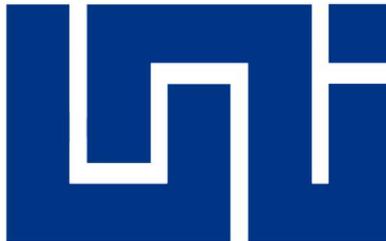


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



**“Síntesis y funcionalización de Óxido de Grafeno para su uso
como adsorbente de Arsénico en agua”**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Kelly Valeria Téllez Osorio

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

TUTOR:

Dr. Eddie López Honorato

Managua, Nicaragua 2019

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente al ser supremo que me ha permitido gozar de salud para lograr mis objetivos, porque mis oraciones han sido escuchadas, su infinita bondad y misericordia me ha alcanzado.

La realización del presente trabajo final de tesis de licenciatura es fruto de las orientaciones, sugerencias, seguimiento y estímulo de Dr. Eddie López Honorato quien me ha conducido durante estos meses con actitud expeditiva respondiendo mis interrogantes y corrigiéndome en el proceso. De la misma manera quiero destacar y agradecer la colaboración y el acompañamiento de la estudiante de Doctorado Ana Cecilia Reynosa del grupo de Dr. Eddie que con su experiencia me brindó las directrices necesarias en el desarrollo experimental de este proyecto y su guía ha sido muy determinante en cada etapa de esta enriquecedora experiencia.

Especialmente deseo agradecer a Dr. Eddie López y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca a través de la clave del proyecto 26033 que hizo posible mi estadía y el desarrollo del proyecto de tesis de Licenciatura en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados (CINVESTAV, unidad Saltillo)

Mis más sinceros agradecimientos en general al grupo de trabajo GRINAER-LAB, todos y cada uno me hicieron sentir en familia promoviendo un ambiente de trabajo colaborativo, gracias por la inmersión en la ciencia y ese granito de arena en conocimiento aportado con las sesiones de presentación de proyecto de cada uno de los integrantes del grupo de trabajo.

Agradezco a mis amigos Henry, Asdrif, Vanessa, Susana, Jonathan y Rishmar por el amor y el acompañamiento a lo largo de estos años, por el apoyo mutuo y la confianza depositada en mí y porque gracias a mis buenos amigos los momentos grises se han tornado de color.

A mis maestros que me han inspirado y que a lo largo de mi formación profesional he recibido muy buenos consejos, a mi profesora Martha Benavente que ha sido una mano amiga y me ha apoyado en estos 5 años de carrera.

DEDICATORIA

A mis padres

A mi madre Marcela Osorio y a mi padre Wilber Téllez por el apoyo incondicional, amor desmesurado, consejos, sus valores y por la motivación constante que me ha conducido por el buen camino y han sido la piedra angular de mis esfuerzos, concibiendo siempre la idea de llenarles de orgullo.

A mis Familiares

A mi hermanita Dilsia para quien represento un ejemplo a seguir y ha estado conmigo apoyándome y creyendo en mí, a mis tías quien han elevado sus oraciones al cielo en los momentos más difíciles y han sido esa mano amiga cuando lo he necesitado. A mi segundo Papá Bismarck Satelice quien ayudó a forjarme y sembró desde temprana edad el amor al estudio.

A mis Amigos

Por ser los compañeros con quienes me he desarrollado a lo largo de este proceso académico, por todo el amor y tiempo que hemos compartido, quiero agradecer en especial a mi amado Rishmar Hernández quien ha estado conmigo apoyándome incondicionalmente y quien a lo largo de los años me ha hecho la carga más ligera.



CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN

UNIDAD SALTILLO

Ramos Arizpe, Coahuila a 02 de octubre de 2018

Dr. Rafael Gamero Paguagua
Universidad Nacional de Ingeniería
Managua, Nicaragua

Estimado Dr. Gamero,

Por medio de la presente hago constar que he leído y revisado la tesis de la estudiante **Kelly Valeria Téllez Osorio**, con título "Síntesis y funcionalización de óxido de grafeno para su uso como adsorbente de arsénico en agua".

Extiendo la presente carta a solicitud de la estudiante para que se pueda dar trámite a su defensa de tesis.

Quedo de usted para cualquier duda o aclaración.

Saludos cordiales,

Dr. Eddie López Honorato

Profesor-Investigador

RESUMEN

En el presente estudio se realiza la síntesis de dos nanomateriales de óxido de grafeno con el objetivo de evaluar el efecto del pH en la remoción de especies acuosas de arsénico.

En este trabajo de investigación la síntesis de los nanomateriales se realizó en dos etapas: en la primera se utilizó como material precursor hojuelas de grafito aplicando la ruta de síntesis de Hummers mejorado, así se obtuvo el óxido de grafeno, la segunda etapa consistió en funcionalizar el óxido de grafeno obtenido a través de un tratamiento de inmersión con ácido sulfúrico a lo que se le denominó óxido de grafeno funcionalizado.

El estudio de la microestructura, morfología y grupos funcionales presentes de ambos nanomateriales se llevó a cabo a través de las técnicas de caracterización de difracción de rayos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados obtenidos de las síntesis sugirieron la obtención de nanomateriales amorfizados, la técnica de difracción de rayos X determinó que la reacción de oxidación se llevó a cabo, la morfología observada de ambos nanomateriales en el microscopio electrónico de barrido aludió que se trata de superficies irregulares, láminas aleatorias, delgadas, arrugadas y con bordes doblados.

La técnica de espectroscopía Raman únicamente se aplicó al óxido de grafeno y se observó la presencia de defectos inducidos producto de la reacción de oxidación y de la presencia de grupos funcionales. Los grupos funcionales identificados fueron en su mayoría C-O, C-O-C, C=O y grupos OH con la variante que en el óxido de grafeno funcionalizado se identificaron bandas de absorción de enlaces S=O, S-S lo que sugiere que si se logró funcionalizar parcialmente la estructura con grupos sulfos.

Una vez sintetizados y caracterizados ambos nanomateriales se procedió a su aplicación práctica, para lo cual se prepararon soluciones acuosas de arsénico haciendo uso de la norma ASTM D2972-15 (International Association for Testing Materials, ASTM International), se prepararon soluciones a concentraciones conocidas de 1 mg/L de las especies de arsenito (As III) y arsenato (As V) respectivamente.

Las pruebas de adsorción se realizaron por lotes con dosis de adsorbente de 1.25 g/L y un volumen de solución de 10 mL para valores de pH de 3,5,7 y 11 para cada una de las especies de arsénico con cada uno de los nanomateriales.

La concentración remanente de arsénico de las soluciones fue analizada a través de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. A través de este estudio se logró comparar bajo las mismas condiciones los dos materiales sintetizados y funcionalizado, obteniendo los mejores resultados en la adsorción de los iones As (III) y As (V) con óxido de grafeno. Las capacidades de adsorción más alta fueron obtenidas a pH 5 para As (III) 0.260 mg/g y pH 7 para As (V) 0.08 ambos con óxido de grafeno.

Basado en el presente trabajo monográfico se escribió el artículo:

“Síntesis y funcionalización de Óxido de Grafeno para su uso como adsorbente de Arsénico en agua”.

El cual fue presentado en el **III Foro de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)**, desarrollado los días 14 y 15 de noviembre del 2018. Dicho artículo se incluye en el Anexo A de este trabajo monográfico.

INDICE DE CONTENIDO

I.	Introducción	1
II.	Objetivos.....	3
	2.1 Objetivo General	3
	2.2 Objetivos Especificos	3
III.	Marco Teórico.....	4
	3.1 Química del arsénico.....	4
	3.2 Toxicidad de las especies de arsénico	7
	3.3 Regulación de arsénico	8
	3.4 Remediación de arsénico en agua	10
	3.5 Método de Adsorción	11
	3.5.1 Adsorbentes.....	12
	3.6 Óxido de grafeno.....	14
	3.6.1 Síntesis de óxido de grafeno	16
	3.6.2 Funcionalización química del óxido de grafeno	18
IV.	Metodología	20
	4.1 Síntesis de óxido de grafeno	21
	4.2 Funcionalización de óxido de grafeno con ácido sulfúrico.....	23
	4.3 Equipos y Caracterización de ambos nanomateriales.....	23
	4.4 Estudio del efecto del pH y la funcionalización sobre la adsorción de arsénico.....	25
	4.4.1 Preparación de soluciones de arsénico.....	26
	4.4.2 Pruebas de adsorción de arsénico en soluciones acuosas	26
	4.4.3 Diseño experimental simple	24
V.	Presentación y discusión de resultados	28
	5.1 Síntesis y funcionalización de óxido de grafeno.....	28
	5.2 Caracterización microestructural y química.....	28
	5.2.1 Caracterización microestructural mediante difracción de rayos X.....	28
	5.2.2 Caracterización del grado de desorden mediante espectroscopía Raman	30

5.2.3 Análisis de la morfología mediante Microscopía Electrónica de barrido (MEB).....	31
5.2.4 Identificación de grupos funcionales mediante la técnica de caracterización FT-IR.....	34
5.3 Pruebas de adsorción de arsénico en soluciones acuosas.....	37
VI. Conclusiones	41
VII. Recomendaciones	43
VIII. Bibliografía.....	44
IX. Anexos.....	47
9.1 Modelos estructurales	47
9.2 Defectos estructurales.....	48
9.3 Síntesis de óxido de grafeno.....	49
9.4 Funcionalización de óxido de grafeno.....	50
9.5 Distancia interplanar.....	51
9.6 Pruebas de adsorción	51
9.6 Anexo A	51

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
3.1	Estructuras de diferentes especies de arsénico encontrados en agua (Pal, 2015)	5
3.2	Diagrama de Pourbaix para el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25 °C y 1 bar con As [10 ⁻⁵ mol/L] (Pal, 2015)	6
3.3	Diagrama de distribución de especies inorgánicas de As (V) y As (III) presentes en agua, (Ravenscroft et al., 2009)	7
3.4	Municipios de Nicaragua con fuentes de agua con concentración de arsénico superior al límite nacional de regulación del arsénico en el agua potable (0.01 mg L ⁻¹) (Bundschuh et al., 2012)	10
3.5	Esquema de adsorción (Eckhard, 2012)	12
3.6	Versión simplificada del modelo Lerf–Klinowski para la representación de la estructura del óxido de grafeno. (Dimiev, 2017)	15
4.1	Metodología experimental de evaluación.	20
4.2	Diagrama de flujo de la síntesis de óxido de grafeno	22
4.3	Diagrama de flujo de la funcionalización de óxido de grafeno	23
5.1	Patrones de difracción del grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.	29
5.2	Espectro Raman de grafito y óxido de grafeno	31
5.3	Micrografías MEB a 20000× a) óxido de grafeno b) óxido de grafeno funcionalizado	32
5.4	Espectro de energía dispersa a) óxido de grafeno b) óxido de grafeno funcionalizado	33
5.5	Espectro FT-IR del óxido de grafeno	34
5.6	Espectro FT-IR del óxido de grafeno funcionalizado	35

5.7	Efecto del pH sobre la adsorción de As (III) con OG y OG funcionalizado a) Capacidad de adsorción; b) Porcentaje de adsorción para concentración inicial de As de 1 mg/L	37
5.8	Efecto del pH sobre la adsorción de As (V) con OG y OG funcionalizado a) Capacidad de adsorción; b) Porcentaje de adsorción para concentración inicial de As 1 mg/L	38
9.1	Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno.	47
9.2	Posibles defectos estructurales en el óxido de grafeno	48
9.3	Síntesis de óxido de grafeno: a) precursor, "hojuelas de grafito" b) proceso de oxidación, mezcla de ácidos, KMnO_4 y grafito c) enfriamiento, adición de H_2O_2 d) dilución con agua desionizada hasta pH 1 e) múltiples lavados con agua, HCl, etanol f) coagulación con éter etílico g) secado h) molienda y producto final	49
9.4	Funcionalización de óxido de grafeno: a) óxido de grafeno sintetizado b) inmersión y reflujo con H_2SO_4 c) secado d) molienda y producto final	50
9.5	Pruebas de adsorción a) preparación de soluciones de arsénico b) agitación por 48 h c) centrifugación d) jeringa con filtro de polietersulfona e) conservación de muestras para análisis.	52

ÍNDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Página
3.1	Nivel Máximo Permisible (NMP) de arsénico para diferentes países	9
3.2	Resumen de métodos de síntesis usados para preparar óxido de grafeno.	17
4.1	Arreglo experimental para la evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con ambos nanomateriales.	26
5.1	Composición porcentual atómica de OG y OG funcionalizado	33
5.2	Resumen de principales bandas de absorción identificadas en FT-IR.	36
9.1	Distancia interplanar del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno	51
9.2	Capacidad y porcentaje de adsorción de especies acuosas de arsénico usando OG y OG funcionalizado	53

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos debido al aumento de la población y las actividades industriales es uno de los temas más desafiantes en el desarrollo de una sociedad sustentable, debido a que tiene un impacto importante no solo en el hombre, pero además en el medio ambiente.

La presencia de altas concentraciones de arsénico, en suelo y agua es una problemática mundial. La Organización Mundial de la Salud (OMS) dictamina la contaminación de cuerpos de agua por arsénico como un problema de primera prioridad debido a que se trata de un elemento cancerígeno (Lata y Samadder, 2016).

El arsénico es un contaminante crítico, la aparición de este metaloide tiene su origen en fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales están asociadas con las características geoquímicas y varía según la ubicación geográfica. La contaminación debida a las actividades humanas proviene de los desechos mineros, vertederos, pesticidas a base de arsénico, fundición de minerales metálicos y conservantes de la madera, entre otros (Cortés y Toro, 2015).

En Latinoamérica se conoce que 14 de los 20 países que conforman esta zona, padecen por el incremento en la concentración de arsénico en agua subterránea. En 1996 en Nicaragua se diagnosticó el primer caso centroamericano de arsenicismo, en el Zapote, municipio de San Isidro departamento de Matagalpa, se encontró un pozo que contenía 1.32 mg L^{-1} de arsénico. En 2003 UNICEF realizó un estudio en agua subterránea (manantiales, pozos perforados, pozos excavados) de 8 localidades según el cual el 23% de pozos excavados, 45% de pozos perforados y 20% de manantiales se encontraron concentraciones de arsénico total superiores a lo establecido por la OMS (Barragne-Bigot, 2004).

Para remover arsénico del agua se han desarrollado un gran número de tecnologías, las técnicas avanzadas de filtración de membrana (como microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa) muestran un rendimiento superior en el tratamiento y la eliminación de contaminantes como el arsénico en comparación con los sistemas convencionales. Los usos fijos de estos métodos son limitados debido a su alto costo de operación.

Entre los enfoques propuestos para la eliminación de especies de arsénico destaca la adsorción por su capacidad de escalamiento y que resulta económica y eficiente. Sin embargo, los materiales adsorbentes tradicionales como el carbón

activado son ineficientes para remover arsénico, por lo que es necesario desarrollar materiales capaces de adsorber este elemento incluso en presencia de sales secundarias como fosfatos, sulfatos y carbonatos. Se han utilizado en la adsorción selectiva de arsénico materiales como alúmina activada, materiales de arcilla, óxidos minerales y otros materiales compuestos.

Sin embargo, todavía existen algunos problemas que restringen su aplicación práctica, incluido el bajo pH de trabajo, baja capacidad de adsorción, baja separabilidad. Por lo tanto, existe una gran necesidad de desarrollar adsorbentes innovadores que contemplen las características superficiales necesarias, alta área superficial, porosidad y funcionalidad química.

El desarrollo de materiales a base de óxido de grafeno como adsorbentes de arsénico ha adquirido gran importancia en los últimos años debido sus propiedades.

Pendolino (2017), identifica cuatro enfoques principales del desarrollo de materiales a base de óxido de grafeno: usando óxido de grafeno prístino (autónomo); mezcla de óxido de grafeno y material inerte para operar como soporte (OG/ Inerte); compuesto en el que el óxido de grafeno interactúa con otros materiales para crear un marco que posee propiedades avanzadas (híbrido OG) y funcionalización de óxido de grafeno con una molécula que puede interactuar a través de sus grupos funcionales presentes en el plano basal del grafeno del óxido de grafeno.

Sin embargo, el estudio de nanocompuestos a base de óxido grafeno para el tratamiento con arsénico se considera que todavía está en su estado inicial. La mayoría de los estudios que reporta la literatura usando óxido de grafeno ha sido bajo condiciones controladas a escala de laboratorio y bajo el efecto de combinaciones de diferentes factores (pH, fuerza iónica, efecto de sales) los cuales aún no son totalmente comprendidos. Por lo tanto, la evaluación de un medio contaminado real necesita más investigación antes que el óxido de grafeno ingrese al mercado convencional de remediación.

Por ello esta tesis está dirigida a concretarse como aporte de conocimientos en el estudio del efecto del pH en la adsorción de arsénico usando dos nanomateriales sintetizados de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado con grupos sulfos.

Este trabajo de investigación forma parte de las investigaciones de “exploración” llevadas a cabo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV-IPN, Saltillo, México) como parte de la cooperación en investigación entre la Universidad Nacional de Ingeniería y el CINVESTAV-IPN.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Conocer la viabilidad en la implementación del uso de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado en la remoción de arsénico en soluciones acuosas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxido de grafeno por la ruta de Hummers mejorado y funcionalizarlo con grupos sulfos para la remoción de arsénico.
- Caracterizar ambos nanomateriales mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)
- Estudiar el efecto del pH en el proceso de adsorción de ambos adsorbentes en el intervalo pH 3-11.
- Identificar el efecto de la funcionalización sobre la capacidad de adsorción de arsénico.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Química del arsénico

El arsénico es un metaloide representado por As, número atómico 33, peso atómico 74,922 unidades de masa atómica (uma) localizado en el grupo VA de la tabla periódica de los elementos, contiene una configuración electrónica de estado fundamental $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$ (Ahuja, 2008).

Este elemento es estable en diferentes estados de oxidación (-III, 0, +III, +V), siendo los estados de -III y +V los más comunes en sistemas naturales. Se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente debido tanto a fuentes geogénicas como antropogénicas. El contenido medio de arsénico en la corteza terrestre es de 2.5 mg/Kg (Leermakers *et al.*, 2006), pudiéndose encontrar en rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias.

La concentración de arsénico en aguas puede variar en más de cuatro órdenes de magnitud, dependiendo de la fuente, propiedades geoquímicas y niveles de concentración del suelo. Las mayores concentraciones de arsénico bajo condiciones naturales se encuentran en aguas subterráneas, como resultado de la fuerte influencia que ejercen las interacciones agua-suelo y de la mayor capacidad de movilización y acumulación producto a las condiciones físicas y geoquímicas favorables. (Smedley y Kinniburgh, 2002).

En el agua, se presenta principalmente en dos estados de oxidación, arsenito (AsO_3^{3-}), forma trivalente (III) y arsenato (AsO_4^{3-}) forma pentavalente (V). El As (V) es predominante y estable en ambientes ricos en oxígeno, mientras que el As (III) predomina en ambientes reductores, es decir, anaerobios, como el agua subterránea.

Las formas menos convencionales de arsénico (As^0 y As^{-3}) son de menor importancia en aguas naturales. Las formas dominantes orgánicas encontradas en agua son los ácidos monometilados (AMM) y ácidos dimetilados (ADM), los cuales existen como As (III) y As (V). Sin embargo, estos compuestos orgánicos sólo existen como componentes trazas en las aguas naturales (Ravenscroft, Brammer y Richards, 2009).

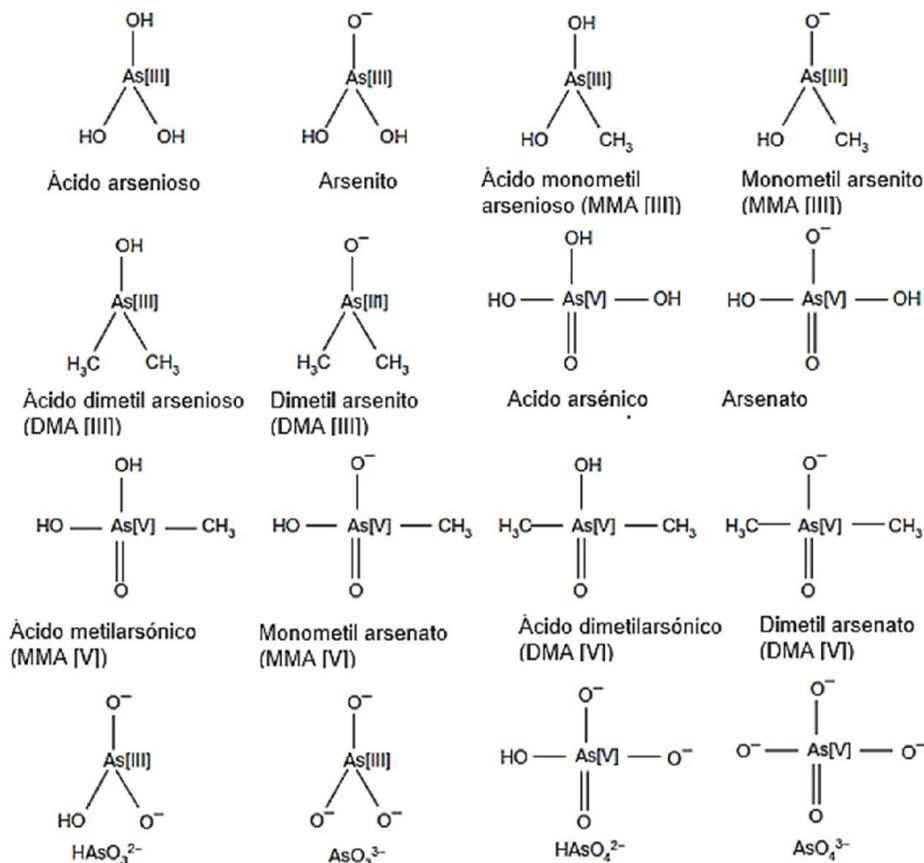


Figura 3.1 Estructuras de diferentes especies de arsénico encontrados en agua (Pal, 2015).

Las estructuras más comunes del arsénico se presentan en la Figura 3.1. El arsénico se define por sus múltiples estados de valencias y la variabilidad de sus constantes de acidez. Las especies de arsénico pueden actuar como ácidos, bases o sustancias anfóteras desde la definición de Arrhenius. En combinación, ambas características conducen a que el potencial de oxidación y el pH sean los factores que controlan su especiación, movilidad y biodisponibilidad (States, 2016).

La Figura 3.2 describe las relaciones entre Eh, pH, y las especies de arsénico acuosas. Las formas de As (V) dominantes y termodinámicamente estables en ambientes ricos en oxígeno son H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , por otro lado, las especies de As (III) que predominan bajo condiciones reductoras, es decir, anaerobias, característico de aguas subterráneas son H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} .

En general las aguas naturales cuentan con valores de pH entre 5 y 8, en este intervalo predominan H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} para As (V) y H_3AsO_3 para As (III).

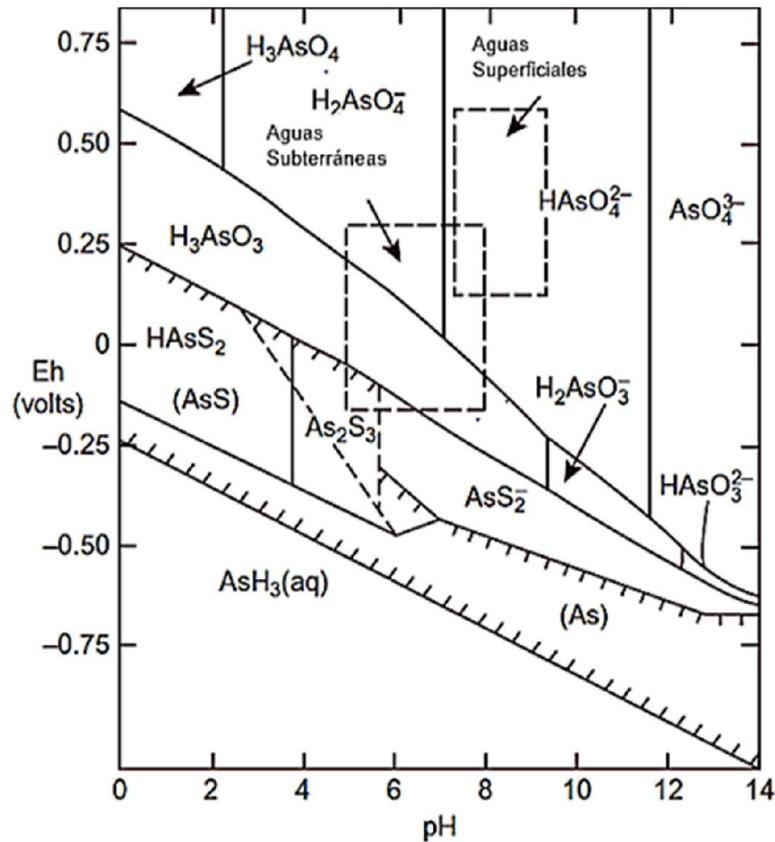


Figura 3.2 Diagrama de Pourbaix para el sistema As-O₂-H₂O a 25 °C y 1 bar con As [10⁻⁵ mol/L] (Pal, 2015).

Como se destacó anteriormente, la movilidad de las especies de arsénico presentes en el agua está determinada por las condiciones redox del medio, sin embargo, las especies presentes en solución acuosa están regidas primordialmente por el pH.

La Figura 3.3 muestra el diagrama de distribución para As (III) y As (V), es notorio que ambas especies siguen patrones de disociación muy diferentes, evidenciando que el arsénico trivalente permanece no disociado a pH < 8, a diferencia de la especie pentavalente que predomina en su forma neutra solo en medios muy ácidos pH < 2. Las diferencias de los rangos de pH en que se distribuyen ambas especies inorgánicas en el agua tienen consecuencias en su reactividad y en particular en la adsorción de estas a diferentes valores de pH.

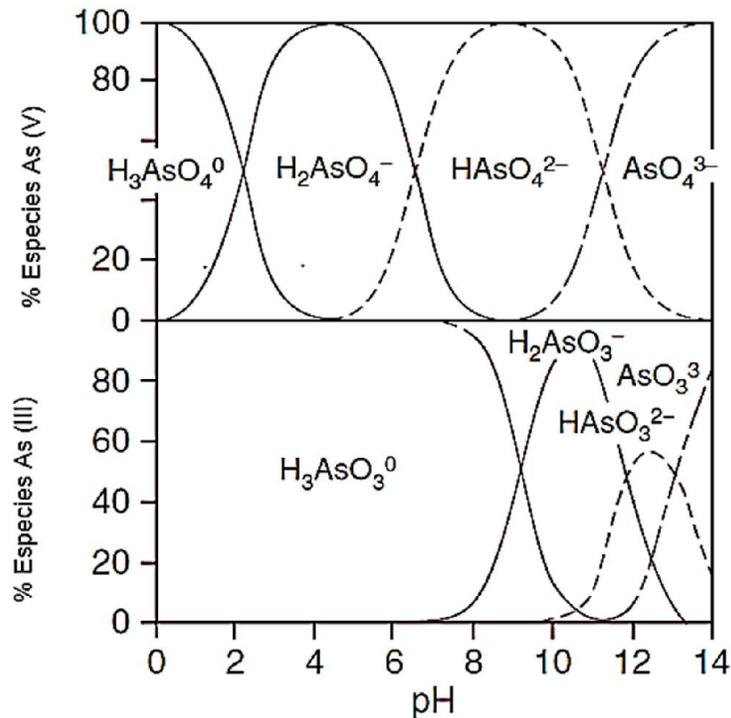


Figura 3.3 Diagrama de distribución de especies inorgánicas de As (V) y As (III) presentes en agua, (Ravenscroft et al., 2009).

3.2 Toxicidad de las especies de arsénico

Los seres humanos están expuestos a diferentes formas de especies orgánicas e inorgánicas de arsénico, cada una de dichas formas tiene diferentes propiedades fisicoquímicas y biodisponibilidad, por tanto, el estudio de la cinética y metabolismo de dichas especies en animales y humanos es una materia compleja (Mandal y Suzuki, 2001). Hasta ahora los diferentes estudios conducidos han evidenciado que la toxicidad del arsénico depende de la forma en que se encuentre y de su estado de valencia.

En términos generales States (2016), afirma que: *(i)* los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los orgánicos, al contrario de lo que sucede con la mayoría de los metales, en los que las especies orgánicas son más tóxicas, debido a su mayor solubilidad en los tejidos lipídicos y a su capacidad para atravesar las membranas biológicas *(ii)* respecto al estado de oxidación, las formas trivalentes son más tóxicas que las pentavalente y *(iii)* las especies trivalentes orgánicas son igual o más potentes que las especies trivalentes inorgánicas.

La toxicidad de la especie trivalente de As (III), se debe a la gran afinidad que tiene por los grupos tiol que están presentes en proteínas y enzimas ricas en

residuos de cisteína, formando fácilmente enlaces cinéticamente estables con el azufre. En consecuencia, la reacción con As (III) induce a la inactivación enzimática causando la desnaturalización de las proteínas y enzimas del interior de las células, llegando a provocar la muerte celular debido a un aumento de especies reactivas de oxígeno (Pal, 2015).

Por otro lado, la especie pentavalente de As (V) tiene poca afinidad hacia los grupos tioles, resultando en una más rápida excreción del cuerpo humano, sin embargo, al ser un análogo molecular del fosfato puede sustituirlo y así interferir en el proceso de la fosforilación oxidativa privando a la célula de energía.

Según Singh (2015), el arsénico entra al ser humano a través de 2 vías, la primera es por el consumo directo de agua que excede el nivel máximo permisible, la segunda es a través de los alimentos. Los signos clínicos de toxicidad son progresivos y depende del tipo de exposición a éste, siendo aguda y crónica.

En la primera el tiempo de exposición se reduce a días y genera síntomas inmediatos, como náuseas, vómito, diarrea y dolores agudos en el abdomen. Cuando se trata del segundo caso, la exposición se da durante años y los síntomas no son evidentes hasta que se ha generado daño en órganos como pulmones, hígado, estómago y piel, lo que al mismo tiempo genera algún tipo de desorden cardiovascular, pulmonar, neurológico, inmunológicos o endócrino, el arsénico es el único carcinógeno humano conocido para el que existen pruebas de que hay riesgo tanto por ingesta como inhalación. States (2016) ,indica que hay evidencia que en un adulto el rango letal de arsénico inorgánico se estima que oscila de $1-3 \text{ mg As/ kg}$.

3.3 Regulación de arsénico

Muchos contaminantes en las corrientes de aguas han sido identificados como tóxicos para la salud humana, entre ellos el arsénico es considerado de gran prioridad, este ha sido identificado como carcinógeno clase I y representa una preocupación pública.

La fuerte evidencia epidemiológica de carcinogenicidad del arsénico ha obligado a la OMS a reducir el nivel máximo de concentración de este elemento a 0.01 mg L^{-1} de un límite anterior de 0.05 mg L^{-1} en 1993. Sin embargo, el máximo nivel de contaminante prescrita de arsénico en el agua potable varía de un país a otro. En la Tabla 3.1 se muestra los niveles máximos de arsénico en diferentes países.

Tabla 3.1 Nivel Máximo Permissible (NMP) de arsénico para diferentes países. (Pal, 2015)

Países/otros	Nivel máximo permisible de contaminante (mg/ L)
WHO/US EPA/ Unión Europea	0.01
Alemania	0.01
Australia	0.007
Francia	0.015
India, Bangladesh, México	0.05

Mientras en los países en desarrollo como Bangladesh, India, China y Taiwán el valor es de 0.05 mg L⁻¹, en los países desarrollados como los Estados Unidos, Alemania y Japón es de 0.01 mg L⁻¹, 0.025 mg L⁻¹ en Canadá y 0.007 mg L⁻¹ en Australia.

En Nicaragua se rige por las directrices de la OMS, pero existe una norma emitida por el comité coordinador regional de instituciones de agua potable y saneamiento de Centroamérica, Panamá y República Dominicana “CAPRE” que también establece para arsénico la concentración de 0.01 mg/L (CAPRE, 1994).

Bundschut *et al.* (2012) reporta que en Nicaragua se detectó, en mayo de 1996, contaminación de arsénico en las aguas subterráneas de un pozo artesanal de la comunidad El Zapote, en el valle de Sébaco (municipio de San Isidro, departamento de Matagalpa), que contenían 1.32 mg L⁻¹.

El valle de Sébaco es una de las zonas agrícolas más fértiles de Nicaragua, que produce una porción significativa de verduras consumidas por la población del noroeste de Nicaragua y poseer agua contaminada con arsénico representa un grave riesgo para la salud de los consumidores. Posteriormente, la fuente de arsénico se identificó como geogénica y la alta concentración se correlacionó con un alto contenido de arsénico en rocas y suelos (0.015 y 0.057 mg kg⁻¹, respectivamente).

El estudio de la calidad del agua más grande (1488 pozos) se llevó a cabo por UNICEF y la Organización Panamericana de la Salud (OPS) en el período 2004-2005. Dieciocho de los 46 municipios estudiados tenían agua con concentraciones de arsénico superiores a 0.010 mg L⁻¹, la mayoría de ellos en la parte norte, encontrando la máxima concentración de As (0.161 mg L⁻¹) en un pozo tubular de San Juan de Limay (departamento de Estelí).

La Figura 3.4 muestra los municipios donde se encontraron los recursos de agua subterránea con concentraciones de arsénico que exceden el límite nacional para

el agua potable (0.01 mg L^{-1}) en el 2011. Todos ellos están situados en las zonas centrales y occidental montañosa de Nicaragua (cordillera de Chontales, meseta Estelí), donde jóvenes rocas volcánicas y sus rocas meteorizadas prevalecen como fuentes de arsénico.

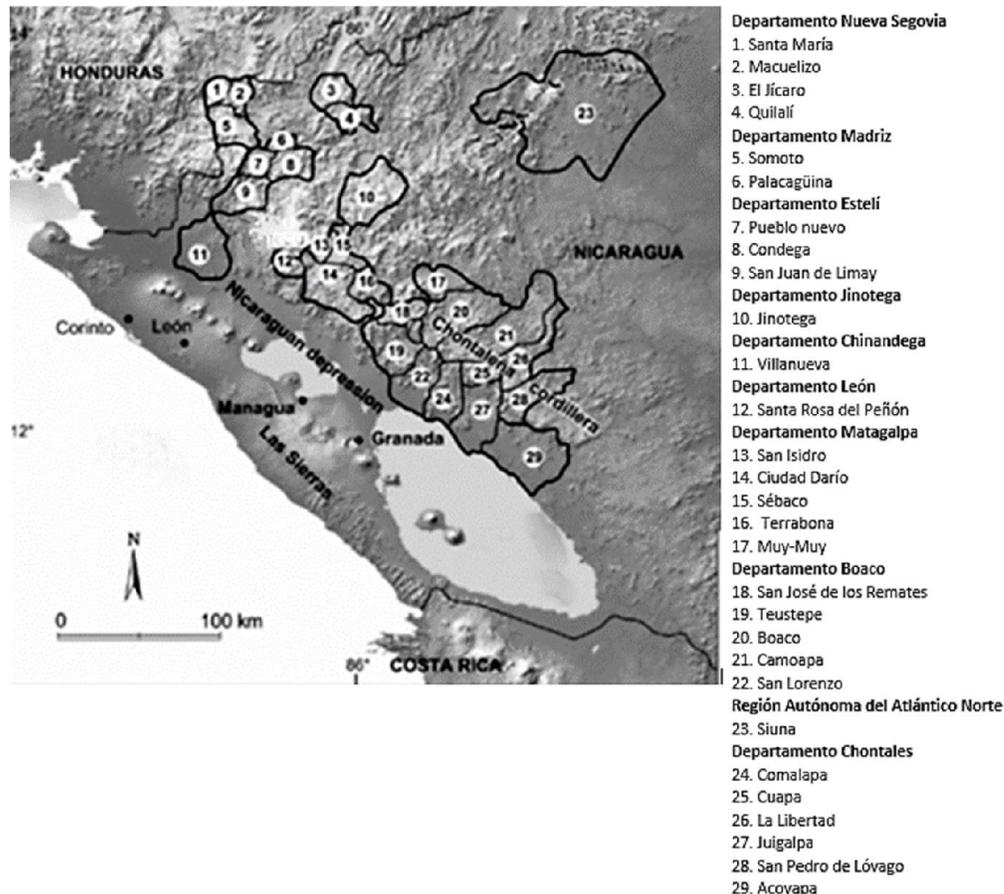


Figura 3.4 Municipios de Nicaragua con fuentes de agua con concentración de arsénico superior al límite nacional de regulación del arsénico en el agua potable (0.01 mg L^{-1}) (Bundschuh et al., 2012).

3.4 Remediación de arsénico en agua

La remoción de arsénico depende considerablemente de la química y composición en que se encuentre este elemento, en la mayoría de los casos que reportan la incidencia de arsénico ocurre como As (III) por lo que se hace necesario una oxidación previa de As (III) a As (V) para así mejorar las eficiencias de remoción (Singh, 2015).

Las altas concentraciones de arsénico en agua y suelo se han convertido en un problema global. Por esta razón, actualmente se cuentan con diversas técnicas de remediación entre las que destacan coagulación-precipitación, oxidación, filtración por membrana, intercambio iónico y adsorción.

Los métodos utilizados hasta ahora han resuelto la problemática de la contaminación con arsénico haciendo cumplir con los límites permisibles para el mismo, sin embargo, a dichas técnicas se le asocian altos costos de operación y generación de residuos que requieren tratamiento adicional.

En el caso de oxidación química se tiene inconvenientes con el oxidante a utilizar. El cloro es extremadamente tóxico como gas, es corrosivo y genera subproductos, mientras que al usar ozono se necesitan altos requerimientos energéticos y el gasto asociado con la producción de ozono en el sitio.

Por otro lado, la coagulación/precipitación requiere el uso de instalaciones de gran escala, mientras que el método de ósmosis inversa requiere el uso de membranas que resultan costosas en su mantenimiento. De igual manera el método de intercambio iónico se utilizan resinas dispendiosas con el inconveniente de la disminución en la eficiencia de remoción con el aumento de la concentración de arsénico. Por ello es necesario el uso de tecnologías emergentes más amigables con el medio ambiente, selectivas hacia arsénico y asequibles en su mantenimiento.

El método de adsorción destaca sobre los otros métodos disponibles, ya que se trata de un método simple de realizar. Entre las ventajas de este método, Singh (2015) destaca que usualmente no se necesitan de grandes volúmenes de adsorbente ni el uso de químicos adicionales, no se producen subproductos perjudiciales pudiendo resultar más rentable.

3.5 Método de Adsorción

La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas a partir de una fase fluida en la superficie de un sólido, en tratamiento de aguas, la adsorción ha sido probada como un proceso eficiente de remoción para diferentes solutos.

Las superficies sólidas se caracterizan por sitios activos ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase adyacente acuosa debido a sus propiedades específicas electrónicas y espaciales. Dichos sitios activos tienen diferentes energías en otras palabras se trata de una superficie energéticamente heterogénea (Eckhard, 2012).

La eliminación de contaminantes a través de este proceso depende de la temperatura, concentración y pH de la solución, el tiempo de contacto y el tamaño de partículas, además de la presencia de otros iones como fosfato, silicato, carbonato y cationes metálicos que compiten por los sitios de adsorción.

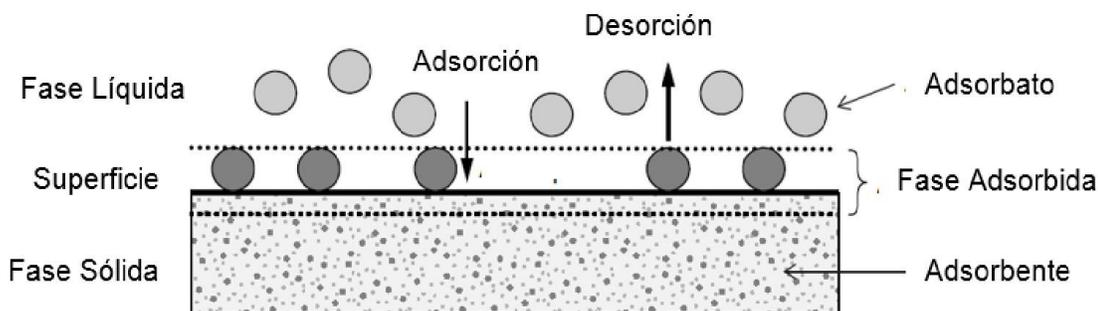


Figura 3.4 Esquema de adsorción (Eckhard, 2012).

Eckhard (2012), clasifica a los adsorbentes utilizados en el tratamiento de aguas en dos tipos, de origen natural o como resultados de un proceso de producción y/o activación industrial. Los adsorbentes naturales típicos son minerales de arcilla, zeolitas, óxidos o biopolímeros naturales mientras que los adsorbentes modificados (síntesis, activación) se clasifican en adsorbentes basados en carbón, adsorbentes poliméricos, adsorbentes basados en óxidos y finalmente adsorbentes bases de zeolitas.

La adsorción puede ser física, si influyen las fuerzas de atracción de Van der Waals o química si implica interacciones químicas entre las moléculas del soluto con la superficie sólida del adsorbente. El factor más influyente en la eliminación de As (III) y As (V) es el pH y se puede explicar mediante las diferentes especies de arsénico que se forman en solución (Pal, 2015).

3.5.1 Adsorbentes

Un material adsorbente posee como características una gran área superficial, alta porosidad y estabilidad física. En la actualidad, se ha desarrollado materiales inorgánicos, orgánicos y biológicos para la eliminación de arsénico en agua.

Muchas veces los materiales adsorbentes como óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de hierro, hidróxido de hierro granular, minerales de hierro naturales están revestidos sobre materiales de soporte como carbón activado, zeolitas, piedras pómez, gel de sílice, cemento, alúmina, arcillas, para mejorar su capacidad de adsorber arsénico en solución.

A continuación, se detallan adsorbentes tradicionales como carbón activado alúmina, basados en hierro, adsorbentes en nanoescala utilizados en la remoción de arsénico en agua.

- **Carbón activado**

El carbón activado es el adsorbente comercial más comúnmente utilizado para la purificación de agua, puede presentarse en gránulos o polvo, el carbón activado producido a partir de cáscaras de coco, turba y carbón se reportan con capacidades de remoción de arsénico de 2.4, 4.91 y 4.09 mg/g respectivamente, con pretratamiento de una solución de Cu (II) se mejora las capacidades de remoción, la especie de As (V) es más efectiva de ser removida cuando existe mayor cantidad de ceniza en el carbón, hay un decrecimiento con el aumento del pH siendo el pH óptimo de 6 (Manju y Anirudhan, 1988).

- **Alúmina activada**

Se caracteriza por ser un material poroso con un diámetro típico de 0.3-0.6 mm y una alta área superficial. La capacidad de adsorción de arsénico oscila desde 0.003 hasta 0.112 g g⁻¹, la capacidad de remoción de As es dependiente del pH por lo que es necesario un ajuste previo y posterior, la especie de As V es fuertemente adsorbido en un rango de pH de 5-6, mientras que As III es mejor adsorbido entre un pH de 8-9 (Singh, 2015).

- **Adsorbentes a base de hierro**

Se considera un tratamiento emergente, actualmente se encuentra disponible en su forma granular como hidróxido de hierro granular (HFG), arena recubierta de hierro, hierro modificado y óxido de hierro, siendo los polimorfos de hierro (III) como akaganeíta y lepidocrocita que han reportado altas capacidades de adsorción de As con un área superficial de 330 m² g⁻¹, capacidad de adsorción a pH 7 de akaganeíta es de 60 mg g⁻¹ para As(V) y capacidad de adsorción de lepidocrocita para As (V) de 25.17 mg g⁻¹ con área superficial de 103.9 m² g⁻¹ (Singh, 2015).

- **Zeolitas**

Las zeolitas naturales han sido utilizadas para remover arsénico reportando un 50% de remoción de As (V) y únicamente 30% de As (III) sin embargo las zeolitas sintéticas reportan mejores capacidades de adsorción de hasta un 70% (Pal, 2015).

- **Nanopartículas**

Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) han sido utilizadas por sus características como estabilidad química, bajo costo, no tóxico, el arsénico tiene una alta afinidad con estas nanopartículas y existe una particularidad inherente que es la foto oxidación de As (III) a As (V), se reporta porcentajes de remoción de hasta el 95% (Lata y Samadder, 2016).

Por otra parte, el óxido de grafeno modificado con nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ posee capacidades de adsorción de 14.04 y 12.22 mg g^{-1} de As (III) y As (V). También se reporta Magnetita-óxido de grafeno reducido con la capacidad de remover hasta un 99.9% de arsénico dentro de 1ppb (Lata y Samadder, 2016).

3.6 Óxido de grafeno

Se trata de un nanomaterial de dos dimensiones preparado a partir de la oxidación química del grafito natural con posterior dispersión y exfoliación en agua o disolventes orgánicos.

Tiene una estructura similar a la del grafito, pero el plano de átomos de carbono en el óxido de grafito está fuertemente funcionalizado por grupos que contienen oxígeno, que no solo amplían la distancia entre capas, sino que también hacen que las capas atómicas sean hidrofílicas. Estas capas oxidadas podrían exfoliarse en agua bajo ultrasonido. Si las hojas exfoliadas contienen solo una o algunas capas de átomos de carbono como el grafeno, a estas hojas se le denominan óxido de grafeno (Geim y Novoselov, 2007).

El óxido de grafeno consiste en una red hexagonal formada por átomos de carbono los cuales presentan tanto hibridación sp^2 como sp^3 . Dimiev (2017), cita que los átomos de oxígeno están unidos por enlaces covalentes a los átomos de carbono, convirtiendo la hibridación sp^2 de su pariente grafeno a un estado de hibridación sp^3 , atribuyéndose que la formación de orbitales híbridos sp^3 es producto de la reacción de oxidación.

En el óxido de grafeno el número de átomos de carbonos unidos al oxígeno excede al número de dominios intactos de hibridación sp^2 de los átomos de carbono, lo cual representa una gran diferencia con su pariente grafeno, la existencia de varios grupos funcionales oxigenados en sus planos basales y en sus bordes es considerado por muchos autores defectos introducidos, sin embargo dichos grupos funcionales le proporcionan al óxido de grafeno propiedades únicas, reducen la conductividad del óxido de grafeno, pero permiten

que sea suspendido en soluciones acuosas y que sea lábil a una variedad de reacciones químicas, que se puede usar para controlar sus propiedades físicas (Galande *et al.*,2014).

La estructura química del óxido de grafeno permanece ambigua hasta nuestros días, sin embargo, existen diferentes modelos que han sido propuestos por varios investigadores con ayuda de diversas técnicas de caracterización (ver anexo Figura 9.1).

Dreyer *et al.*,(2010) señala algunas de las razones por la cual la estructura química del óxido de grafeno ha sido objeto de discusión por muchos investigadores a través de los años, destacando la gran complejidad del material (incluyendo la variabilidad de muestra en muestra) debido a su naturaleza amorfa, su carácter *berthollide* (es decir al tener composición atómica no estequiométrica) y la falta de técnicas analíticas precisas disponible para inicios de 1939.

Sin embargo, hay dos modelos que han sido tomado como los más aceptados para describir la estructura del óxido de grafeno Lerf–Klinowski (LK) y Szabo–Dekany (SD) propuestos en 1998 y 2006 respectivamente. *Dimiev (2017)* destaca que el modelo de Lerf–Klinowski en la literatura moderna es considerado casi un axioma.

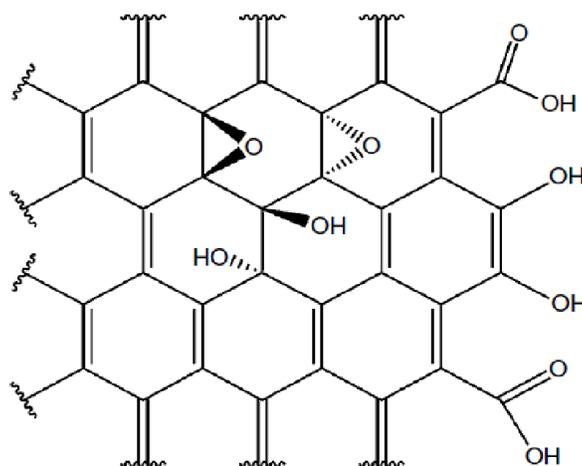


Figura 3.5 Versión simplificada del modelo Lerf–Klinowski para la representación de la estructura del óxido de grafeno (Dimiev, 2017).

Concluyentemente, el modelo más aceptado es el de Lerf -Klinowski (Figura 3.6). Los estudios iniciales realizados por Lerf y sus colaboradores utilizaron resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido para caracterizar el material.

El modelo de LK concluye que los planos de óxido de grafeno constan de dos diferentes tipos de dominios distribuidos aleatoriamente *i)* áreas de grafeno puro con átomos de carbono hibridados sp^2 , que han sobrevivido a la oxidación *ii)* áreas de oxidación y por lo tanto con hibridación sp^3 . Los dominios oxidados contienen grupos funcionales epoxi e hidroxilo (alcohol terciario). Los bordes están terminados por grupos carboxilo e hidroxilo.

3.6.1 Síntesis de óxido de grafeno

Para la obtención de óxido de grafeno se tiene como materia prima el grafito el cual es un mineral que se encuentra en abundancia en la naturaleza; Pendolino, (2017) reporta tres rutas de reacción, la primera es usando un método mecánico seguido de oxidación, el segundo es basado en la exfoliación en medio acuoso por tratamiento ultrasónico y el ultimo consiste en una concurrente oxidación y exfoliación en medio ácido fuerte que son básicamente los métodos de Brodie-Staudenmaier-Hummers y las modificaciones registradas al método de Hummers.

En general, estos caminos llevan a la formación de óxido de grafeno, pero las propiedades estructurales de cada tipo de óxido de grafeno son diferentes, tales como la estructura o los sitios de reactividad. la primera síntesis se remonta desde hace más de un siglo y medio en los siguientes párrafos se cita en orden cronológico las principales rutas de síntesis:

En 1859 Brodie preparó el primer lote de óxido de grafito cuando investigaba acerca de la estructura química del grafito, mientras Brodie le daba un tratamiento químico al grafito que consistía en una mezcla de $KClO_3$ y HNO_3 a $60^\circ C$ encontró que el producto tenía una masa global aumentada, el análisis elemental reveló una composición de aproximadamente 60% de C, 2% de H y 38% de O. El producto resultante, una mezcla de grafeno y óxido de grafito, era soluble en agua pura pero no en medio ácido por lo que Brodie nombró al material como *ácido gráfico*.

Más tarde en 1898, Staudenmaier mejoró el método de Brodie al añadir múltiples alícuotas de clorato de potasio durante todo el curso de la reacción, a su vez agregó ácido sulfúrico concentrado para aumentar la acidez de la mezcla, este pequeño cambio en el procedimiento dio como resultado un material mucho más oxidado que el obtenido por Brodie. A pesar de ello el inconveniente del método de Brodie y Staudenmaier es la generación de gas tóxico ClO_2 que se descompone rápidamente en el aire dando explosiones.

En 1958 Hummers reportó el método más ampliamente utilizado hoy en día y el cual ha servido de referencia para introducir algunas mejoras en el mismo.

Hummers y Offeman desarrollaron un método alternativo que logra mejorar las condiciones operacionales volviéndolas más seguras, seguido de una optimización del tiempo de reacción de 10 a 2 días, el método consistía en hacer reaccionar grafito con permanganato de potasio y nitrato de sodio en presencia de ácido sulfúrico concentrado el cual alcanzaba niveles de oxidación similares a los métodos antes mencionados.

Finalmente, el grupo Tour de la Universidad de Rice propuso en 2010 una mejora en el método de Hummers, ellos sustituyeron el nitrato de sodio con ácido fosfórico en una relación con el ácido sulfúrico de 9:1 (H_2SO_4/H_3PO_4) y aumentaron la cantidad de $KMnO_4$. La ventaja de este método consiste en que no se generan gases tóxicos, tales como NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 , en la reacción y se da un mejor control en la temperatura de reacción también los autores afirman que la presencia de ácido fosfórico genera un plano basal grafitico más intacto.

En términos generales, Brodie, Staudenmaier y Hummers son los tres métodos principales para producir óxido de grafito a partir de grafito, siendo el método de Hummers con el que se logra la síntesis de óxido de grafeno, seguido del método de Hummers Mejorado introducido por el grupo Tour. En la Tabla 3.2 se resumen los métodos antes expuestos.

Tabla 3.2 Resumen de métodos de síntesis usados para preparar óxido de grafeno. (Pendolino, 2017)

Método	Oxidante	Solvente	Aditivos	Relación Carbón/Oxígeno
Brodie	$KClO_3$	HNO_3	-	2.4-2.9
Staudenmaier	$KClO_3$	Fumante HNO_3	-	2.2
Hummers	$KMnO_4$	H_2SO_4	$NaNO_3$	1.8-2.5
Tour	$KMnO_4$	H_2SO_4	H_3PO_4	0.7-1.3

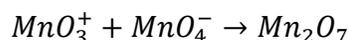
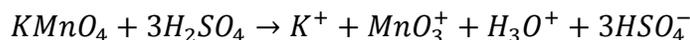
El óxido de grafeno es un nuevo tipo de macromolécula no estequiometría químicamente lábil e higroscópica en condiciones ambientales. Sin embargo, como se mencionó anteriormente la síntesis de óxido de grafeno ha evolucionado y ha sido modificada varias veces con diferentes sustancias químicas haciendo que los compuestos resultantes difieren ligeramente en su composición química dependiendo del protocolo utilizado.

En este trabajo el método utilizado de síntesis de óxido de grafeno es el que se conoce como método de Hummers mejorado que reporta Marcano, consiste básicamente en el reemplazo de nitrato de sodio por ácido fosfórico siendo este

último el responsable de que se pueda obtener un plano basal de grafito más intacto es decir conservando la hibridación sp^2 .

Para aumentar el grado de oxidación del óxido de grafeno se hace reaccionar al grafito con seis equivalentes de permanganato de potasio en una solución con una relación 9:1 de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Durante este proceso la reactividad de ion permanganato solo puede ser activada en medio ácido dando como resultado la generación del heptóxido de manganeso que ayuda a la oxidación del grafito; no obstante, se sabe que este compuesto puede detonar si se calienta a temperaturas mayores a 55°C si se combina con materia orgánica (Gao, 2015).

dándose las siguientes reacciones:



El proceso de oxidación se lleva a cabo de la siguiente manera; el ataque de oxidación es primero en los átomos de carbono en los bordes o defectos de las capas de grafeno, formando los grupos OH. Con el progreso de la oxidación, se generan más grupos OH en el plano basal, de forma simultánea estos grupos formados en los bordes se oxidan a carbonilos generando grupos cetona y los grupos hidroxilos vecinos en el plano basal se condensan en los grupos epoxi por deshidratación en el medio ácido fuerte.

Subsecuentemente, el grupo cetona en los bordes se oxida adicionalmente a los grupos carbonilo con la apertura del anillo de carbono de seis miembros en presencia de exceso del ion permanganato y ácido sulfúrico concentrado que es relativamente más lento en comparación con la formación de grupos carbonilo. Después de que todos los bordes de grafito se oxidan, los grupos carbonilo y carboxilo alcanzan su saturación (Galante *et al.*, 2014).

3.6.2 Funcionalización química del óxido de grafeno

La funcionalización química consiste en la adición de otros grupos al óxido de grafeno usando diferentes reacciones químicas que pueden fundamentalmente cambiar las propiedades de este, lo que da como resultado un material químicamente modificado haciéndolo potencialmente adaptable para diferentes campos de aplicación (Ray, 2015).

La estructura química exacta del óxido de grafeno es aún elusiva por tanto un entendimiento claro de las transformaciones químicas persiste aún como un reto, un enfoque ideal de la funcionalización química utilizaría reacciones ortogonales para funcionalizar selectivamente un sitio sobre otro.

Gao (2015), destaca que de acuerdo con el modelo ampliamente aceptado de *Lerf-klinowski* existen grupos funcionales reactivos como epoxi, hidroxilo, carbonil, carboxilo que están situados en la proximidad de ellos, permitiendo su conjugación y protección cruzada, por lo cual llevar a cabo reacciones que envuelvan un tipo selectivo de grupo funcional mientras se preservan los otros es probablemente no posible.

Cabe destacar que debido a la reactividad del oxígeno de los grupos funcionales se puede introducir heteroátomos específicos en los sitios del grupo oxígeno por la heterogeneidad del OG un control de su química representa un reto, para poder conducir un análisis de los productos de reacción luego de la modificación química se debe recurrir a diferentes técnicas de caracterización y los cambios deben ser interpretados de acuerdo con la estructura química del óxido de grafeno original.

Dimiev (2017) menciona que es de esperarse que los grupos funcionales localizados en los bordes sean más reactivos que aquellos localizados en el plano basal, por ello entre el resto de los grupos, los ácidos carboxílicos resultan ser los más activos. A pesar de que anteriormente se explicó que las reacciones para funcionalizar el OG no afectan de manera independiente un grupo sobre otro sino más bien se trata de múltiples funcionalidades, por efectos de simplificación muchos autores hacen referencia de las reacciones de manera separada como se detallará a continuación:

Se puede funcionalizar por ataque covalente el grupo carboxilo, generalmente la literatura ha reportado que dichas reacciones requieren de activación haciendo uso de SOCl_2 (cloruro de tionilo) y la subsecuente adición de especies nucleofílicas, además del grupo carboxilo se encuentra el grupo epoxi en donde los anillos epóxidos se pueden abrir fácilmente en condiciones ácidas o por ataque nucleofílico (*Dreyer et al.*, 2010).

IV. METODOLOGÍA

El procedimiento utilizado para la síntesis del óxido de grafeno, así como su posterior funcionalización y los métodos de caracterización involucrados a lo largo de todo el proceso, se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 4.1, la cual será discutida a detalle en los siguientes acápite.

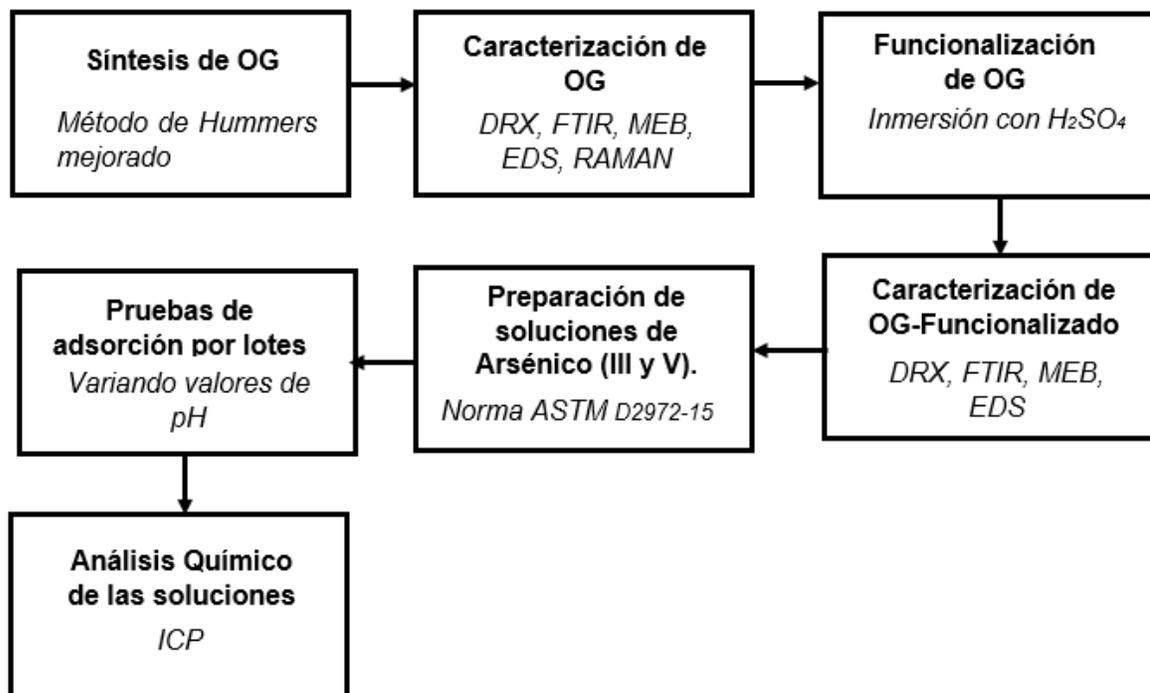


Figura 4.1 Metodología experimental de evaluación

4.1 Síntesis de óxido de grafeno

Para la síntesis de óxido de grafeno se utilizaron grafito en hojuelas de alta pureza (Sigma Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado al 95 % (Jalmek), ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado al 85 % (J. T. Baker), permanganato de potasio (KMnO_4) en polvo con pureza de 99 % (Sigma Aldrich), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 % (Jalmek), éter etílico al 99 % (Jalmek) y etanol al 98 % (Jalmek).

La síntesis de óxido de grafeno se llevó a cabo empleando el método de Hummers mejorado, reportado por Marcano *et al.* (2010).

Primeramente, en un vaso de precipitado de 500 mL se colocó 3 g de grafito en hojuelas y 18 g de permanganato de potasio (KMnO_4), añadiendo gradualmente una solución concentrada de ácido sulfúrico y ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) con una relación 9:1 (360:40 mL), esta mezcla se mantuvo en agitación y calentamiento por 24 h, conservando que la temperatura no superara los 55 °C.

Transcurrido el tiempo de reacción se colocó la mezcla en un baño frío hasta alcanzar una temperatura de 2 °C. Se añadió 3 mL peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30%. Se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 1, la mezcla se centrifugó (en una centrifuga Premiere modelo XC-2450) a 3500 rpm durante 1 h y el sobrenadante se desechó, el remanente sólido se sometió a múltiples lavados con agua desionizada, ácido clorhídrico (HCl) al 30% y etanol, utilizando un volumen de 200 mL de cada uno de ellos.

Nuevamente se centrifugó y se coaguló con 200 mL de éter etílico, el cual se eliminó por decantación, posteriormente se redispersó en 200 mL de etanol y se llevó a un baño de ultrasonido (Branson 3800) durante 1 h en lotes de 30 mL para su exfoliación. La solución exfoliada fue secada a 30 °C y finalmente se molió en un mortero de ágata. En la Figura 4.2. se observa el diagrama del flujo de la síntesis descrita anteriormente.

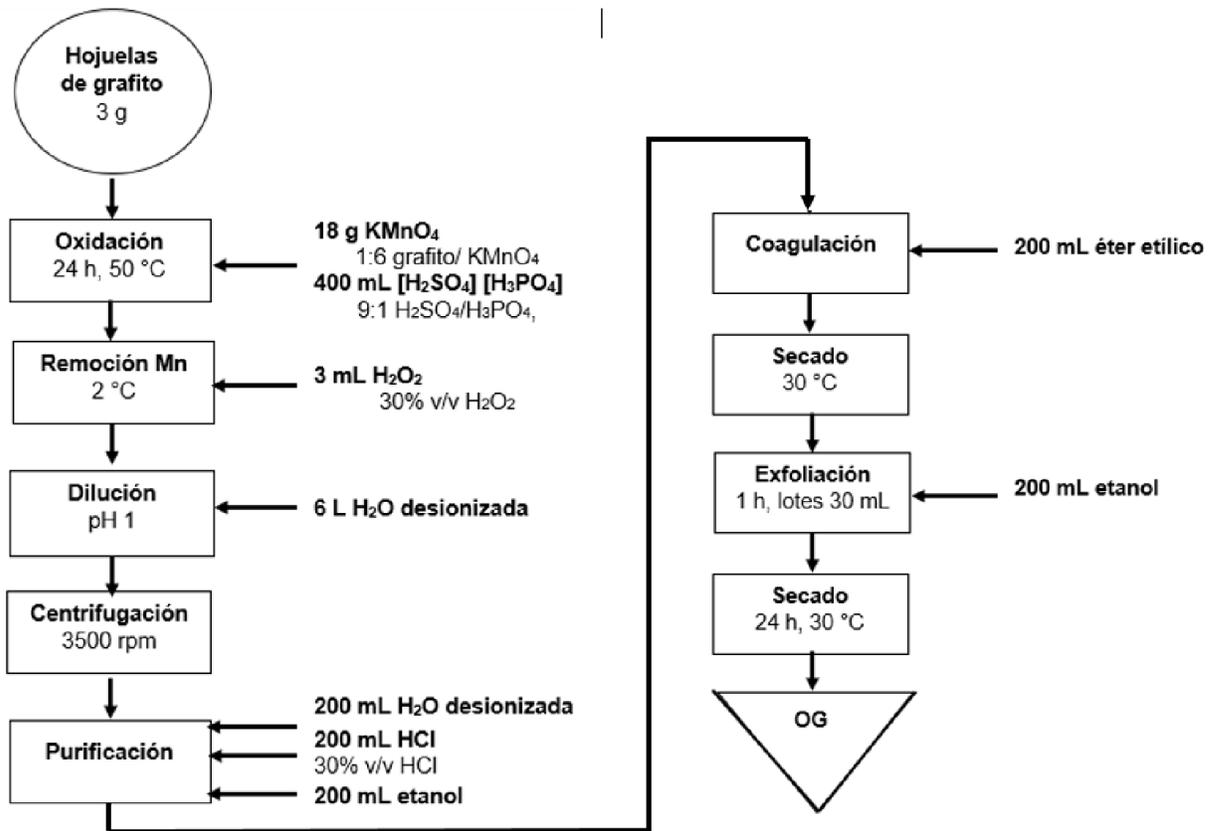


Figura 4.2 Diagrama de flujo de la síntesis de óxido de grafito.

4.2 Funcionalización de óxido de grafeno con ácido sulfúrico

Para la funcionalización química se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado al 95 %, etanol al 98 % (Jalmek).

En un matraz bola de una boca, se colocaron 1 g de óxido de grafeno sintetizado en un volumen total de 100 mL de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1.5 M optando por una relación de OG/ H_2SO_4 de 1:15.

La mezcla se mantuvo en reflujo durante 24 h de reacción, conservando la temperatura de 95 °C, transcurrido el tiempo se sometió a un proceso de purificación usando 200 mL de agua desionizada y 100 mL de etanol, centrifugando en cada lavado a 3500 rpm durante 15 min.

Se secó por 24 h a 80 °C en una parrilla de calentamiento y finalmente se molió en un mortero de ágata.

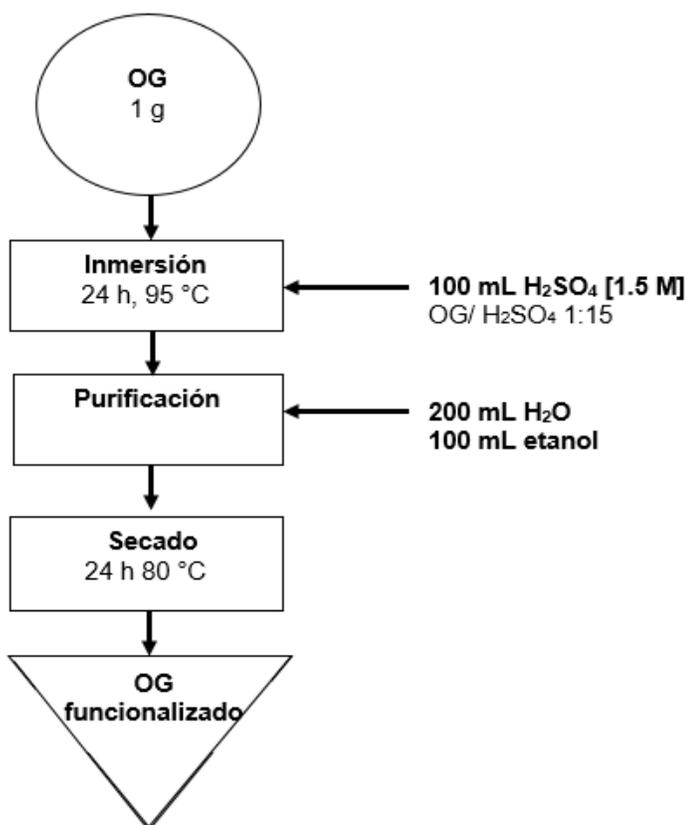


Figura 4.3 Diagrama de flujo de la funcionalización de óxido de grafeno.

4.3 Equipos y Caracterización de ambos nanomateriales

- **Caracterización microestructural mediante difracción de rayos X**

Este análisis se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X marca PHILIPS modelo X'Pert, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0.1540$ nm, 40 kV y 30mA, con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$, en el ángulo 2θ de intervalos de 10-80.

- **Caracterización del grado de desorden mediante espectroscopía Raman**

Las características estructurales como el grado de desorden, producto de los grupos funcionales añadidos fueron analizados a través de la espectroscopía Raman, usando un equipo Horiba (Xplora) con un láser de 532 nm en un rango de $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, con un tiempo de adquisición y de acumulación de 10 y 5 s respectivamente.

- **Análisis de la morfología mediante Microscopía Electrónica de barrido (MEB)**

El estudio de la morfología microscópica de las muestras fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido, en un microscopio electrónico de barrido ambiental marca PHILIPS ESEM XL30 con una distancia de trabajo de 6 mm y spot de 2.0 a 25 kV.

- **Identificación de grupos funcionales mediante la técnica de caracterización FT-IR**

Los grupos funcionales distribuidos que se encuentran en ambos nanomateriales fueron identificados a través de análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) en el equipo Nicolet modelo Avatar 320 con el Software OMNIC, para el cual se preparó una pastilla de las muestras sólidas con KBr.

- **Análisis de soluciones de arsénico por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente**

La concentración de arsénico en solución fue analizada en un espectrofotómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) marca PERKIN ELMER modelo OPTIMA 8300.

4.4 Estudio del efecto del pH y la funcionalización sobre la adsorción de arsénico

En este apartado se presenta la metodología de preparación de las soluciones de arsénico, las pruebas de adsorción realizada a diferentes pH y el diseño experimental con el que se trabajó.

4.4.1 Preparación de soluciones de arsénico

En la preparación de soluciones estándar de arsénico se utilizó trióxido de arsénico (As_2O_3) de 99 % de pureza y arsenato dibásico de sodio (Na_2HAsO_4) de 97 % de pureza, ambos de Sigma Aldrich.

Las soluciones tanto de As (III) como de As (V), se prepararon según la norma ASTM D2972-15 (International Association for Testing Materials, ASTM International).

- Solución stock de arsénico

Se disolvió 1.320 g de trióxido de arsénico (As_2O_3), previamente secados a 110 °C durante 2 h, en 10 mL de una solución de NaOH con una concentración de 420 g/L. Finalmente la solución resultante se aforó a 1 L con agua desionizada. Para el ion As (V) se utilizaron 2.482 g de arsenato dibásico de sodio (Na_2HAsO_4) y se disolvió en 100 mL de agua desionizada. La concentración de las soluciones es 1000 mg/L.

- Solución intermedia de arsénico

Se preparó una solución de As_2O_3 con una concentración de 10 mg/L, tomando una alícuota de la solución stock de arsénico (5 mL) y aforando a 500 mL con agua desionizada. El mismo procedimiento se realizó para la solución de Na_2HAsO_4 .

- Solución estándar de arsénico

Se preparó una solución de As_2O_3 con una concentración de 1 mg/L, tomando una alícuota de la solución intermedia de arsénico (10 mL) y aforando a 100 mL con agua desionizada. Se repitió el procedimiento para la solución de Na_2HAsO_4 .

Estas soluciones se mantuvieron en refrigeración y cubiertas de la luz para evitar el proceso de oxidación en el As (III).

4.4.2 Pruebas de adsorción de arsénico en soluciones acuosas

Para la evaluación del efecto del pH en la adsorción de arsénico con óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado, se prepararon en matraces de aforación de 100 mL las soluciones de arsénico (As III y As V) adicionando 1 mL de solución estándar de arsénico (As^{3+} y As^{5+}) para obtener una concentración de 1mg/L, se pesaron 12.5 mg de adsorbente en un matraz Erlenmeyer y se tomaron alícuotas de 10 mL de las soluciones preparadas , se dispersó en el ultrasonido se ajustó al pH deseado y se agitó durante 48 h a 25 °C (Kremplova *et al.*, 2016).

El pH se ajustó a valores de 3, 5, 7, 9 y 11 con soluciones de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, estos matraces se mantuvieron en una cubeta adaptada con un chiller que hacía recircular el agua y así mantener la temperatura a 25 °C

Transcurrido ese tiempo la solución de arsénico se pasó por dos filtros de polietersulfona (PES), el primero de 0.45 μm y el segundo de 0.2 μm ; se agregaron dos gotas de ácido nítrico concentrado (HNO_3) para su conservación en refrigeración hasta el momento de la cuantificación del arsénico remanente en la solución. Las pruebas de adsorción se realizaron por triplicado para cada valor de pH.

Para la cuantificación de la concentración de arsénico remanente en solución se aplicó la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés).

4.4.3 Diseño experimental simple

Para la evaluación del efecto del pH sobre la adsorción de arsénico en agua usando óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado se utilizó el diseño experimental presente en la Tabla 4.1. Siendo evaluado el factor pH (3, 5, 7, 9,11) para 2 niveles (OG y OG funcionalizado). Este diseño permite evaluar el cambio en la variable respuesta por el cambio del nivel del factor.

Tabla 4.1 Arreglo experimental para la evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con ambos nanomateriales

Valores de pH	Nanomaterial	As (III)		As(V)	
		q _e (mg/g)	% adsorción	q _e (mg/g)	% adsorción
3	OG	--	--	--	--
	OG- funcionalizado	--	--	--	--
5	OG	--	--	--	--
	OG- funcionalizado	--	--	--	--
7	OG	--	--	--	--
	OG- funcionalizado	--	--	--	--
9	OG	--	--	--	--
	OG- funcionalizado	--	--	--	--
11	OG	--	--	--	--
	OG- funcionalizado	--	--	--	--

Siendo la variable respuesta para los dos niveles la cantidad la capacidad de adsorción y se calcula por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

Donde:

q , capacidad de adsorción (mg/g)

C_0 , concentración inicial (mg/L)

C_{eq} , concentración en el equilibrio (mg/L)

V , volumen inicial de la solución (L)

m , masa del absorbente seco (g)

Además, el porcentaje de adsorción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ adsorción} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100$$

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Síntesis y funcionalización de óxido de grafeno

El resultado de la oxidación química del grafito con ácidos fuertes, seguido de un proceso de purificación, sonicación y molienda es lo que se denominó óxido de grafeno. El producto de síntesis se hizo pasar por un tamiz Tyler, número 100, por lo cual se obtuvo un material en forma de polvo de color marrón oscuro.

La cantidad del material precursor, en este caso mineral de grafito en hojuelas utilizado fue de 3 g, y la cantidad de óxido de grafeno obtenido fue de 2.5 g, el bajo rendimiento de síntesis se atribuye a que las mayores pérdidas se dieron en el proceso de purificación dado que los lavados se hicieron por centrifugación en donde la separación del líquido y sólido fue por decantación.

El proceso de funcionalización química con grupos sulfos fue llevada a cabo a través del proceso de inmersión de ácido sulfúrico y 1 g de óxido de grafeno sintetizado, obteniendo como producto un material de color negro oscuro, el cambio de coloración se atribuye a que se obtuvo un material más oxidado, y la cantidad de material obtenido fue de 0.8 g, de igual manera se relaciona las pérdidas de material en el proceso de purificación.

5.2 Caracterización microestructural y química

Con el fin de comprender las propiedades fundamentales del óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado es necesario conocer la microestructura, a través del grado de cristalinidad, tipo de grupos funcionales presentes, morfología y tipo de defectos, para ello se deben emplear algunas técnicas de caracterización.

5.2.1 Caracterización microestructural mediante difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X característico generado en un análisis de XRD típico proporciona una "huella digital" única de los cristales presentes en la muestra. Cuando se interpreta correctamente, en comparación con patrones y mediciones de referencia estándar, esta huella digital permite la identificación de la forma cristalina.

La técnica de difracción de Rayos X (XRD) brinda información importante sobre el cambio de la microestructura del precursor grafito, las propiedades cristalinas, además representa una prueba para determinar que se llevó a cabo la reacción de oxidación.

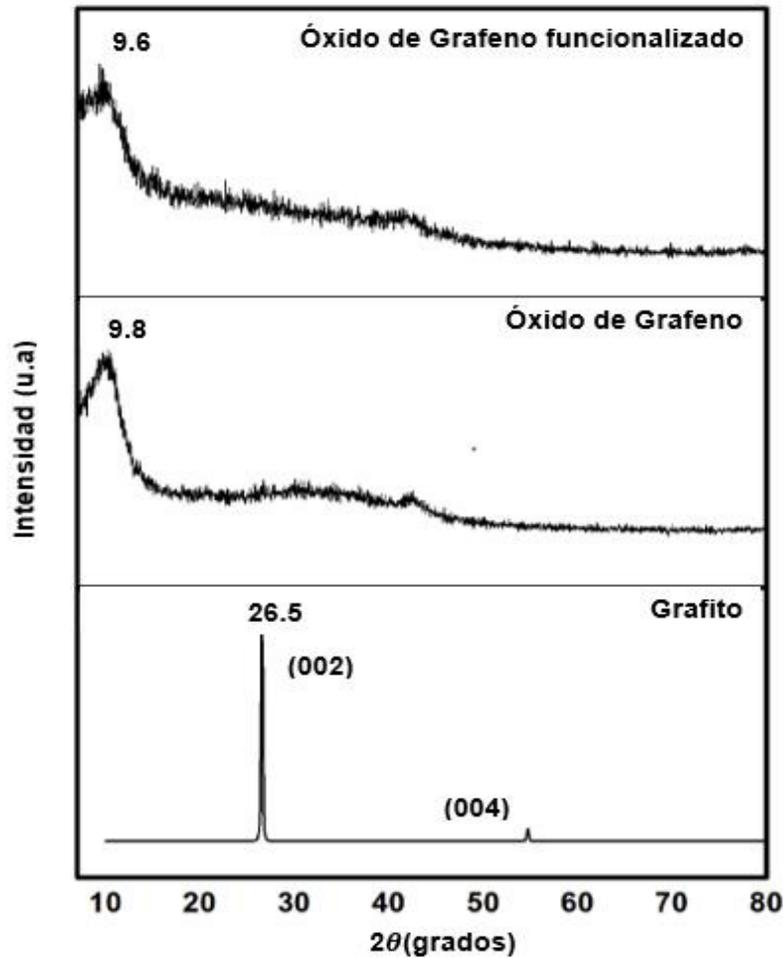


Figura 5.1. Patrones de difracción del grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado
Fuente: Software Origin Pro8

En el difractograma de la Figura 5.2.1 se observa que el grafito exhibe un plano de reflexión fuerte (002) $2\theta = 26.5^\circ$, lo que sugiere que se trata de una estructura altamente ordenada, dicho pico se ve desplazado hacia ángulos más bajos $2\theta = 9.8^\circ$ en el óxido de grafeno, lo cual representa una prueba axiomática de la oxidación del grafito, de igual manera se observa un pico de reflexión $2\theta = 9.6^\circ$ en el óxido de grafeno funcionalizado.

El ensanchamiento y desplazamiento del pico de difracción tanto para el OG y para el OG funcionalizado se debe a que se cuenta con una estructura de orden de corto alcance en apilamiento, siendo la presencia de la banda a ángulos menores a 10° considerada como una prueba de la obtención de óxido de grafeno.

Se concluye entonces, que se da la oxidación parcial del grafito, generándose estructuras desordenadas, producto de la no uniformidad de las estructuras formadas es que se da lugar a observar los picos anchos de OG y OG funcionalizado respectivamente.

Cabe mencionar que con los resultados obtenidos y con la aplicación de la ley de Bragg se puede estimar la distancia interplanar (d_{002}) de los planos de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado, (ver anexo 9.5), obteniéndose para grafito una distancia de 0.35 nm mientras que para OG $d=0.90$ nm y OG funcionalizado $d=0.92$ nm.

El incremento en la distancia interplanar se asocia a la intercalación de los grupos funcionales tanto en los bordes como en el plano basal de estos nanomateriales, así mismo los defectos estructurales (enlaces sp^3) que generan ruptura en las láminas de grafitos originalmente planas, produciendo un material con pocas laminas apiladas y una mayor separación entre sus planos.

5.2.2 Caracterización del grado de desorden mediante espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una buena técnica para inferir en el grado de oxidación del OG. La frecuencia de vibración del material depende de las masas de átomos y su fuerza de enlace. Átomos pesados y enlaces débiles presentan bajas vibraciones Raman mientras que átomos livianos y enlaces fuertes presentan altas vibraciones Raman.

Particularmente esta técnica ha sido empleada extensamente para el estudio de materiales base carbono, por lo que es una técnica no destructiva y altamente sensible a defectos intrínsecos de las redes gráficas, así como el dopaje químico.

En la Figura 5.2. se presenta el espectro Raman del grafito y óxido de grafeno, el espectro de grafito muestra dos picos característicos, un pico agudo correspondiente a la banda G alrededor de 1575 cm^{-1} debido a la vibración de la red de grafito, también una banda débil en intensidad en 1350 cm^{-1} (banda D) que se atribuye a defectos presentes en la estructura cristalina del mismo.

En contraste al espectro observado para el óxido de grafeno, la banda D es mucho más pronunciada alrededor de 1353 cm^{-1} resultado de los defectos inducidos producto de la oxidación del grafito, relacionándose a la disminución en tamaño de los dominios sp^2 en el plano comparado con su precursor. De igual forma se observa a una mayor frecuencia la bien documentada banda G en 1602 cm^{-1} que concierne con la presencia de enlaces dobles.

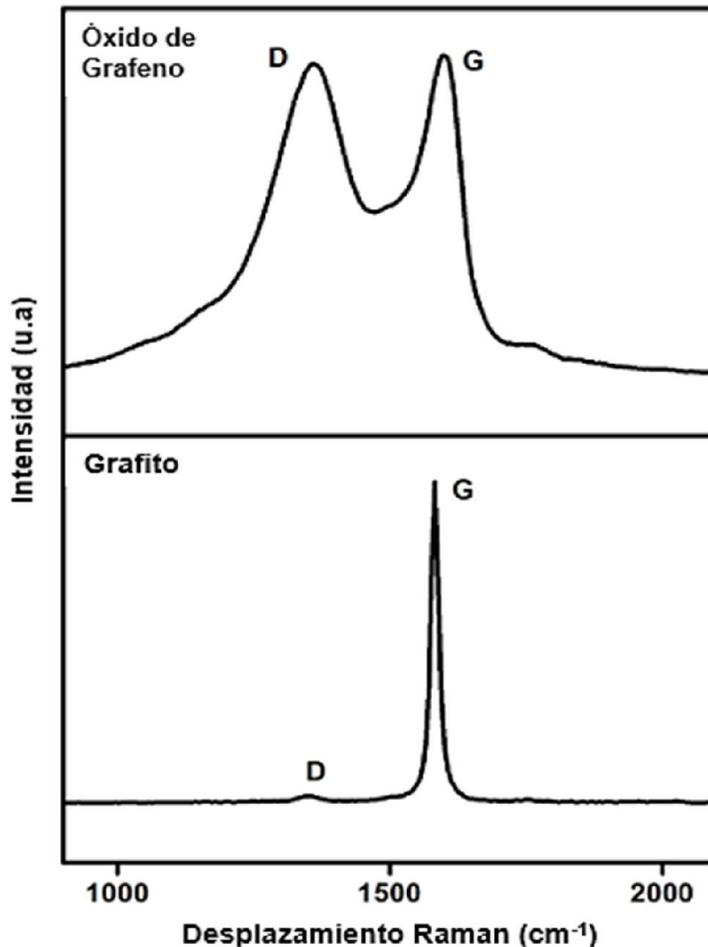


Figura 5.2. Espectro Raman de grafito y óxido de grafeno
Fuente: Software Origin Pro8

La relación de intensidades de las bandas D y G representa un buen indicador del grado de distorsión en las hojas gráficas, para el grafito se tiene I_D/I_G es de 0.02 mientras que para el óxido de grafeno hay un aumento dramático siendo I_D/I_G de 2.2, lo cual se atribuye a la intensificación de la distorsión estructural producto de los grupos funcionales introducidos tanto en los bordes como en los planos basales.

5.2.3 Análisis de la morfología mediante Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido, (SEM, por sus siglas en inglés) es una poderosa herramienta de aumento que utiliza haces de electrones enfocados sobre una superficie para crear una imagen. Además de información topográfica,

morfológica y de composición, un microscopio electrónico de barrido puede detectar y analizar fracturas superficiales, proporcionar información en microestructuras, examinar contaminaciones.

En la Figura 5.3 se observa la morfología de la superficie por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

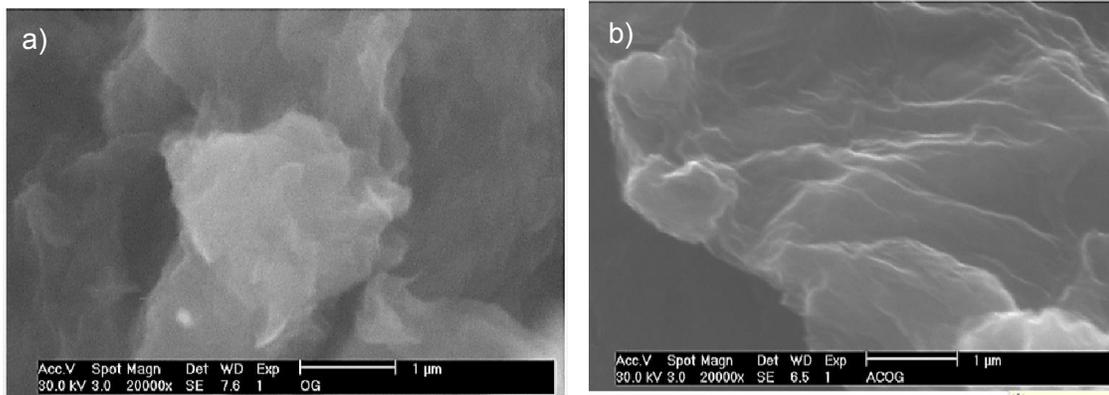


Figura 5.3. Micrografías MEB a 20000× a) óxido de grafeno b) óxido de grafeno funcionalizado

En las Figuras 5.3a y 5.3b se muestran las micrografías con magnificaciones de 20000× del OG y OG funcionalizado, se evidencia que ambos materiales tienen superficies irregulares causadas por la distribución desigual del tamaño y grosor de las partículas individuales, por lo que se argumenta que el OG consiste en una estructura con láminas aleatorias, delgadas, arrugadas y con bordes doblados.

Por otro lado, el OG funcionalizado muestra menos aglomeración, pero sigue el mismo patrón del OG en menor intensidad, por lo que muestra más uniformidad en su estructura producto del cambio químico que ocurrió después de la funcionalización. Concluyentemente se tiene que ambas estructuras forman un sólido desordenado.

El microscopio electrónico de barrido también es capaz de determinar la composición elemental de los microvolúmenes con la adición de un espectrómetro de rayos X o electrón y la identificación de fases a través del análisis de los patrones de difracción de electrones lo que se conoce como espectro de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés), con este detector acoplado se pueden obtener mapas y composición elementales de la muestra.

En la Figura 5.4 se muestra el análisis EDS para OG y OG funcionalizado. En el espectro se observa la presencia de aluminio señal que se relaciona al soporte utilizado para el análisis MEB, y la presencia de cloro como elemento traza se atribuye a posibles impurezas del material utilizado en el laboratorio y sustancias que no fueron removidas completamente en el proceso de purificación.

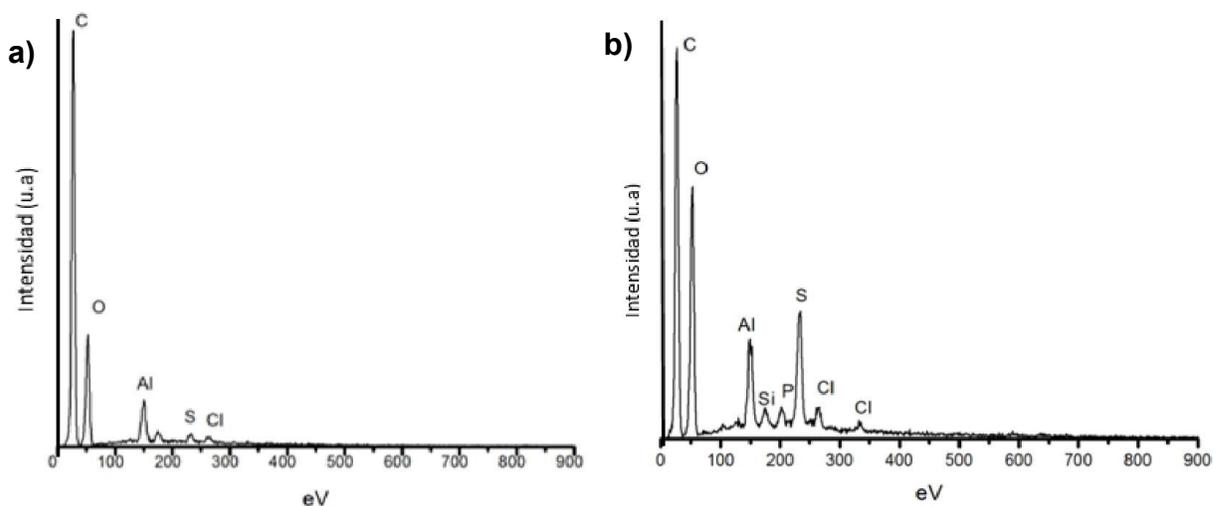


Figura 5.4 Espectro de energía dispersa a) óxido de grafeno b) óxido de grafeno funcionalizado

La Figura 5.4 representa el análisis elemental de una región de la muestra observada en el SEM para cada uno de los materiales. En la siguiente tabla se muestra la cuantificación de cada una de las muestras, en donde se muestra que carbono y oxígeno son los dos elementos que se encuentran en mayor proporción en la composición atómica total.

Tabla 5.1 Composición porcentual atómica de OG y OG funcionalizado

Material	C [%At]	O [%At]	S [%At]	Relación C/O
OG	78.30	21.39	0.31	3.66
OG- funcionalizado	64.44	30.54	4.08	2.11

Los resultados obtenidos del análisis elemental confirman la presencia de azufre en ambos materiales, en el OG se encuentra como un elemento traza menor al 1% el cual es el límite de capacidad de detención del EDS por lo cual no es significativo, sin embargo en OG funcionalizado se encontró que la cantidad de azufre es del 4.08% atómico lo que sugiere que se logró incorporar este elemento

en la estructura del óxido de grafeno después del tratamiento químico con ácido sulfúrico, basados en la relación C/O se puede inferir en el grado de oxidación obtenido, en donde es notorio que aumentó tras la funcionalización.

5.2.4 Identificación de grupos funcionales mediante la técnica de caracterización FT-IR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica útil para la caracterización de materiales brindando información de la estructura molecular, la dinámica y el ambiente de un compuesto.

Por medio de esta técnica analítica instrumental se estudiaron los grupos funcionales formados en el OG y OG funcionalizado, en la Figura 5.5 y Figura 5.6 se muestran ambos espectros de FT-IR, y en la Tabla 5.2 se resumen las principales bandas de absorción identificadas.

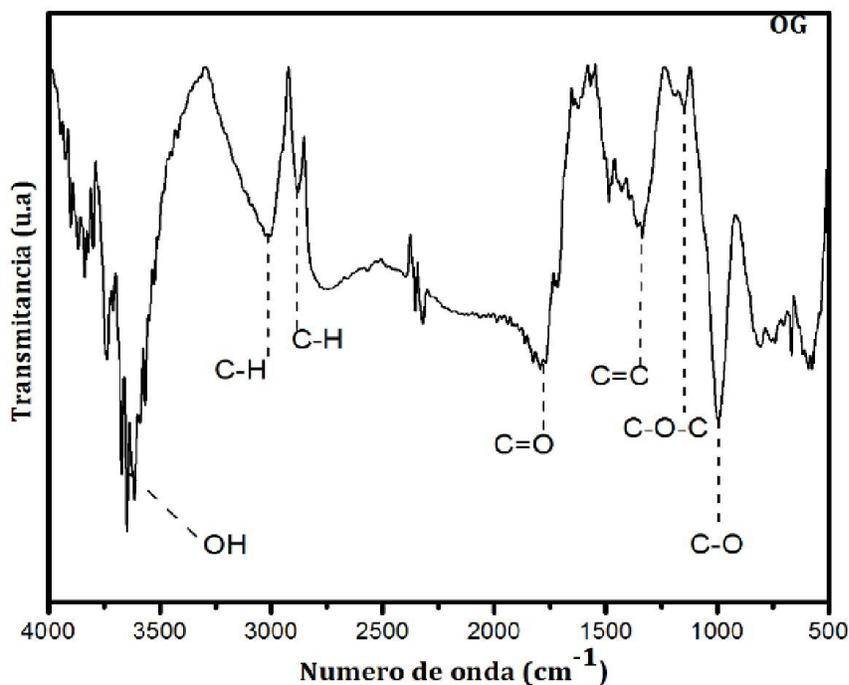


Figura 6 Espectro FT-IR del óxido de grafeno
Fuente: Software Origin Pro8

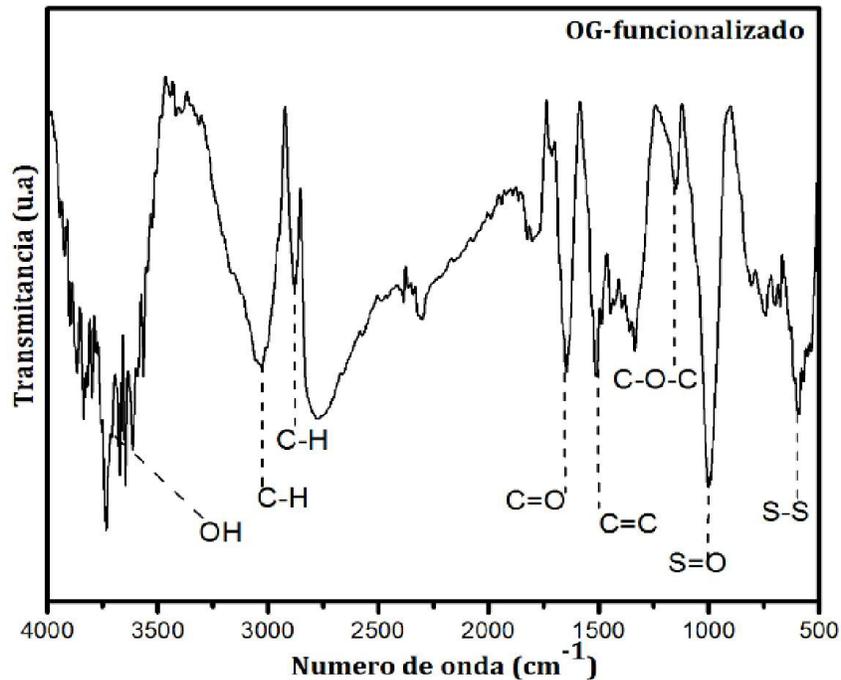


Figura 7 Espectro FT-IR del óxido de grafeno funcionalizado

Fuente: Software Origin Pro8

Existe similitud en ambos espectros, conservándose los grupos funcionales del OG sintetizado, sin embargo, es notorio algunos cambios en ciertas señales después de la funcionalización, en el espectro del OG-funcionalizado se identifica la aparición de una señal pronunciada a 1640 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión del grupo funcional carbonilo, en el OG dicho grupo se identificó a un número de onda más alto siendo una señal relativamente pequeña.

Este cambio se atribuye a que producto de la funcionalización se tiene un material más oxidado y considerando la suposición de una destrucción parcial de las capas de grafito durante la oxidación exhaustiva esto podría provocar un fuerte aumento en el número grupos de carboxilos (COOH) cuando los bordes de los agujeros interiores también están completamente cubiertos con ellos, además el enlace C=O es sensible a su entorno.

Tabla 3.2 Resumen de principales bandas de absorción identificadas en FT-IR

Número de onda (cm ⁻¹)				
OG	OG-funcionalizado	Modo Vibracional	Grupo Funcional	Notas
3600	3660	Estiramiento	OH	Se atribuye también al agua absorbida sobre la superficie e intercalada entre los planos
3020	3030	Estiramiento	C-H	Hibridación sp ²
2880	2870	Estiramiento	C-H	Hibridación sp ³
1780	1650	Tensión	C=O	Proveniente del ácido carboxílico
1340	1500	Estiramiento	C=C	Dominios de grafito sin oxidar
1140	1150	Estiramiento	C-O-C	Proveniente de funcionalización
*	1005	Estiramiento	S=O	
995	*	Estiramiento	C-O	Proveniente del hidroxilo C-OH
*	588	Estiramiento	S-S	Impurezas en la red.

*no aplica, no se registra esa banda de absorción en espectro IR

Alrededor de 1005 cm⁻¹ se observa una prominente banda de absorción que es característica de enlaces S=O, la espectroscopía infrarroja es altamente sensible a este tipo de vibraciones de estiramiento, por tanto, aún con un bajo contenido de sulfatos covalentes la intensidad de la señal es alta.

Se identificó otra banda en la región que se conoce como huella dactilar en aproximadamente 588 cm⁻¹ que se atribuye a enlaces sencillos entre S-S que se conciben como impurezas, por lo tanto, basado en los resultados arrojados por esta técnica se afirma que se logró la adición de heteroátomos de azufre como enlaces S=O en la red hexagonal del OG, es decir se logró funcionalizar.

5.3 Pruebas de adsorción de arsénico en soluciones acuosas

Para la evaluación del efecto del pH en la adsorción de arsénico sobre las superficies de óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado se llevaron a cabo pruebas a diferentes valores de pH para ambos iones (As (III) y (V)) con cada material. La Figura 5.7 y Figura 5.8 muestra el efecto del pH sobre la capacidad y el porcentaje de adsorción de la especie de arsenito y arsenato respectivamente con ambos materiales.

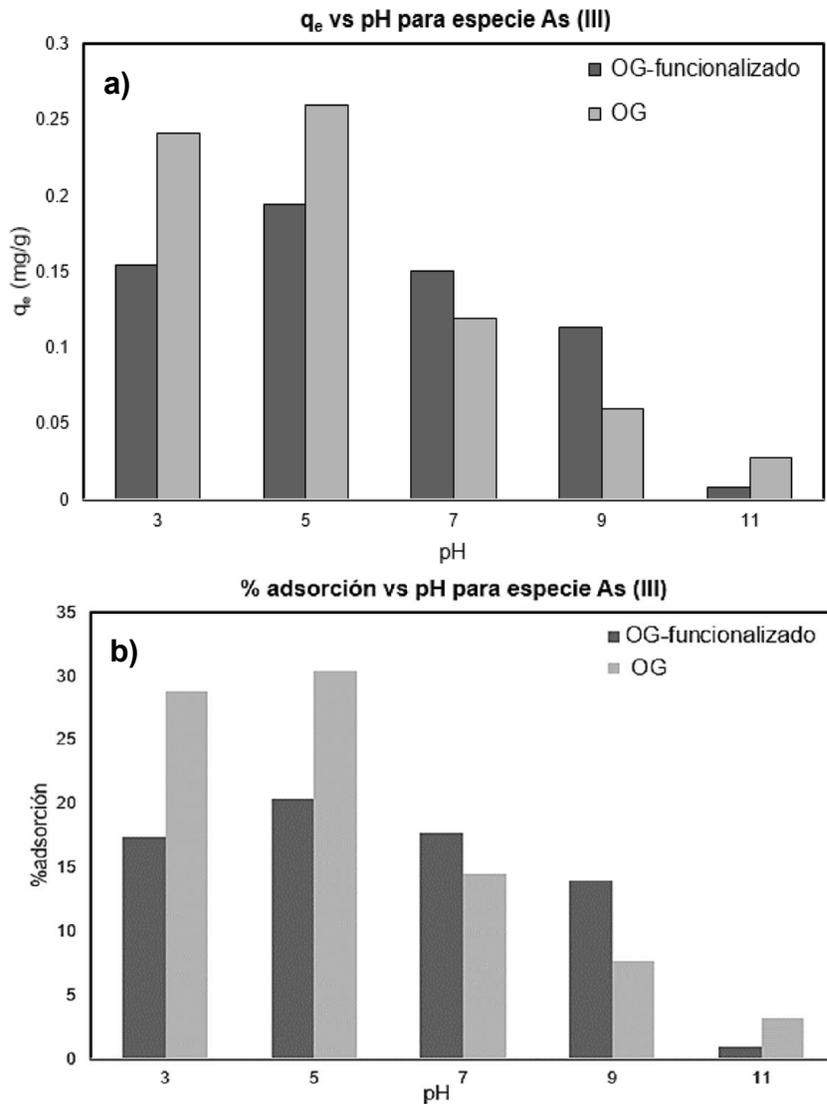


Figura 5.7 Efecto del pH sobre la adsorción de As (III) con OG y OG funcionalizado a) Capacidad de adsorción; b) Porcentaje de adsorción para concentración inicial de As de 1 mg/L

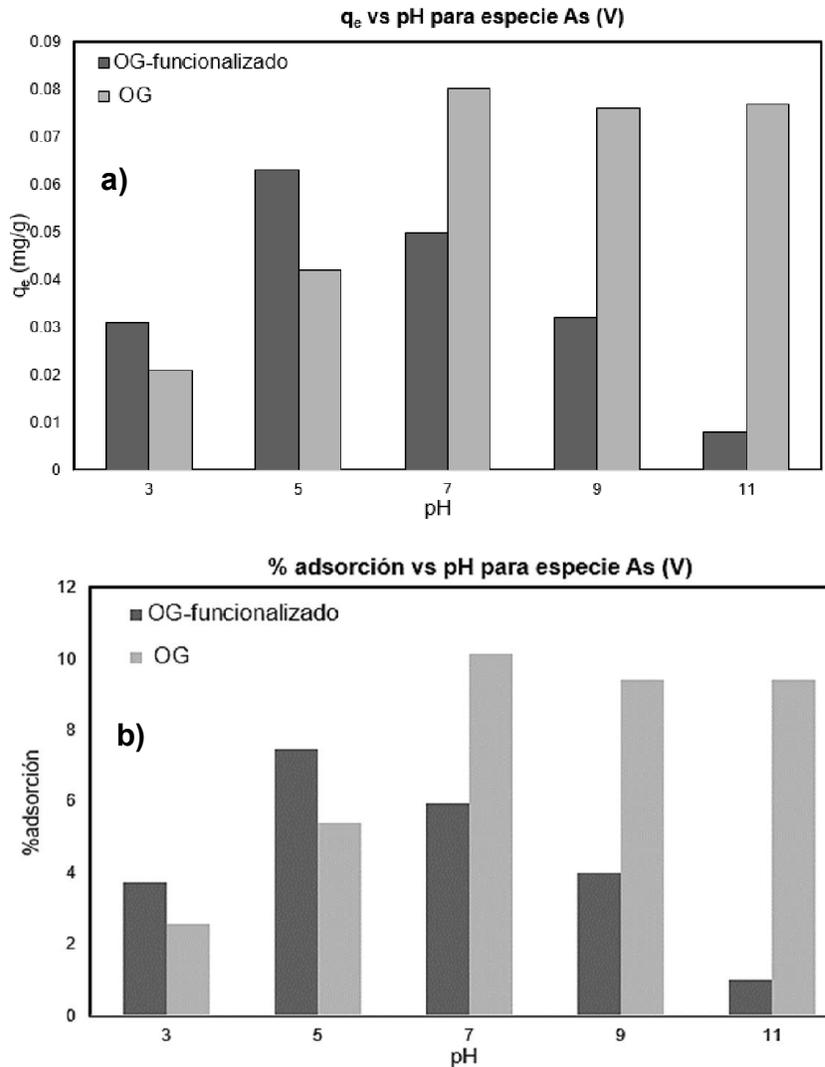


Figura 5.8. Efecto del pH sobre la adsorción de As (V) con OG y OG funcionalizado a) Capacidad de adsorción; b) Porcentaje de adsorción para concentración inicial de As 1 mg/L

El material que presentó la mayor capacidad de adsorción corresponde al óxido de grafeno para la especie de As (III) a pH 5 siendo de 0.26 mg/g, por otro lado, se registró que la mayor capacidad de adsorción para la misma especie con óxido de grafeno funcionalizado fue a pH 5 con un valor de 0.194 mg/g, alcanzando porcentajes de adsorción de 30.39% y 20.31% respectivamente

Para la especie de As (V) se registraron bajas capacidades de adsorción en comparación a la especie de As (III) alcanzando los valores más altos con óxido de grafeno a pH 7 de 0.08 mg/g, 10.16% de adsorción y con óxido de grafeno funcionalizado a pH 5 de 0.063 mg/g y 7.45% de adsorción. Para la especie de As(V) las mayores capacidades de adsorción se registran en el rango 7-11 con OG y en el rango 5-7 con OG funcionalizado.

La especiación de arsénico es significativamente afectada por el pH. El pH es un factor que no solo afecta la especiación de arsénico en agua, sino que a su vez afecta la carga de la superficie del adsorbente, cumpliéndose el principio que enuncia “La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial por ionización o adsorción de iones (o ambas) cuando se pone en contacto con un medio polar como el agua”, siendo que la superficie del adsorbente está cargada positivamente cuando el valor de equilibrio de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ y caso contrario cuando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ está cargada negativamente.

Debido a la singularidad de las especies de As (III) y As (V) los mecanismos de adsorción son diferentes. La atracción electrostática resulta el mecanismo más cierto que puede atribuírsele a la adsorción de As (V), mientras que el mecanismo relacionado a As (III) podría ser interpretado como la formación de complejones superficiales entre el As y las moléculas de los grupos funcionales desprotonados, sin embargo, este mecanismo sigue siendo ambiguo.

Se atribuye que la especie más adsorbida sea As (III) debido a que ésta existe como una molécula neutra en el rango de pH en estudio, por lo cual las reacciones de repulsión entre el arsénico y los adsorbentes utilizados es débil, resultando así que la adsorción sea favorecida sobre las superficies de OG y OG funcionalizado, sin embargo, la mayor capacidad de adsorción se muestra particularmente en el rango de pH 3-5 para ambos adsorbentes.

El óxido de grafeno funcionalizado registra mayores capacidades de adsorción en comparación al óxido de grafeno en el rango de pH 7-9, ambos materiales convergen en un declive a pH 11, este comportamiento puede ser explicado a que pH 11 hay una combinación de molécula aniónica de H_2AsO_3^- .

La remoción de arsénico se atribuye principalmente a la interacción con los grupos funcionales oxigenados presentes en los nanomateriales sintetizados, favoreciendo el mecanismo de formación de complejos, el óxido de grafeno tiene un gran potencial como adsorbente, sin embargo, basado a los resultados obtenidos se concluye que el uso de óxido de grafeno en las condiciones propuestas y estudiadas en este trabajo no es viable para la remoción de arsénico.

La propuesta de funcionalizar el óxido de grafeno con grupos sulfos buscaba mejorar la interacción adsorbente-adsorbato, por lo tanto, se esperaba una mayor afinidad y con ello obtener mayores capacidades de adsorción en los pH de estudio.

Las bajas capacidades de adsorción obtenidas con óxido de grafeno funcionalizado se atribuye a la existencia de reacciones de antagonismo o de competencia, la carga de la superficie del óxido de grafeno es negativa al añadir más iones de SO_4 provenientes del ácido sulfúrico se dio la competencia entre iones por el número reducido de sitios de unión respecto al número de iones que compiten.

VI. CONCLUSIONES

En base los resultados obtenidos conjunto los objetivos planteados en el presente trabajo, se concluye que:

Se logró la síntesis de óxido de grafeno a través de la ruta de Hummers mejorado usando como precursor hojuelas de grafito mineral. A través de la técnica de difracción de rayos X se estimó la distancia interplanar a lo largo del plano 002 para ambos nanomateriales lo cual sugiere la pérdida de la estructura cristalina del precursor y el grado de oxidación-exfoliación ultrasónica del grafito a óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado.

Los modos vibracionales encontrados en la espectroscopia Raman se atribuyen a los defectos inducidos en el OG por la variedad de grupos funcionales presentes.

A través de la microscopía electrónica de barrido se observa que tanto el OG y OG funcionalizado presentan una morfología que consiste en algunas láminas en disposición aleatoria, delgadas con ciertos bordes doblados concluyendo que ambas estructuras se tratan de un sólido desordenado.

Se determinaron cualitativamente los grupos funcionales presentes en OG y OG funcionalizado por medio de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y se comprobó la distribución de los grupos funcionales que sugiere el modelo propuesto de Lerf-Klinowski de la estructura del OG.

Por medio de la técnica microscópica de energía dispersa se obtuvo la composición elemental de ambos nanomateriales donde fue notorio el aumento del porcentaje de azufre contenido en la muestra después de la funcionalización.

Se identificó señales correspondientes al enlace S=O en FT-IR lo que confirma los resultados arrojados por EDS que existe azufre en la estructura del OG producto de la funcionalización, a su vez se identificó una señal de enlace S-S que se atribuye a impurezas inherentes al ácido sulfúrico puesto que no se esperaba ese tipo de enlace.

La especie de arsenito (As III) fue la mejor adsorbida sobre la superficie de ambos materiales, las mayores capacidades de adsorción se reportan tanto en el OG como en el OG funcionalizado a pH 5.

Comparando las capacidades de adsorción de ambos materiales, resulta que el OG supera al OG funcionalizado en el caso de la especie de arsenito en el rango de pH 3-5 sin embargo destacó mejor adsorción el OG funcionalizado a pH 7-9 y ambos materiales convergen a un declive a pH 11, comportamiento contrario fue observado para la especie de arsenato en donde en el rango pH 3-5 fue superior el OG funcionalizado, y 7-11 se mostró mejor adsorbente el OG.

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción no sigue el comportamiento esperado considerando que la funcionalización se llevó a cabo con el fin de mejorar las capacidades de adsorción del material volviéndolo más selectivo al aumentar la afinidad de las especies de arsénico a través de la inclusión del elemento azufre en la estructura, en ciertos rangos de pH para ambas especies se mejoró la adsorción con OG funcionalizado, sin embargo los valores más altos en la adsorción de ambos iones corresponden al óxido de grafeno.

El óxido de grafeno tiene un gran potencial como adsorbente de especies catiónicas por la alta reactividad de su estructura, sin embargo, basados en las condiciones estudiadas en este trabajo se concluye que para remover arsénico no resulta viable dado el alto costo asociado a su fabricación en comparación a adsorbentes como alúmina activada, y a las bajas capacidades de adsorción obtenidas.

VII. RECOMENDACIONES

- Determinar el mecanismo de adsorción de arsénico con óxido de grafeno mediante el análisis del material después de la adsorción con la ayuda de otras técnicas para así inferir en el mecanismo y proponer basado en ello funcionalizaciones con otras moléculas.
- Hacer uso de técnicas como XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X) después de la funcionalización para así poder dilucidar los tipos de enlaces que se producen entre las moléculas usadas en la funcionalización y los grupos funcionales de la estructura del óxido de grafeno.
- Evaluar parámetros cinéticos y termodinámicos sobre la capacidad de adsorción de arsénico.
- Determinar el punto de carga cero del OG y OG funcionalizado debido a que la distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante puesto que ayuda a explicar la adsorción de los iones y dilucidar el mecanismo de adsorción.
- Funcionalizar óxido de grafeno con moléculas orgánicas o con especies catiónicas para evitar reacciones antagónicas que no mejoran las capacidades de adsorción.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- Ahuja, S. (2008). The Problem of Arsenic Contamination of Groundwater. En Ahuja, S. (Ed.), *Arsenic contamination of groundwater* (pp. 20-23). Hoboken, United States: John Wiley & Sons.
- Barragne-Bigot, P. (2004). *Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por Arsénico en Nicaragua*. Managua: UNICEF.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J.-S., Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of The Total Environment*, 429, 2-35. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.024
- Capre, N. R. (1994). Normas CAPRE sobre calidad del agua para consumo humano. Recuperado de http://biblioteca.enacal.com.ni/bibliotec/Libros/pdf/CAPRE_Normas_Regional.pdf
- Cortés, A. D., Toro, A. (2015) Improving As(III) adsorption on Graphene based surfaces: impact of chemical doping. *Royal Society of Chemistry*, 17,1-9 doi:10.1039/c5cp013013e
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski., W. C., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240 doi:10.1039/b917103g
- Dimiev, A. M. (2017). "Graphene Oxide" Fundamentals and applications. (pp.10-15). University, Kazan, Russian Federation: John Wiley & Sons.
- Eckhard, W. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin, Germany: Walter de Gruyter GmbH & Co.
- Galande, C., Gao, W., Mathkar, A., Dattelbaum, A. M., Narayanan, T. N., Mohite, A. D., & Ajayan, P. M. (2014). Science and Engineering of Graphene Oxide. *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(6), 619-638.
- Gao, W. (2015). *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* (pp 5-10) Los Alamos, United States: Springer International Publishing.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature Mater.* 2007, Vol.6, 183–191.
- Henke, K. (2009). *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*: Wiley.

- Kremplova, M., Richtera, L., Kopel, P., Kensova, R., Blazkova, I., Milosavljevic, V., Kizek, R. (2016). Influence of oxidation stage and exfoliation extent of carbon-based materials on electrochemical detection of As (III). *International journal of electrochemical science*, 11(2), 1213-1227.
- Lata, Shen., Samadder, S.R. (2016) Removal of arsenic from water using Nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*, (166) 387-406
- Leermakers, C., Baeyens, W., De Gieter, M., Smedts, B., De Bisschop, C. M., & Morabito, R. (2006). "Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation." *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 10.
- Mandal, B. K., Suzuki, K. T. (2001). Arsenic round the world: a review. *Elsevier, Talanta* (58) 205-210.
- Manju, GN., Raji, C., Anirudhan, TS. (1998). Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Research*, 32 (10) 3062-70.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A. Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- Nordstrom, D. (2002). "Worldwide occurrences of arsenic in ground water." *Science* 296, Vol.296, 2143-2145.
- Pal, P. (2015). Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale UP: *Elsevier Science*.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). Arsenic Pollution: A Global Synthesis: Wiley.
- Pendolino, F. A. (2017). Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide. En Graphene Oxide in Environmental Remediation Process. *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*. 6-15
- Ray, S. C. (2015). "Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide." In "Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials" 43-45. *Elsevier Inc*.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D. G. (2002). "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters." *Appl. Geochem*, 17, 517-568.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270.

States, C. J. (2016). "Arsenic", Exposure Sources, Health Risks, and Mechanisms of Toxicity. Louisville, United States: Wiley

Yang, X. L. X. S. song. (2016). Arsenic adsorption from water using graphene-based materials as adsorbents: A critical review. *World Scientific*, Vol.24, 1-3.

IX. ANEXOS

9.1 Modelos estructurales

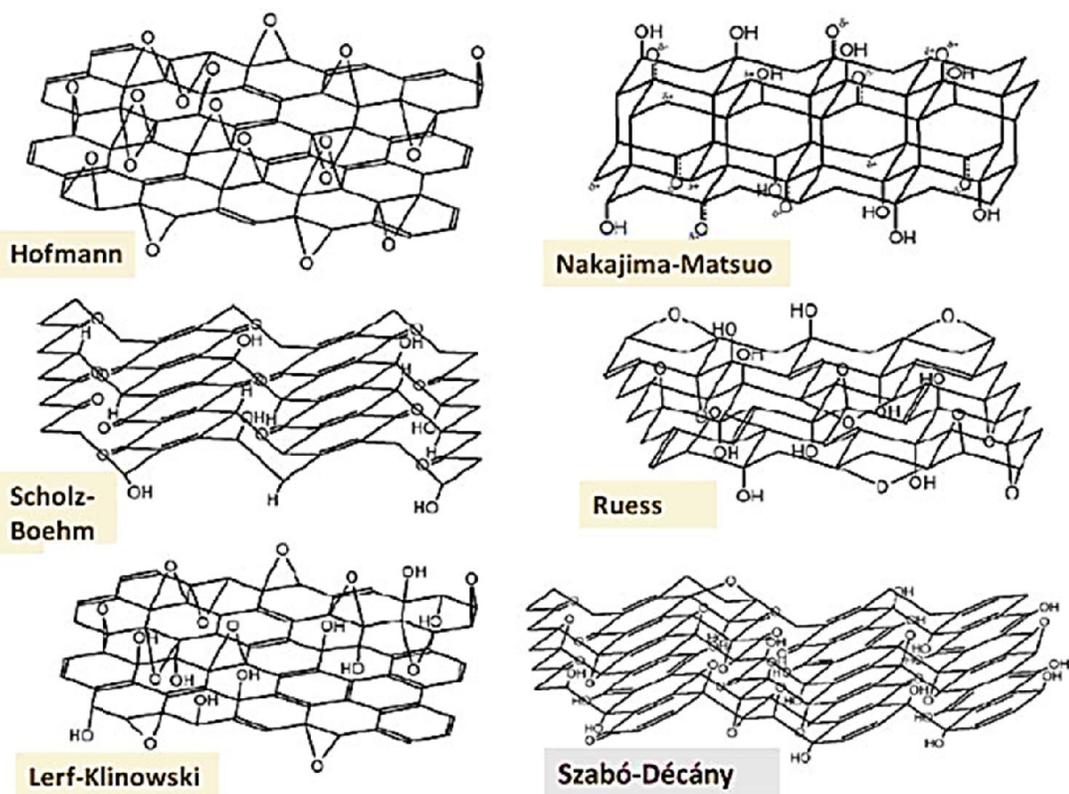


Figura 9.1 Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno (Galande et al., 2014)

9.2 Defectos estructurales

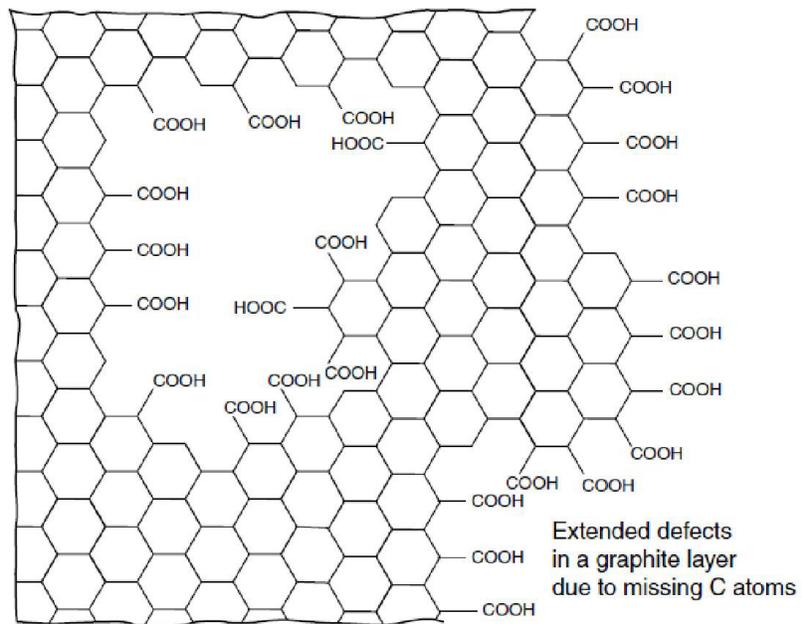


Figura 9.2 Posibles defectos estructurales en el óxido de grafeno (Dimiev, 2017)

9.3 Síntesis de óxido de grafeno

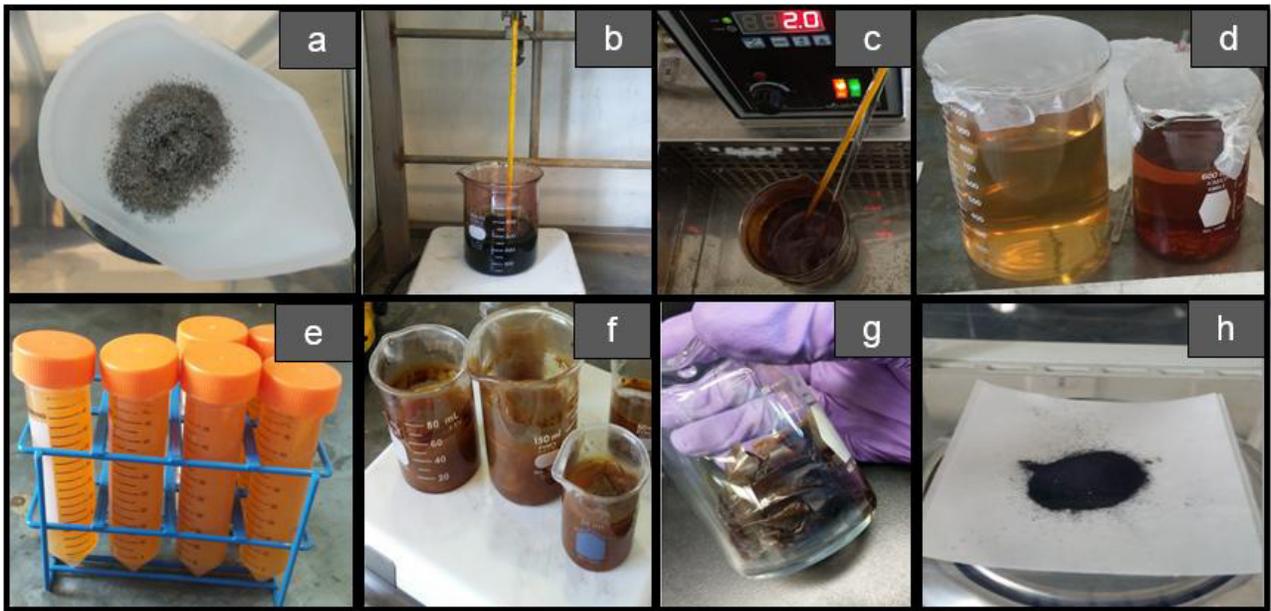


Figura 9.3 Síntesis de óxido de grafeno: a) precursor, “hojuelas de grafito” b) proceso de oxidación, mezcla de ácidos, KMnO_4 y grafito c) enfriamiento, adición de H_2O_2 d) dilución con agua desionizada hasta pH 1 e) múltiples lavados con agua, HCl , etanol f) coagulación con éter etílico g) secado h) molienda y producto final

9.4 Funcionalización de óxido de grafeno

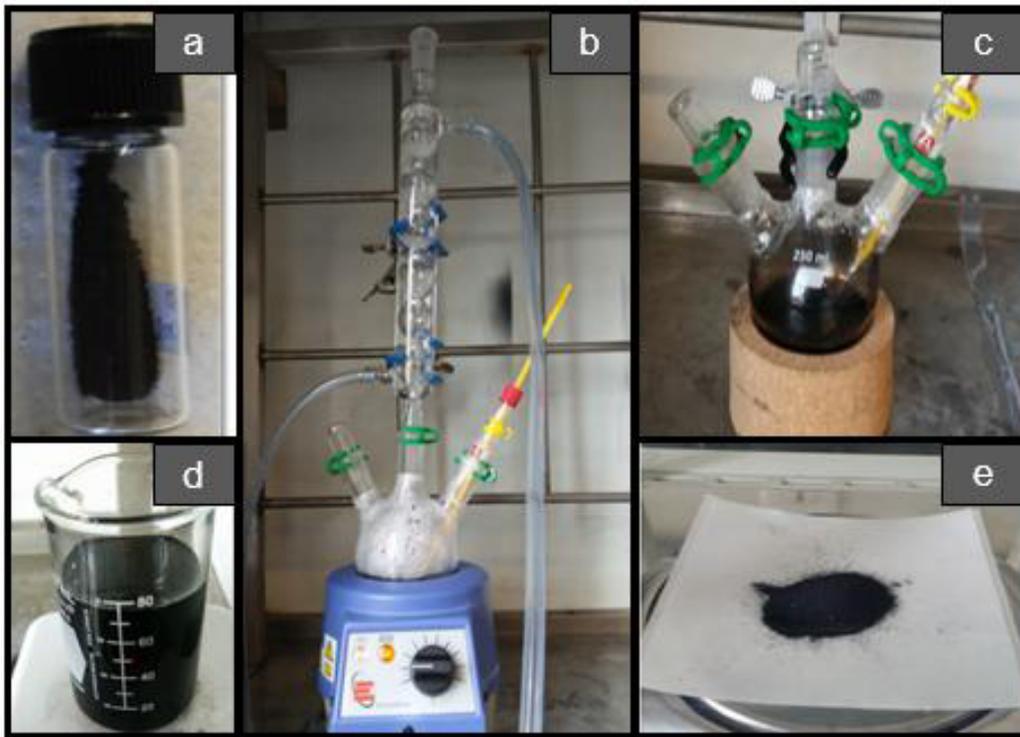


Figura 9.4 Funcionalización de óxido de grafeno: a) óxido de grafeno sintetizado
b) inmersión y reflujo con H_2SO_4 c) secado d) molienda y producto final

9.5 Distancia interplanar

La distancia interplanar se estima con base a la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

d , distancia interplanar (nm)

θ , ángulo de difracción (°)

λ , longitud de onda del rayo X (0.1540 nm)

n , número entero (1)

La tabla 6 resume el cálculo de las distancias interplanares de las hojuelas de grafito utilizadas en la síntesis, del óxido de grafito y óxido de grafeno obtenidos mediante el método de Hummer mejorado.

Tabla 9.1 Distancia interplanar del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno

Muestra	2θ (°)	d (nm)
Grafito	26.5	0.336
OG	9.6	0.90
OG funcionalizado	9.8	0.92

9.6 Pruebas de adsorción

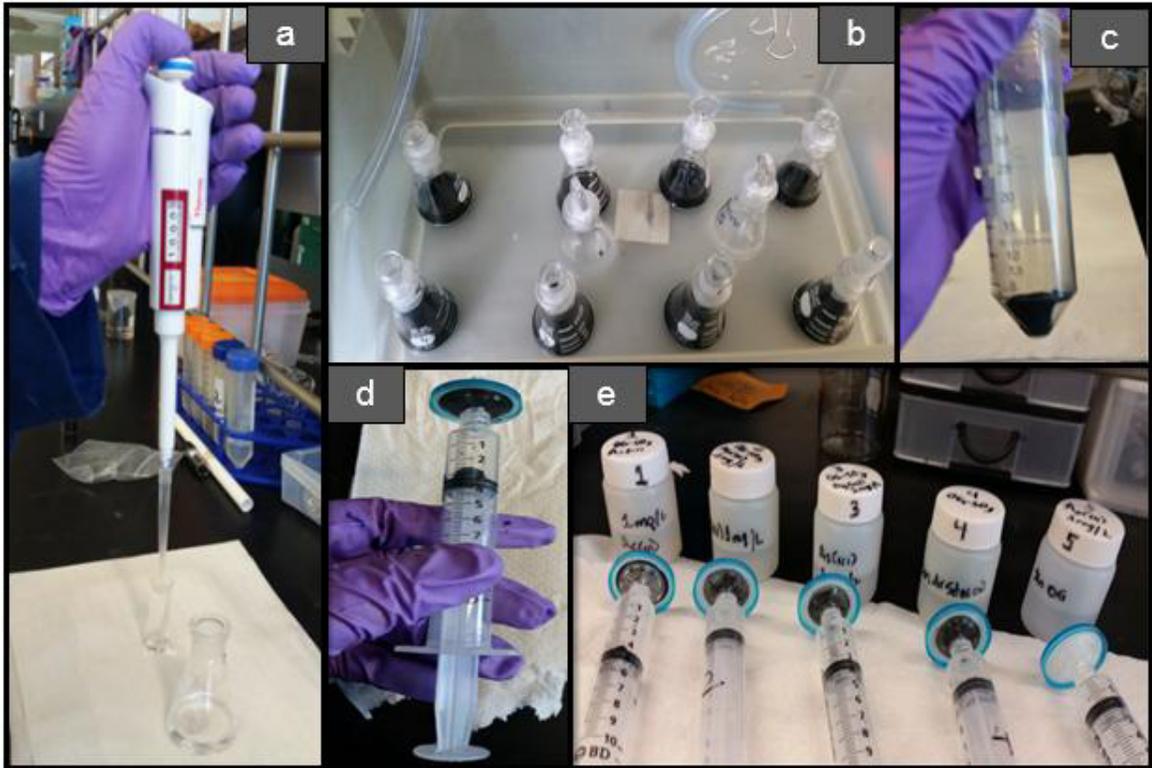


Figura 9.5 Pruebas de adsorción a) preparación de soluciones de arsénico b) agitación por 48 h c) centrifugación d) jeringa con filtro de polietersulfona e) conservación de muestras para análisis

Tabla 9.2 Capacidad y porcentaje de adsorción de especies acuosas de arsénico usando OG y OG funcionalizado

Valores de pH	Nanomaterial	As (III)		As(V)	
		q _e (mg/g)	% adsorción	q _e (mg/g)	% adsorción
3	OG	0.241	28.78	0.021	2.55
	OG-funcionalizado	0.154	17.36	0.031	3.73
5	OG	0.260	30.39	0.042	5.40
	OG-funcionalizado	0.194	20.31	0.063	7.45
7	OG	0.119	14.44	0.08	10.16
	OG-funcionalizado	0.150	17.72	0.05	5.95
9	OG	0.060	7.60	0.076	9.40
	OG-funcionalizado	0.113	13.936	0.032	4
11	OG	0.027	3.15	0.077	9.39
	OG-funcionalizado	0.008	0.89	0.008	0.99

ANEXO A