmio, zinc, cobre, hierro, mercurio, entre otros, todos ellos contaminantes que se deben tener obligatoriamente en consideración para fijar valores límites de emisiones, aunque algunos en pequeñas cantidades son imprescindibles para el normal desarrollo de la vida biológica (Quiñones et al., 2013).

Metales como el Cromo (Cr) y el Plomo (Pb) constituyen un riesgo serio para el medio ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante

procesos de biodegradación por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. El riesgo de contaminación y su toxicidad en humanos se ven reflejados en la acumulación en tejidos humanos, especialmente en riñones y pulmones, alterando sus funciones básicas y produciendo efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisema (Mancera-Rodríguez & Álvarez-León, 2006).

Según la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes, los límites máximos de cromo y plomo permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren desinfección corresponden a 0,05 mg/L (“Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua,” n.d.) ya que si los metales pesados se ingieren a concentraciones mayores a la permitida pueden causar trastornos graves de salud.

2.2.1.1. Cromo (Cr). El Cromo se halla en rocas, en el suelo, animales y plantas, en diferentes concentraciones presentando valencias tres (III) y seis (VI), el cromo trivalente es esencial para los seres humanos en los que promueve la acción de la insulina, mientras que los derivados del cromo hexavalente (cromato y dicromato) usualmente son de origen antropogénico que en altas concentraciones producen toxicidad para las plantas, ocasionando disminución en la incorporación del calcio, potasio, fosforo, hierro y manganeso, además de afecciones en el metabolismo de los carbohidratos y disminución de la clorofila. Algunos efectos que perturban su disponibilidad son el pH del suelo o agua, las interacciones con otros elementos y compuestos orgánicos quelados. Usualmente se utiliza en metalurgia, curtido de cuero y fabricación de pinturas(Rodrigo Lora Silva, 2010).

2.2.1.2. Plomo (Pb). El plomo es un componente natural de la corteza terrestre, se encuentra comúnmente en los suelos, plantas y agua a nivel de traza. Este metal se encuentra generalmente en los minerales que también contienen Cu, Zn y Ag, y se extrae como un co-producto de estos metales. Grandes concentraciones de plomo causan efectos nocivos en la salud, ya que afectan casi todos los órganos y sistemas del organismo, siendo el más sensible el sistema nervioso, también causa daños en los riñones y el sistema reproductivo.

Una de las principales fuentes de contaminación de plomo proviene de la combustión de gasolina, residuos industriales y pinturas de las instalaciones (Luis, 2011).

2.2.2. Técnicas de remoción. Con el fin de cumplir con la normativa medioambiental, respecto a los niveles permitidos de metales pesados en aguas de consumo humano y uso doméstico, se han empleado diversas técnicas, las cuales incluyen procesos físicos, químicos y biológicos para el tratamiento de aguas residuales.

Entre las técnicas más empleadas, debido a sus altos niveles de remoción, se encuentran:

2.2.2.1. Precipitación Química. La precipitación química es una técnica muy eficaz y uno de los procesos más usados en la industria, ya que es económica y relativamente simple de operar. En los procesos de precipitación, los productos químicos reaccionan con los iones de metales pesados para formar precipitados insolubles, que se pueden separar del agua por sedimentos o filtración. Los procesos de precipitación química convencionales incluyen precipitación con hidróxidos y la precipitación de sulfuros (Fu & Wang, 2011).

2.2.2.2. Intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico son ampliamente usados para la eliminación de metales pesados de aguas residuales, pues presentan ventajas como: alta capacidad de tratamiento, eficiencia de remoción y cinética rápida. Para este proceso se usan las resinas, ya sean sintéticas o naturales, por su capacidad para intercambiar sus cationes con los metales en las aguas residuales (Fu & Wang, 2011).

2.2.2.3. Filtración por membrana. Tecnologías de filtración por membrana con diferentes tipos de membranas muestran una gran utilidad para la eliminación de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Los procesos de membrana utilizados para la eliminar metales de las aguas residuales son de ultrafiltración, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis (Fu & Wang, 2011).

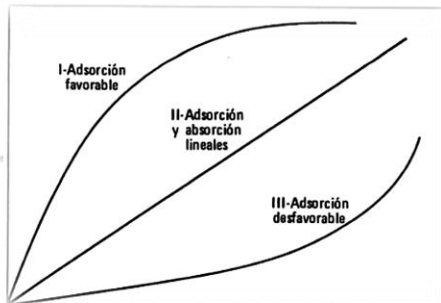
Finalmente, uno de los procesos fisicoquímicos que ha sido utilizado en la actualidad es la adsorción, ya que es un proceso económico, ampliamente aplicable, eficiente y que genera relativamente pocos lodos residuales.

2.2.3. Adsorción. La adsorción es reconocida como un método eficaz y económico para la remoción de metales pesados en aguas residuales. Este método implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en una superficie, o una interfase que separe dos fases, tales como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido (Walter J., 2003).

El material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato, que en nuestro caso serían los iones metálicos de cromo y plomo, y la fase adsorbente para la cual utilizaremos óxido de grafeno en estado sólido.

Por el contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda (Walter J., 2003).

Figura 1.Tipos de separación por sorción.



Fuente: (Walter J., 2003)

En la **Figura 1** se representa la concentración (C) de sustancia migrante en la fase líquida en contacto con la fase sólida, donde q_0 indica la cantidad de la sustancia que se ha trasladado a través de la interfase.

Se pueden presentar tres tipos de adsorción dependiendo de la atracción del adsorbato y el adsorbente, la primera de tipo electrónico, a menudo se llama adsorción por intercambio, es un proceso en el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Por otro lado, está la adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, de dispersión o de inducción) generalmente llamada adsorción física, donde se da una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación.

Finalmente, si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente (Chaparro, 2013) (Carreño & Schotborgh, 2013).

2.2.3.1. Parámetros que afectan la adsorción.

- **pH:** La superficie del adsorbente y la especiación de los metales se puede ver afectada por las interacciones electrostáticas y no electrostáticas que se espera estén presentes a diferentes valores de pH.
- **Concentración inicial:** La adsorción se ve directamente afectada por la concentración del efluente, ya que si la concentración es baja es posible adsorber casi por completo el agente contaminante ya que los mesoporos del adsorbente se encuentran vacíos, por otro lado, si la concentración del efluente es alta, la capacidad de adsorción es baja, pues se dará una rápida saturación al inicio del proceso.
- **Tiempo:** Del lapso de tiempo en que la absorción alcanza el equilibrio dependerá la cinética y el tiempo de operación del proceso en el cual se alcanza la máxima capacidad de adsorción.
- **Relación soluto/adsorbente:** Indica la cantidad de contaminante que se ha adsorbido con respecto a la cantidad de adsorbente utilizado.

La búsqueda de un adsorbente de bajo costo y alta eficiencia en remoción de iones de metales pesados se ha convertido en un foco principal de la investigación. Los desechos agrícolas, subproductos industriales y sustancias naturales han sido estudiados como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales.

Actualmente el carbón activado ha sido ampliamente utilizado en la eliminación de dichos metales, su utilidad se deriva principalmente de sus grandes volúmenes de microporos, mesoporos y su área superficial alta, a pesar de sus propiedades y eficiencia como adsorbente sigue siendo un material costoso (Fu & Wang, 2011).

Con respecto a lo anterior y con el fin de encontrar un adsorbente tanto eficaz como económico para la eliminación de metales pesados en aguas residuales, en este trabajo de investigación se propone el uso de óxido de grafeno ya que posee una alta densidad de carga negativa debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados, lo que permite que interactúe con especies cargadas positivamente, como los iones de metales pesados (Carreño & Schotborgh, 2013).

2.2.4. Materiales de carbono. Debido a su capacidad de formar híbridos sp^3 , sp^2 y sp , y a la estabilidad de sus múltiples enlaces π , el carbono es el elemento más versátil en la tabla periódica, además tiene capacidad de formar diferentes estructuras con una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones (Scharff, 1998).

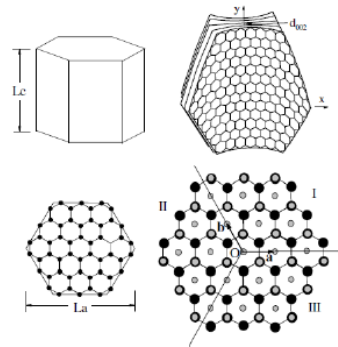
La alotropía es el fenómeno de la existencia de un elemento en un estado cristalino sólido, en al menos dos formas distintas que se diferencian por la disposición espacial de sus átomos (Heimann, Evsyukov, & Koga, 1997). Dependiendo de las condiciones de formación, el carbono se puede encontrar en distintas formas alotrópicas. Bajo condiciones de temperatura y presión ambiente se obtienen fundamentalmente diamante y grafito. No obstante, hace tres décadas se descubrieron nuevas formas alotrópicas como los fullerenos, los nanotubos y el grafeno, cada una de estas formas poseen una organización estructural característica y propiedades electrónicas y mecánicas excepcionales (A & A, 2011; Heimann et al., 1997; Shevitski, 2010).

El carbón activado y otros materiales del carbono han sido frecuentemente elegidos para remover contaminantes cuando el método de tratamiento se basa en la adsorción. Recientemente se ha estudiado la capacidad adsorbente del óxido de grafeno para implementarlo como una nueva alternativa en el tratamiento de aguas (Ramesha, Vijaya Kumara, Muralidhara, & Sampath, 2011; Yang et al., 2011; Zhang, Zhou, & Zhou, 2011).

2.2.4.1. Grafito. El grafito tiene un alto contenido de carbono cristalino en forma de capas. Los enlaces entre los átomos en estas capas son covalentes y por tanto fuertes, pero las capas paralelas se enlazan entre sí por fuerzas débiles de Van de Waals. Esta estructura hace del grafito un material muy anisotrópico; su resistencia y otras propiedades varían significativamente con la dirección. La forma tradicional del grafito es policristalina con ciertas cantidades de carbón amorfo en la mezcla (Mikell, 1997), se caracteriza porque sus átomos de carbono, que presentan una hibridación sp^2 , constituyen una red hexagonal plana y cuya superposición define una estructura laminar (Chaparro, 2013).

El grafito en hojuelas es la forma de grafito más empleada en reacciones químicas, incluyendo su oxidación. La purificación del grafito se lleva a cabo con el fin de remover la contaminación heteroatómica a través de procesos de separación mecánica, flotación, tratamiento químico o térmico (Gómez R., 2013).

Figura 2. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal.

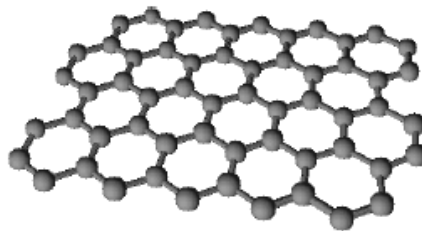


Fuente: (Gómez R., 2013)

2.2.4.2. Grafeno y derivados. El grafeno está constituido por una única monocapa de átomos de carbono de hibridación sp^2 dispuestos en una red bidimensional de nido de abeja el cual ha ganado la atención desde su descubrimiento en 2004 debido a sus excelentes propiedades eléctricas, ópticas, catalíticas y mecánicas (Rattana et al., 2012).

De la síntesis del grafeno por reducción química se pueden aislar dos intermediarios de reacción, el óxido de grafito y el óxido de grafeno.

Figura 3. Estructura cristalina del grafeno.

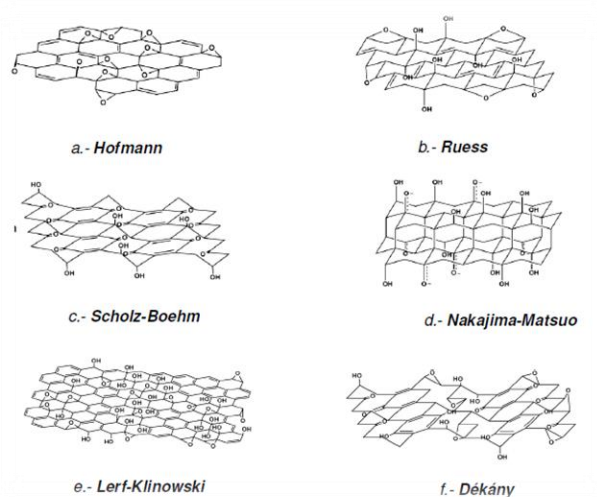


Fuente: (Chaparro, 2013)

2.2.5. Óxido de grafeno. El óxido de grafeno es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno o como material grafénico en mi sí mismo. Gracias a sus propiedades es aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico (Garcia Martinez, 2013).

2.2.5.1. Estructura del óxido de grafeno. La estructura del óxido de grafeno ha sido objeto de numerosos debates en los últimos años, ya que su estequiometria depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación.

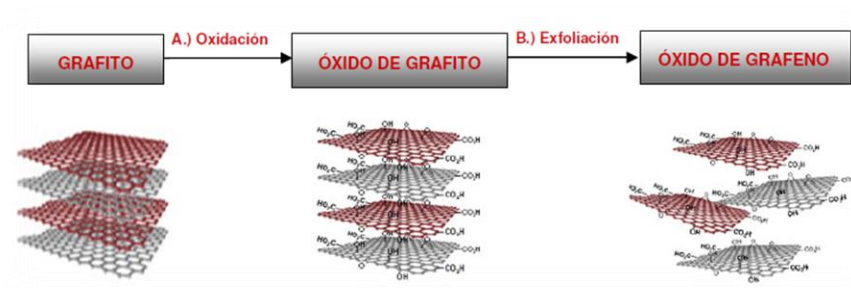
Figura 4. Modelos de estructuras propuestos para el Óxido de Grafeno.



Fuente: (Garcia Martinez, 2013)

2.2.5.2. Síntesis del Oxido de Grafeno. Partiendo de grafito y sometiéndolo a una oxidación con agentes químicos en medio ácido, se obtiene el óxido de grafito, que posteriormente se exfolia dando lugar al óxido de grafeno.

Figura 5. Preparación del Óxido de Grafeno.



Fuente: (Garcia Martinez, 2013)

a) Oxidación del grafito.

A través de los años se han empleado diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito. El primero fue desarrollado por el químico británico B.C. Brodie en 1859 cuando se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. Empleando reacciones que implicaban la adición de clorato potásico (KClO_3) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3), obteniendo un sólido marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno con una masa total superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, por lo cual lo denominó ácido grafitico (Brodie, 1859; Lee, Seo, Leon, Cole, & Barnes, 2010).

Años después Staudenmaier mejoró el método añadiéndole ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), de tal forma que la acidez de la reacción aumentaba, y la adición del KClO_3 lo hizo en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción en vez de un solo paso como lo había hecho Brodie (Lee et al., 2010; Shahriary & Athawale, 2014).

Posteriormente en 1937 Hofmann introdujo una nueva modificación, sustituyendo el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Finalmente, en 1985 Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar óxido de grafeno. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (Lee et al., 2010; Shahriary & Athawale, 2014).

Los métodos de oxidación química de grafito que se emplean en la actualidad presentan algunas variaciones respecto a los originales, aunque en lo fundamental no han cambiado, ya que todos ellos emplean agentes oxidantes en medio ácido.

b) Exfoliación del Óxido de Grafito.

Para obtener óxido de grafeno de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño de ultrasonido en agua o en un disolvente adecuado. Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para la deslaminación. Los tiempos de ultrasonido o agitación deben ser controlados, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas del óxido de grafeno reduce su tamaño por acumulación de tensiones (García Martínez, 2013).

2.2.5.3. Reducción del Óxido de Grafeno. Los métodos de reducción del óxido de grafeno pueden clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y en sus propiedades eléctricas, térmicas o mecánicas.

La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas, en diversas atmósferas y empleando diferentes fuentes de calor, como el láser. Dependiendo

de las condiciones empleadas para su reducción el óxido de grafeno tendrá diferentes características (Garcia Martinez, 2013).

2.2.6. Técnicas de caracterización. La espectroscopia se basa en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, es una técnica instrumental empleada para determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra mediante análisis espectral que permite detectar la emisión o absorción de radiación electromagnética (Gómez R., 2013; Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

2.2.6.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). La espectroscopia de absorción de la radiación electromagnética de la región de longitudes de onda comprendida entre 160 y 780 nm corresponde a la radiación ultravioleta-visible, estas medidas de absorción encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas.

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de b cm. Normalmente, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación (Ley de Beer) (Skoog et al., 2001):

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

La absorción de radiación ultravioleta o visible generalmente resulta de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de adsorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de las especies objeto de estudio (Gómez R., 2013).

2.2.6.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR). La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , la cual se divide en tres regiones denominados infrarrojo cercano, medio y lejano, donde la radiación más empleada se encuentra en el rango de 200 a 4000 cm^{-1} (infrarrojo medio).

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros (Katsnelson, 2007).

Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencia e intensidades específicas, esta espectroscopia incluye la recolección de la información y el análisis de la absorción en forma de espectro, donde las frecuencias en las que hay absorción de la radiación infrarroja se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales de los enlaces del compuesto analizado, contribuyendo de esta forma a su identificación (Gómez R., 2013).

La espectroscopia foto acústica en el infrarrojo se basa en la reacción que se presenta en un cuerpo al ser inducido por un haz de luz con frecuencia variada, lo cual proporciona un conocimiento de la composición interna del material que se está irradiando. El instrumento que nos permite monitorear este fenómeno se denomina “celda foto acústica instrumentada” (Gómez & Carlos, 2004).

Mediante el uso de esta técnica se soluciona el problema de la opacidad en la región estudiada. La radiación infrarroja absorbida por el material se convierte en calor que se difunde hacia una capa de gas adyacente a su superficie, donde la señal medida se va generando por la expansión térmica periódica de dicho gas. La señal debe

ser normalizada con respecto a la que se obtiene de una muestra de carbón para descontar las variaciones de intensidad de la fuente de luz con la longitud de onda seleccionada (Delgado, 2012).

2.2.6.3. Espectroscopia de dispersión dinámica de la luz (DLS). La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), es uno de los métodos más usados para obtener información estructural de fluidos poliméricos, sistemas coloidales, nanopartículas, suspensiones, emulsiones, entre otros.

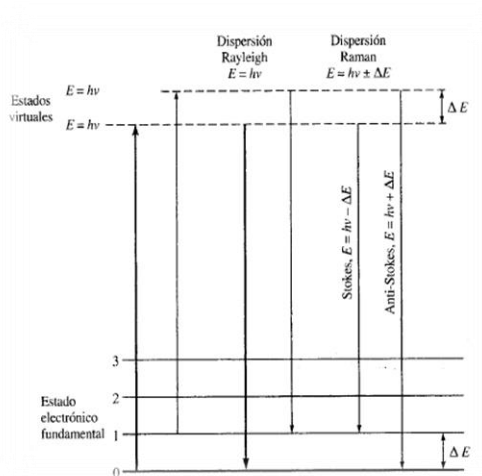
Se basa en el análisis de la luz emergente de un medio material al que se irradia, en este caso luz visible. Parte de la luz incidente es dispersada de su dirección de propagación, debido a que cuando una perturbación dependiente del tiempo, por ejemplo, un campo electromagnético, alcanza un medio material, se producen transiciones entre estados cuánticos de baja a alta energía. Al cesar la perturbación, devuelven de nuevo la energía en forma de luz (Chaparro, 2013; Gómez R., 2013).

2.2.6.4. Espectroscopia RAMAN. La teoría de la dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Por lo cual las técnicas de infrarrojo y Raman resultan complementarias entre sí.

Una ventaja importante de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencias, por tanto, es posible obtener los espectros Raman en disoluciones acuosas.

En la espectroscopia Raman, la excitación espectral se realiza con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción del analito (Skoog et al., 2001).

Figura 6. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.



Fuente: (Skoog et al., 2001)

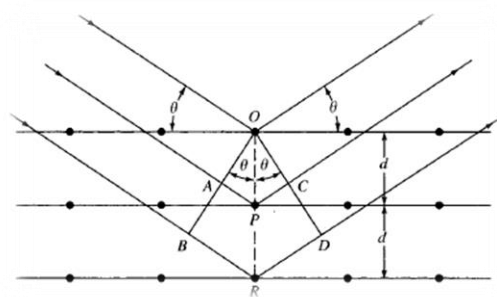
El diagrama de niveles de energía de la **Figura 6** proporciona una visión cualitativa del origen de la dispersión Raman y Rayleigh. La flecha gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón $h\nu$. La segunda flecha más fina muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel vibracional del estado electrónico fundamental.

Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión Rayleigh, el cambio más probable se indica por una flecha más gruesa, en esta dispersión no se pierde energía, como consecuencia, las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula se dice que son elásticas (Skoog et al., 2001).

2.2.6.5. Difracción de Rayos X (DRX). En la difracción de rayos X, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesan dan lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas, entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de radiación. El resultado a todo esto es la difracción.

Según la Ley de Bragg cuando un haz de rayos x choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (**Figura 7**) (Skoog et al., 2001).

Figura 7. Difracción de rayos X producida por un cristal.



Fuente: (Skoog et al., 2001)

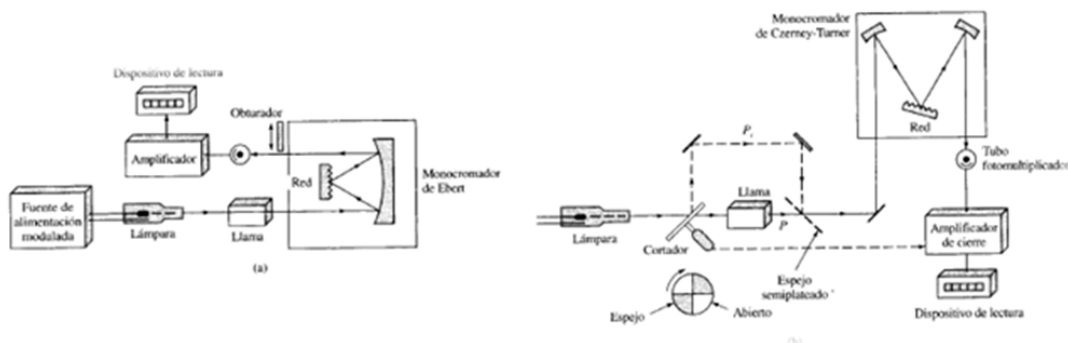
Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva se pueden representar matemáticamente a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (2)$$

Donde $d_{(hkl)}$ es la distancia en Å entre los planos hkl , θ es el ángulo entre el haz incidente de los rayos X y un plano atómico de la red cristalina, n es el número entero que da el orden de la difracción, hkl son los índices de Miller que definen la orientación espacial de algún plano del cristal, y λ es la longitud de onda de la radiación empleada (Gómez R., 2013).

2.2.7. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA). La espectroscopia atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales presentes durante las transiciones electrónicas de un estado fundamental a uno excitado. Proceso, denominado atomización, en el cual la muestra se convierte en un vapor atómico. Generalmente, el vapor atómico se obtiene sometiendo la muestra a una fuente de calor mediante diferentes mecanismos: llama (FAAS) o electrotérmicos (ETAAS). Al ser expuesta la muestra a la radiación de una lámpara que emite a la longitud de onda propia del elemento a determinar; la diferencia de energía entre la fuente y el detector es proporcional a la cantidad de analito vaporizado y teniendo en cuenta el volumen de la muestra analizada se obtiene su concentración (Skoog et al., 2001).

Figura 8. Espectrofotómetros de llama típicos: (a) diseño de haz sencillo y (b) de doble haz.



Fuente: (Skoog et al., 2001)

3. METODOLOGIA

A continuación, se presenta la metodología empleada para la remoción de cromo y plomo de aguas, la cual se dividió en tres etapas: En la primera se realizó la síntesis y caracterización del óxido de grafeno (OG), la segunda consistió en la obtención y caracterización del óxido de grafeno reducido térmicamente (OGR) y finalmente se evaluó la capacidad de remoción de iones metálicos empleando OGR como adsorbente.

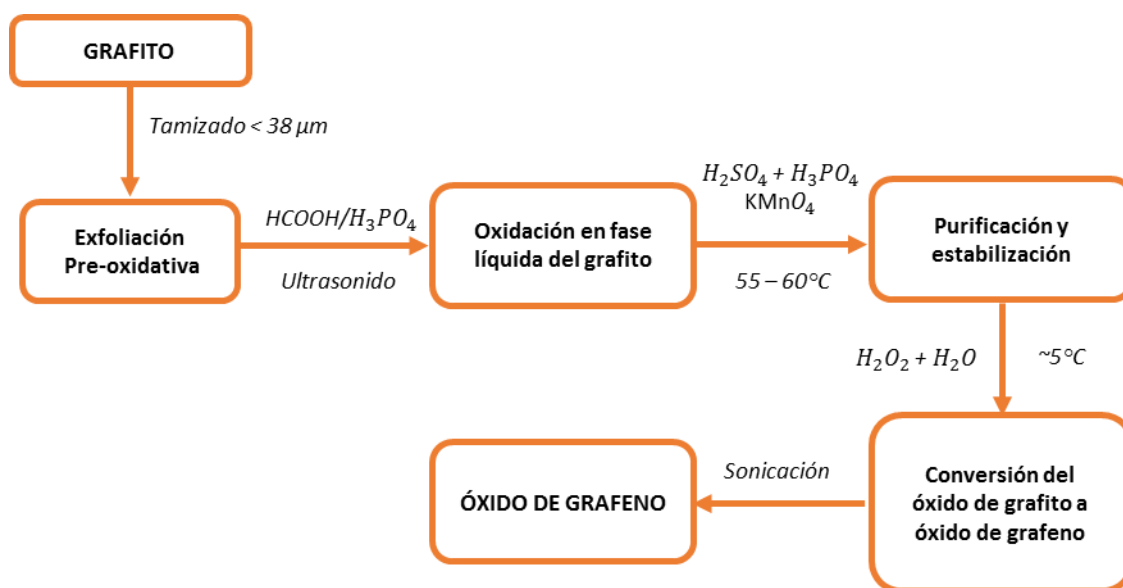
3.1. ETAPA 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

3.1.1. Síntesis del OG. Para la obtención del óxido de grafeno se siguió el procedimiento desarrollado en el Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) basado en el método de Hummers modificado (Gómez R., 2013), donde se empleó grafito en hojuelas (Flakes) como material precursor, modificando el tiempo de oxidación a 3, 5, 24 y 48 horas. Las etapas para obtener los óxidos de grafeno están especificadas en el **Esquema 1**.

Inicialmente, el grafito de calidad analítica fue tamizado con el fin de obtener cristales de tamaño micrométrico ($<38\ \mu\text{m}$). La segunda etapa fue la exfoliación pre-oxidativa de 1 g de grafito en medio ácido (25 de HCOOH y H_3PO_4 en relación 1:1), con ayuda de un baño de ultrasonido se consiguió aumentar la distancia interplanar lo cual facilita el proceso oxidativo, para la tercera etapa se creó un medio altamente oxidante con ayuda de una mezcla de ácidos (H_2SO_4 y H_3PO_4), después de un proceso de calentamiento y agitación magnética se adicionó lentamente el KMnO_4 , las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron durante el tiempo de oxidación requerido para cada una de las dispersiones (3, 5, 24 y 48 horas). En la

cuarta etapa se realizó la purificación y estabilización del OG para esto, se detuvo el proceso oxidativo con la reducción de las especies oxidantes empleando H_2O_2 y agitación, para estabilizar el óxido de grafito obtenido se adiciona H_2O , después del proceso de hidrolización anterior se dejó la mezcla en reposo, y se realizó un lavado de las especies remanentes de los procesos anteriores. Finalmente, en la quinta etapa las dispersiones se sometieron a ultrasonido de alta frecuencia (20 kHz), con lo que finalmente se obtuvieron dispersiones estables de óxido de grafeno.

Esquema 1. Síntesis Óxido de Grafeno



3.1.2. Determinación de la concentración del óxido de grafeno. Se tomó una alícuota de 10 mL de cada una de las dispersiones obtenidas, se transfirió a una caja petrí previamente pesada, se procedió a evaporar el agua de la dispersión en un horno a 80°C por 3 horas, cumplido este tiempo se pesó de nuevo la caja petrí con el sólido seco. De esta manera, fue posible determinar la cantidad de producto obtenido en la síntesis y a partir de esto la concentración de las dispersiones de óxido de grafeno.

3.1.3. Caracterización del óxido de grafeno (OG). Las cuatro dispersiones de óxido de grafeno con 3, 5, 24 y 48 horas de oxidación fueron caracterizadas mediante el uso de técnicas espectroscópicas como: Dispersión dinámica de la luz, espectroscopia ultravioleta visible, espectroscopia RAMAN y difracción de rayos X.

3.1.3.1. Dispersión dinámica de la luz (DLS). Las muestras se analizaron en un equipo Malvern Zetasizer nano Z590 marca MALVERN INSTRUMENT. En una cubeta de poliestireno se depositó 1 mL de las dispersiones de OG, para determinar el tamaño de partícula del óxido de grafeno a diferentes grados de oxidación.

3.1.3.2. Espectroscopia UltraVioleta – Visible (UV-Vis). Se adquirió el espectro de absorción de las dispersiones acuosas de cada una de las muestras de OG mediante un barrido espectral de 200 a 700 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, 2401 PC) empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de línea base se efectuó tomando agua desionizada como blanco.

3.1.3.3. Difracción de rayos – X (DRX). Se tomaron 5 mL de cada dispersión acuosa y se depositaron sobre una lámina portaobjetos. El agua fue removida por evaporación en un horno a 80°C durante 2 horas, la superficie de OG adherida al vidrio se analizó por DRX teniendo en cuenta los parámetros registrados en la **Tabla 1**. Las muestras se analizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

Tabla 1. Condiciones de medición para el análisis de materiales por DRX

Parámetro	Descripción
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija de Divergencia	0,6 mm

Rendija Soller primario	2,5°
Muestreo	0,01526° 2 θ
Rango de medición	3,5 – 70° en términos de 2 θ
Radiación	CuK α 1 (1.54059 Å)
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4 segundos

3.1.3.4. Espectroscopia RAMAN. Los espectros Raman se obtuvieron empleando un microscopio Raman Labram Evolution Horiba equipado con un detector CCD enfriado electrónicamente, dos rejillas de dispersión (600 y 1800 líneas por milímetro), tres láseres de 473, 532 y 785 nm y microscopio focal con objetivos de 5x, 50x y 100x. Para la toma de los espectros fue necesario el uso del láser de 532 nm y un tiempo de adquisición de 5 segundos.

Las muestras se prepararon en forma de películas sobre una lámina portaobjetos a partir de cada una de las dispersiones adicionando 20 μ L y dejando secar a temperatura ambiente, este proceso se repitió siete veces hasta obtener una laminilla uniforme, para garantizar una buena relación señal-ruido de los espectros RAMAN.

3.2. ETAPA 2: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO TERMICAMENTE (OGR)

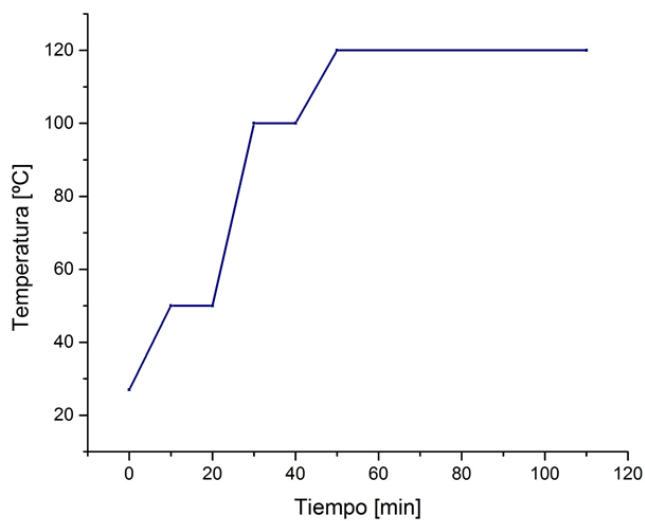
3.2.1. Obtención del óxido de grafeno reducido. Cada una de las dispersiones acuosas de OG, con diferente grado de oxidación se sometieron a reducción térmica mediante irradiación con microondas. Utilizando un horno MULTIWAVE OG de

Anton Para. En la **Tabla 2** se encuentran las condiciones de reducción del equipo para la obtención del material.

Tabla 2. Condiciones para la reducción del OG

Etapas	Rampa (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	10:00	27 – 50	10:00
2	10:00	50 – 100	10:00
3	10:00	100 – 120	60:00

Figura 9. Rampas de temperatura para la reducción del OG



Al producto obtenido en el proceso de reducción se dejó reposar 24 horas, se separó el sobrenadante y el precipitado fue sometido a liofilización para adquirir el OGR de forma sólida (**Imagen 1**).

Imagen 1. Óxido de grafeno reducido (OGR) antes y después de liofilizar.



Fuente: El autor, fotografía tomada en el Laboratorio de espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

3.2.2. Caracterización del OGR. El sólido resultante de la liofilización se caracterizó mediante espectroscopia IR, difracción de rayos X y RAMAN.

3.2.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los espectros de cada muestra se obtuvieron mediante espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo mediante un espectrofotómetro Thermo Scientific. realizando las mediciones en la región de infrarrojo medio, comprendida entre 1000 y 4000 cm^{-1} .

Cada muestra se comprimió en un troquel hasta obtener una pastilla ($\sim 1\text{ mm}$ de espesor y $\sim 5\text{ mm}$ de diámetro) que se ubicó en el portamuestra del equipo.

3.2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX). Las muestras fueron montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Todas las muestras se analizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo los mismos parámetros utilizados para el óxido de grafeno (**Tabla 1**).

3.2.2.3. Espectroscopia RAMAN. Se realizaron pastillas de cada una de las muestras de óxido de grafeno reducido, obtenidas de manera similar a las empleadas para espectroscopia infrarrojo, los parámetros instrumentales para la caracterización fueron los mismos empleados para el óxido de grafeno.

3.3. ETAPA 3: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN

Con el fin de evaluar la capacidad de remoción del óxido de grafeno reducido se empleó en soluciones de dos sales que contienen cromo y plomo, y se determinaron las condiciones ideales como: tiempo de agitación, pH y volumen de las soluciones, en las cuales el proceso presento una mayor remoción. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25°C)

3.3.1. Preparación de las soluciones de cromo y plomo y sus respectivas curvas de calibración.

Para los análisis de adsorción de metales pesados, cromo y plomo, se escogieron dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y nitrato de plomo (II) ($Pb(NO_3)_2$) respectivamente, para preparar las soluciones de cromo y plomo. A continuación, se presentan algunas propiedades de estas sales.

Tabla 3. Propiedades del Dicromato de potasio y Nitrato de plomo (II) (Analí Machado, Débora Giraldoth, Neyma García, Gilberto Colina, 2008)

CONTAMINANTE	Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$	Nitrato de plomo (II) $Pb(NO_3)_2$
PROPIEDAD		
Masa Molar	294,21 g/mol	331,2 g/mol
Estado físico	Cristales Naranja	Cristales Blancos
Temperatura de fusión	398 °C	290 °C
Solubilidad	12 g/100 mL	52 g/100mL

Características.	Oxidante fuerte, reacciona con materiales combustibles y reductores. La disolución en agua es un ácido débil.	Se descompone al calentarla intensamente produciendo humos tóxicos de óxido de nitrógeno y óxido de plomo.
-------------------------	--	--

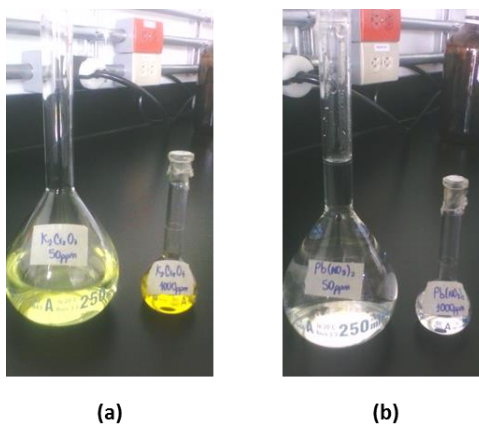
Para cada uno de los contaminantes se preparó una solución de 1000 mg/L, de la cual se tomó una alícuota y se diluyó a 50 mg/L y a partir de esta se realizaron diluciones de 10 mL comprendidas en un rango de concentración de 0 mg/L a 15 mg/L para el dicromato de potasio y de 0 mg/L a 30 mg/L para el nitrato de plomo (II).

3.3.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA). Se determinó la absorbancia mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (SOLAAR AA) para cada una de las soluciones de dicromato de potasio y nitrato de plomo (II) (**Imagen 2**) y se obtuvo la respectiva curva de calibración para cada metal bajo las siguientes condiciones del equipo (**Tabla 4**)

Tabla 4. Condiciones instrumentales para la determinación de cromo y plomo mediante absorción atómica.

Parámetro	Cromo	Plomo
Lámpara	Deuterio	Deuterio
Longitud de onda	357,9 nm	217,0 nm
Tipo de señal	Continuo	Continuo
Tipo de llama	Óxido nitroso – acetileno	Aire – acetileno
Tiempo de medida	2,0 segundos	2,0 segundos
Rendija	0,5 nm	0,5 nm
Modo de medición	Absorbancia	Absorbancia

Imagen 2. Soluciones de metales de cromo y plomo para la curva de calibración: (a) Dicromato de potasio. (b) Nitrato de plomo (II).



Fuente: El autor, fotografía tomada en el Laboratorio de espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

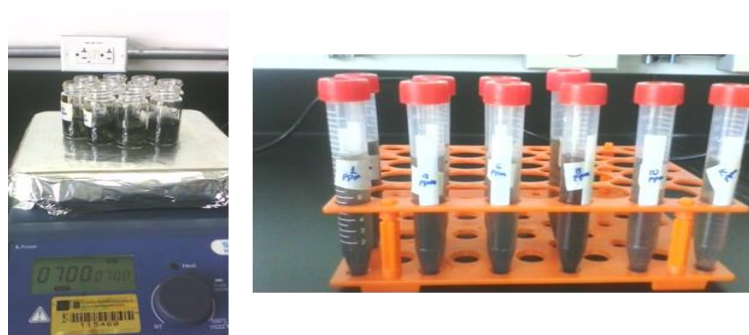
3.3.3. Parámetros evaluados para la remoción de cromo y plomo. Para la remoción de cromo y plomo empleando OGR como adsorbente inicialmente se evaluaron tres parámetros: tiempo de agitación, pH y volumen de la solución, con el fin de determinar las condiciones ideales para obtener un mayor porcentaje de remoción de metales. Las mediciones de adsorción para cada uno de los metales sobre el óxido de grafeno reducido se llevaron a cabo haciendo uso de las curvas de calibración mencionadas anteriormente mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (SOLAAR AA).

3.3.3.1. Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación. La variación de la capacidad de remoción en función del tiempo de agitación se evaluó para 1, 15 y 30 minutos.

Se prepararon tres diluciones de 10 mL para cada metal de igual concentración: 12 mg/L para el K₂Cr₂O₇ y 20 mg/L para el Pb(NO₃)₂. A cada una se les agrego 10 mg

del óxido de grafeno reducido de 24 horas de oxidación y se dejaron bajo agitación constante de 700 rpm durante 1, 15 y 30 minutos respectivamente, cumplidos estos tiempos cada solución se centrifugó durante 20 minutos a 6000 rpm (**Imagen 3**). Finalmente, se filtró y se midió la absorbancia a la longitud de onda de cada metal.

Imagen 3. Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación.



Fuente: El autor, fotografía tomada en el Laboratorio de espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

3.3.3.2. Variación de la remoción en función del pH. La determinación del pH óptimo para la remoción de cromo y plomo se llevó a cabo preparando soluciones de 10mL de $K_2Cr_2O_7$ y $Pb(NO_3)_2$ con una concentración de 10 mg/L, a las cuales se les varió el pH en 0.6, 1, 2, 6 y 12 utilizando ácido nítrico concentrado (HNO_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). A cada una se le adicionó 10 mg de OGR (24h) y se trataron bajo las mismas condiciones de agitación (15 minutos) y centrifugación (20 minutos), finalmente se filtraron y se midió la absorbancia para cada metal.

3.3.3.3. Capacidad de remoción en función del volumen. El objetivo de evaluar este parámetro es someter el OGR a una misma cantidad de contaminante, pero este último diluido en dos volúmenes diferente, para ello se tomaron 8 μ L de una solución patrón de 50 mg/L de las sales y se aforaron a 10 y 100 mL con agua,

teniéndose así la misma masa de soluto en las soluciones siendo esta 0,04 mg de dicromato de potasio y nitrato de plomo (II) respectivamente. A cada una de ellas se les adiciono 50 mg de OGR y se llevó a cabo el mismo tratamiento de agitación y centrifugación. Finalmente, se midió la absorbancia de cada uno.

3.3.4. Capacidad de la remoción en función de la concentración del contaminante y el grado de oxidación del OGR. Se probó la capacidad del OGR con diferentes grados de oxidación (3, 5, 24 y 48 horas) como adsorbente para la remoción de los metales cromo y plomo a diferentes concentraciones: 1, 5, 10, 15 y 20 mg/L para el $K_2Cr_2O_7$ y 2, 10, 20, 30 y 40 mg/L para el $Pb(NO_3)_2$

Cada una de las soluciones de los metales se emplearon 10 mL las cuales fueron tratadas con el sólido del OGR empleando los parámetros evaluados con anterioridad (tiempo de agitación, pH y volumen) se adicionaron 10 mg del adsorbente, una vez ajustado el pH y terminado el tiempo de agitación las soluciones se centrifugaron a 6000 rpm durante 20 minutos, a continuación, se filtraron y finalmente, a cada una de ellas se les midió la absorbancia bajo las condiciones presentadas en la **Tabla 4**.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a la metodología planteada, a continuación se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas.

4.1. ETAPA 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (OG).

4.1.1. Determinación de la concentración y cantidad del óxido de grafeno obtenido. Se sintetizaron cuatro dispersiones acuosas de OG de diferentes grados de oxidación: 3, 5, 24 y 48 horas respectivamente. En la **Tabla 5** se presentan las concentraciones y la cantidad de OG obtenidos de cada uno de ellos.

Tabla 5. Concentración y cantidad de OG obtenido a diferentes grados de oxidación

OG	Grado de oxidación	Concentración [mg/ml]	mg obtenidos
1	3 h	3,9	975
2	5 h	3,2	800
3	24 h	3,0	750
4	48 h	3,0	750

4.1.2. Caracterización y análisis estructural del óxido de grafeno (OG). A cada una de las dispersiones de óxido de grafeno obtenidas se les realizó caracterización y análisis estructural mediante el uso de diferentes técnicas como: Dispersión dinámica de la luz (DLS), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), difracción de rayos – X (DRX) y espectroscopia RAMAN.

4.1.2.1 Dispersión dinámica de la luz (DLS). Empleando DLS se determinó la distribución del tamaño de partícula de cada una de las dispersiones acuosas de

GO con diferente grado de oxidación. La **Figura 10** muestra la distribución de tamaño para las muestras oxidadas durante 3, 5, 24 y 48 horas, cuyos diámetros de las partículas se encontraron en un intervalo de 100 a 1000 nm, presentando disminución en el tamaño de partícula en las dispersiones con mayor tiempo de oxidación (**Tabla 6**).

Figura 10. Variación del tamaño de las partículas de OG: (a) OG 3h (b) OG 5h(c) OG 24h (d) OG 48h.

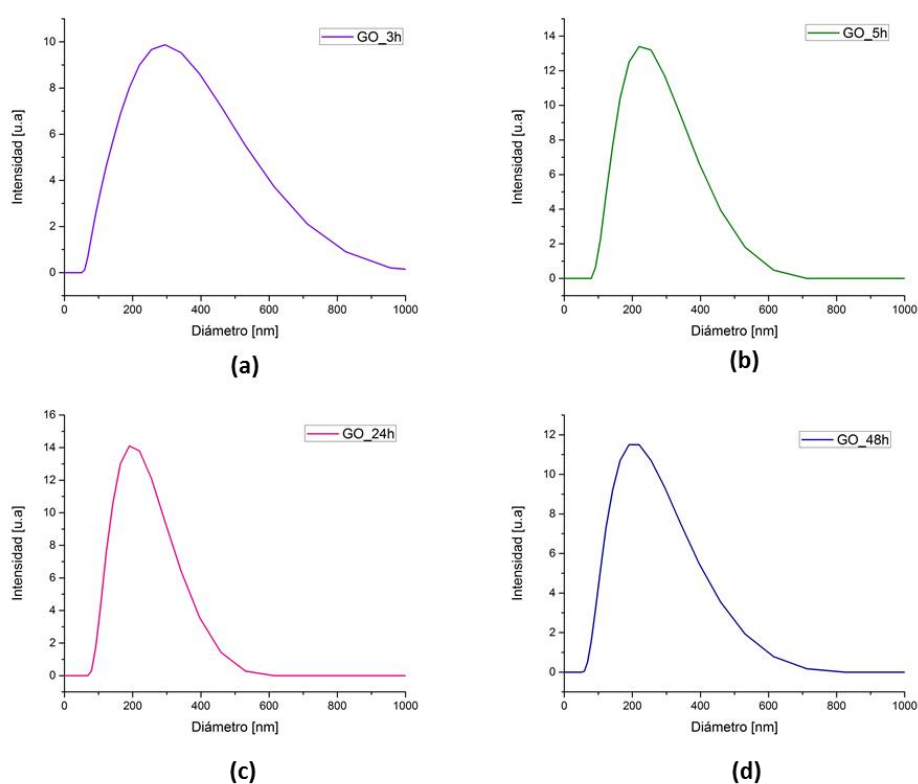
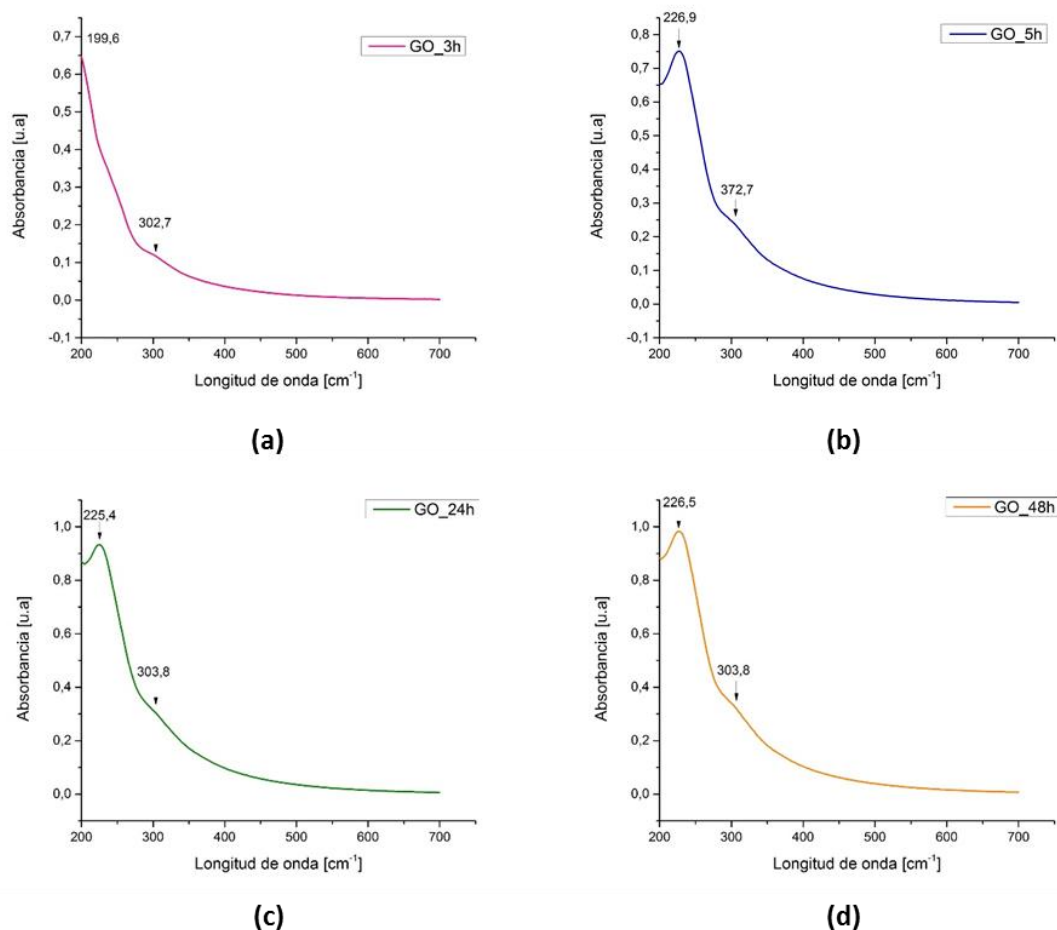


Tabla 6. Diámetro promedio de las partículas de OG

OG	Diámetro promedio de partícula [nm]
3 h	290,3
5 h	223,9
24 h	190,7
48 h	202,4

4.1.2.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Los espectros UV-Vis de las dispersiones acuosas de OG con diferente grado de oxidación (**Figura 11**) presentan bandas con un máximo de adsorción a: 199,6 nm (OG 3h), 226,9 nm (OG 5h), 225,4 nm (OG 24h) y 226,5 nm (OG 48h), valores que coinciden los reportados en la literatura (Gómez R., 2013; Merino, 2013).

Figura 11. Espectros de absorción UV-Vis de las dispersiones acuosas de OG (a) OG 3h de oxidación. (b) OG 5h de oxidación. (c) OG 24h de oxidación. (d) OG 48h de oxidación.



Las señales obtenidas en los espectros de absorción del OG se atribuyen a dos tipos de transiciones electrónicas: El máximo de absorción corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces conjugados C = C que se conservan de la estructura original del grafito, al igual que transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos funcionales característicos del OG como carbonilo, cetonas y ácidos carboxílicos. Otra característica presente en los espectros es el hombro a ~300 nm asociado a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ correspondientes a grupos C = O (Gómez R., 2013; Merino, 2013).

4.1.2.3. Difracción de rayos X (DRX). El espacio interlaminar (d_{002}) del OG se determinó experimentalmente a través de DRX permitiendo comprobar la separación de las capas del grafeno en el óxido de grafeno.

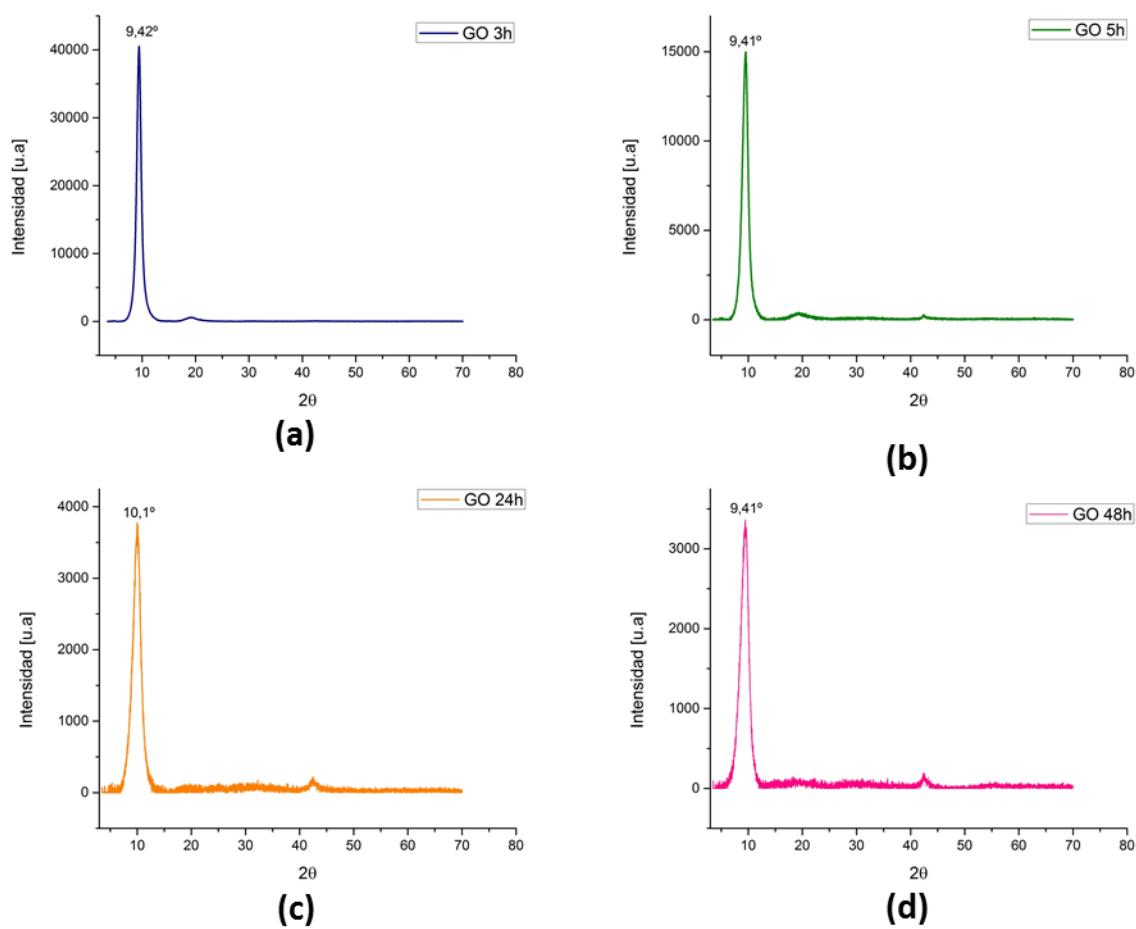
En la literatura se reporta que el difractograma del grafito con alto grado de cristalización presenta un pico muy intenso, debido a la difracción en el plano **002** ($2\theta \sim 26,5^\circ$) correspondiente a un valor interplanar de 3,36 Å, y otros muy débiles a ángulos mayores (Cid, Argüello, Romano, Flores, & Pérez, 2012; Gómez R., 2013).

Empleando la ecuación de Bragg (E2), donde se utilizó una radiación $K\alpha$ de Cu donde su $\lambda = 1,5418$ Å, se determinó la distancia interlaminar (d_{002}) para los óxidos a diferente grado de oxidación. Esta información se encuentra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Características estructurales del OG obtenidos a partir del análisis por DRX.

OG	Reflexión 002 (2θ) [°]	d_{002} [Å]
3 h	9,42	9,39
5 h	9,41	9,40
24 h	10,1	8,76
48 h	9,41	9,40

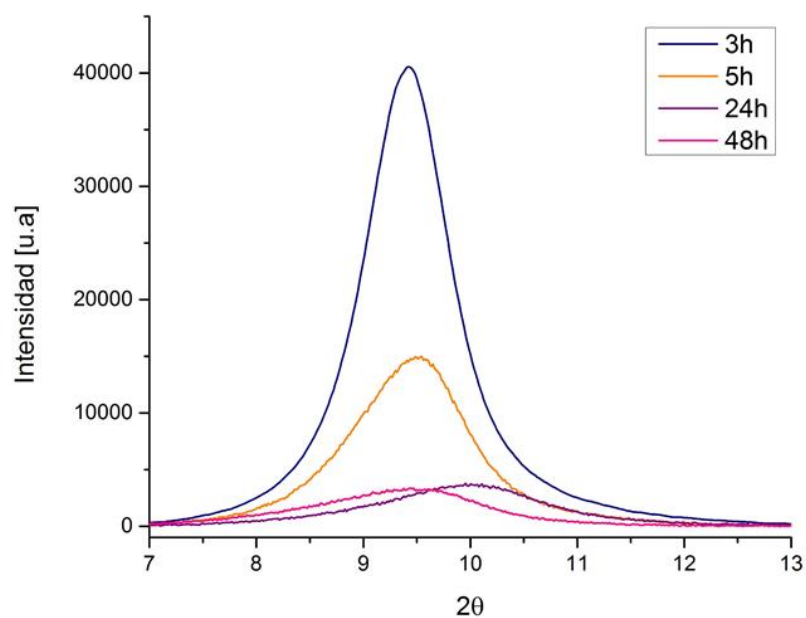
Figura 12. Difractogramas óxidos de grafeno: (a) OG 3h (b) OG 5h (c) OG 24h (d) OG 48h



Como se observa en la **Tabla 7** y **Figura 12** el pico de difracción **002** de los óxidos de grafeno se encuentran desplazados hacia ángulos menores con respecto a la señal del grafito reportada en la literatura ($2\theta \sim 26,5^\circ$), correspondiente a un espacio interplanar de $3,34 \text{ \AA}$ (Cid et al., 2012), esto se debe a que al oxidar, se introdujeron grupos funcionales oxigenados entre las hojas de carbono, lo que provoca una mayor separación entre ellas.

En general para para todos los OG's, a excepción de la muestra correspondiente a 24 horas de oxidación, se presentaron en sus respectivos difractogramas corrimientos hacia valores menores de 2θ , esto es se debido a las características de las mismas (forma irregular) que imposibilitaron su planaridad en los portamuestras.

Figura 13. Difractogramas de los OG's en el intervalo 2θ : $[7^\circ - 13^\circ]$



En la **Figura 13** se observa la señal representativa de los óxidos en el intervalo de 7 a 12°, donde se puede evidenciar que la intensidad del pico de difracción disminuye a medida que el grado de oxidación aumenta.

4.1.2.4. Espectroscopia RAMAN. De acuerdo con la literatura los espectros de diferentes materiales gráfiticos muestran una serie de bandas características en el rango de 800 – 3200 cm^{-1} , donde el grafito tiene una única banda en torno a 1580 cm^{-1} denominada banda G por su relación con el orden gráfitico y presente por el movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos mediante enlaces Sp^2 . A medida que el grafito va perdiendo su orden estructural comienzan a aparecer nuevas bandas en el espectro de primer orden, la banda más apreciable aparece localizada en torno a 1360 cm^{-1} , denominada D que se atribuye normalmente a movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos. (Merino, 2013) (**Figura 14**).

Figura 14. Espectro RAMAN de (a) grafito y (b) óxido de grafeno reducido (Merino, 2013)

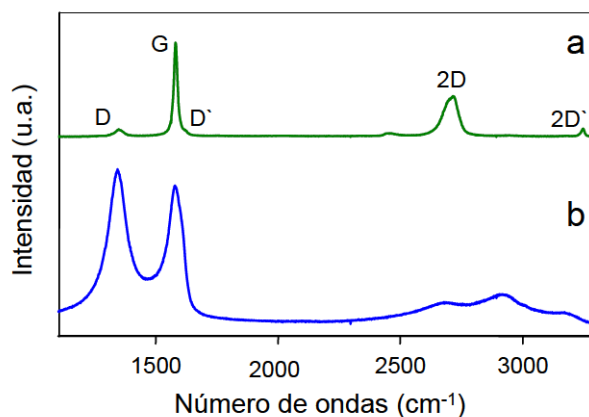
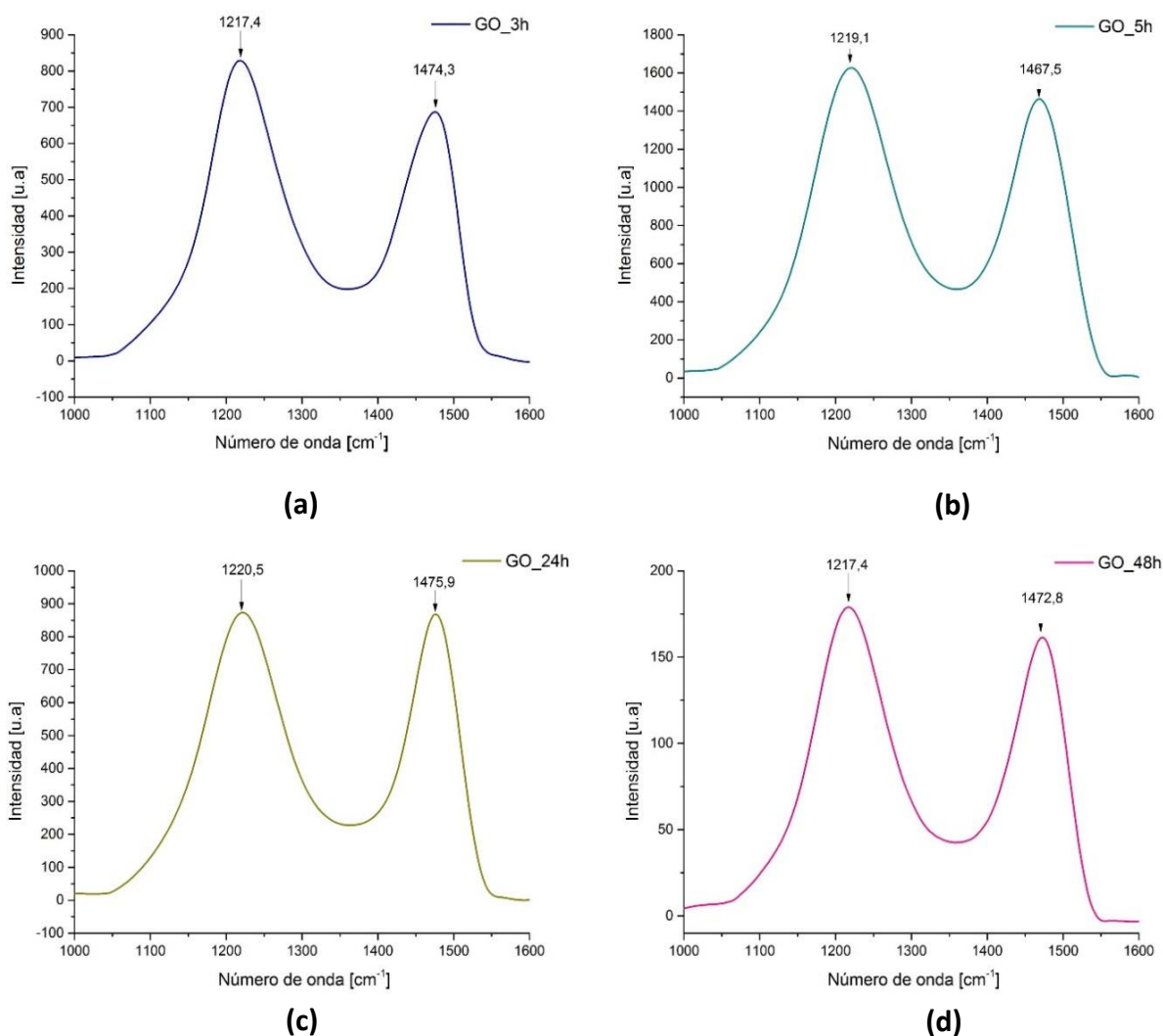


Figura 15. Espectros RAMAN de los óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación: (a) OG 3h (b) OG 5h (c) OG 24h (d) OG 48h



La **Figura 15** muestra los espectros RAMAN obtenidos para cada una de las dispersiones de OG con diferentes grados de oxidación, donde se evidencia la presencia de las bandas características *D* y *G*, en especial la aparición de la banda *D* por la adición de los grupos funcionales oxigenados que proporcionan desorden en la estructura del grafito, además aparece con una mayor intensidad que la banda *G*, lo que indica reducción en el tamaño de los dominios sp^2

La intensidad relativa de la banda *D* respecto a la *G* (I_D/I_G) (**Tabla 8**), expresada como el cociente entre sus áreas es el parámetro más empleado en muestras que se alejan del orden grafítico ya que permiten identificar diferentes características del material. Esta intensidad crece con el desorden estructural en la red gráfitica.

Tabla 8. Intensidad relativa de las bandas D y G del GO

GO	I_D	I_G	I_D/I_G
3 h	111426,6	70478,2	1,58
5 h	240566,6	162964,0	1,48
24 h	126403,7	84631,1	1,49
48 h	24730,1	159882,7	1,55

4.2. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (OGR)

A las dispersiones acuosas de óxido de grafeno se les realizó un método de reducción térmica empleando un microondas, se caracterizaron y realizó análisis estructural mediante: espectroscopia de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia RAMAN.

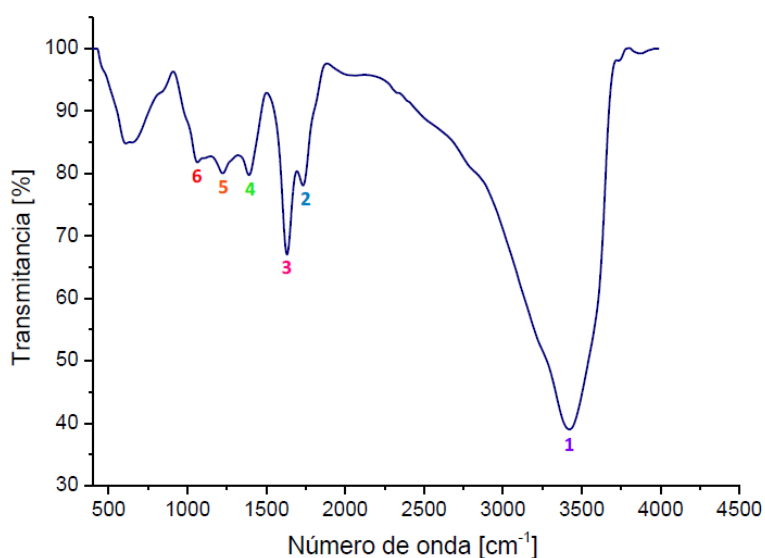
4.2.1. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La **Tabla 9** resume la identificación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo del óxido de grafeno (**Figura 16**) obtenido en estudios previos, reportados en literatura (Gómez R., 2013).

Tabla 9. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno en el IR

Banda	Modo vibracional	Posición [cm^{-1}]
1	Tensión de los enlaces –OH	3420
2	Tensión de los enlaces C=O	1732
3	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito	1630
4	Tensión de los enlaces C-OH	1390
5	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)	1222
6	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)	1060

Figura 16. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno (Gómez R., 2013)

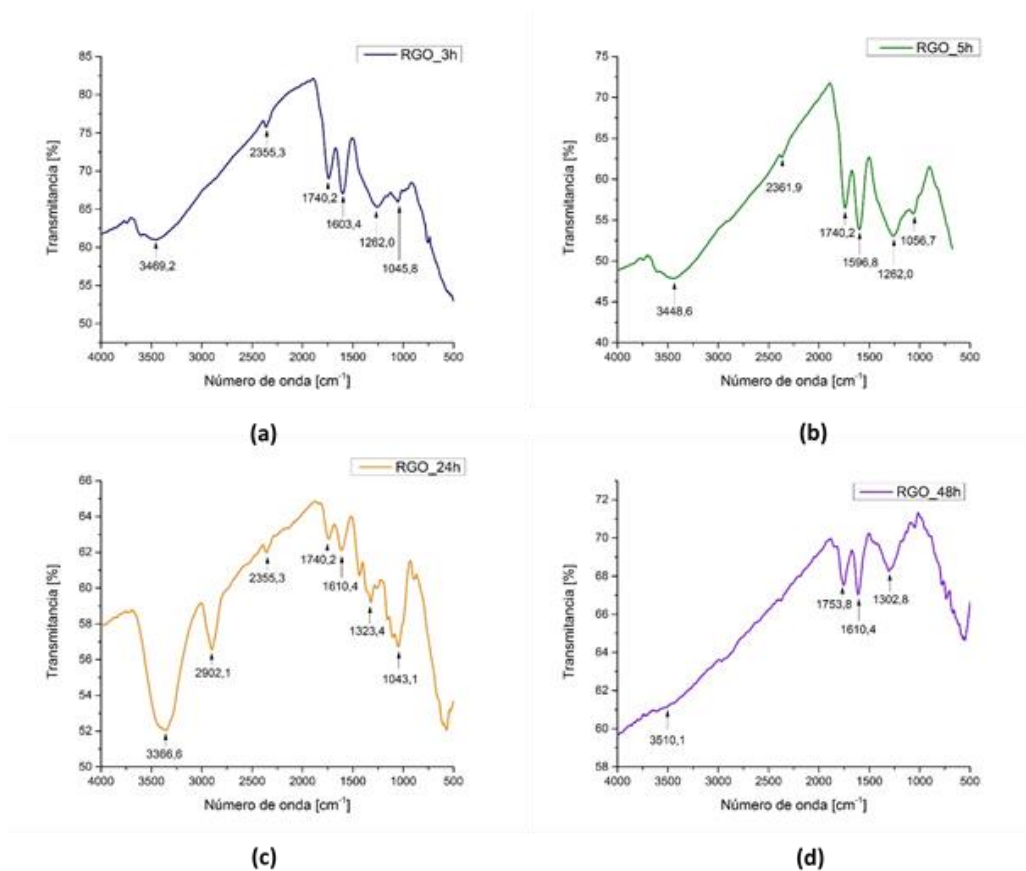


De acuerdo a análisis reportados en la literatura (Gómez R., 2013; Merino, 2013), los espectros IR del óxido de grafeno reducido generalmente presentan bandas de absorción similares a las características del OG, aunque con una intensidad menor por la eliminación de los grupos funcionales oxigenados. A continuación, se presentan las bandas más relevantes presentes en cada uno de los OGR's (**Tabla 10**).

Tabla 10. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno reducido en el IR

Modo vibracional	Posición [cm^{-1}]			
	3h	5h	24h	48h
Tensión de los enlaces –OH	3469	3449	3366	3510
Tensión de los enlaces C=O	1740	1740	1740	1754
Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito	1603	1597	1610	1610
Tensión de los enlaces C-OH	-	1323	1302	-
Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)	1262	1262	-	-
Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)	1046	1057	1043	-

Figura 17. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno reducido (a) OGR 3h, (b) OGR 5h, (c) OGR 24h, (d) OGR (48h).



La comparación de los espectros IR del OG (**Figura 16**) y el OGR (**Figura 17**) permitieron determinar que el material efectivamente se redujo, ya que los espectros IR para el OGR presentaron bandas similares a las características del OG; presentando una disminución en las intensidades de las bandas en los espectros para el OGR en comparación al OG de partida. Como se puede observar en la **Tabla 10** algunas de las bandas características en el espectro IR del OG no se observan en algunos de los óxidos reducidos.

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX). En la **Figura 18** se puede evidenciar el cambio para los OGR de 24 y 48 horas mientras que para los de 3 y 5 horas presentaron un corrimiento muy pequeño en su banda de difracción **002** después del proceso de reducción

Figura 18. Difractogramas óxidos de grafeno reducidos: (a) OGR 3h (b) OGR 5h (c) OGR 24h (d) OGR 48h

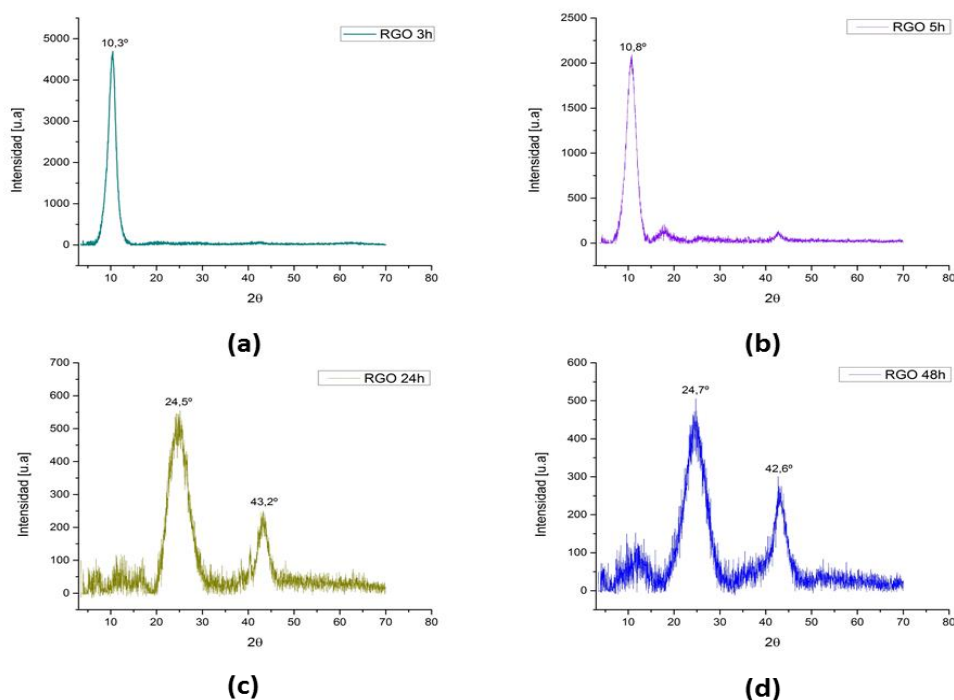


Tabla 11. Características estructurales del OGR obtenidos a partir del análisis por DRX.

OGR	Reflexión 002 (2 θ) [°]	d ₀₀₂ [Å]
3 h	10,3	8,59
5 h	10,8	8,19
24 h	24,5	3,63
48 h	24,7	3,60

Como se observa en la **Tabla 11** y **Figura 18** se evidencia que los óxidos de 24 y 48 horas presentaron una mayor reducción, hecho que se comprueba por la aparición de los picos de difracción **002** y **101** ubicados en posiciones muy cercanas a las reportadas para el grafeno. Por otro lado, se da un corrimiento del pico de difracción **002** característico del OG como se evidencia en la **Figura 12**, lo que nos indica el proceso de reducción térmica del material.

4.2.3. Espectroscopia RAMAN. En los espectros RAMAN de los óxidos de grafeno reducidos como se evidencia en la **Figura 19** se observa un desplazamiento de las bandas con respecto al OG (**Figura 15**), donde sus valores máximos concuerdan con los reportados en la literatura (Fernández, 2011; Merino, 2013).

Figura 19. Espectros RAMAN de óxido de grafeno reducido. (a) OGR 3h (b) OGR 5h (c) OGR 24h (d) OGR 48 h.

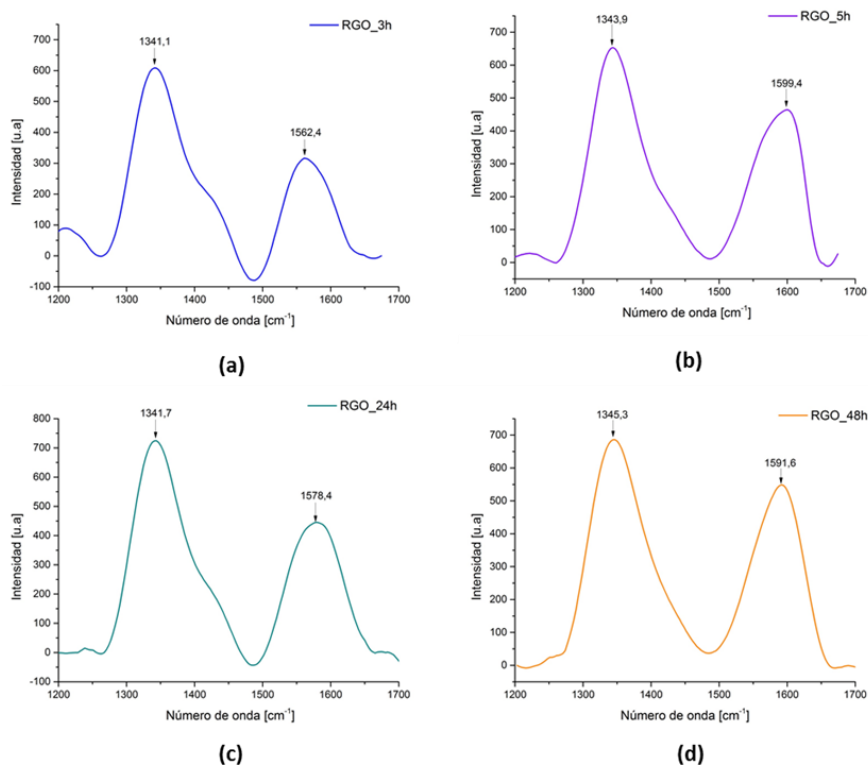


Tabla 12. Intensidad relativa de las bandas D y G del OGR

OG	I _D	I _G	I _D /I _G
3 h	58096,4	23476,7	2,47
5 h	62768,4	40145,6	1,56
24 h	69638,0	39651,9	1,76
48 h	70607,2	48848,6	1,44

La relación de intensidades en el I_D/I_G en el caso del RGO se presenta un aumento para los óxidos de 3 y 24 horas (**Tabla 12**), lo cual indica un crecimiento en el dominio de los movimientos radiales de los anillos aromáticos en el plano, además el corrimiento en la posición de las bandas indica una semejanza hacia el grafeno durante el proceso de reducción.

4.3. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN

Para la evaluación de la capacidad de remoción de OGR se determinaron parámetros con el fin de establecer las condiciones ideales donde se presentaba un mayor desempeño de este material, para ello se construyeron curvas de calibración para cada contaminante empleando la técnica de absorción atómica.

4.3.1. Curvas de calibración de los metales pesados: Cromo y Plomo. La curva de calibración obtenida para cada metal evidencia que el valor de la absorbancia a la longitud de onda característica de cada uno, cromo: 357,9 nm y plomo: 217,0 nm, es directamente proporcional a la concentración del metal. Se obtuvo un coeficiente de regresión, R^2 de 0,999 para cada metal lo que indica que el ajuste lineal es adecuado, por lo tanto, cumple con la ley de Beer.

Las **Figuras 20** y **21** muestran las curvas de regresión lineal para cada metal, construidas a partir de los datos registrados en las **Tablas 13** y **14**.

Tabla 13. Valores para la curva de regresión lineal del Cromo.

Concentración $K_2Cr_2O_7$ [mg/L]	Concentración Cr [mg/L]	Absorbancia
0	0	0,001
1,5	0,539	0,010
3,0	1,06	0,019
4,5	1,59	0,028
6,0	2,12	0,039
7,5	2,65	0,045
9,0	3,18	0,055
10,5	3,71	0,063
12,0	4,24	0,072
13,5	4,77	0,081
15,0	5,30	0,090

Figura 20. Curva de regresión lineal del Cromo

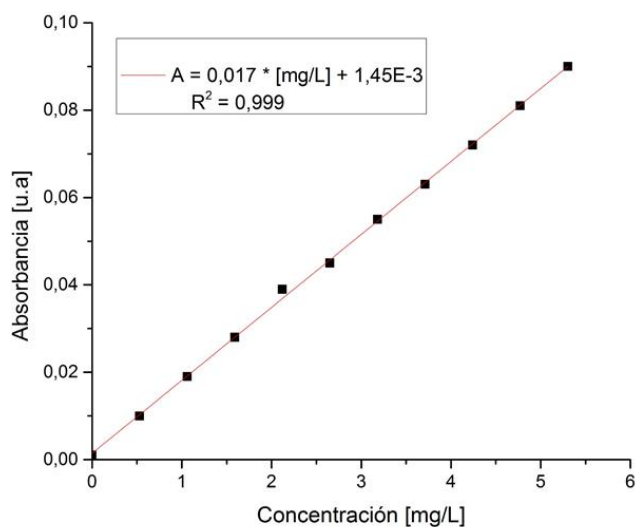
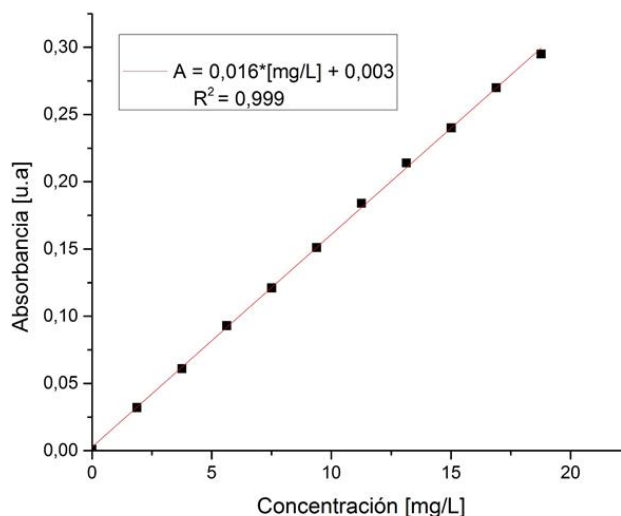


Tabla 14. Valores para la curva de regresión lineal del Plomo.

Concentración $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [mg/L]	Concentración Pb [mg/L]	Absorbancia
0	0	0,001
3	1,88	0,032
6	3,75	0,061
9	5,63	0,093
12	7,50	0,121
15	9,38	0,151
18	11,3	0,184
21	13,1	0,214
24	15,0	0,240
27	16,9	0,270
30	18,8	0,295

Figura 21. Curva de regresión lineal del Plomo



4.3.2. Parámetros evaluados para la remoción de cromo y plomo. Para los metales de cromo y plomo se evaluaron los parámetros de: capacidad de remoción en función del tiempo de agitación, variación de la remoción en función del pH y capacidad de remoción en función del volumen; para el OGR de 24, que se tomó como referencia, con el fin de obtener las condiciones adecuadas para la eliminación de los contaminantes empleando óxido de grafeno reducido como adsorbente.

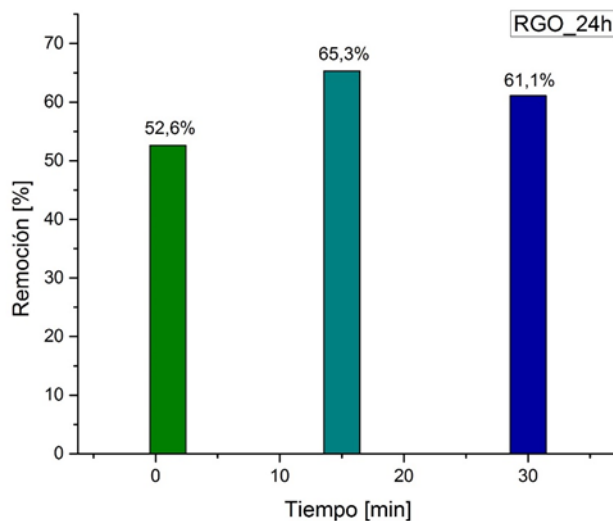
4.3.2.1. Capacidad de remoción en función del tiempo de agitación. El primer parámetro que se evaluó para los metales de cromo y plomo fue la capacidad de remoción del OGR en función del tiempo de agitación, para lo que se eligieron tres tiempos diferentes siendo estos: 1, 15 y 30 minutos, como se muestra en las **Tablas 15 y 16**.

Cromo

Tabla 15. Capacidad de remoción de cromo en función del tiempo de agitación.

OGR	Concentración $K_2Cr_2O_7$ [mg/L]	Concentración Cr [mg/L]	Tiempo de agitación	Absorbancia	Concentración final Cr [mg/L]	% de remoción
24 h	12	4,24	1 min	0,035	2,01	52,6%
24 h	12	4,24	15 min	0,026	1,47	65,3%
24 h	12	4,24	30 min	0,029	1,65	61,1%

Figura 22. Capacidad de remoción de cromo en función del tiempo de agitación.



En la **Figura 22** se pueden observar valores de fluctuación en los tiempos de 15 y 30 minutos, presentándose en el valor de 30 minutos un porcentaje de remoción menor, donde se esperaría que fuera igual o mayor al de 15 minutos, puesto que el tiempo de interacción es el doble, esto se puede atribuir a saturación del material

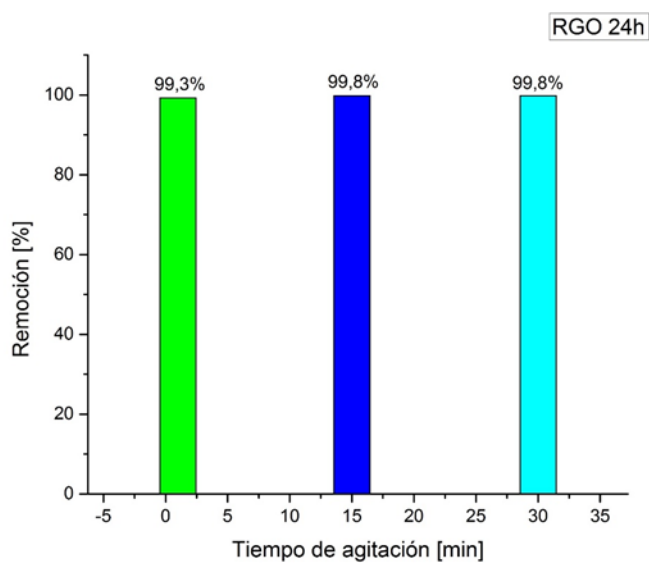
adsorbente o errores en la metodología empleada debido a que esta no garantiza una interacción total del OGR y la solución, pues se observó aglomeración en las paredes de los viales donde se llevó a cabo el proceso de remoción.

Plomo

Tabla 16. Capacidad de remoción de plomo en función del tiempo de agitación.

OGR	Concentración $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [mg/L]	Concentración Pb [mg/L]	Tiempo de agitación	Absorbancia	Concentración final Pb [mg/L]	% de remoción
24 h	20	12,5	1 min	0,004	0,082	99,3%
24 h	20	12,5	15 min	0,003	0,019	99,8%
24 h	20	12,5	30 min	0,003	0,019	99,8%

Figura 23. Capacidad de remoción de plomo en función del tiempo de agitación.



Para el caso del catión plomo se observó una mayor estabilización durante el proceso de remoción como se observa en la **Figura 23** ya que a tiempos superiores a 15 minutos se presentó el mismo porcentaje de remoción en comparación con el plomo donde este valor disminuyó, esto se debe a que el tamaño del plomo es mucho más grande que el cromo y por eso en las concentraciones dadas habría menos cantidad de plomo en la solución y no se daría saturación del material como pasa con el cromo. De acuerdo a lo observado se determinó que el tiempo adecuado donde se da el mayor porcentaje de remoción es a los 15 minutos de agitación, tiempo que se utilizó para las siguientes pruebas.

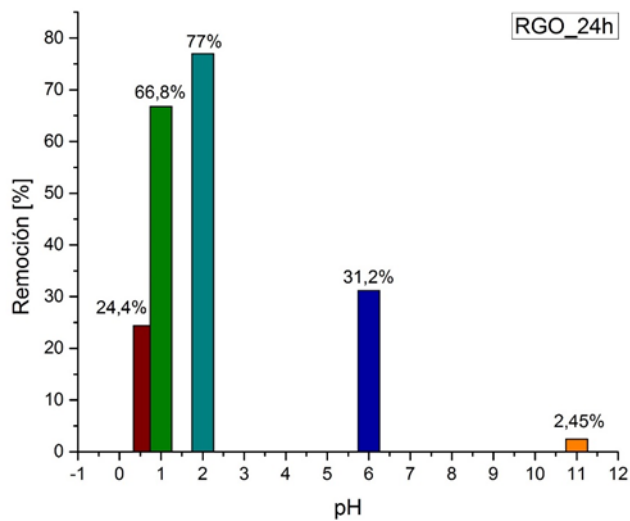
4.3.2.2. Variación de la remoción en función del pH. El segundo parámetro que se evaluó fue la variación del pH para lo cual se midió el efecto que tiene el cambio de esta propiedad en el OGR para la remoción de metales pesados, como se observa en las **Tablas 17 y 18**.

Cromo

Tabla 17. Variación de remoción de cromo en función del pH.

OGR	Concentración $K_2Cr_2O_7$ [mg/L]	Concentración Cr [mg/L]	pH	Absorbancia	Concentración final Cr [mg/L]	% de remoción
24 h	10	3,53	0,6	0,046	2,66	24,4%
24 h	10	3,53	1	0,021	1,17	66,8%
24 h	10	3,53	2	0,015	0,81	77,0%
24 h	10	3,53	6	0,042	2,42	31,2%
24 h	10	3,53	11	0,059	3,44	2,45%

Figura 24. Variación de remoción de cromo en función del pH

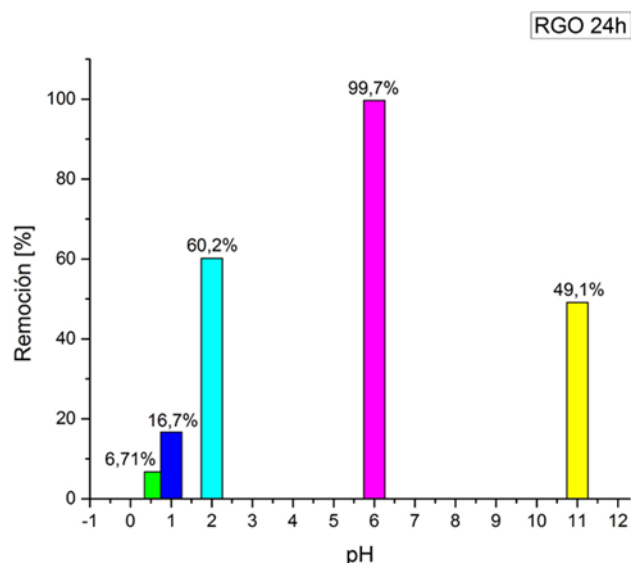


Plomo

Tabla 18. Variación de remoción de plomo en función del pH.

OGR	Concentración inicial $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [mg/L]	Concentración Pb [mg/L]	pH	Absorbancia	Concentración final Pb [mg/L]	% de remoción
24 h	10	6,26	0,6	0,095	5,84	6,71%
24 h	10	6,26	1	0,085	5,21	16,7%
24 h	10	6,26	2	0,042	2,49	60,2%
24 h	10	6,26	6	0,003	0,019	99,7%
24 h	10	6,26	11	0,053	3,18	49,1%

Figura 25. Variación de remoción de plomo en función del pH



Para poder optimizar las condiciones de uso de OGR como adsorbente de metales pesados se hicieron pruebas de absorción en un rango de pH's amplio (0.6, 1, 2, 6 y 11) determinando que los máximos de remoción se presentan cuando la solución de cromo se encuentra en un pH ~2 y de pH ~6 para las soluciones de plomo como se evidencia en las **Figuras 24 y 25**.

En concordancia con lo observado se mantuvieron los siguientes valores de pH para la optimización de la remoción de metales por parte del OGR, siendo ~2 para el Cr y ~6 para el plomo, para las pruebas posteriores.

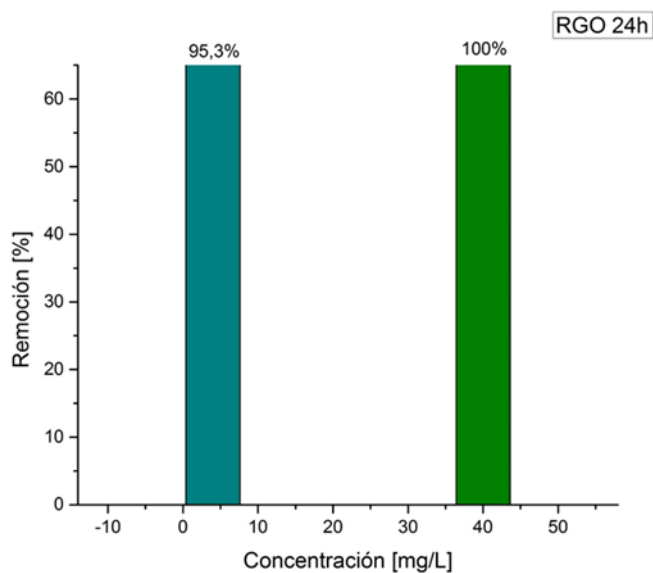
4.3.2.3. Capacidad de remoción en función del volumen. Finalmente, el último parámetro evaluado fue la capacidad de remoción en función del volumen, donde se mantuvieron los parámetros evaluados anteriormente de tiempo de agitación y pH.

Cromo

Tabla 19. Capacidad de remoción de cromo en función del volumen.

OGR	Concentración $K_2Cr_2O_7$ [mg/L]	Concentración Cr [mg/L]	Volumen [mL]	Cantidad OGR [mg]	Absorbancia	Concentración final Cr [mg/L]	% de remoción
24 h	40	14,1	10	50	0,012	0,001	100%
24 h	4	1,41	100	50	0,096	0,067	95,3%

Figura 26. Capacidad de remoción de cromo en función del volumen.

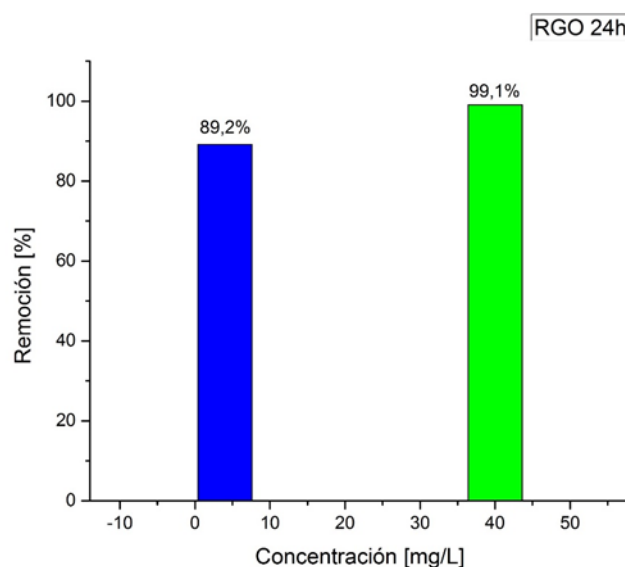


Plomo

Tabla 20. Capacidad de remoción de plomo en función del volumen.

OGR	Concentración $Pb(NO_3)_2$ [mg/L]	Concentración Pb [mg/L]	Volumen [mL]	Cantidad OGR [mg]	Absorbancia	Concentración final Pb [mg/L]	% de remoción
24 h	40	25,1	10	50	0,006	0,209	99,1%
24 h	4	2,51	100	50	0,007	0,272	89,2%

Figura 27. Capacidad de remoción de plomo en función del volumen.



En el estudio de la capacidad de remoción en función del volumen el cual está representado en las **Figuras 26 y 27**, donde se observan porcentajes de remoción altos y relativamente cercanos, lo que evidencia la alta capacidad de remoción que presenta el material sintetizado puesto que aun teniendo la misma cantidad de contaminantes diluidos en un volumen 10 veces mayor se observa una disminución en el porcentaje de remoción del 5% para el cromo y 10% para el plomo, para el caso de los dos metales los porcentajes de remoción fueron mayores para un volumen de 10 mL, esta disminución no se debe al cambio de la concentración sino a una mayor eficiencia en la interacción del contaminante con el OGR en este volumen a diferencia de el volumen de 100 mL. Por esta razón se decidió trabajar con un volumen de 10 mL para las siguientes pruebas.

4.3.3. Capacidad de adsorción en función de la concentración del contaminante empleando OGR. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cada uno de los parámetros evaluados se realizaron ensayos para los OGR's con diferente grado de oxidación con el fin de determinar cuál presenta una mejor

remoción de los metales de cromo y plomo, resultados que se muestran recopilados en las **Tablas 21 y 23**.

Se buscó determinar la eficiencia de remoción del OGR con diferentes grados de oxidación, en función de la variación de la concentración del contaminante para posteriormente realizar una comparación entre los porcentajes de remoción de cada uno de estos óxidos.

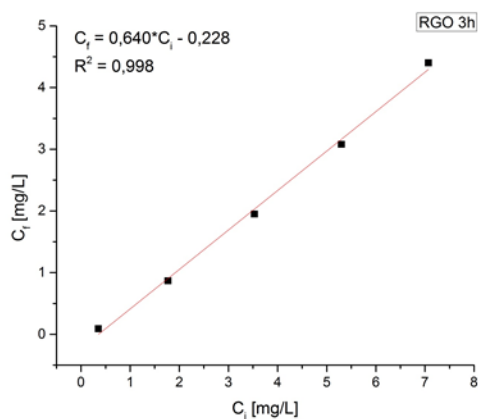
Cromo

Tabla 21. Variación en la concentración del cromo empleando OGR.

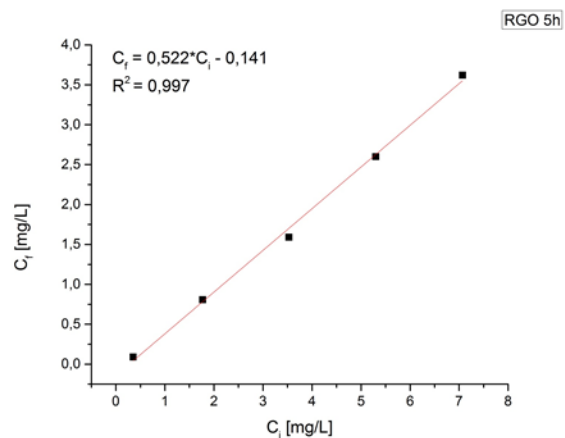
OGR	Concentración K ₂ Cr ₂ O ₇ [mg/L]	Concentración Cr [mg/L]	Absorbancia	Concentración final Cr [mg/L]	% de remoción
3 h	1	0,353	0,003	0,090	74,6%
5 h	1	0,353	0,003	0,090	74,6%
24 h	1	0,353	0,002	0,030	91,5%
48 h	1	0,353	0,002	0,030	91,5%
3 h	5	1,77	0,016	0,868	50,9%
5 h	5	1,77	0,015	0,808	54,3%
24 h	5	1,77	0,015	0,808	54,3%
48 h	5	1,77	0,012	0,629	64,4%
3 h	10	3,53	0,034	1,95	44,9%
5 h	10	3,53	0,028	1,59	55,1%
24 h	10	3,53	0,025	1,41	60,2%
48 h	10	3,53	0,023	1,29	63,6%
3 h	15	5,30	0,053	3,08	41,8%
5 h	15	5,30	0,045	2,60	50,9%
24 h	15	5,30	0,035	2,01	62,2%
48 h	15	5,30	0,030	1,71	67,8%
3 h	20	7,07	0,075	4,40	37,7%
5 h	20	7,07	0,062	3,62	48,7%
24 h	20	7,07	0,042	2,42	65,7%
48 h	20	7,07	0,041	2,34	66,5%

Figura 28. Concentración inicial vs concentración final de cromo empleando OGR:

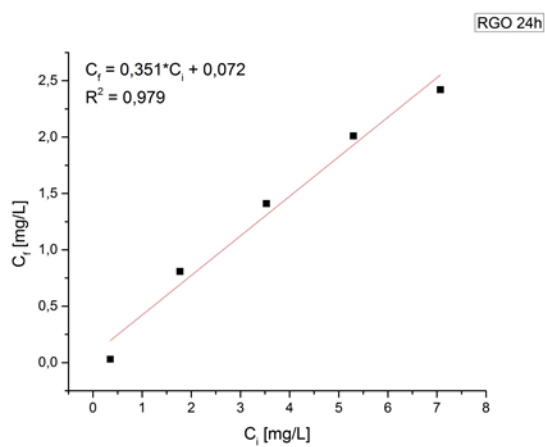
(a) 3h (b) 5h (c) 24h (d) 48h



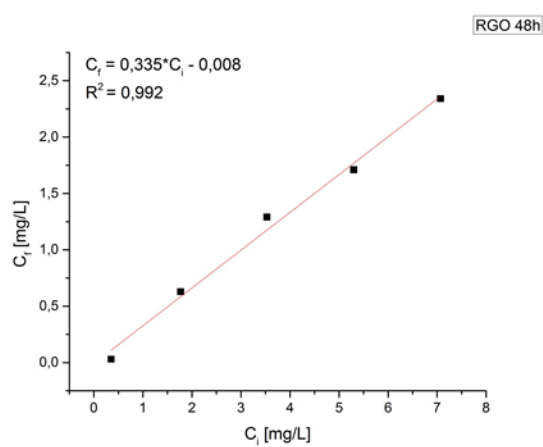
(a)



(b)



(c)

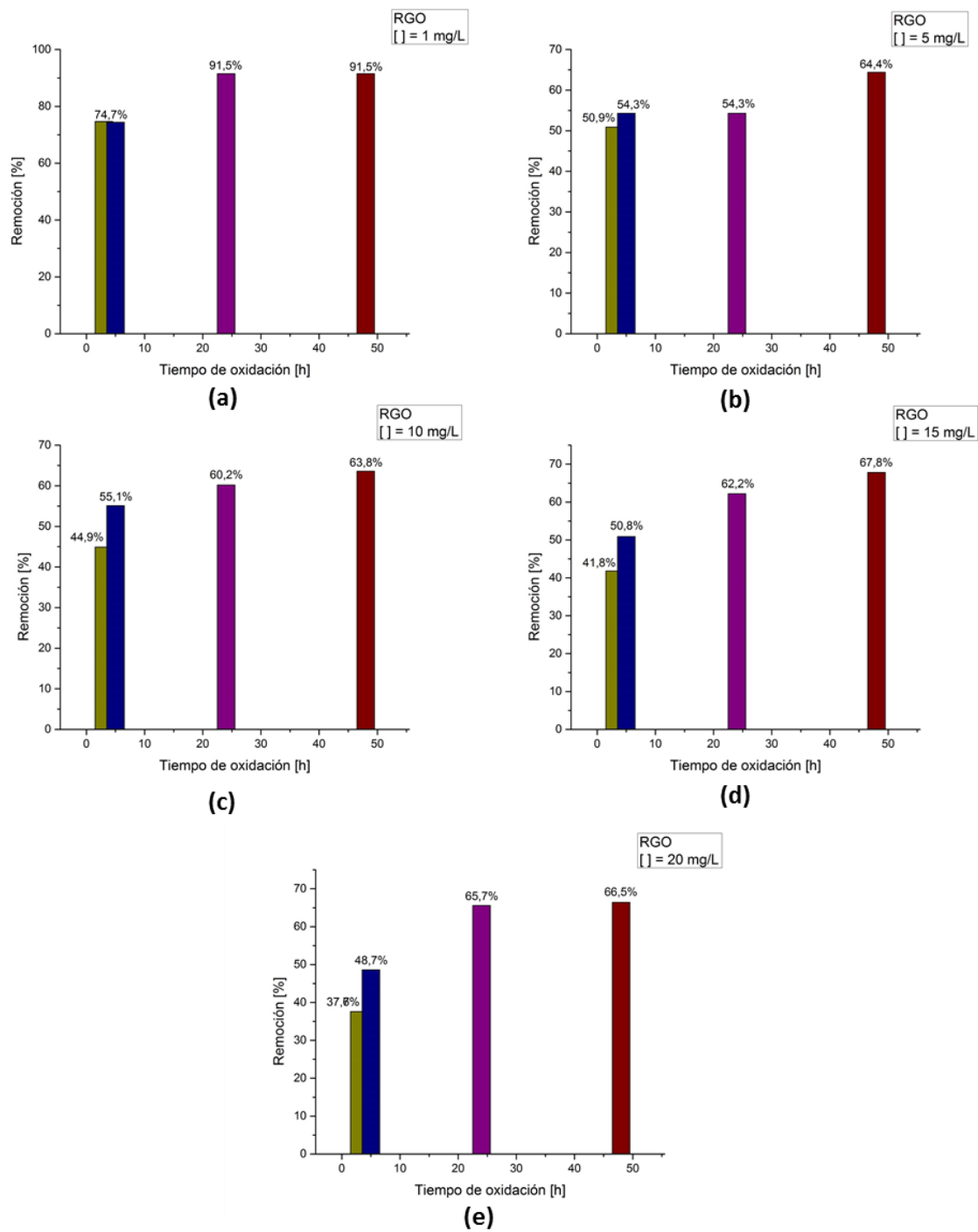


(d)

Tabla 22. Pendientes obtenidas para cada OGR en la remoción de cromo

Óxido	Pendiente
3h	0,640
5h	0,522
24h	0,351
48h	0,335

Figura 29. Variación en la concentración del cromo empleando OGR: (a) 1 mg/L (b) 5 mg/L (c) 10 mg/L (d) 15 mg/L (e) 20 mg/L de $K_2Cr_2O_7$



Plomo

Tabla 23. Variación en la concentración del plomo empleando OGR.

OGR	Concentración Pb(NO ₃) ₂ [mg/L]	Concentración Pb [mg/L]	Absorbancia	Concentración final Pb [mg/L]	% de remoción
3 h	2	1,25	0,001	0	100%
5 h	2	1,25	0,001	0	100%
24 h	2	1,25	0,001	0	100%
48 h	2	1,25	0,001	0	100%
3 h	10	6,26	0,010	0,462	92,6%
5 h	10	6,26	0,007	0,272	95,6%
24 h	10	6,26	0,007	0,272	95,6%
48 h	10	6,26	0,006	0,209	96,6%
3 h	20	12,5	0,027	1,54	87,7%
5 h	20	12,5	0,022	1,22	90,2%
24 h	20	12,5	0,020	1,09	91,2%
48 h	20	12,5	0,016	0,842	93,2%
3 h	30	18,8	0,049	2,93	84,4%
5 h	30	18,8	0,045	2,68	85,7%
24 h	30	18,8	0,036	2,11	88,7%
48 h	30	18,8	0,032	1,85	90,1%
3 h	40	25,0	0,078	4,76	80,9%
5 h	40	25,0	0,054	3,25	87,0%
24 h	40	25,0	0,049	2,93	88,3%
48 h	40	25,0	0,041	2,42	90,3%

Figura 30. Concentración inicial vs concentración final de plomo empleando OGR:

(a) 3h (b) 5h (c) 24h (d) 48h

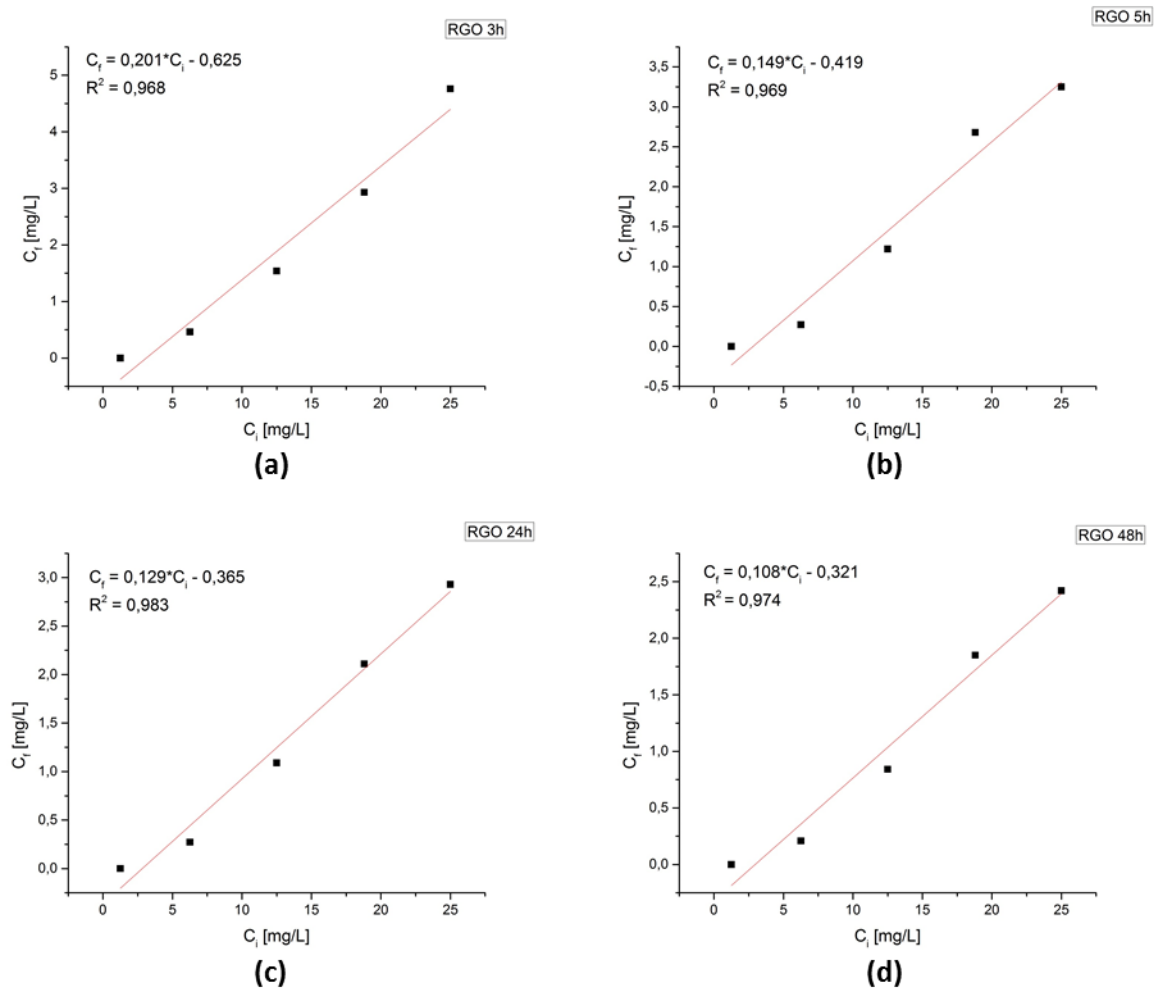
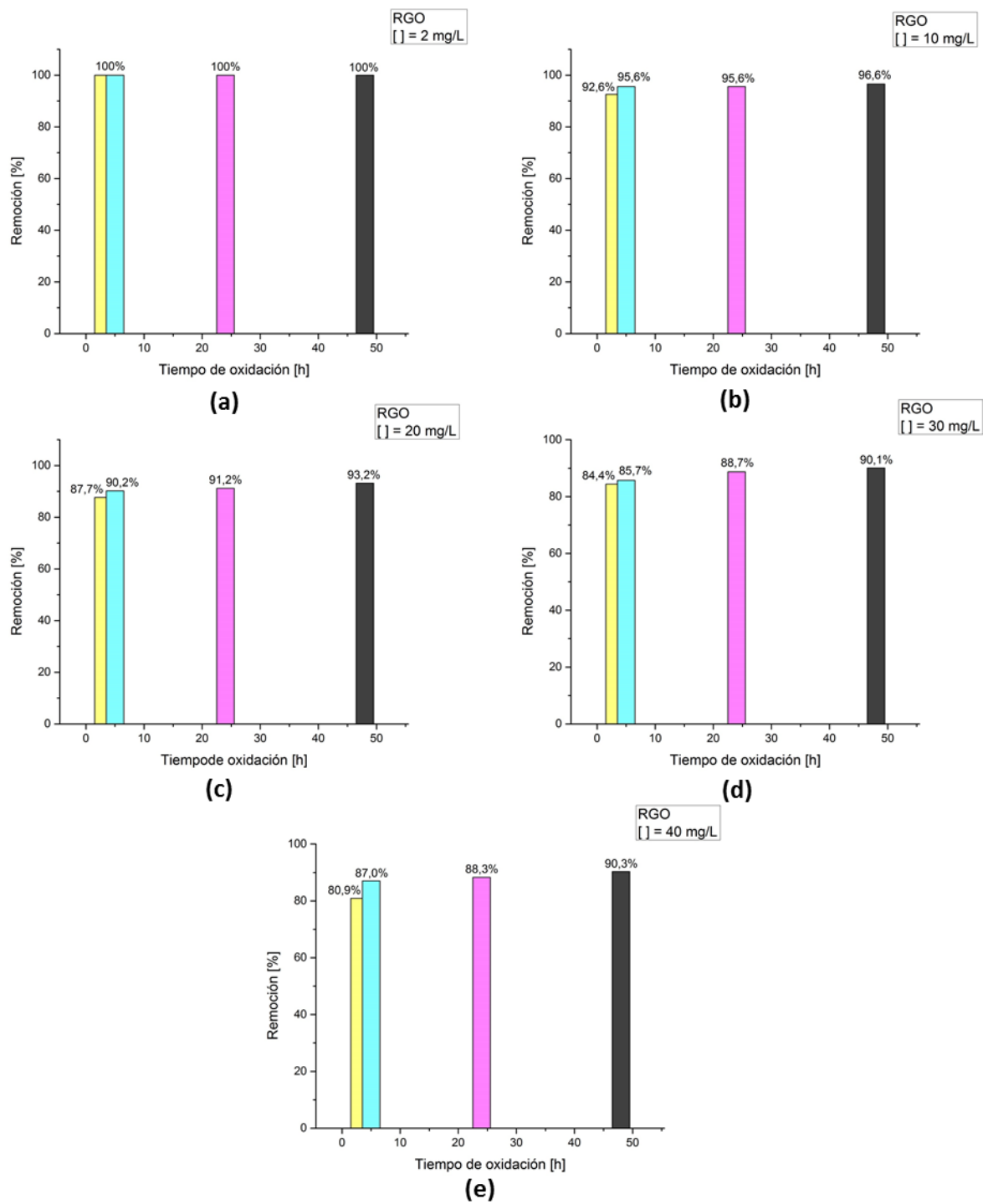


Tabla 24. Pendientes obtenidas para cada OGR en la remoción de plomo

Óxido	Pendiente
3h	0,201
5h	0,149
24h	0,129
48h	0,108

Figura 31. Variación en la concentración del plomo empleando OGR: (a) 2 mg/L (b) 10 mg/L (c) 20 mg/L (d) 30 mg/L (e) 40 mg/L para $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$



En las **Figuras 28 y 30** se presentan las gráficas de cada uno de los óxidos reducidos donde se compararon las concentraciones de los contaminantes antes (C_i) y después (C_f) de ser tratadas con cada uno de ellos. En dichas graficas se observa un comportamiento lineal en la remoción de cada uno de los metales, lo cual nos indica que el material aun no presenta saturación dentro de este intervalo de concentraciones (0,353 a 7,07 mg/L para el cromo y de 1,25 a 25 mg/L para el plomo), esto indica que el punto de saturación está por encima de los valores máximos de concentración de los contaminantes. Aplicando una regresión lineal para cada una de las curvas se obtuvieron sus respectivas pendientes las cuales se pueden utilizar para realizar una comparación de la capacidad de remoción entre los diferentes óxidos reducidos, siendo el OGR con mayor remoción el que presente el menor valor de pendiente, de acuerdo a esto y observando las **Figuras 29 y 31** el que presentó mayor capacidad fue el de 48 horas con un valor de pendiente de 0,335 para el cromo y 0,108 para el plomo.

Se realizó una comparación grafica teniendo en cuenta las diferentes concentraciones de los contaminantes versus los diferentes grados de oxidación del adsorbente. A partir de esto y teniendo en cuenta los valores de las pendientes registradas en las **Tablas 22 y 24** encontramos una tendencia marcada donde los óxidos con menor tiempo de oxidación presentan mayor valor de pendiente lo que se puede traducir en una menor capacidad de remoción, tal cual se puede visualizar en los diferentes puntos de concentraciones, observándose un valor creciente del porcentaje de remoción en función de los tiempos de oxidación.

Los resultados descritos anteriormente eran los esperados debido a dos factores: el tiempo de oxidación de los OGR's, puesto que a mayor tiempo de oxidación se encuentran en el material una mayor densidad de grupos funcionales oxigenados responsables de la interacción entre el material y los iones metálicos, y por otro lado la reducción superficial del material adsorbente garantiza una mayor facilidad para

la separación del contaminante debido a que el OGR presenta una menor afinidad con el agua.

5. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizó el óxido de grafeno a diferentes grados de oxidación mediante el método de Hummers modificado desarrollado en el grupo de investigación LEAM.
- ✓ Se llevó a cabo un método de reducción térmica mediante el uso de microondas para la obtención de RGO.
- ✓ Los análisis de caracterización a través de diferentes técnicas espectroscópicas (DLS, UV-Vis, IR, DRX y RAMAN) revelaron que la metodología de síntesis empleada permitió obtener el GO y el RGO, proporcionando además información estructural de los materiales sintetizados.
- ✓ Se determinaron las condiciones ideales para la remoción de cromo y plomo de aguas evaluando parámetros como el pH y el tiempo de agitación, donde se evidencio que con un tiempo de agitación de 15 minutos es suficientes para la remoción del metal. Por otro lado, se evaluó que los pH's óptimos para este proceso son de ~2 para el cromo y ~6 para el plomo.
- ✓ Los resultados obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica (AA) revelaron que el RGO presenta una alta aplicación como adsorbente de metales (cromo y plomo), a diferentes concentraciones.
- ✓ El material sintetizado (RGO) presenta una alta capacidad de remoción ya que a las concentraciones evaluadas (0,353 a 7,07 mg/L para el cromo y de 1,25 a 25 mg/L para el plomo) no se presentó saturación del óxido de grafeno.

- ✓ Es posible determinar la cantidad de óxido necesaria para tratar un volumen de agua contaminada de concentración conocida y así garantizar una remoción del 100% del contaminante siguiendo la metodología propuesta.

6. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos relacionados con la remoción de metales pesados de aguas empleando óxido de grafeno como adsorbente se recomienda:

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

Tener en cuenta otros parámetros como el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción y evaluar la capacidad de adsorción del RGO reduciéndolo por métodos diferentes al térmico.

Variar la cantidad de RGO que se adiciona a las muestras tratadas con el fin de buscar una mayor eficiencia de remoción.

Realizar el análisis con otros metales pesados diferentes al cromo y el plomo.

Encontrar una forma de crear un filtro para que el proceso de adsorción sea más efectivo.

Plantear una metodología donde se puedan recuperar los óxidos para posteriormente reutilizarlos y evaluar su capacidad de remoción tras varios ciclos de reutilización.

Realizar las pruebas con aguas residuales reales.

BIBLIOGRAFIA

ABDEL SALAM, Omar E. *et al.* A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*. [en línea] 2011, Enero - Marzo, Vol. 2 N° 4, 297–303. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jare.2011.01.008>

BABEL, Sandhya y Kurniawan Tonni. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. [en línea] 2003, Septiembre, Vol 97 (1-3), 219–243. Disponible en [http://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](http://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. [en línea] 2011, Febrero-Julio, Vol 4 N° 4, 361–377. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

BRODIE, B. On the atomic weight of graphite. *Journal of Chemical Information and Modeling*. [en línea] 1859, 249 – 259. Disponible en <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

CARREÑO Jhonattan Javier y SCHOTBORGH Christian Jose. Evaluación de carbón activado obtenido a partir de llantas usadas para la adsorción en modo batch rodamina B, fenol y metales pesados. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2014. 61 p.

CASTRO BELTRAN, Andrés *et al.* Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*. [en línea] 2011, Julio - Septiembre, Vol. 14 N° 52, 34–42. Disponible en file:///C:/Users/BiblioUis/Downloads/52_Obtencion.pdf.

CID, H. E. A. *et al.* Síntesis y Caracterización de Grafeno. *Centro de física aplicada y tecnología avanzada*. [en línea] 2012, Diciembre. Disponible en https://academia.edu/3640803/S%C3%ADntesis_y_caracterizaci%C3%B3n_de_grafeno_11.

CHAPARRO, Cinthia Verónica. Estudio de la adsorción de colorantes disueltos en aguas sobre óxido de grafeno. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Química. 2013. 73 p.

DELGADO, F. G. Determinación de adulterantes en café tostado y molido utilizando espectroscopía fotoacústica en el infrarrojo. Informe final proyecto de investigación. Armenia: Universidad de Quindío. Facultad de ciencias básicas y tecnológicas. Instituto interdisciplinario de las ciencias. 2010. 61 p.

FERNÁNDEZ, Pablo. S. Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. Memoria de Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e ingeniería Metalúrgica. 2011. 167 p.

FU, Fenglian, y QI Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. [en línea] 2011, Marzo-Diciembre, Vol 92 N° 3, 407–418. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

GARCIA, G. y CARLOS, R. Espectroscopia Fotoacústica : Una teoría antigua con nuevas aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*. [en línea] 2004 N° 24. Disponible en <http://google.redalyc.org/articulo.oa?id=94402404>

GARCIA, Martinez Vanessa. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Trabajo fin de Master. Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e ingeniería Metalúrgica. 2013. 72 p. Disponible en <http://hdl.handle.net/10651/19083>

GÓMEZ R., Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Trabajo de grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012. 77 p.

HEGAZI, Hala. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*. [en línea] 2013 Noviembre-Marzo. Vol. 9 N° 3, 276–282. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.004>

HEIMANN, R. B., *et al.* Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Letters to the Editor*. [en línea] 1997 Mayo-Julio. Vol 35.1654–1658. Disponible en <http://sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397827947>.

KATSNELSON, Mikhail. I. Graphene : carbon in two dimensions. *Materials Today*. [en línea] 2007 Enero-Febrero. Vol 10 N° 1. 20–27. Disponible en [http://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](http://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)

KHEZAMI, L., y CAPART, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, [en línea] 2005. Abril-Mayo Vol. 123 N° 1-3, 223–231. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.012>

KURNIAWAN, T. A., et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. [en línea] 2006. Diciembre-Enero. Vol. 118 N° 1-2, 83–98. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>

LEE, D. W., et al. The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups. *The Journal of Physical Chemistry*. [en línea] 2010. Diciembre. Vol 114. N° 17 5723-5728. Disponible en <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1002275>.

LORA, Silva R. y BONILLA, Helver. G. Remediación de un suelo de la cuenca alta del río Bogotá contaminado con los metales pesados cadmio y cromo. *Actualidad y Divulgación Científica*. [en línea] 2010. Julio-Diciembre. Vol 13. N° 2. 61–70. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v13n2/v13n2a08.pdf>.

MACHADO, Analí *et al.* Estudio de cinc, cromo, níquel y plomo mediante factores de enriquecimiento como indicadores de contaminación en suelo y sedimentos viales en la ciudad de Maracaibo. *Ciencia*. [en línea] 2008, Octubre - Diciembre, Vol 16 N° 4, 448 - 456. Disponible en <http://produccioncientifica.luz.edu.ve/index.php/ciencia/article/view/9891/9878>

MANCERA R., Néstor. J., y ÁLVAREZ León, R. Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biologica Colombiana*. [en línea] 2006. Agosto-Enero. Vol. 11. N° 1, 3–23. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/abc/v11n1/v11n1a01.pdf>.

MARRUGO, Jose Luis. Evaluación de la contaminación por metales pesados en la ciénaga la soledad y bahía de cispatá, cuenca del bajo sinú, departamento de Córdoba. Proyecto presentado para la convocatoria interna de la Universidad de Córdoba. Montería: Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Química. 2011. 78 p.

MERINO, Maria. J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de materiales. 2013. 264 p.

MIKELL, Groover. P. Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas. México: Pearson Prentice Hall, 1997. 178-179 p.

NGUYEN, T. A. H., *et al.* Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. [en línea] 2013. Julio-Agosto. Vol. 148, 574–585. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.124>

DECRETO 1594 DE 1984. Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 09 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI - Parte III - Libro II y el Título III de la Parte III Libro I del Decreto 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Bogotá D.C. Disponible en <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=18617>.

QUIÑONES, Edgar. *et al.* Remoción De Plomo Y Níquel En Soluciones Acuosas Usando Biomasas Lignocelulósicas: Una Revisión. *Actualidad Y Divulgacion Científica* [en línea] 2013. Julio-Diciembre. Vol. 16 N° 2. 479–489. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v16n2/v16n2a23.pdf>.

RAMESHA, G. K., *et al.* Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*. [en línea] 2011. Marzo-Mayo Vol. 361 N° 1. 270–277. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.050>

RATTANA, T., *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*. [en línea] 2012. Septiembre-Noviembre. Vol 32, 759–764. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009>

RUSSO, Paola., *et al.* In liquid laser treated graphene oxide for dye removal. *Applied Surface Science*. [en línea] 2014. Agosto-Diciembre. Vol 348. 85-91 Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.014>

SCHARFF, P. New carbon materials for research and technology, *European Materials Research Society*. [en línea] 1998. Octubre-Noviembre. Vol. 36. Nº 5, 481–486. Disponible en <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398000554>.

SHAHRIARY, L., y ATHAWALE, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*. [en línea] 2014. Enero. Vol. 02. Nº 1, 58–63. Disponible en <http://basharesearch.com/IJREEE/5020110.pdf>.

SHEVITSKI, Brian. Structural Properties of Graphene and Carbon Nanotubes. *University of California Los Angeles*. [en línea] 2010. Septiembre. Disponible en http://reu.physics.ucla.edu/common/papers/2010/shevitski_brian.pdf.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. A. *Principios de análisis instrumental*. Madrid: McGraw-Hill, 2001. 121-607 p .

WALTER J., y WEBER. Jr. *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Adsorción*. Barcelona: Reverté, 2003. 210-217 p.

YANG, Sheng-Tao, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. [en línea] 2011, Noviembre-Marzo. Vol. 359 N° 1. 24–29. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.064>

ZHANG, Wenjie, *et al.* Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide. *Bull Environ Contam Toxicol*. [en línea] 2011. Diciembre-Mayo. Vol. 87. 86–90. Disponible en <http://doi.org/10.1007/s00128-011-0304-1>