

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO

Cynthia V. Chaparro¹, Rafael Cabanzo¹, Enrique Mejía Ospino^{1}*

1: Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, Centro de Materiales y Nanociencias, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

*Contacto: emejia@uis.edu.co

RESUMEN

Se estudió la capacidad del óxido de grafeno obtenido químicamente, mediante la oxidación y posterior exfoliación del grafito, para remover colorantes catiónicos disueltos en agua como el azul de metileno (AM). A partir de los resultados, se plantea que la remoción es en mayor proporción de tipo física (fisisorción), originada por la atracción electrostática entre los grupos funcionales con oxígeno del óxido de grafeno y los cationes del colorante. Se evaluaron factores como concentración inicial del colorante, concentración de la dispersión de óxido de grafeno, tiempo de oxidación y pH de la dispersión de óxido de grafeno, relación en volumen y tiempo de contacto entre el colorante y el óxido de grafeno. Los resultados mostraron que el equilibrio de adsorción se alcanza en aproximadamente 2 minutos y que la capacidad de adsorción aumenta a valores altos de pH. El proceso de adsorción fue monitoreado usando espectroscopía UV-Vis y los datos obtenidos se ajustaron según el modelo de isoterma de Langmuir. El valor determinado para la adsorción del AM fue de 671.14 mg/g y el porcentaje de remoción alcanzado fue del 88,5% para este colorante. Se demostró que el óxido de grafeno es un adsorbente efectivo y que puede ser usado para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes.

Palabras clave: *Óxido de grafeno, Adsorción, Azul de metileno, Isotermas de adsorción*

ABSTRACT

In this work was studied the capacity of graphene oxide to remove cationic dyes dissolved in water. We use as dye prototype the methylene blue (AM). From the results, it is suggested that the remotion occur via physisorption, due to electrostatic attraction between the oxygen functional groups of graphene oxide and dye cations. Factors such as initial concentration of the dye, concentration of graphene oxide, oxidation time and pH, volume ratio and contact time between the dye and the graphene oxide were evaluated. Results showed that the adsorption equilibrium is reached in approximately 2 minutes and that the adsorption capacity increases at high pH values. The adsorption process was monitored using UV -Vis spectroscopy and the data were adjusted according to the Langmuir isotherm model. The value determined for the adsorption of AM was 671.14 mg / g and the removal percentage of 88.5 % was achieved for this dye. It was demonstrated that the graphene oxide is an effective adsorbent and could be used to treat effluents contaminated with dyes.

Keywords: Graphene oxide, adsorption, Langmuir isotherm, Methylene blue

1. INTRODUCCIÓN

Los colorantes se utilizan en la industria, particularmente en textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, fármacos y alimentos, para impartirle color a sus diferentes productos. El uso de estas sustancias es importante para embellecer el elemento final pero a su vez presenta una serie de desventajas ya que la mayoría de los tintes utilizados son tóxicos y persistentes en la naturaleza. La descarga indiscriminada de aguas residuales contaminadas con colorantes en efluentes naturales representa un gran problema ya que la presencia de estas sustancias impide la realización de fotosíntesis por parte de las plantas acuáticas provocando serios problemas a estos ecosistemas.

La remoción de colorantes de las aguas residuales implica una tarea difícil ya que en la actualidad no existe un tratamiento único o un proceso adecuado debido a la naturaleza compleja de estas sustancias [1]. Diversos procesos de tratamiento se han aplicado para tal fin, tales como: degradación fotocatalítica, degradación sonoquímica, ultrafiltración micelar mejorada, membranas de intercambio catiónico, degradación electroquímica, procesos de adsorción/precipitación, degradación química y biológica y adsorción sobre carbón activado, entre otros [2,3]. Sin embargo, ninguno soluciona el problema de raíz porque al implementar algunos de estos métodos, se pueden generar productos secundarios que son incluso más tóxicos que los mismos colorantes.

Se ha observado que el método de adsorción del colorante sobre soportes sólidos como el carbón activado es el más eficiente, pero el elevado costo de los carbones activados comerciales hace de este proceso una alternativa no rentable [2]. Este hecho ha motivado la búsqueda de otros materiales adsorbentes a base de carbono, los cuales son conocidos por su alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos.

Entre esos materiales, el óxido de grafeno, un nuevo material de carbono, constituye una nueva opción para el tratamiento de aguas residuales ya que gracias a sus características estructurales y a sus propiedades físicas y químicas puede actuar como adsorbente de los colorantes disueltos presentes en estos efluentes [4, 5, 6].

Con este trabajo de investigación se demuestra la efectividad del óxido de grafeno como adsorbente de colorantes y se promueve como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

2. MATERIALES Y MÉTODO

2.1. Síntesis del óxido de grafeno

Se sintetizó el óxido de grafeno mediante el procedimiento desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander. Este proceso se dividió en varias etapas. Inició con la exfoliación ácida en baño ultrasónico del grafito para iniciar la separación de las láminas. Luego de preparar el material inicial, siguió el proceso de oxidación en fase líquida del grafito. En esta etapa se llevó a cabo una reacción oxidativa con permanganato de potasio a partir de la cual se generaron los grupos funcionales característicos del óxido de grafeno en las láminas del grafito. Al finalizar la reacción de oxidación, se realizó

una reducción del agente oxidante residual utilizando peróxido de hidrógeno y se continuó con la hidrólisis del grafito para estabilizar los grupos funcionales. Al cabo de 21 horas de esta última etapa, se procedió a realizar la purificación del óxido de grafito mediante centrifugación. Una vez purificado este material, se realizó la conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno mediante un proceso de sonicación fuerte hasta lograr la dispersión y estabilización en agua del material. Finalmente, se determinó la concentración de la dispersión acuosa de óxido de grafeno obtenida y se realizó su caracterización mediante espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta y dispersión dinámica de luz (DLS).

2.2. Experimentos de adsorción

2.2.1 Por lotes

Se prepararon soluciones del colorante de 5, 10, 20, 30 y 50 mg/L de concentración. Con cada concentración se realizó el siguiente procedimiento: se adicionaron 4 mL de solución de colorante en un tubo falcon de 15 mL y sobre este se adicionó 1 mL de la dispersión de óxido de grafeno, inmediatamente se sometió a agitación en un vortex durante un tiempo determinado (según el experimento), cumplido este tiempo se dejó el tubo en reposo durante 10 minutos y luego se centrifugó la solución durante 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, al líquido sobrenadante, se le tomó la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción.

2.2.2 *in situ*

En este método se midieron las isothermas de adsorción en el espectrofotómetro UV-vis. Se prepararon soluciones del colorante de 5, 10, 20, 30 y 50 mg/L de concentración. Con cada concentración se realizó el siguiente procedimiento: se adicionaron 2,5 mL de solución de colorante en la celda de cuarzo y esta se introdujo en el porta muestras del espectrofotómetro, se tomaron 0,540 mL de la dispersión de óxido de grafeno con una micropipeta y se adicionaron en la cubeta de cuarzo, inmediatamente se cerró el compartimiento del porta muestras y se activó el programa para tomar la cinética de adsorción durante un periodo de 600 segundos a la longitud de onda de máxima absorción correspondiente a cada colorante. Terminado el tiempo de reacción, se adicionó el volumen contenido en la cubeta de cuarzo en un tubo falcon de 15 mL y se centrifugó. Se tomó la absorbancia del líquido sobrenadante a la longitud de onda de máxima absorción correspondiente para determinar la concentración en equilibrio.

2.2.3 Variación de la adsorción en función del pH

La medida de la cantidad de adsorción de colorante en función del pH se hizo por el método “*in situ*”, variando previamente el pH de la dispersión de óxido de grafeno, adicionándole a 10 mL de la dispersión 500 μ L de HCl o NaOH de concentración 0,1 M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del óxido de grafeno

El espectro infrarrojo reveló la presencia de los grupos funcionales con oxígeno característicos del óxido de grafeno. En el perfil cromatográfico se observa una banda a (1) 3358 cm^{-1} característica de la tensión del grupo $-\text{OH}$; a (2) 1720 y a (3) 1621 cm^{-1} aparecen dos bandas que se atribuyen a la vibración de tensión del $\text{C}=\text{O}$ y del $\text{C}=\text{C}$, respectivamente; a (4) 1348 cm^{-1} se encuentra una banda que corresponde a la tensión de los enlaces $\text{C}-\text{OH}$ y a (5) 1222 y (6) 1047

cm^{-1} aparecen dos bandas asociadas a las tensiones $\text{Csp}^2\text{-O}$ y $\text{Csp}^3\text{-O}$ respectivamente. (Ver Figura 1).

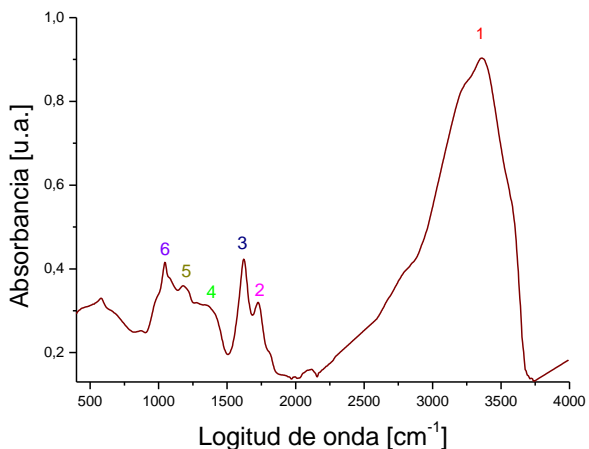


Figura 1. Espectro infrarrojo experimental del óxido de grafeno.

El espectro de absorción muestra las dos bandas características del óxido de grafeno; una que corresponde a la transición de los enlaces C-C aromáticos localizada a (1) 231 nm y la otra a (2) 300 nm debida a la transición de los enlaces C-O. (Ver Figura 2).

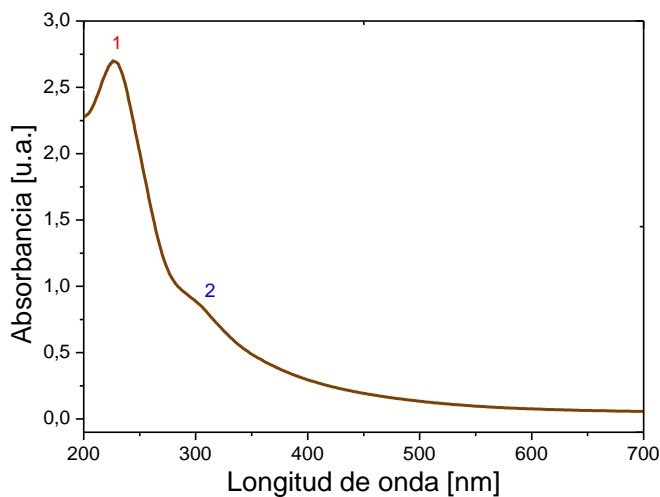


Figura 2. Espectro UV-Vis del óxido de grafeno.

La medición de la distribución de tamaño mostró que las partículas del óxido de grafeno se encuentra en un rango de 100 a 1000 nm con un diámetro promedio de 138.1 nm y el potencial Z con un valor negativo, sugirió que la dispersión es estable y que presenta afinidad por sustancias electropositivas [7].

3.2. Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se hicieron con soluciones acuosas del colorante azul de metileno el cual tiene una longitud de absorción máxima a 664 nm, esta longitud de onda se utilizó como referencia para determinar la capacidad de adsorción del óxido de grafeno.

Para determinar la cantidad de colorante removida por el óxido de grafeno, se evaluaron cuatro parámetros: la concentración de colorante, la concentración del óxido de grafeno, el tiempo de oxidación del grafito y la relación volumen óxido de grafeno/colorante. Los experimentos demostraron que para el trabajo realizado el mejor rango de concentración de la solución de colorante fue de 5 a 50 mg/L ya que a concentraciones mayores el agregado formado en el proceso de adsorción fue muy difícil de remover por centrifugación debido a que el carácter hidrofílico del óxido de grafeno se pierde al aumentar la cantidad de moléculas de colorante adheridas a su superficie. Estos disminuyen la cantidad de grupos con oxígeno disponibles y se favorecen la formación de un coloide hidrofóbico. No se utilizó ningún tipo de filtro para evitar que se perdiera colorante por una acción diferente a la del óxido de grafeno.

La concentración del óxido de colorante jugó un papel importante en la adsorción. Se esperaba que a mayores concentraciones del óxido hubiera una mayor cantidad de colorante removido pero los experimentos realizados mostraron otros resultados. A altas concentraciones del óxido de grafeno, la absorbancia del azul de metileno a una concentración específica, disminuía en menor proporción que cuando se utilizaba una concentración menor del óxido. A partir de numerosas repeticiones se pudo determinar que la concentración de OG que inducía una mayor remoción de colorante fue de 1mg/mL. Se sugiere que el óxido de grafeno absorbe radiación a la longitud de onda de máxima absorción del colorante y que esta radiación es directamente proporcional a la concentración; al poner en contacto la dispersión de OG y la solución de colorante, las absorbancias de los dos sistemas se suman y este efecto se manifiesta en el aumento de la absorbancia a altas concentraciones del óxido.

Respecto al tiempo de oxidación del grafito se observó que cuando se dejó oxidar el grafito por más tiempo, hubo mayor remoción de colorante por parte del óxido de grafeno. Este resultado se puede atribuir al volumen de grupos funcionales con oxígeno formados en la reacción de oxidación, los cuales aumentan al aumentar el tiempo de reacción del grafito con el permanganato de potasio.

El último factor evaluado fue la relación volumen OG/colorante que también influye de una manera determinante sobre la cantidad de colorante removido. Cuando se utilizó una relación 1:1 óxido de grafeno:colorante, se observó que la disminución de la absorbancia fue menor que cuando se utilizó un volumen menor del óxido de grafeno. Este resultado se puede atribuir al hecho de que la dispersión de óxido de grafeno presenta una coloración que aumenta con la concentración por lo que se repitió el fenómeno adición de absorbancias dispersión-colorante que dificultó una medida real de la cantidad de colorante removido. Se realizaron varios experimentos variando la proporción de los volúmenes de la dispersión y el colorante y finalmente se pudo determinar que la relación más adecuada fue de 1:4 óxido de grafeno:colorante. Así, por cada mililitro de óxido se utilizaron 4 mililitros de solución de azul de metileno.

Una vez establecidos los parámetros de trabajo se realizaron los experimentos necesarios para determinar cuantitativamente remoción de colorante por el óxido de grafeno mediante el uso de modelos de isothermas de adsorción. Se propone que las interacciones electrostáticas entre los cationes de colorante y los grupos con densidad de carga negativa del óxido de grafeno son las responsables del fenómeno de adsorción que se da entre el colorante y el material. La debilidad de las fuerzas electrostáticas permite inferir que la adsorción que ocurre en mayor proporción es de tipo físico (fisisorción) ya que las condiciones de trabajo no son tan drásticas como para llegar a considerar una adsorción química. Otro tipo de fuerza también no enlazante que se considera está presente en la adsorción de un colorante catiónico sobre el óxido de grafeno es la tipo que se da entre anillos aromáticos presentes en las estructuras de las sustancias implicadas. Se obtuvo un porcentaje de remoción del azul de metileno del 88.5% en el rango de concentración utilizado del colorante.

Se utilizaron los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para ajustar los resultados obtenidos y se pudo comprobar que nuestro sistema se comporta según el modelo de Langmuir que propone que todos los centros de adsorción presentes en la superficie de las láminas del óxido de grafeno son homogéneas y que sólo una molécula de colorante interactúa con uno de estos centros activos lo que induce a la formación de monocapas. Este modelo se representa matemáticamente mediante la expresión

$$q_t = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio [mg/g], C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato [mg/L] y q_m y K_L son las constantes de Langmuir relacionados con la capacidad máxima de adsorción (capacidad de monocapa) y la energía de adsorción, respectivamente. Al graficar $1/q_e$ en función de $1/C_e$, se obtiene una línea recta con pendiente $1/K_L q_m$ e intersección $1/q_m$ [8]. La figura 3 muestra la variación de la concentración en función del tiempo de una solución de azul de metileno de concentración inicial 5 mg/L por acción del óxido de grafeno (1 mg/mL).

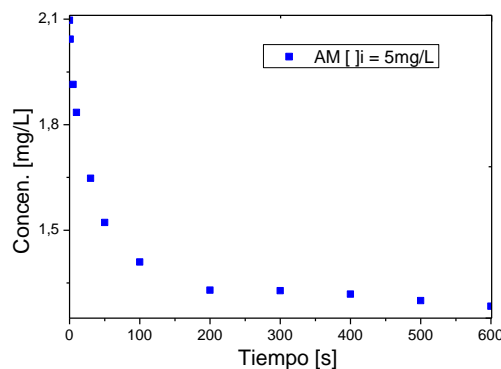


Figura 3. Variación de la concentración del colorante en función del tiempo por acción del óxido de grafeno.

Se puede observar en la gráfica cómo la variación de la concentración empieza a ser casi constante desde aproximadamente 200 segundos de contacto, lo que permite inferir que el tiempo de equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente.

Estos resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales permiten determinar de manera cuantitativa la relación entre la cantidad de adsorción y la concentración en equilibrio del colorante y se muestra la tendencia de los mismos en la figura 4.

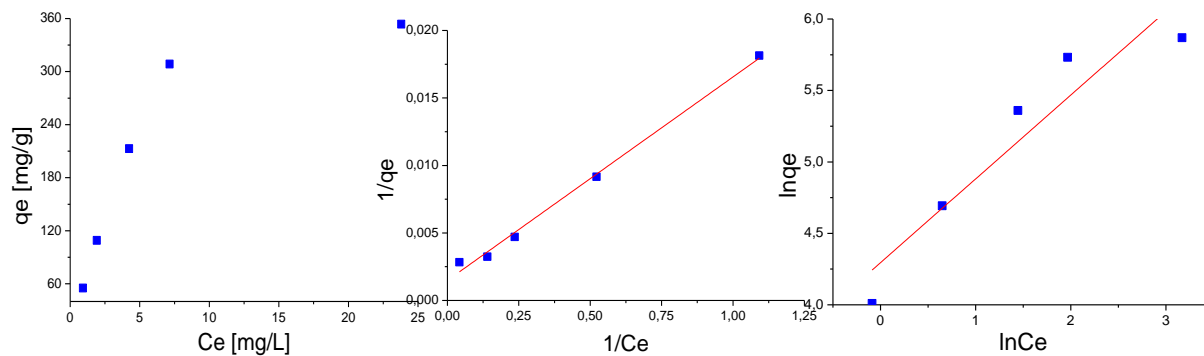


Figura 4. (a) Isoterma de adsorción del azul de metileno, (b) ajuste según el modelo de Langmuir y (c) ajuste según el modelo de Freundlich.

Para determinar las isotermas de adsorción se grafica q_e versus C_e . El ajuste se realiza linealizando la gráfica de q_e versus C_e ; para el modelo de Langmuir, esto se logra graficando $1/q_e$ versus $1/C_e$; a su vez, el ajuste según el modelo de Freundlich se obtiene graficando $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$.

Claramente se observa que los datos se ajustan mejor según el modelo de Langmuir ya que un mayor número de datos experimentales siguen una tendencia lineal, hecho que se confirma con el índice de correlación (R^2). Lo anterior revela que el OG muestra un carácter homogéneo en su superficie a pesar los diferentes grupos funcionales presentes y sugiere que todas las moléculas de colorante que se adsorben sobre el OG tienen la misma energía de activación de adsorción. También se observa que la adsorción tiende hacia la saturación a valores altos de concentración del colorante, esto reconfirma que el proceso sigue el comportamiento de Langmuir. En la tabla 1, q_m representa la máxima cantidad de colorante requerida por unidad de peso del adsorbente para cubrir completamente una monocapa y K_L representa la constante de adsorción de Langmuir [9,10].

Tabla 1. Parámetros de ajuste para la adsorción del colorante sobre OG.

	Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
	K_L [L/mg]	q_m [mg/g]	R^2	R_L	K_F [(mg/g)(1/mg) $^{1/n}$]	$1/n$	R^2
AM/OG	0,0988	671,14	0,993	$2,9 \times 10^{-5}$	73,335	0,586	0,853

Efecto del pH

El pH tuvo una influencia importante en el proceso de adsorción dado que al variar esta propiedad, se regula la ionización tanto del óxido de grafeno como de los colorantes. Por lo regular, a altos valores de pH, el OG aumenta su capacidad de adsorción ya que se favorece la desprotonación de los grupos funcionales del material y aumenta su densidad de carga negativa, favoreciendo las interacciones electrostáticas con el colorante [4,5].

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos revelaron que el óxido de grafeno sintetizado según el protocolo desarrollado en el grupo de investigación LEAM presenta una alta aplicación como adsorbente de colorantes catiónicos. La eficiencia de la remoción del colorante es del 88%. Se observó que la capacidad de adsorción aumenta al aumentar el pH de la dispersión de OG y decrece a valores bajos de pH, este resultado confirma que las atracciones electrostáticas predominan en el proceso de adsorción. La isoterma de adsorción colorante se ajusta según el modelo de Langmuir, que propone que la superficie del óxido de grafeno es homogénea y que todos los sitios activos de adsorción son equivalentes. El equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente, se observó que a los 200 segundos de contacto del óxido de grafeno con el colorante, la variación de la concentración es prácticamente constante.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANSILLA, Héctor, LIZAMA, Cristian, Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Comisión Nacional de Energía, Cap. 13, 2010.
2. FORGACS, Esther, CSERHÁTI, Tibor, OROS, Gyula, "Removal of synthetic dye from wastewaters: a review", Environment International 30 953-971, 2004
3. GIL, Edison, QUINTERO, Luisa, Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺, Universidad EAFIT, vol. 43, 2007.
4. YANG, Sheng-Tao, et al, "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide", Journal of Colloid and Interface Science, 359, 24-29, 2011.
5. ZHANG, Wenjie, et al, "Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide", Bull Environ Contam Toxicol 87:86-90, 2011.
6. RAMESHA, G.K. et al, "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", Journal of Colloid and Interface Science. 361 270-277, 2011.
7. GÓMEZ Iván, "Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido". Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012.

8. HAMEED, B. H., “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials* 141 819-825, 2007.
9. FERNANDES, Andreia, “Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat”, *Journal of Molecular Structure* 982 62-65, 2010.
10. ZHANG, Zhengyong, “Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis”, *Applied Surface Science* 256 2569-2576, 2010.