



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

UTILIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO DE LOS EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

MERCEDES PAOLA ANGAMARCA QUINDE

**Trabajo de titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, presentado
ante el instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH, como requisito
parcial para la obtención del grado de:**

MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA

Riobamba – Ecuador

Agosto 2020

Mercedes Paola Angamarca Quinde

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.



CERTIFICACIÓN:

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El trabajo de titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado **“UTILIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO DE LOS EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL”**, de responsabilidad de la Srta. Mercedes Paola Angamarca Quinde ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Tribunal:

Ing. Paul Palmay Msc.

PRESIDENTE

Bfco. Cristian Vacacela Gómez; PhD

DIRECTOR DE TESIS

Bfca. Talia Tene Fernández; PhD

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Ing. Gabriela Tubòn Usca; PhD

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

Riobamba, agosto 2020



DERECHOS INTELECTUALES

Yo, Mercedes Paola Angamarca Quinde, soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación y el patrimonio intelectual del mismo que pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.



Mercedes Paola Angamarca Quinde

Cédula 060443379-7

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Problema de Investigación	15
<i>1.1.1. Situación Problemática</i>	15
<i>1.1.2. Formulación del problema</i>	16
1.2. Justificación del proyecto	16
1.3. Objetivos de la investigación	16
<i>1.3.1. Objetivo general</i>	16
<i>1.3.2. Objetivos específicos</i>	16
1.4. Hipótesis	17
<i>1.4.1. Hipótesis específica</i>	17
CAPÍTULO II	
2. MARCO DE REFERENCIA	18
2.1. Antecedentes de la investigación	18
2.2. Bases teóricas	19
2.2.1. <i>Grafito</i>	19
2.2.2. <i>Óxido de grafeno</i>	20
2.2.3. <i>Óxido de grafeno reducido</i>	21
2.2.4. <i>Adsorción</i>	22
2.2.5. <i>Ácido cítrico</i>	23
2.2.6. <i>Azul de metileno</i>	23

2.2.7. <i>Espectrometría infrarroja</i>	24
2.2.8. <i>Espectrometría ultravioleta-visible</i>	25
2.2.9. <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	25
2.3. Beneficiarios directos e indirectos	26
2.3.1. <i>Beneficiarios directos</i>	26
2.3.2. <i>Beneficiarios indirectos</i>	26
CAPÍTULO III	
3. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	27
3.1. Métodos y Técnicas	27
3.1.1. <i>Métodos</i>	27
3.1.2. <i>Técnicas</i>	28
3.2. Ingeniería del proyecto	29
3.2.1. <i>Caracterización del efluente procedente de la industria textil</i>	29
3.2.2. <i>Caracterización del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido</i>	30
3.2.3. <i>Diagrama general del proceso para obtener óxido de grafeno</i>	32
3.2.4. <i>Diagrama general para reducir el óxido de grafeno</i>	33
3.2.5. <i>Adsorción de colorantes</i>	33
3.2.6. <i>Materiales y equipos</i>	38
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
CONCLUSIONES	51
RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-3 Resultados de los análisis de los efluentes procedentes de la industria textil.....	30
Tabla 2-3: Diferentes concentraciones de colorante	34
Tabla 3-3: Diferente s concentración de rGO y GO	35
Tabla 4-4 Resultados de las isothermas de Freundlich y Langmuir.....	46
Tabla 4-5 Resultados de las isothermas aplicadas al agua contaminada.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Óxido de Grafeno	20
Figura 2-2 Óxido de Grafeno Reducido	21
Figura 2-3 Estructura del azul de metileno	24
Figura 2-4 Espectrómetro UV-Vis.....	25
Figura 2-5 Microscopio electrónico de barrido	26
Figura 3-6 Metodología simplificada para la adsorción de azul de metileno	27
Figura 3-7 Modalidad de trabajo para el proceso del óxido de grafeno reducido para adsorber azul de metileno.....	29
Figura 3-8 Imágenes SEM de la superficie de la muestra de óxido de grafeno	30
Figura 3-9 Imágenes SEM de la superficie de la muestra de óxido de grafeno reducido.....	31
Figura 3-10 Resultados de los elementos químicos presentes en el GO	31
Figura 3-11 Resultados de los elementos químicos presentes en rGO.....	32
Figura 3-12 Proceso para obtener óxido de grafeno	32
Figura 3-13 Proceso para obtener óxido de grafeno reducido	33
Figura 4-14 a) Oxido de grafeno y b) Oxido de grafeno reducido.....	39
Figura 4-15 Espectros de infrarrojo a) OG y b) rGO	40
Figura 4-16 Concentración vs Tiempo	41
Figura 4-17 Variación de la concentración del colorante en función del tiempo del rGO y GO	41
Figura 4-18 Capacidad de adsorción con respecto al tiempo: a) 25, b) 40 y c) 60 Grados	42
Figura 4-19 Determinación de la concentración de Rgo.....	43
Figura 4-20 Concentración de GO.....	43
Figura 4-21 Linealización de la isoterma de Freundlich a diferentes temperaturas	44
Figura 4-22 Linealización de isotermas de Freundlich para la adsorción de azul de metileno con GO	44
Figura 4-23 Linealización de isotermas de Langmuir para la adsorción de azul de metileno con rGO.....	45
Figura 4-24 Linealización de Langmuir con GO.....	45
Figura 4-25 Cinética de adsorción pseudo-primer orden.....	46
Figura 4-26 Cinética de adsorción pseudo-segundo orden.....	46

Figura 4-27 Efecto del pH.....	47
Figura 4-28 Capacidad de adsorción con respecto al pH	48
Figura 4-29 Concentración del colorante ppm	48
Figura 4-30 Porcentaje de adsorción con respecto al tiempo.....	49
Figura 4-31 Capacidad de adsorción con respecto al tiempo.....	49
Figura 4-32 Isoterma de Freundlich aplicada al agua contaminada	50
Figura 4-33 Isoterma de Langmuir aplicada al agua contaminada	50

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Capacidad de adsorción.....	35
Ecuación 2 Freundlich.....	37
Ecuación 3 Langmuir.....	37
Ecuación 4 pseudo primer orden.....	37
Ecuación 5 pseudo segundo orden.....	38

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. Óxido de Grafeno

Anexo B. Óxido de Grafeno Reducido T .80-82

Anexo C. Formación del óxido de grafeno reducido

Anexo D. Óxido de grafeno reducido

Anexo E. Azul de metileno

Anexo F. Adsorción del colorante en función del pH

Anexo G. Adsorción del colorante en función del tiempo

Anexo H. Adsorción del colorante en el agua contaminada

RESUMEN

En este proyecto de investigación se preparó un nuevo adsorbente amigable con el medio ambiente, el óxido de grafeno reducido con ácido cítrico que no es tóxico. Se investigaron los efectos del pH, el tiempo óptimo de contacto y la variación de la temperatura. Tomados valores de pH de 2-11 se pudo observar que 4-8 se logra una máxima adsorción de colorante, por lo que al momento de realizar la adsorción primero se debe tener en cuenta el valor del pH. Los estudios cinéticos mostraron que los datos de adsorción siguieron un modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los datos obtenidos de adsorción fueron descritos por las isothermas de Langmuir y Freundlich, este análisis indicó que los datos de adsorción pueden representarse mediante el modelo de Langmuir. La máxima capacidad de adsorción fue de 187.778 mg/g y para las aguas contaminadas de 172.985 mg/g con respecto al rGO y para el GO su capacidad máxima fue de 135.785 mg/g y de 128.754 mg/g para el agua contaminada. Se obtuvo a nivel de laboratorio un porcentaje de adsorción de 94.255% y una aplicada a los efluentes procedentes de la industria textil se obtuvo un 92.722% a una temperatura de 25 ° C, debido a que temperaturas más altas el nivel de adsorción empieza a disminuir y con un pH de 6.5 Finalmente se obtiene que el rGO con respecto al GO tiene un mayor incremento en la capacidad de adsorción de azul de metileno tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, por lo que se recomienda utilizar el rGO que permitirá seguir desarrollando nuevos estudios sin la necesidad de recurrir a largos periodos de tiempo con análisis de laboratorio, es decir, nos ahorra: tiempo, costos y errores.

Palabras clave: <ÓXIDO DE GRAFENO>, <ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO>, <AZUL DE METILENO>, <ISOTERMAS DE ADSORCIÓN>, <CAPACIDAD DE ADSORCIÓN>.



27-07-2020

0150-DBRAI-UPT-2020

SUMMARY

A new and environmentally friendly adsorbent known as non-toxic citric acid-reduced graphene oxide was prepared in the research project. The effects of pH, optimal contact time, and temperature variation were investigated. With pH values of 2-11, it was observed that 4-8 maximum adsorption of dye is achieved, so when performing the adsorption, the pH value must be taken into account first. Kinetic studies showed that the adsorption data followed a pseudo-second-order dynamic model. The adsorption data obtained was described by the Langmuir and Freundlich isotherms. This analysis showed that the Langmuir model could represent the adsorption data. The maximum adsorption capacity was 187,778 mg/g. For the contaminated waters 172,985 mg/g concerning the rGO and the GO, its maximum capacity was 135,785 mg/g and 128,754 mg/g for the contaminated water. At the laboratory level, an adsorption percentage of 94,255% was obtained. One applied to effluents from the textile industry got 92,722% at a temperature of 25 ° C, because at higher temperatures the adsorption level begins to decrease and with a pH of 6.5. Finally, it is obtained that the rGO concerning the GO has a more significant increase in the adsorption capacity of methylene blue both at the laboratory level and at the industrial level. It is recommended to use the rGO to allow further studies to be carried out without the need to resort to long periods with laboratory analysis; that is, it saves us: time, costs, and errors.

Keywords: <GRAPHENE OXIDE>, <REDUCED GRAPHENE OXIDE>, <METHYLENE BLUE>, <ADSORPTION ISOTHERMES>, <ADSORPTION CAPACITY>.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los colorantes son compuestos altamente coloreados y difíciles de descomponer biológicamente, los desechos de pigmentos en aguas residuales se consideran un tipo de contaminante objetable debido a su alta toxicidad tanto para el ecosistema como para la salud humana (Yang,2014). Esto ha creado una gran preocupación medioambiental acerca de las condiciones de los cuerpos de agua, lo que ha llevado a la necesidad de buscar técnicas eficaces para remover estos pigmentos de los efluentes y solucionar los problemas de contaminación. Uno de los colorantes más utilizados, tanto en las industrias como a nivel de laboratorio, es el azul de metileno, ya que es un colorante modelo para colorear fácilmente cualquier superficie y para realizar experimentos científicos, además es abundante y fácil de obtener. El azul de metileno es un colorante utilizado en la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimenticia, de plásticos, papel, educativa, investigativa, entre otras. Las descargas de estas industrias contienen tintes los cuales son altamente visibles a bajas concentraciones y producen problemas de contaminación como aumento de la demanda química de oxígeno y de la toxicidad, además de la disminución de la penetración de la luz y por ende de la fotosíntesis, sin mencionar, el efecto estético sobre la superficie del agua (Albis, López, Romero, 2017).

Los efectos del vertido de estos colorantes en los cuerpos receptores de aguas residuales son variados. Se ha comprobado que, las aminas resultantes de los colorantes azoicos producen daños en el sistema reproductor, hígado y cerebro de los seres humanos. En las plantas, estas sustancias afectan a los procesos de fotosíntesis, debido a los cloruros y metales presentes en dichos colorantes. Además, plantas como la papa, el melón y el rábano, se ven afectadas por los compuestos químicos orgánicos presentes en los colorantes, disminuyendo su crecimiento y la capacidad de germinación de sus semillas (Domas 2018).

La adsorción con diferentes materiales absorbentes de bajo costo se ha visto como una tecnología eficaz para la remoción de trazas de contaminantes en soluciones acuosas.

1.1 Problema de Investigación

1.1.1 Situación Problemática

La industria textil es la mayor responsable de la generación de efluentes contaminados con colorantes, donde 700.000 toneladas y alrededor de 10.000 colorantes diferentes y pigmentos son producidos anualmente en todo el mundo, y cerca del 10% de estos puede encontrarse en aguas residuales (Álvarez, Alemán, & Hormaza, 2011). A lo largo de la historia, la búsqueda de nuevos y diversos materiales han despertado el interés científico para llevar a la humanidad por un camino más amplio, desde el aprovechamiento de materiales existentes en la naturaleza en su forma habitual, hasta materiales ya sintetizados por el ser humano. El azul de metileno o cloruro de metiltionina es un colorante de tipo catiónico no degradable, cuyo peso molecular es de 373,9 (g/mol) de fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ (Ramos & Blanco, 2017).

El azul de metileno es el más usado en la industria textil de jeans, tiene efectos nocivos al ser ingerido, entre ellos se encuentra la dificultad para respirar, vómitos, sudoración profunda y confusión mental, por ello el límite máximo permisible para la descarga es de 0.5 mg/L, para que el agua sea considerada potable el pH tiene que estar entre 6.5 y 8.5 según la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes en la Revolución 0883 que se aprobó en Ecuador el 18 de Mayo del 2018.

En Ecuador la industria textil es considerada una de las principales industrias que se ha caracterizado por ser de las más contaminadas, ya que genera grandes residuos y para su funcionamiento requiere grandes cantidades de agua, energía y reactivos químicos. Uno de los principales contaminantes liberados en los efluentes de estas industrias son los residuos de los colorantes.

Las industrias textiles toman la opción más sencilla e irresponsable para el traslado y evacuación de las aguas contaminadas por los colorantes, en ríos aledaños o alcantarillados, provocando serios problemas ambientales que se han venido mostrando con el tiempo y que han afectado el buen vivir de las personas del sector.

En la zona 3 principalmente en Tungurahua existe una gran cantidad de fábricas textilerías, las aguas contaminadas se descargan al río Patate, sin previo tratamiento químico, la investigación propuesta busca solucionar el problema de la contaminación producida por colorantes (ejemplo: azul de metileno), que afectan a ríos y comunidades cercanas.

Ecuador cuenta con 11.006 industrias, en Pichincha, Guayas y Tungurahua se asienta el mayor número de establecimientos del sector textil.

1.1.2 Formulación del problema

¿El óxido de grafeno reducido es un material eficiente para la adsorción del azul de metileno?

1.2 Justificación del proyecto

La presente investigación pretende contribuir con el Plan Nacional de Desarrollo “Toda una vida” en sus objetivos:

Objetivo 3: *Garantizar los derechos de la naturaleza para las actuales y futuras generaciones.*

Al plantear una alternativa que nos permita recuperar los ríos que debido a un mal manejo están contaminados con azul de metileno, o a su vez proyectar una tecnología que forma parte de la producción textil, evitando que se desechen azul de metileno en los efluentes.

Objetivo 5: *Impulsar la productividad y competitividad para el crecimiento económico sostenible de manera redistributiva y solidaria.*

Mediante la vinculación entre el sector textilero y la educación superior, al permitir el desarrollo de tecnologías y emprendimientos que impulsen el cambio de la matriz productiva.

1.3 Objetivos de la investigación

1.3.1 Objetivo general

- Utilizar óxido de grafeno reducido para la adsorción del azul de metileno de los efluentes procedentes de la industria textil

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el efluente procedente de la industria textil
- Reducir el óxido de grafeno mediante el uso de un agente reductor
- Determinar la presencia de grupos funcionales en el óxido de grafeno reducido mediante espectroscopía infrarroja.
- Establecer la adsorción de azul de metileno con óxido de grafeno reducido en dos disolventes mediante espectroscopía Uv-visible en función del tiempo.
- Analizar la morfología del óxido de grafeno reducido mediante microscopía electrónica de barrido

- Calcular la eficiencia de adsorción del azul de metileno en condiciones reales

1.4 Hipótesis

¿El óxido de grafeno reducido si logra la adsorción de azul de metileno?

1.4.1 Hipótesis específica

¿El azul de metileno si adsorbe en un tiempo óptimo?

¿El pH si interfiere en la adsorción de azul de metileno?

CAPÍTULO II

2 MARCO DE REFERENCIA

2.1 Antecedentes de la investigación

Sung-Yeon, Lim, Chang, & Chae-Ho Shin (2007) estudiaron la degradación de una solución acuosa de azul de metileno en 6 horas de iluminación con luz UV usando un catalizador nano particulado de TiO_2 preparado a partir de TiCl_4 el cual tuvo más activación que un TiO_2 comercial.

Según Chaparro, Cabanzo, & Mejía (2015), estudiaron la adsorción del colorante azul de metileno con óxido de grafeno, determinando la eficiencia de adsorción del colorante de un 88%.

Finalmente, Pérez, Sánchez, Leal, & Bandala (2002), reportaron la degradación hasta el 90% de azul de metileno (AM) en 30 min. de radiación mediante el proceso foto-fenton con energía solar, utilizando Fe (II) y el TiO_2 como catalizador, en este proceso se generó una degradación tan rápida que no fue posible seguirla terminando con el colorante por completo en 15 min de irradiación con luz UV.

En la investigación denominada “Obtención de grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimización de la fase experimental a través de tratamiento hidrotérmico”, realiza en la Escuela Politécnica de Chimborazo, por los autores Mayra Cayambe y Carlos Zambrano presentan las siguientes conclusiones:

- En la investigación se realizaron síntesis de grafeno desde el grafito a través de una exfoliación en fase líquida, para ello se emplearon dos disolventes con varios tipos de ebullición, de igual manera se variaron diferentes parámetros en el proceso como el tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación, así como la proporción de solución disolvente.
- A través de un test de varianza (ANOVA) el diseño experimental 3k factorial de un total de 360 muestras permitió obtener resultados de donde se estandarizan en 5 horas el tiempo de sonicación, 10 y 20 minutos de centrifugación para etanol.
- El espectro infrarrojo realizado en lo que respecta a las suspensiones de grafeno demostró la existencia de varios tipos funcionales, para el etanol se evidenciaron grupos hidroxilos en torno a 3200 cm^{-1} , mientras que en dimetilformamida se determinó la presencia de grupos

aminos, carbonilos y nitrocompuestos en rangos de 1000 – 1500 cm (Cayambe & Zambrano , 2018).

De acuerdo con la investigación denominada “Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno” realizada por los autores (Chaparro , Cabanzo , & Mejía, 2016), quienes generan las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos revelan que el óxido de grafeno sintetizado de acuerdo al protocolo desarrollado en el grupo de investigaciones LEAM presenta una alta aplicación como adsorbente de colorantes catiónicos.
- La eficiencia de la remoción del colorante es del 88%.
- Se observó que la capacidad de adsorción incrementa al aumentar el pH de la dispersión de OG y decrecen los valores bajos de pH.
- El equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente se observó que, a los 20 segundos de contacto del óxido de grafeno con el colorante, la variación de la concentración es prácticamente constante (Chaparro , Cabanzo , & Mejía, 2016).

Según la investigación denominada “Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como biosorbente”, realizado por (Romina, 2011) de donde se obtienen las siguientes conclusiones:

- El uso actual de colorantes se extiende a numerosos procesos dentro de una amplia variedad de industrias, teniendo como resultado la generación de efluentes industriales con altas concentraciones de colorantes.
- El análisis de pH evidenció un aumento de la adsorción a mayores valores de pH, lo cual puede estar relacionado con la ionización de la molécula de azul.
- El método propuesto en la investigación implica que las interacciones involucradas son de tipo electrostático entre la parte catiónica del colorante (Romina, 2011).

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Grafito

El grafito natural es una forma alotrópica del carbón. Es un mineral suave, de color gris a negro, brillo metaloide, cristaliza en el sistema hexagonal, estable y químicamente inerte a temperatura normal, inodoro, no tóxico, y excelente conductor de calor y electricidad.

En ausencia de oxígeno, el grafito resiste muy bien la acción del calor. Asimismo, resiste la acción de las bases y de los ácidos no oxidantes, pero reacciona muy fácilmente con los ácidos oxidantes para dar lugar a la formación de compuestos interlaminares que contienen oxígeno e hidrógeno. La composición ideal límite podría responder a la fórmula C_2O .

La síntesis se lleva a cabo en dos etapas importantes: oxidación y reducción. Cada una de estas etapas conlleva diferentes métodos y reactivos, los cuales le confieren propiedades y características propias a los productos transitorios del grafeno. Estos productos mejor conocidos como Óxido de Grafeno (GO) y Óxido de Grafeno reducido (rGO) han ido tomando relevancia en la investigación.

2.2.2 Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno es una lámina de óxido de grafito de una sola capa, que se propuso hace un siglo y medio. En los últimos años, el óxido de grafeno ha suscitado gran preocupación principalmente porque es un material de partida potencial para la producción en masa de grafeno. La estructura del óxido de grafeno todavía no está clara debido a su complicada naturaleza no estequiométrica. Existen diferentes tipos de especies de oxígeno y enlaces al carbono en la capa de grafeno, como los grupos epoxi, hidroxilo, carbonilo y carboxílico (Wypych, 2019).

Las propiedades electrónicas del óxido de grafeno dependen principalmente del nivel de oxidación y la composición química; puede adaptarse mediante la eliminación o la adición de ciertos grupos de oxígeno para ajustar la proporción de carbono. Con una gran cantidad de grupos funcionales, el óxido de grafeno puede reaccionar con muchos grupos químicos y puede modificarse fácilmente para mejorar sus funcionalidades y crear nuevas funcionalidades (Wypych, 2019).

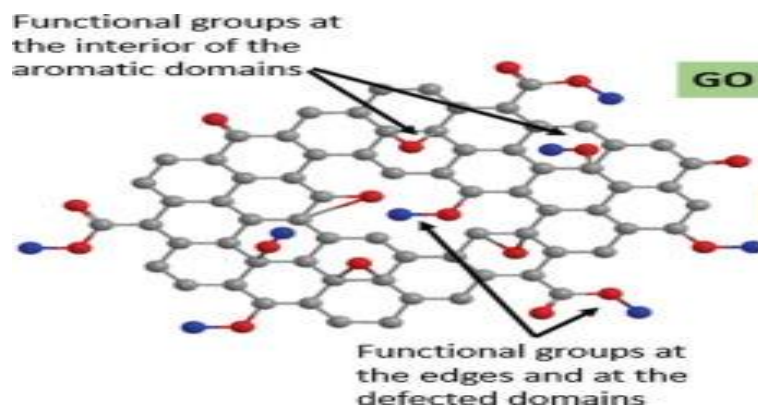


Figura 2-1 Óxido de Grafeno

Fuente: Wypych, 2019

2.2.3 Óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno reducido (RGO) es la forma de GO que se procesa por métodos químicos, térmicos y de otro tipo para reducir el contenido de oxígeno, durante el proceso de reducción se eliminan los grupos oxigenados de forma selectiva dependiendo del procedimiento y las condiciones experimentales utilizadas (Cheng, 2011).

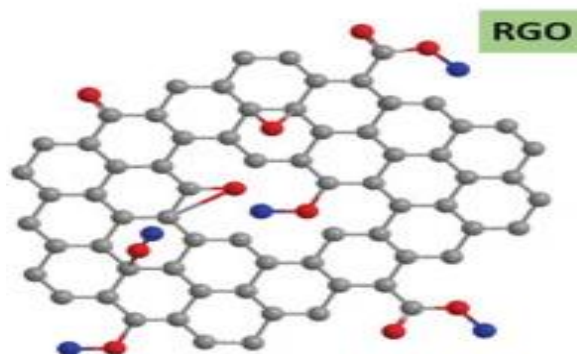


Figura 2-2 Óxido de Grafeno Reducido

Fuente: Wypych, 2019

2.2.3.1 Reducción química

Los métodos de reducción química más habituales son aquellos que emplean agentes químicos. Entre ellos, el más habitual es el mono hidrato de hidracina ($N_2 H_4 H_2O$) que ya se empleaban para reducir el óxido de grafito antes de que fuera aislado el grafeno. La toxicidad de este compuesto hace que sea inapropiado para la síntesis de RGO en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo. Entre ellos están los híbridos metálicos como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) que es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos y es incapaz de eliminar los grupos alcohol.

El ácido cítrico se propone como sustituto de la hidracina, ya que no es tóxico y permita alcanzar relaciones atómicas C/O semejantes. Además de estos también se han empleado reductores como el ácido yodhídrico (HI), la hidroquinona, la hidroxilamina, etc. Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la reducción electroquímica. El principal inconveniente de la reducción química es que no permite la total eliminación de los grupos funcionales y además puede introducir heteroátomos en la estructura, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea la hidracina.

2.2.3.2 Reducción Térmica

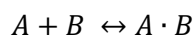
La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas, las más utilizadas están entre 1000 - 1100 C, en diversas atmósferas (He, Ar, NH₃, etc.) empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, microondas, láser, plasma o corriente eléctrica). Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el rGO tendrá diferentes características. Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite reducir el GO o exfoliar y reducir directamente el óxido de grafito en un solo paso y, además, no es necesario emplear reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases (CO, CO₂, H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases originan una presión elevada entre las capas que provoca su separación. Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales. No obstante, a temperaturas superiores a 1000 C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de RGO con conductividades del orden de 2300 Sm⁻¹.

2.2.4 Adsorción

En las interfases de un sistema, la concentración de la sustancia (ya sea líquida o gaseosa) en la superficie es mayor que en el volumen total. Este fenómeno se llama sorción y la sustancia (ya sea líquida o gaseosa) en la cual se efectúa dicho fenómeno es el sorbente. La sorción abarca varios fenómenos, entre los más importantes destacan la absorción y la adsorción.

La absorción es el proceso en el cual la sustancia es succionada hasta el interior del sorbente y allí es mantenida.

La adsorción es la remoción, por adherencia, de las impurezas (líquidas, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie del sorbente. Este proceso es sumamente necesario e imprescindible para una planta purificadora de agua. Se puede representar con la siguiente reacción química.



Dónde A es el adsorbato o sustancia adsorbida, b es el adsorbente y A·B es el compuesto formado con la adsorción.

2.2.5 Ácido cítrico

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico), es un ácido orgánico que se encuentra de forma natural en las frutas, como el limón y la naranja. Pero puede sintetizarse en laboratorio a partir de microorganismos. Se aisló por primera vez a partir del zumo de limón mezclado con cal y disolviendo el precipitado con ácido sulfúrico. A principios del siglo XX, la obtención de ácido cítrico era a partir de limones, pero a mediados del mismo siglo se observó que era más rentable producir ácido cítrico a partir de la fermentación de microorganismos (Sánchez, Ortiz y Betancourt, 2004, p. 43- 45).

Según Kumar & Jain (2008), en su investigación: “Solid state fermentation studies of citric acid production”, sostienen que alrededor del 99% de la producción mundial de ácido cítrico se da por procesos microbianos. El producto se comercializa como un ácido anhidro o monohidratado, se espera una producción anual de 1.5 millones de toneladas de las cuales aproximadamente el 70% se utiliza en la industria de alimentos y bebidas como acidificante o antioxidante para preservar o mejorar los sabores y aromas de jugos de frutas, helados y mermeladas. 20% se usa, en la industria farmacéutica como antioxidante para conservar las vitaminas, efervescentes, correctores de pH o en la forma de citrato de hierro como fuente de hierro para el cuerpo, así como en tabletas, ungüentos y preparaciones cosméticas. El 10% restante se utiliza en la industria química como un agente de formación de espuma para el ablandamiento y el tratamiento de los textiles, como un reductor orgánico. En la metalurgia, se usa para el abrillantado y eliminación del óxido en metales como el cobre y aleaciones como el latón. El ácido cítrico también se utiliza en la industria de los detergentes como un sustituto de fosfato, debido al menor efecto eutrófico.

2.2.6 Azul de metileno

El Azul de Metileno (AM) es un colorante comúnmente utilizado en la industria para la tinción de algodón, seda y madera, no es considerado tóxico, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano y algunos animales. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ y su clasificación según el Color Index es CI 52030. Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil.

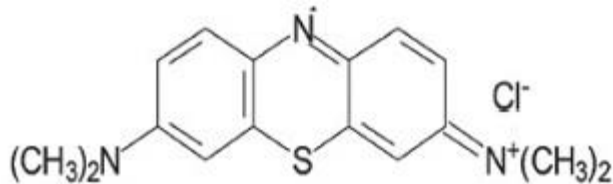


Figura 2-3 Estructura del azul de metileno

Fuente: (Green Planet Technologies, 2019)

2.2.7 *Espectrometría infrarroja*

Técnica que permite identificar de forma cualitativa un compuesto o los elementos que se encuentran presentes en una muestra, midiendo que fracción de radiación infrarroja incidente ha sido absorbida.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

- Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes (Gómez, 2014)

2.2.8 *Espectrometría ultravioleta-visible:*

Técnica que se utiliza en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición, mide la intensidad de luz (fotones) que pasa a través de una muestra y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra.

Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación y a las mediciones a una determinada longitud de onda (Brunatti y Martín, 2010).



Figura 2-4 Espectrómetro UV-Vis

Fuente: Instituto de Ciencia de materiales de Madrid

2.2.9 *Microscopio electrónico de barrido (SEM)*

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de esta para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

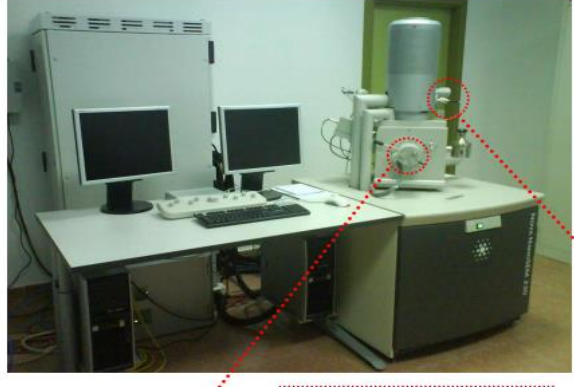


Figura 2-5 Microscopio electrónico de barrido
Fuente: Instituto de Ciencia de materiales de Madrid

2.3 Beneficiarios directos e indirectos

2.3.1 Beneficiarios directos

Este trabajo de titulación se enfoca como herramienta de remediación ambiental, en este aspecto los beneficiarios directos es la población y los efluentes, visto que, como herramienta de descontaminación cumple con los objetivos del plan del buen vivir, al obtener el método para absorber el azul de metileno mediante el óxido de grafeno reducido. Dentro de los beneficiarios directos también se encuentra quién realiza este trabajo técnico, debido a que existe muy poca información, constituye en muchos de los casos adquirir conocimientos totalmente nuevos, además de aplicar los conocimientos alcanzados en nuestra alma mater.

2.3.2 Beneficiarios indirectos

Los beneficiarios indirectos están conformados por estudiantes y personas interesadas en la investigación, puesto que, este trabajo puede servir como guía en el proceso de otro tipo de reductor y colorante.

CAPÍTULO III

3 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Métodos y Técnicas

3.1.1 Métodos

Para el desarrollo del presente proyecto se trabajó en forma ordenada y sistemática, se inició con la revisión de fuentes bibliográficas específicas al tema, como libros, artículos científicos, páginas web, para definir conceptos, teorías, condiciones y variables de proceso. Escenario donde se desarrollará la adsorción de azul de metileno con óxido de grafeno reducido utilizando ácido cítrico como reductor.

Los métodos se consideran herramientas que permiten al investigador desarrollar experimentación y establecer los resultados a partir de observaciones, para llevar a cabo una investigación es necesario abarcar los métodos deductivo, inductivo y experimental para obtener premisas y crear un juicio de valor, que darán solución a problemas propuestos.

La metodología general se ve resumida en el siguiente diagrama presentando en la figura

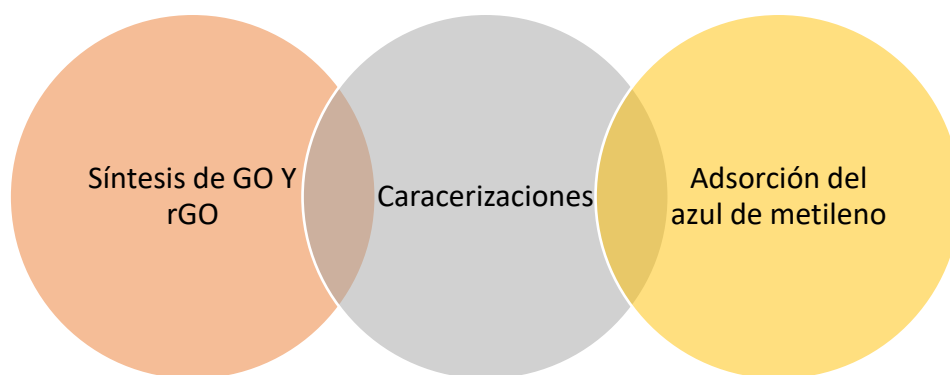


Figura 3- 6 Metodología simplificada para la adsorción de azul de metileno
Realizado por: Paola Angamarca

3.1.1.1 Método deductivo

Se considera método deductivo a aquel que toma como base datos teóricos generales válidos que se aplican en casos singulares, para llegar a un correcto diseño del proceso se requiere de revisiones bibliográficas mediante la cual se pueda establecer el mejor proceso de producción tomando en cuenta los requerimientos de materia prima para obtener un producto final de calidad. Este método se

justifica con el uso de materia prima como óxido de grafeno, al que se le agrega un reductor (ácido cítrico) que pasa por un proceso para obtener óxido de grafeno reducido.

3.1.1.2 Método experimental

Como punto final de la investigación se utilizó el método experimental, en donde recogiendo las premisas del método deductivo y con el uso del óxido de grafeno reducido se obtuvo el tiempo óptimo para la adsorción de azul de metileno procedentes de los efluentes procedentes de la industria textil, proceso se desarrolla en tres secciones: producción de óxido de grafeno, reducir (ácido cítrico) el óxido de grafeno y la adsorción de azul de metileno.

3.1.2 Técnicas

El uso del método de Hummers para la producción de óxido de grafeno ha impactado su capacidad de oxidar ya que permite que los ingenieros puedan resolver problemas que se puedan presentar en su debido momento. Por tanto, el trabajo de ingeniería de procesos se enfoca cada vez más a actividades de tipo conceptual, como el diseño y evaluación de alternativas, la planeación, la interpretación e implementación de la información generada (Altamirano, 2019, p. 3-5). Para la reducción del óxido de grafeno se va a utilizar únicamente ácido cítrico manteniendo su temperatura constante. En muchos casos, necesita procedimientos repetitivos, para esto es importante seleccionar adecuadamente las variables de diseño con el fin de hacer más eficiente la solución del problema (Pérez, Miño y Llobregat, 2004, p. 56-59). Para iniciar con la producción se siguen los pasos que se indican a continuación en la Figura 3-6:

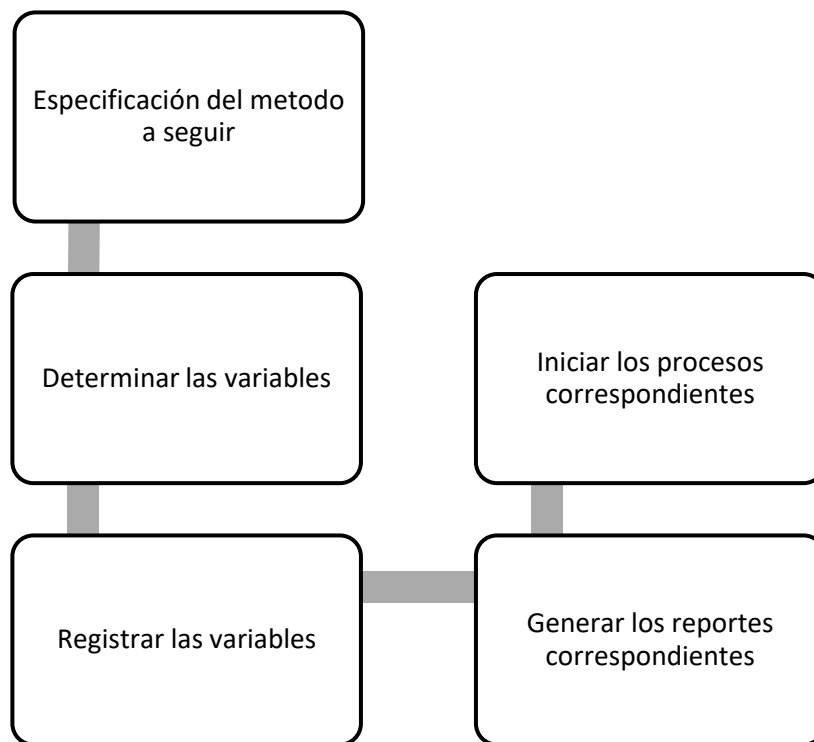


Figura 3-7 Modalidad de trabajo para el proceso del óxido de grafeno reducido para adsorber azul de metileno

Realizado por: Paola Angamarca

3.2 Ingeniería del proyecto

3.2.1 Caracterización del efluente procedente de la industria textil

Se realizó la caracterización del agua obteniendo los siguientes resultados que se encuentran en la tabla se encuentra el valor de descarga de azul de metileno siendo 30 ppm, siendo el límite permisible de descarga de 0.5 ppm.

Tabla 1-3 Resultados de los análisis de los efluentes procedentes de la industria textil

Ensayo	Métodos		Unidades	Límite de cuantificación	Resultado
	Referencia-Laboratorio				
Demanda química de oxígeno	APHA 5220 D-PEE/ANNCY/03		mg/l	30	55
Sólidos totales	APHA 2540 B-PEE/ANNCY/11		mg/l	100	340
Azul de metileno	HACH 8025-PEE/ANNCY/28		mg/l	0.5	35

Fuente: LABANNCY CIA. LTDA

Realizado por: Paola Angamarca

3.2.2 Caracterización del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

A partir de las medidas llevadas a cabo con microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido imágenes de la superficie de las láminas obtenidas. Las imágenes de la topografía superficial de la muestra a partir de electrones retro dispersados muestran una irregularidad de esta. Esto puede asociarse a la conformación de las capas de óxido de grafeno. Estas capas disponen en su estructura de hibridaciones sp^3 , junto a las hibridaciones sp^2 del grafeno convencional que le confiere una estructura no planar.

En las imágenes se puede observar como la estructura de monocapa no son planas completamente, sino que existen imperfecciones en la superficie que provocan irregularidades en el plano

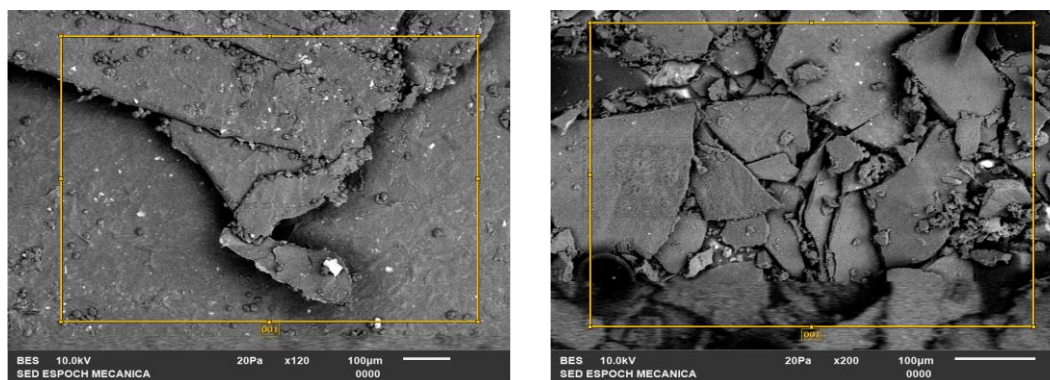


Figura 3- 8 Imágenes SEM de la superficie de la muestra de óxido de grafeno

Realizado por: Paola Angamarca

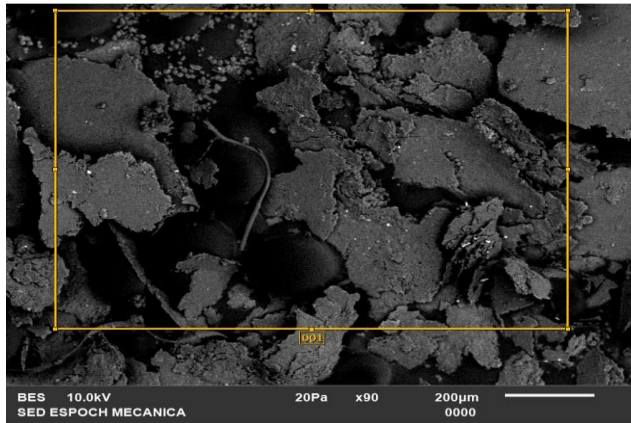


Figura 3-9 Imágenes SEM de la superficie de la muestra de óxido de grafeno reducido

Realizado por: Paola Angamarca

3.2.2.1 Determinación del porcentaje de carbono y oxígeno

Óxido de grafeno

En el SEM se pudo observar el porcentaje de oxígeno y de carbono, indicando que el óxido de grafeno obtenido es óptimo para poder realizar la reducción con ácido cítrico. Se llevo a cabo un análisis elemental donde se detectaron contenidos en aluminio, silicio y sodio como impurezas, se obtuvo un 43% de oxígeno y un 52% de Carbono.

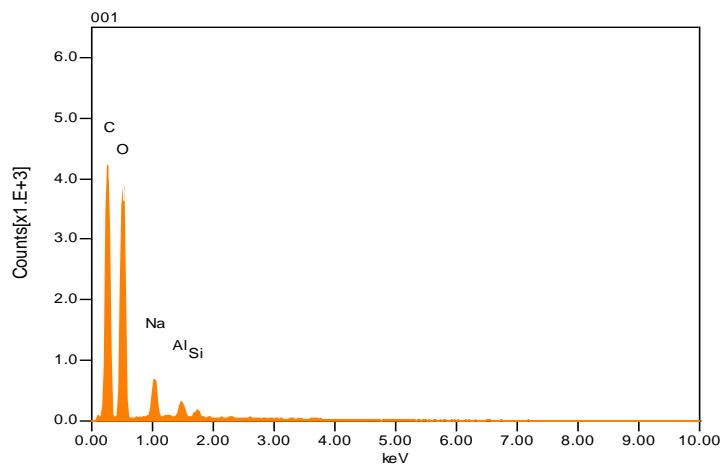


Figura 3-10 Resultados de los elementos químicos presentes en el GO

Realizado por: Paola Angamarca

Óxido de grafeno reducido

En el SEM se determinó como el ácido cítrico es un buen reductor al observar la disminución del porcentaje de oxígeno, estableciendo el tiempo de 30 min en el que se reduce la mayor cantidad de oxígenos como se observa en el siguiente gráfico comparando con el gráfico anterior, obteniendo 29% de oxígenos y el 63.51% de Carbonos, perteneciendo el resto del porcentaje a las impurezas presentadas en el gráfico.

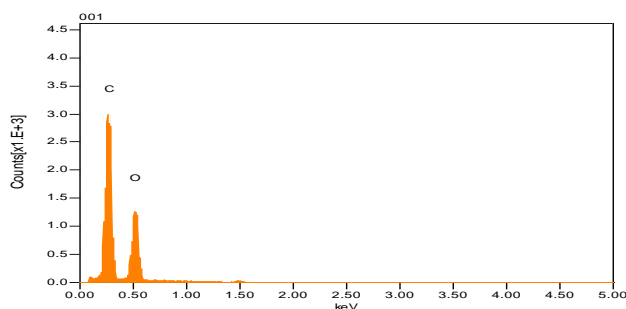


Figura 3-11 Resultados de los elementos químicos presentes en rGO

Realizado por: Paola Angamarca

3.2.3 Diagrama general del proceso para obtener óxido de grafeno

En el siguiente diagrama se ve resumida la obtención de óxido de grafeno por el método modificado de Hummers.

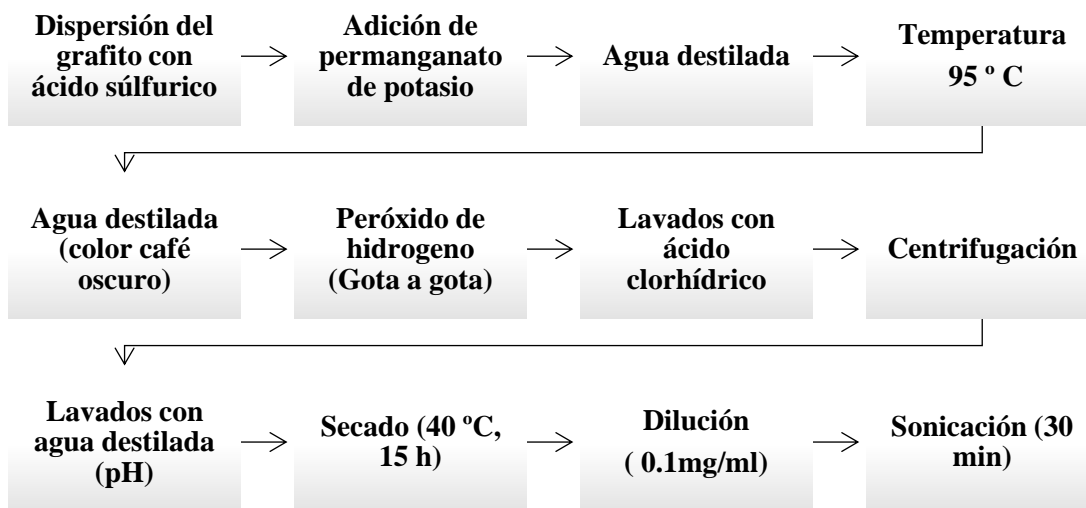


Figura 3-12 Proceso para obtener óxido de grafeno

Realizado por: Paola Angamarca

3.2.4 Diagrama general para reducir el óxido de grafeno

El producto para reducir el óxido de grafeno es el ácido cítrico, en un matraz se coloca 1000ml de óxido de grafeno con 2 gramos de ácido cítrico, el matraz se coloca sobre un agitador magnético, la temperatura de la reacción se mantuvo entre 80-85 °C y se dejó reaccionar durante 30 min. Luego el contenido del matraz se dejó a secar en vidrios reloj en una estufa a una temperatura de 70 °C durante 12 h.

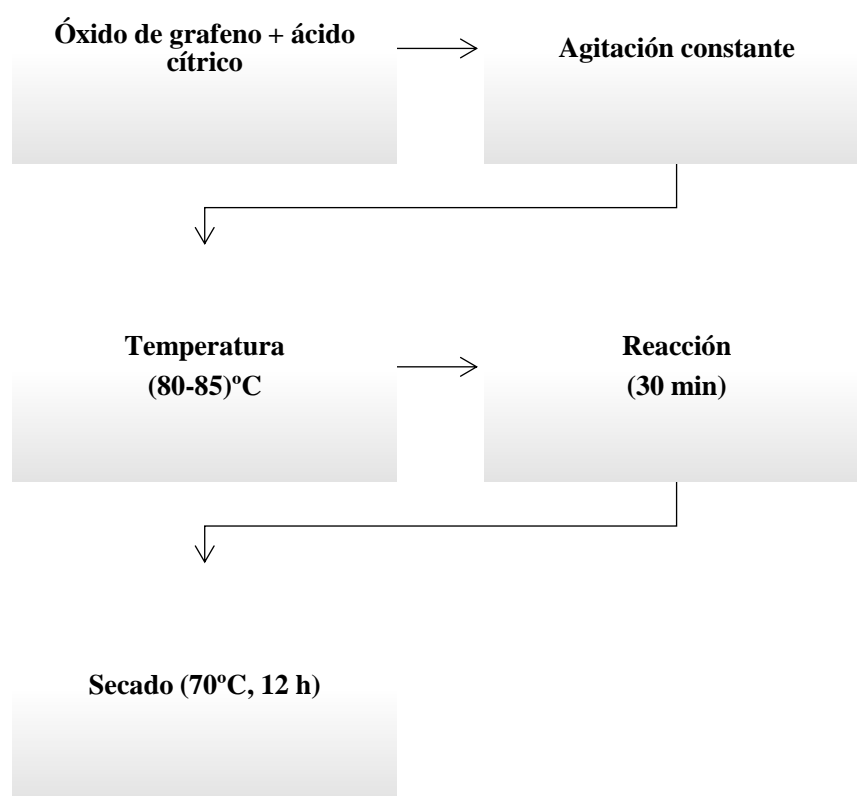


Figura 3-13 Proceso para obtener óxido de grafeno reducido
Realizado por: Paola Angamarca

3.2.5 Adsorción de colorantes

Las pruebas de adsorción son realizadas utilizando GO y rGO obtenidas previamente como adsorbentes. Para todas las pruebas se utilizan diferentes concentraciones de adsorbente. El azul de metileno es utilizado a diferentes concentraciones para construir las isotermas de adsorción. Las concentraciones utilizadas varían para cada colorante.

3.2.5.1 Por lotes

La solución madre se preparó disolviendo el azul de metileno en agua destilada.

Los diferentes experimentos de adsorción se llevaron a cabo utilizando técnicas de equilibrio por lotes en un agitador con temperatura controlada a 25 ° C, utilizando 500 mg de rGO y 10 ml de GO con una concentración de azul de metileno de 100 ppm la mezcla se agito durante 5 horas hasta que se obtuvo el equilibrio, tomando muestras cada cierto tiempo.

En la siguiente tabla se muestran los otros experimentos de adsorción realizados a diferentes concentraciones de colorante y diferentes concentraciones de rGO y GO durante 5 horas.

Tabla 2-3: Diferentes concentraciones de colorante

rGO (mg)	GO (ml)	Concentraciones de colorante (ppm)
200	10	10
200	10	20
200	10	30
200	10	40
200	10	50
200	10	60
200	10	70
200	10	80
200	10	90

Realizado por: Paola Angamarca, 2019

En la tabla 2-3 se cambió la concentración de rGO y GO manteniendo la concentración del colorante:

Tabla 3-3: Diferente s concentración de rGO y GO

rGO (mg)	GO (ml)	Concentraciones de colorante (ppm)
100	10	100
200	20	100
300	30	100
500	50	100
600	60	100
700	70	100

Realizado por: Paola Angamarca, 2019

3.2.5.2 Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la adsorción se realizó a 25, 40 y 60 ° C añadiendo el adsorbente de 0.2 g y 10 ml en soluciones de 50 ml con una concentración inicial de azul de metileno de 100 ppm, las muestras se agitaron hasta que se obtuvo el equilibrio.

Se realizaron tres veces los experimentos para corroborar la información obtenida, el experimento se realizó a temperaturas de 25, 40 y 60 ° C

El adsorbente se separó de la solución por centrifugación a 3000 rpm durante 10 min. La concentración de azul de metileno en la solución se midió usando un espectrofotómetro UV a 551 nm. La capacidad de adsorción se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{M}$$

Ecuación 1 Capacidad de adsorción

Dónde:

q_e : Capacidad de adsorción

C_i y C_e : Concentraciones inicial y de equilibrio correspondiente

V : Volumen de la solución

M : Masa de adsorbente utilizado

3.2.5.3 Efecto del pH

El efecto del pH sobre la adsorción de azul de metileno se estudió en rango de pH de 2-11 utilizando 50 ml de soluciones con concentración de azul de metileno de 100 ppm. El efecto de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de azul de metileno se realizó mediante la adición de 0.2 g y 10 ml de rGO y GO, la solución se agito continuamente durante 8 horas.

3.2.5.4 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción generalmente se usa para estudiar como las moléculas de adsorción se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio.

Se han utilizado varios modelos matemáticos para describir estudios de equilibrio para la eliminación de contaminantes por adsorción.

La selección de un modelo de isoterma depende de la naturaleza y el tipo del sistema, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich son los modelos más utilizados para estudiar el equilibrio de adsorción.

3.2.5.4.1 Isotermas de adsorción de Freundlich

Este modelo no se limita a la adsorción monocapa, sino que acepta el proceso de adsorción que puede ser llevado a cabo en una superficie energéticamente heterogénea formando una multicapa (Zolezzi, 2017).

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica basada en una distribución exponencial de sitios y energías de adsorción, se representa como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Ecuación 2 Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Dónde:

K_F : Constantes (L/g)

K_F esta relacionada con la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción.

3.2.5.4.2 *Isoterma de Langmuir*

Este modelo asume que la superficie del adsorbente posee sitios activos energéticamente iguales distribuidos de forma homogénea, además que no se producirá adsorción en un sitio activo una vez que se encuentre ocupado y que las partículas de adsorbato no interactúan entre ellas, lo que llevaría a que las especies son adsorbidas en forma de monocapa (Zolezzi, 2017).

La isoterma de Langmuir asume una superficie con sitios de unión homogéneos, su forma matemática se describe como:

$$q_e = \frac{Q^0 * K * C_e}{1 + KC}$$

Ecuación 3 Langmuir

Para investigar el mecanismo de adsorción, se analizaron dos modelos cinéticos, los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden.

La ecuación de pseudo primer orden se expresa de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Ecuación 4 pseudo primer orden

Dónde:

k_1 : Es la constante de velocidad de adsorción (1/min)

El modelo de pseudo segundo orden se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 5 pseudo segundo orden

Dónde:

k_2 : Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min)

3.2.6 Materiales y equipos

3.2.6.1 Materiales

El ácido cítrico se obtuvo de la botica Bristol, Riobamba. El azul de metileno, grado analítico fue obtenido de una textilera ubicada en Pelileo. El agua utilizada para preparar todas las soluciones fue destilada.

3.2.6.2 Equipos

La determinación de la concentración de azul metileno se realizó espectrofotométricamente utilizando un espectrofotómetro UV.

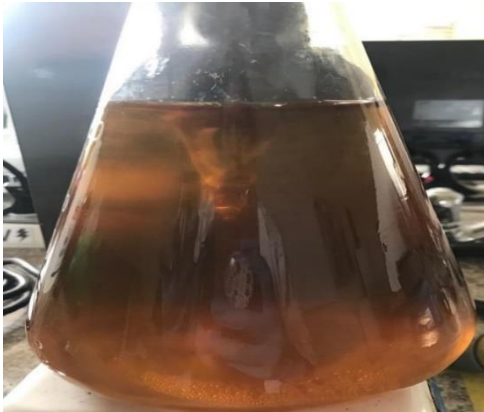
CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterizaciones

Para la realización de los experimentos de la adsorción del colorante se sintetizó el GO y el rGO, a partir de estas se obtiene un sólido oscuro (GO) que al ser sonificado durante media hora toma una coloración como se observa en la figura 4-14 (a) y un polvo color negro que es el rGO como se muestra en la figura 4-14(b).

a)



b)



Figura 4-14 a) Óxido de grafeno y b) Óxido de grafeno reducido

Realizado por: Paola Angamarca

A continuación, se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones de ambas estructuras.

4.1.1 Espectrometría infrarroja

Los diferentes óxidos de grafeno y óxido de grafeno reducido obtenidos se caracterizan mediante espectrofotometría IR (FTIR) para determinar la presencia de los diferentes enlaces correspondientes a los grupos carboxilo, carbonilo, epoxi, hidroxilo, etc. que determinan si el material obtenido es un GO y un rGO.

La presencia de los diferentes grupos funcionales en el GO y rGO se establece mediante el análisis del espectro obtenido, En la figura 4-15 (a) el espectro del GO tiene la presencia de grupos funcionales

que corresponden a los O-H, a 1869 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} se pueden observar picos predominantes que corresponden a los grupos carbonilo y carboxilo respectivamente.

El espectro del rGO denota una reducción drástica de los grupos funcionales O-H (figura 4-15(b)) indicando que se produce una adecuada reducción del GO utilizando ácido cítrico.

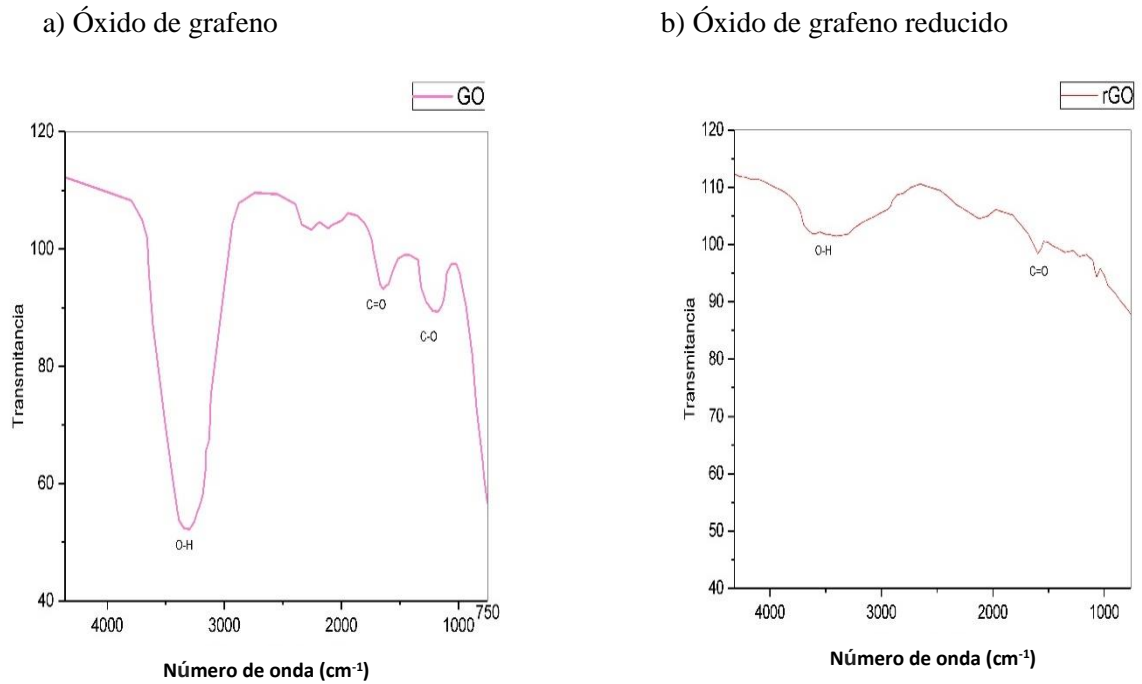


Figura 4-15 Espectros de infrarrojo a) OG y b) rGO

Realizado por: Paola Angamarca

4.2 Adsorción

La adsorción del azul de metileno se llevó a término con el GO y el rGO cuyas caracterizaciones se encuentran en la figura 4.15.

La figura 4-16 muestra la variación de la concentración en función del tiempo de una concentración inicial de 100 ppm de azul de metileno por acción del rGO (200 mg), en la misma se observa como la variación de la concentración empieza a ser casi constante desde los 20-25 min de contacto, lo que permite concluir que el tiempo de equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente, comprando tres temperaturas 25, 40, 60° C, siendo las más óptima la de 25°C debido a que muestra concentraciones más bajas.

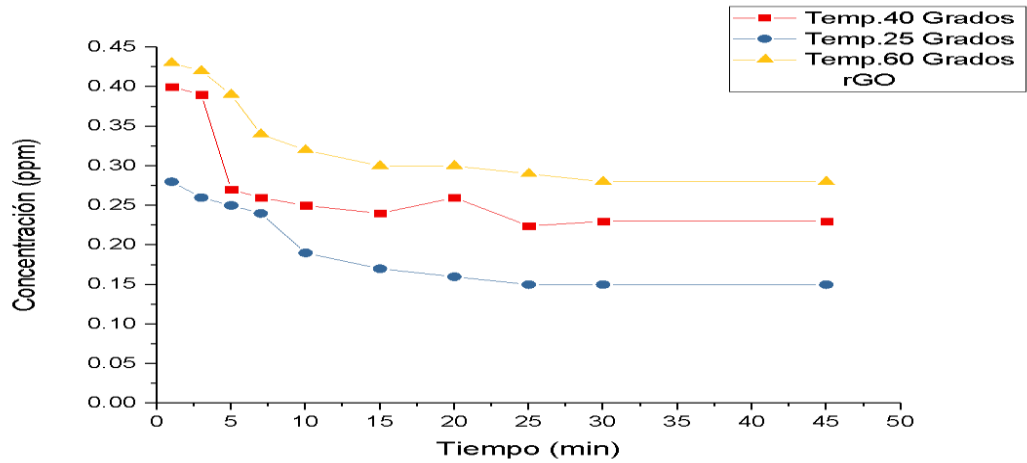


Figura 4- 16 Concentración vs Tiempo

Realizado por: Paola Angamarca

En el caso del GO la variación de la concentración empieza a ser casi constante desde los 30 min de contacto, el tiempo se alcanza rápidamente, pero la variación de la concentración del rGO es más estable que la del GO.

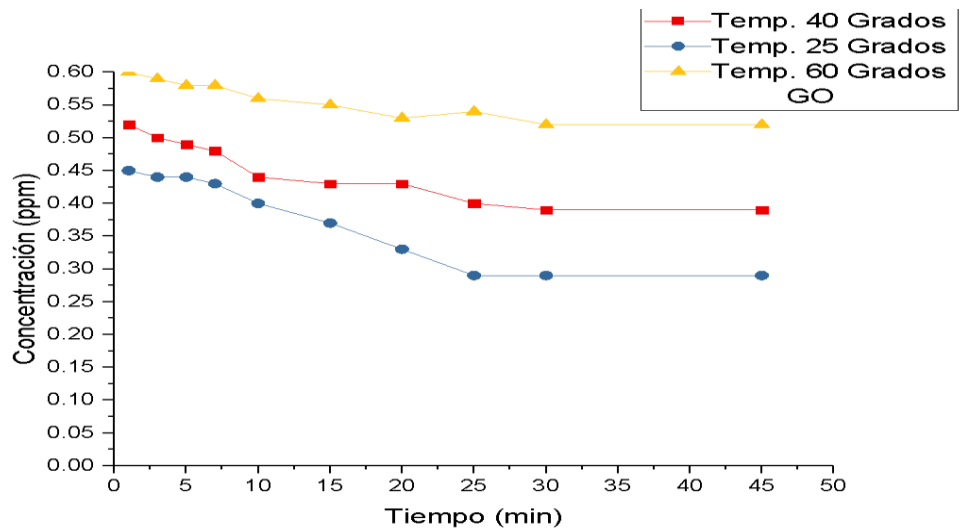


Figura 4-17 Variación de la concentración del colorante en función del tiempo del rGO y GO

Realizado por: Paola Angamarca

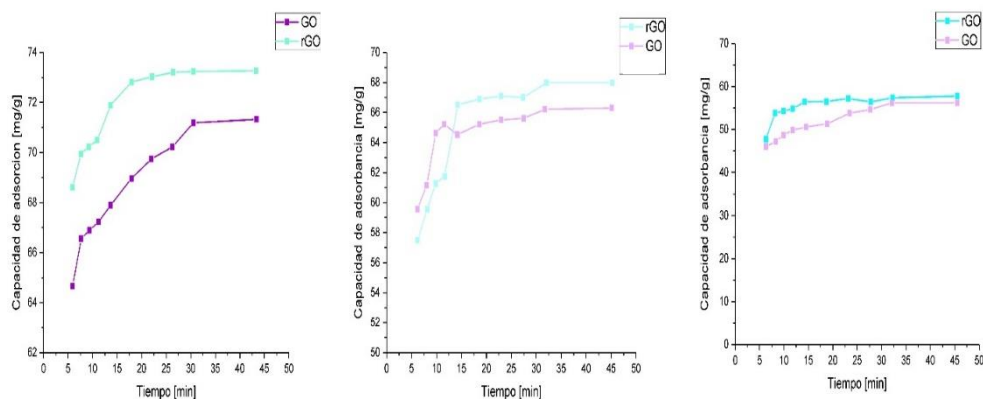


Figura 4-18 Capacidad de adsorción con respecto al tiempo: a) 25, b) 40 y c) 60 Grados

Realizado por: Paola Angamarca

Para evaluar la efectividad de los dos adsorbentes, en la figura 4-17 se presentan los gráficos de la cantidad de azul de metileno adsorbido, capacidad de adsorción en función del tiempo. Para las temperaturas de 25, 40 y 60 ° C, se obtuvieron valores de 73,415, 68,594 y 58,580 respectivamente para el rGO y para el GO se obtuvieron valores de 71,201, 66,201 y 55,175 respectivamente. La etapa de adsorción inicial es rápida para los dos adsorbentes, esto se debe a la adsorción de las moléculas en la superficie externa de las partículas, después empieza un proceso más lento de adsorción, esto se debe a que las moléculas se difunden lentamente en la estructura porosa de adsorbente debido a que muchos de los sitios externos se han ocupado en la primera etapa. Lo que indica que es mejor utilizar el rGO a una temperatura de 25 °C, para el GO también posee una eficiencia aceptable debido a su estructura de capas de un solo átomo para atraer las moléculas del colorante.

4.2.1 Variación de la concentración de rGO y GO

Se determino la concentración del rGO para poder establecer la concentración idónea para realizar las pruebas siguientes, como se muestra en la figura 4-18 la concentración de 200 mg tiene una mayor capacidad de adsorción de 188.690 mg/g.

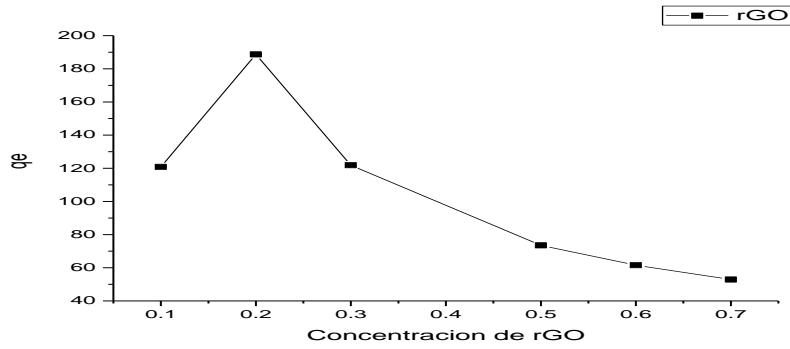


Figura 4-19 Determinación de la concentración de rgo
Realizado por: Paola Angamarca

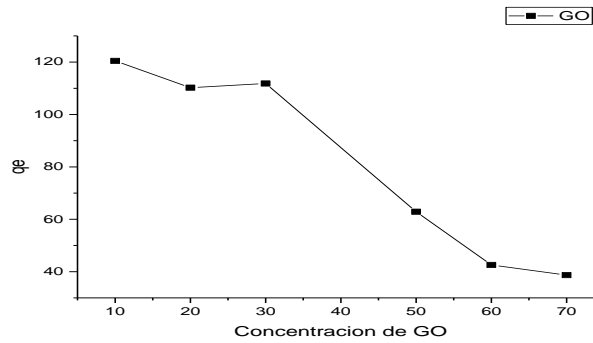


Figura 4-20 Concentración de GO
Realizado por: Paola Angamarca

Como se observa en la figura 4-19 la capacidad de adsorción es 120.45mg/g a una concentración de 10 ml, con la misma que se trabajará para realizar los experimentos.

4.2.2 *Isotermas de adsorción*

Las isotermas de adsorción generalmente se usa para estudiar como las moléculas de adsorción se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (He, Zhang y Wang, 2011).

4.2.2.1 *Isoterma de Freundlich*

A partir de los datos experimentales se pueden realizar las linealizaciones con respecto a la ecuación 3, en la figura 4-21 utilizando el rGO a diferentes temperaturas (25,40,60) °C.

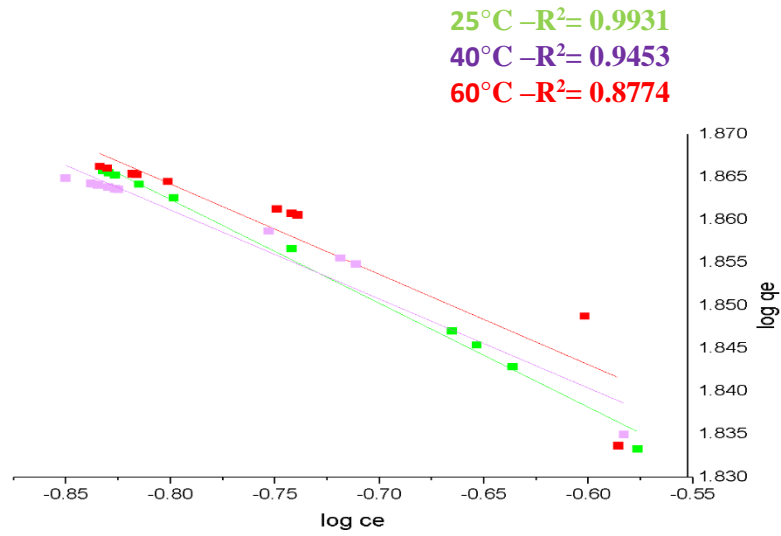


Figura 4-21 Linealización de la isoterma de Freundlich a diferentes temperaturas
 Realizado por: Paola Angamarca

Datos experimentales con GO se muestran en la figura 4-22.

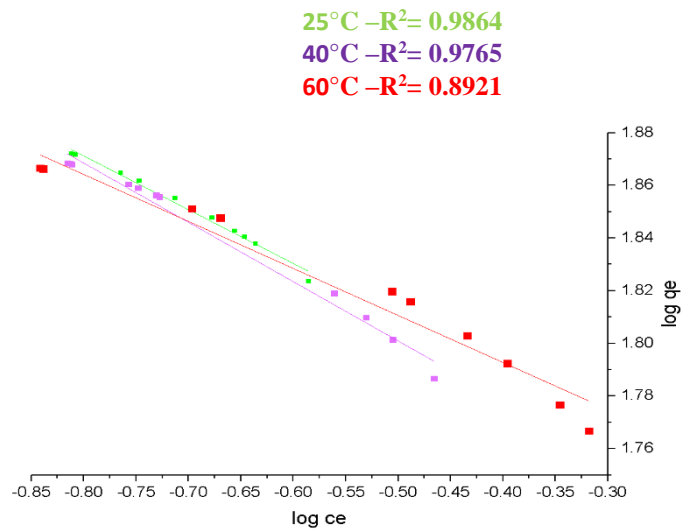


Figura 4-22 Linealización de isothermas de Freundlich para la adsorción de azul de metileno con GO
 Realizado por: Paola Angamarca

4.2.2.2 Isotermas de Langmuir

A partir de los datos experimentales se pueden realizar las linealizaciones con respecto a la ecuación 4 como se muestra en la figura 4-23.

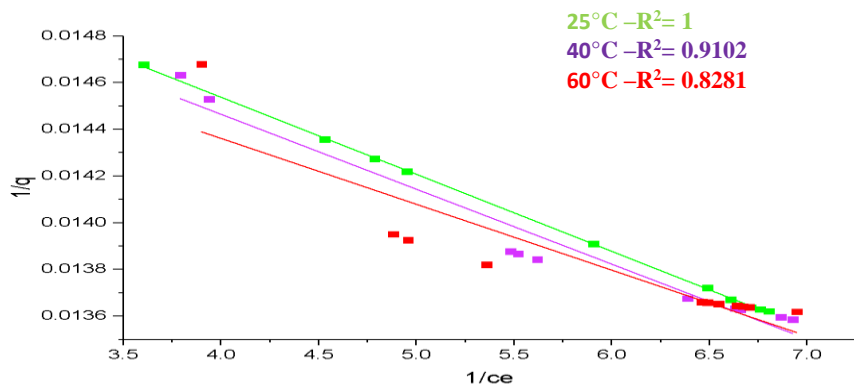


Figura 4- 23 Linealización de isotermas de Langmuir con rGO

Realizado por: Paola Angamarca

Datos experimentales con GO se muestran en la figura 4-24.

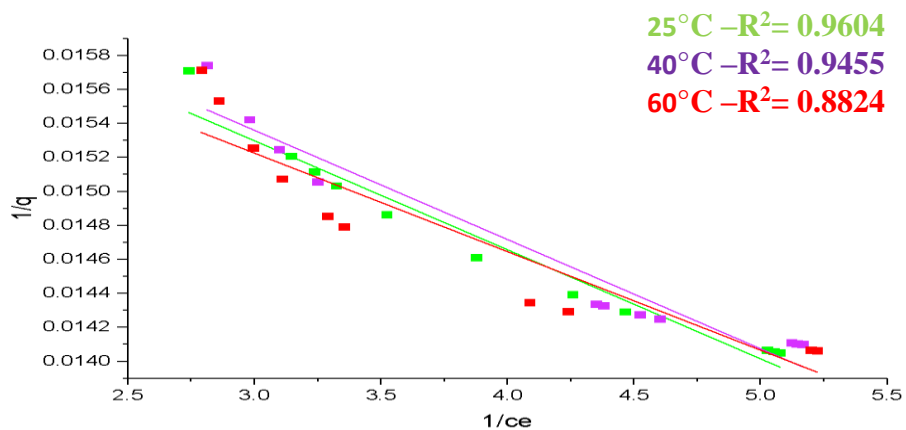


Figura 4-24 Linealización de Langmuir con GO

Realizado por: Paola Angamarca

Claramente se observa que los datos se ajustan mejor según el modelo de Langmuir ya que un mayor número de datos experimentales siguen una tendencia lineal, hecho que se confirma con el índice de correlación (R^2).

Tabla 4-4 Resultados de las isotermas de Freundlich y Langmuir

Adsorbente	Freundlich				Langmuir		
	qe	n	Kf	R ²	qe	Kl	R ²
rGO	154.778	1.7651	0.8855	0.9931	187.778	2.72	1
GO	135.985	1.7306	0.8394	0.9864	135.785	2.58	0.9604

Realizado por: Paola Angamarca

4.2.2.3 Cinética

Para evaluar el mecanismo cinético del proceso de adsorción, los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se aplicaron para ajustar los datos experimentales en este trabajo.

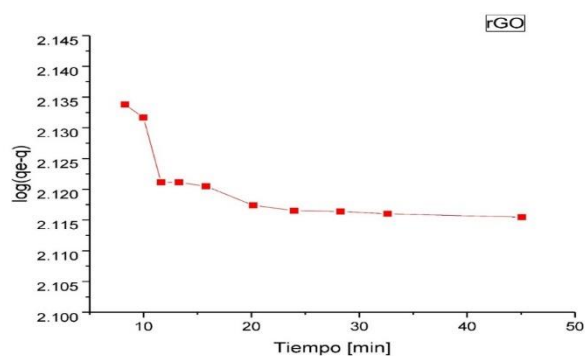


Figura 4-25 Cinética de adsorción pseudo-primer orden

Realizado por: Paola Angamarca

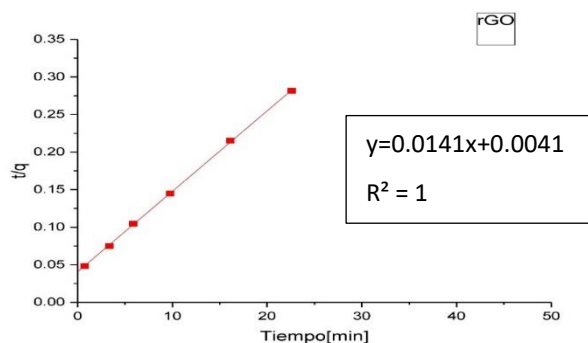


Figura 4-26 Cinética de adsorción pseudo-segundo orden

Realizado por: Paola Angamarca

Como podemos observar el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta a este proceso de adsorción, se comprueba con el valor de R^2 es 1, lo realizamos con rGO a 25 grados como se demuestra en las gráficas anteriores que es el óptimo para aplicar al agua residual.

- Con el experimento se pudo comprobar las Hipótesis planteadas, el azul de metileno se adsorbe en un tiempo optimo que es de 25-30 min obteniendo un porcentaje de adsorción de 94,225 a nivel experimental, aplicada en los efluentes procedentes de la industria textil se obtiene un porcentaje de 92,722 en el mismo tiempo óptimo a nivel de laboratorio.
- El pH interfiere al momento de realizar la adsorción observando que de 4-8 existe una mayor adsorción en comparación con pH más bajos o altos.

4.2.2.4 Efecto del pH

El pH inicial de la solución es una variable importante en todo el proceso de adsorción porque puede afectar el proceso de adsorción del colorante al cambiar la carga superficial de un adsorbente y el comportamiento de ionización del adsorbente y el colorante.

La figura 4-22 muestra el pH sobre la adsorción de azul de metileno A medida que aumenta el pH, el porcentaje de adsorción va en aumento hasta que llega a su máximo nivel de adsorción que es del rango de 4 a 8 su pH de ahí empieza una reducción de adsorción, lo que nos indica que el pH depende bastante para lograr una máxima adsorción.

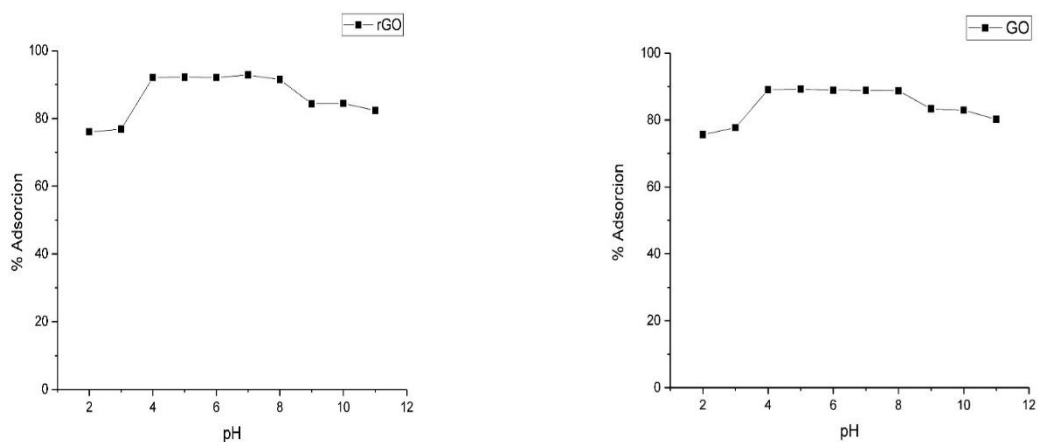


Figura 4-27 Efecto del pH

Realizado por: Paola Angamarca

En la figura 4-28 se muestra la capacidad de adsorción con respecto al pH observando que en el rango de 4-8 existe una máxima capacidad de adsorción.

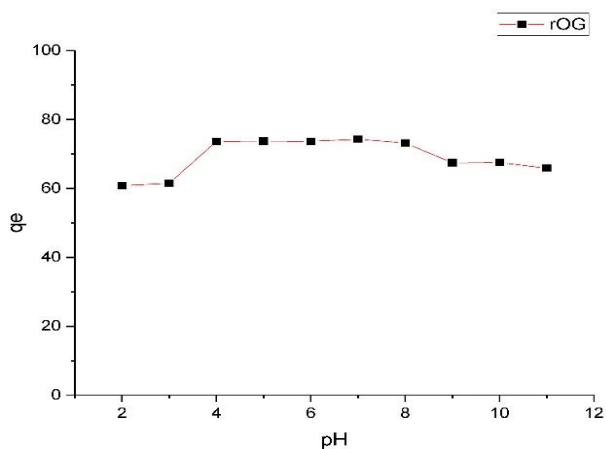


Figura 4-28 Capacidad de adsorción con respecto al pH

Realizado por: Paola Angamarca

4.2.2.5 Variación de la concentración de rGO

La variación de la concentración del colorante influye mucho al momento de realizar la adsorción del azul de metileno, en este caso la mayor capacidad de adsorción es para una concentración de 30 ppm.

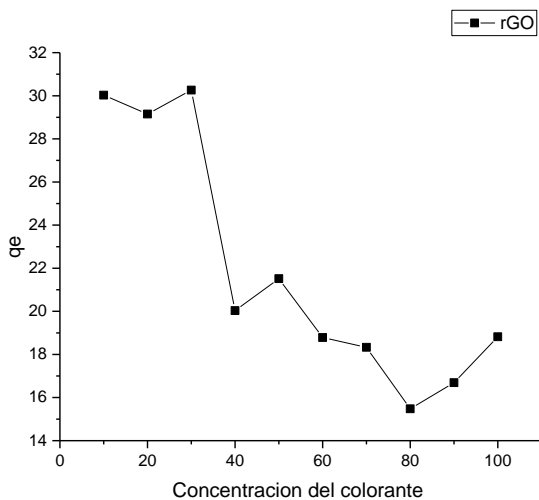


Figura 4-29 Concentración del colorante ppm

Realizado por: Paola Angamarca

4.3 Aguas procedentes de la industria textil

Una vez determinadas las concentraciones de rGO y GO se llevó el experimento a las aguas tomadas procedente de la industria textil, teniendo en cuenta que el agua se encontraba con un pH de 6.5, como se muestra en la figura 4-30 el rGO es un excelente adsorbente con un 92.722%, con una capacidad de adsorción de 22.777 mg/g de colorante, esto se logró en un tiempo optimo 25-30 min.

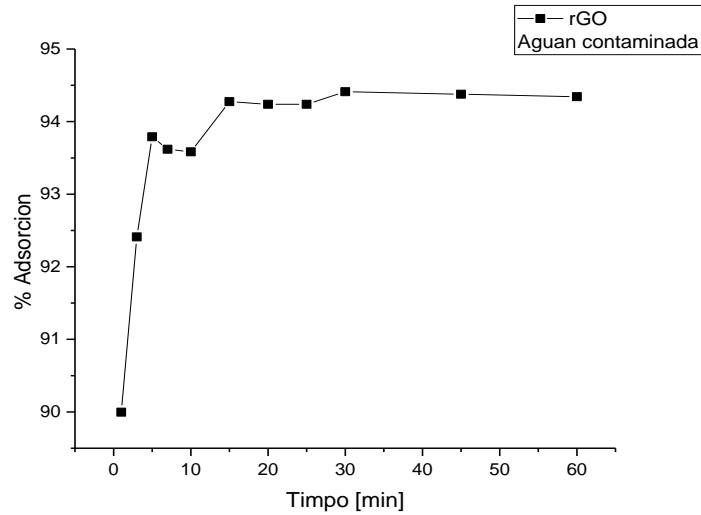


Figura 4-30 Porcentaje de adsorción con respecto al tiempo
Realizado por: Paola Angamarca

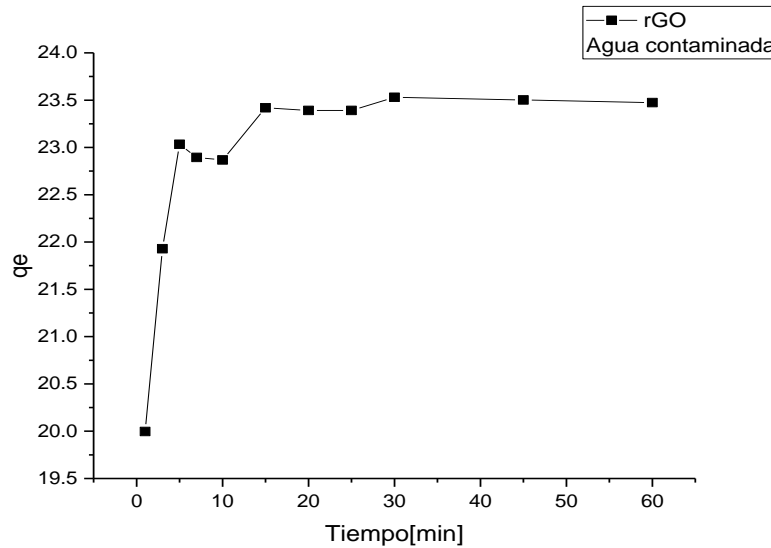


Figura 31 Capacidad de adsorción con respecto al tiempo
Realizado por: Paola Angamarca

4.3.1 Isotermas

El agua contaminada obtuvo el siguiente comportamiento de acuerdo con las isotermas que se han venido utilizando, aplicando el rGO y GO.

4.3.1.1 Freundlich

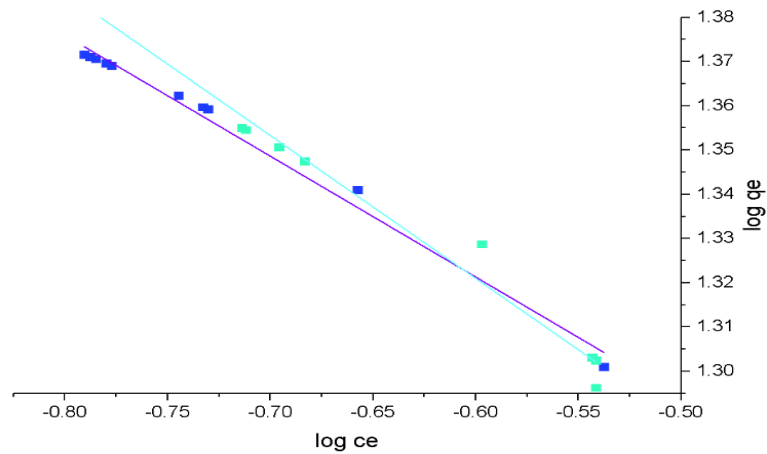


Figura 4- 32 Isoterma de Freundlich aplicada al agua contaminada
Realizado por: Paola Angamarca

4.3.1.2 Langmuir

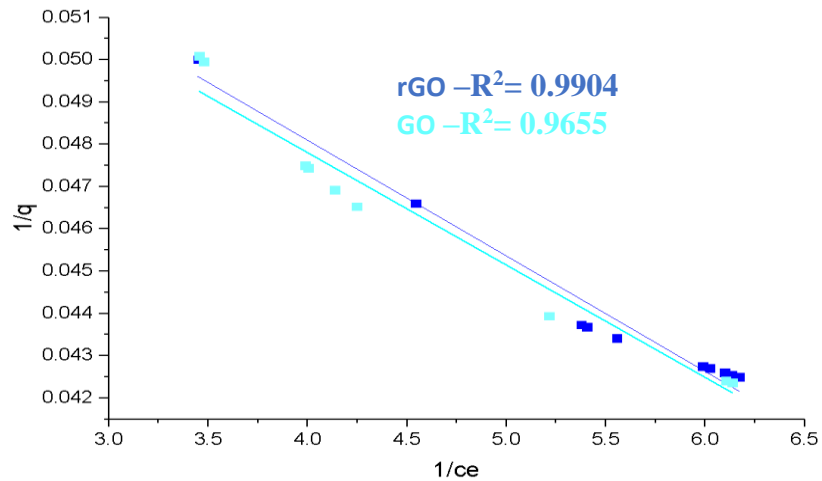


Figura 4- 33 Isoterma de Langmuir aplicada al agua contaminada
Realizado por: Paola Angamarca

Tabla 4- 5 Resultados de las isotermas aplicadas al agua contaminada

AGUA CONTAMINADA							
Adsorbente	Freundlich				Langmuir		
	qe	n	Kf	R ²	qe	Kl	R ²
rGO	152.358	1.1573	0.7609	0.9804	172.985	2.68	0.9904
GO	118.56	1.1008	0.6941	0.9455	128.754	2.45	0.9655

Realizado por: Paola Angamarca

CONCLUSIONES

- Se obtuvo GO por el método de Hummers variando condiciones de síntesis, aplicándolo a las condiciones reales a nivel de laboratorio.
- Los valores obtenidos revelaron que el óxido de grafeno reducido presenta una alta aplicación como adsorbente de azul de metileno. La eficiencia de adsorción del colorante es del 94,225 a nivel de laboratorio, y de 92,722% una vez aplicada a los efluentes procedentes de la industria textil.
- La isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, el equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente, se observó que a los 25-30 min de contacto con el colorante, después la concentración es prácticamente constante.
- Una vez comparado con tres temperaturas se determinó que la capacidad de adsorción es de 73.556 mg/g a 25 grados siendo la misma la óptima para poder establecer a nivel industrial.
- A pH con el rango de 4-8 se logró una mayor adsorción en comparación con pH más bajos o altos, para realizar los experimentos se trabajó con un pH de 6.5 obteniendo buenos resultados.

RECOMENDACIONES

- Para alcanzar una mayor adsorción se recomienda utilizar equipos que estén al alcance del proyecto.
- Realizar un tema de tesis para el diseño de un filtro de óxido de grafeno reducido para que las industrias puedan optimizar de mejor manera la adsorción.
- Buscar un proceso para poder realizar la desorción con el material que queda una vez realizada la adsorción para evitar pérdidas a largo plazo.

- Se tiene que trabajar con el rGO para futuras investigaciones debido a que el resultado de adsorción es mejor que el GO.
- Realizar una investigación para ver si el óxido de grafeno reducido obtenido se puede aplicar para otro tipo de colorantes.

Referencias bibliográficas

- Álvarez, M., Alemán, A., & Hormaza, A. (2011). Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de la cascarilla de arroz. *Producción + Limpia*.
- Augustín, C. (2017). *Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados*. Santiago, Chile .
- Bosch, D. (2011). Estudio, aplicaciones y obtención del grafeno . *Trbell de Recerca* , 115-130.
- Cayambe, M., & Zambrano , C. (2018). *Obtención de grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimización de la fase experimental a través de tratamiento hidrotérmico*. Recuperado el 17 de Enero de 2019, de <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/8668/1/96T00470.pdf>
- Chaparro , C., Cabanzo , R., & Mejía, E. (2016). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista Colombina de materiales* , 131-139.
- Chaparro, C., Cabanzo, R., & Mejía, E. (2015). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista Colombiana de materiales* , 131-139.
- Dreter, D., Park, S., Bielawski, C., & Ruoff, R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* , 228-240.
- García, V. (2014). *Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo* .
- González, J., Hernández, M., & Guinea, F. (2010). El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales . *Investigación y ciencia* .
- Leguizamón, J., Quiñones, C., Espinosa, H., & Sarría, V. (2010). Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua . *Actualidad y Divulgación científica* .
- López, G. (7 de Junio de 2017). *Grafeno* . Recuperado el 17 de Enero de 2019, de https://bigbang.nucleares.unam.mx/~jimenez/FAMC/TrabajosFAMC2017/LopezFernandezG_Grafeno.pdf
- Pavan, M. (2008). Review of estimation models for biodegradation . *Combiatorial Science* .

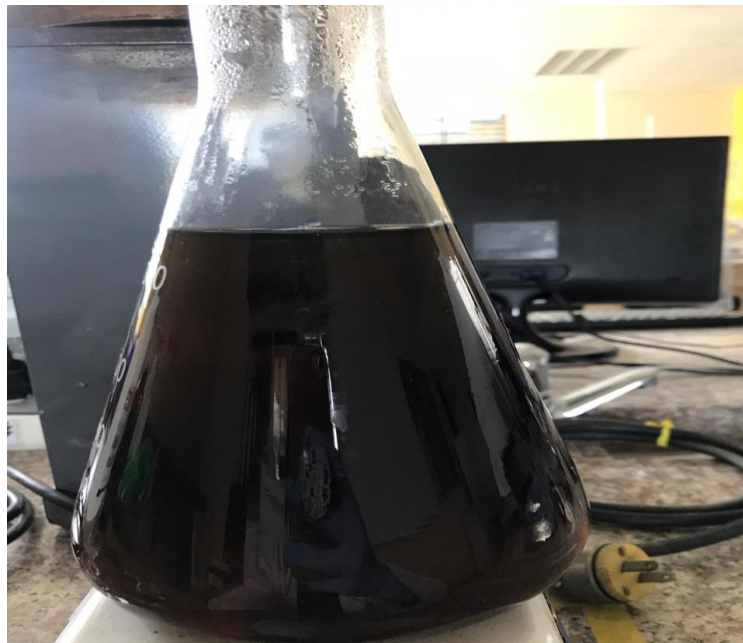
- Pérez, L., Sánchez, M., Leal, M., & Bandala, E. (2002). Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocatalisis solar. *Congreso Interamericana de Ingeniería Sanitaria* , 1-6.
- Ramos, F., & Blanco, B. (2017). *Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua*. Bogotá: Universidad Libre de Colombia .
- Ramos, G. (2017). *Efecto de la química superficial del óxido de grafeno en el desarrollo de aplicaciones* . Alicante: Universidad de Alicante .
- Rodríguez, C. (2015). *Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos* . San Nicolás .
- Romina, C. (2011). “*Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como biosorbente*”,. Recuperado el 17 de Enero de 2018, de <http://ninive.uaslp.mx/jspui/bitstream/i/3566/1/TESIS%20Cintia%20Romina%20Avila.pdf>
- Sung-Yeon, K., Lim, T., Chang, T., & Chae-Ho Shin, C. (2007). Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl₄. *Catalysis Letters*.
- Vera, L. (2015). Propiedades y aplicaciones de grafeno. *Scielo* , 120-126.

ANEXOS

Anexo A. Óxido de Grafeno



Anexo B. Óxido de Grafeno Reducido T .80-82



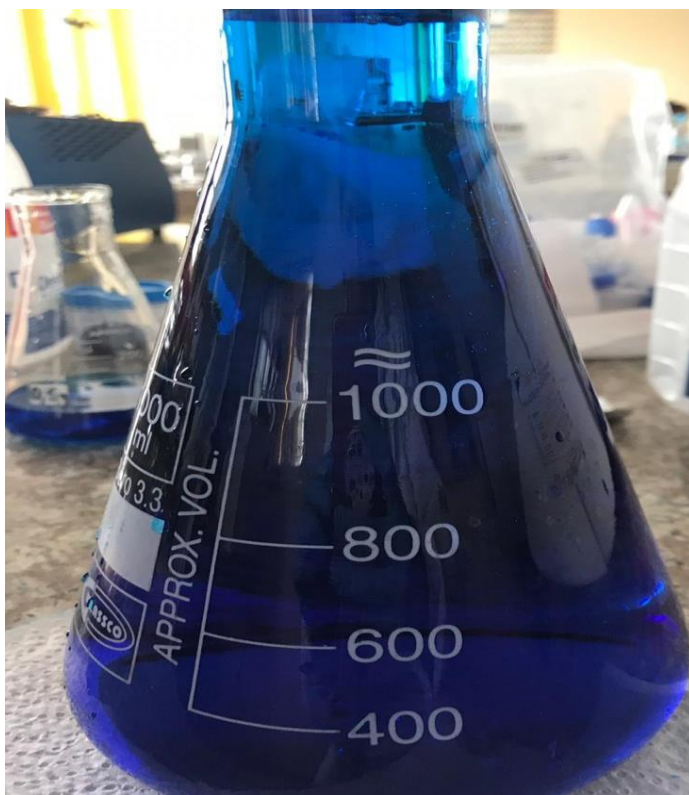
Anexo C. Formación del óxido de grafeno reducido



Anexo D. Óxido de grafeno reducido



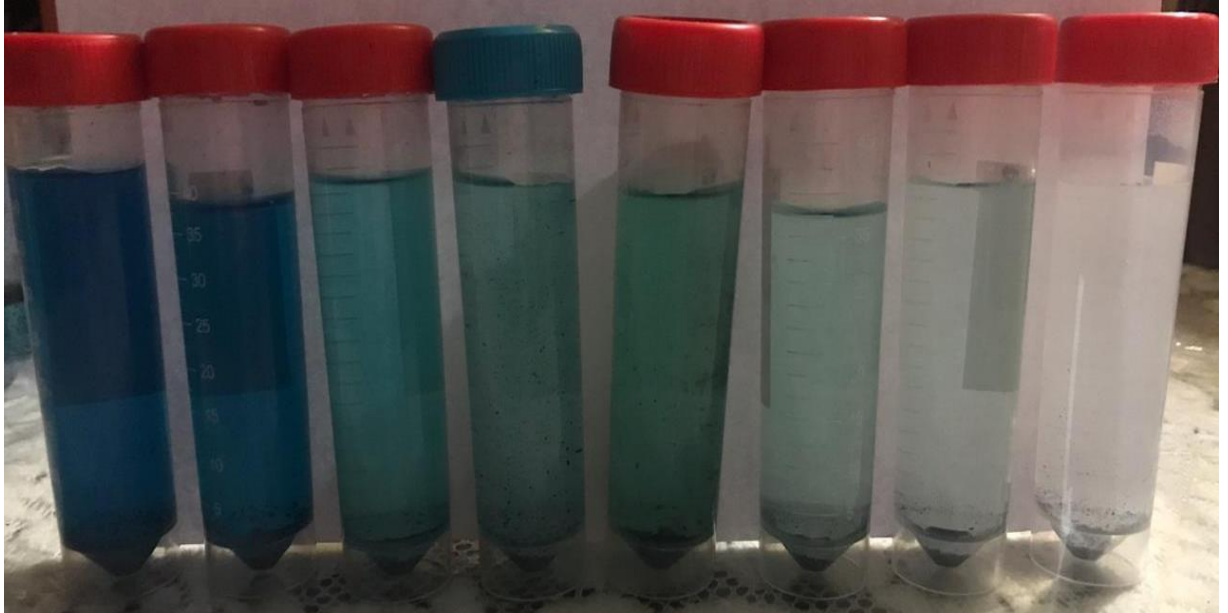
Anexo E. Azul de metileno



Anexo F. Adsorción del colorante en función del pH



Anexo G. Adsorción del colorante en función del tiempo

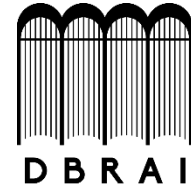


Anexo H. Adsorción del colorante en el agua contaminada





ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS PARA EL
APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN



UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 03 / 08 /2020

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Mercedes Paola Angamarca Quinde
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Instituto de Posgrado y Educación Continua
Título a optar: Magíster en Ingeniería Química Aplicada
f. Analista de Biblioteca responsable: Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.



03-08-2020

0150-DBRAI-UPT-2020