

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**APLICABILIDAD DEL COMPOSITO GOETHITA - ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO PARA REMOVER CIANURO DE AGUAS
CONTAMINADAS**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL**

PAULO MAURO TOLEDO ELIZALDE

paulotoledoe95@gmail.com

DIRECTOR: QUÍM. KATHERINE ROCÍO VACA ESCOBAR, PHD

kathyvaca22@hotmail.com

CODIRECTOR: Mtr. NATHALIA VALENCIA

nathalia.valencia@gmail.edu.ec

Quito, febrero 2023

AVAL

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Paulo Mauro Toledo Elizalde, bajo nuestra supervisión.



KATHERINE VACA

DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN



NATHALIA VALENCIA

CODIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo Paulo Mauro Toledo Elizalde, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración dejo constancia de que la Escuela Politécnica Nacional podrá hacer uso del presente trabajo según los términos estipulados en la Ley, Reglamentos y Normas vigentes.



Paulo Mauro Toledo Elizalde

DEDICATORIA

A mis padres, que, mediante su ejemplo del trabajo duro y bien realizado, es posible lograr objetivos inalcanzables. Esta investigación se lo dedico a ellos.

AGRADECIMIENTO

Primero agradecer a la Escuela Politécnica Nacional por abrirme las puertas y formarme como profesional. Quisiera agradecer a la ESPE y la PUCE por facilitarme herramientas de análisis. Al Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada por sus incalculables aportes. A la Dra. León, Quím. Carlos Vásquez de INPC, PhD. Patricio Espinosa, Mtr. Nathalia Valencia y PhD. Katherine Vaca que gracias a su paciencia e ingenio pudo encontrar soluciones viables, gracias a ella, el presente trabajo pudo salir adelante.

Esta investigación no habría sido posible sin el apoyo incondicional de mis padres, que han sido fuente de inspiración durante todo este proceso. A mis hermanos por brindarme de su compañía. Y a todos mis amigos con los cuales me formé como profesional; Fernanda Iles, Jonathan Cevallos y en especial a Dayana Magno, quien me demostró el verdadero significado de una amistad incondicional.

Agradezco a mis amigos de toda la vida; Paúl, Denys, Gisela, José, Saulo, Alex y Vinicio quienes han visto este proceso de crecimiento profesional y darme ese apoyo moral muy particular de ellos.

Un especial e infinito agradecimiento a Ana María Chicaiza, quien estuvo a mi lado en los momentos más duros de esta travesía, a quien debo mucho por donde estoy ahora y me permite mejorar como ser humano gracias al amor que me brinda.

Agradezco a Jairo Jimpikit por aportar de su gran conocimiento y compañía.

Por último y no menos importante, a Dios, por darme fuerza y sabiduría para seguir en este camino llamado vida.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AVAL	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ÍNDICE DE anexos	X
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.2 HIPÓTESIS	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
2 MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA.....	5
2.2 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA	5
2.2.1 Microorganismos patógenos.....	5
2.2.2 Desechos orgánicos	5
2.2.3 Nutrientes vegetales inorgánicos.....	5
2.2.4 Compuestos orgánicos	5
2.2.5 Materiales en suspensión y sedimentos	6
2.2.6 Sustancias radiactivas	6
2.2.7 Contaminación térmica	6
2.2.8 Sustancias químicas inorgánicas.....	6
2.3 PRINCIPALES TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE CIANURO DE AGUAS CONTAMINADAS	6
2.3.1 Oxidación con peróxido de hidrógeno.....	6
2.3.2 Cloración alcalina	7
2.3.3 Oxidación con ácido de Caro.....	7
2.3.4 INCO SO ₂ /Aire.....	7
2.3.5 Carbón activado	8
2.4 PROCESO DE ADSORCIÓN	8
2.4.1 PRINCIPIOS, TIPOS, VENTAJAS Y FACTORES QUE INFLUYEN	8

2.4.2	Tipos De Adsorción	9
2.5	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	9
2.5.1	Isoterma de Freundlich	10
2.5.2	Isoterma de Langmüir.....	10
2.6	VENTAJAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	11
2.7	FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN	11
2.7.1	Naturaleza del adsorbente.....	11
2.8	LA GOETHITA Y EL ÓXIDO DE GRAFENO COMO MATERIALES ADSORBENTES	12
2.8.1	GOETHITA.....	12
2.8.2	ÓXIDO DE GRAFENO (GO).....	13
2.9	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.....	14
2.9.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	14
2.9.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 15	
2.9.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	15
2.9.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	15
3	METODOLOGÍA.....	16
3.1	ELABORACIÓN DE AGITADORES MAGNÉTICOS.....	16
3.2	LIMPIEZA DEL GRAFITO.....	16
3.3	SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	17
3.4	SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS GOETHITA - ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	17
3.4.1	SÍNTESIS DEL COMPOSITO 1.....	18
3.4.2	SÍNTESIS DEL COMPOSITO 2.....	18
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	18
3.5.1	MORFOLOGÍA	18
3.5.2	MICROESTRUCTURA	18
3.6	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	19
3.6.1	DETERMINACIÓN DEL VALOR DE pH ÓPTIMO.....	19
3.6.2	CURVA DE CALIBRACIÓN	19
3.6.3	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	19
3.6.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	20
3.6.5	DETERMINACIÓN DE CIANURO	20
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1	LIMPIEZA DEL GRAFITO.....	21
4.2	SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	21

4.3	SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS GOETHITA - ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO	23
4.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	24
4.4.1	MORFOLOGÍA	24
4.4.2	MICROESTRUCTURA	27
4.5	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	34
4.5.1	Determinación del pH óptimo para adsorción de cianuro	34
4.5.2	CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	35
4.5.3	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	36
4.5.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CIANURO	38
4.6	ANÁLISIS DE COSTOS DE LA TECNOLOGÍA APLICADA.....	49
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
5.1	CONCLUSIONES.....	50
5.2	RECOMENDACIONES.....	51
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
	ANEXOS.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina de goethita.....	13
Figura 2. Estructura del óxido de grafeno	14
Figura 3. Elaboración de agitadores magnéticos	16
Figura 4. Producto final en la síntesis de óxido de grafeno	22
Figura 5. Secado de material lavado.....	22
Figura 6. Síntesis de los compositos de α -FeOOH/rGO.....	23
Figura 7. Compositos sintetizados	24
Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de grafito.....	25
Figura 9. Microscopía electrónica de barrido de GO	25
.....	25
Figura 10. Microscopía electrónica de barrido de composito 1.....	26
.....	26
Figura 11. Microscopía electrónica de barrido de composito 2.....	27
Figura 12. Difracción de rayos X de grafito	28
Figura 13. Difracción de rayos X de GO.....	28
Figura 14. Difracción de rayos de composito 1	29
Figura 15. Difracción de rayos X de composito 2.....	29
Figura 16. Espectro FTIR de los compositos sintetizados	31
Figura 17. Espectro Raman de grafito	32
Figura 18. Espectro Raman de GO.....	33
Figura 19. Espectro Raman de composito 1	33
Figura 20. Espectro Raman de composito 2	34
Figura 21. Equilibrio de las especies de cianuro	35
Figura 22. Curva de calibración del cianuro	36
Figura 23. Cinética de adsorción para GO, composito 1 y 2	37
Figura 24. Isotermas no linealizadas para la adsorción de cianuro de los compositos 1 y 2 (α -FeOOH/rGO).....	39
Figura 25. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el GO	40
Figura 26. Isotermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el GO	41
Figura 27. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el composito 1	43
Figura 28. Isotermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el composito 1	44
Figura 29. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el composito 2	46
Figura 30. Isotermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el composito 2	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros asociados a las isothermas para el GO.....	43
Tabla 2. Parámetros asociados a las isothermas para el composito 1	45
Tabla 3. Parámetros asociados a las isothermas para el composito 2.....	48
Tabla 4. Costos de producción de 1 g de GO	49

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1.	Datos experimentales curva de calibración de cianuro.....	62
Anexo 2.	Datos experimentales tiempo de equilibrio	63
Anexo 3.	Datos experimentales isothermas de adsorción	64
Anexo 4.	Datos experimentales asociados a isothermas de Langmuir y Freundlich	65

RESUMEN

El presente trabajo estudió la adsorción del ion cianuro (CN^-) en tres diferentes materiales; óxido de grafeno (GO) y dos compositos de goethita/óxido de grafeno reducido (α -FeOOH/rGO) en diferentes proporciones de masa; 100 mg GO / 69,50 g FeSO_4 (1,43 mg GO/g FeSO_4) para el composito 1 y 100 mg GO / 17,38 g FeSO_4 (5,75 mg GO/g FeSO_4) para el composito 2. La síntesis se realizó a partir de grafito puro siguiendo la metodología descrita ampliamente en la literatura. Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF), con lo que se puede observar una clara diferencia en la distribución de la goethita entre los compositos 1 y 2, en el segundo, la superficie es más uniforme y espaciada dada a su menor relación rGO/ α -FeOOH al momento de sintetizarlo.

Los resultados muestran, para la adsorción de CN^- el mejor material resultó ser el composito 2 con una capacidad de $116.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, luego el composito 1 y el GO con una capacidad de $97.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $53.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, gracias a la capacidad de los compositos de adquirir carga según el medio que se encuentra, permitiendo una remoción varias veces mayor a de materiales convencionales.

PALABRAS CLAVE: cianuro, óxido de grafeno, minería, adsorción, goethita

ABSTRACT

The present work studied the adsorption of cyanide ion (CN^-) on three different materials; graphene oxide (GO) and two composites of goethite/reduced graphene oxide (α -FeOOH/rGO) at different mass ratios; 100 mg GO / 69.50 g FeSO_4 (1.43 mg GO/g FeSO_4) for composite 1 and 100 mg GO / 17.38 g FeSO_4 (5.75 mg GO/g FeSO_4) for composite 2. The synthesis was carried out from pure graphite following the methodology described widely in the literature. The synthesized composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), showing a clear difference in the distribution of the goethite nanosheets between composites 1 and 2, in the second one, the surface is more uniform and spaced due to its lower rGO/ α -FeOOH ratio at the time of synthesis.

The results show, for the adsorption of CN^- the best material turned out to be composite 2 with a capacity of $116.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, then composite 1 and GO with a capacity of $97.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $53.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. Thanks to the ability of composites to acquire load depending on the medium they are in, allowing several times greater removal than conventional materials.

KEYWORDS: cyanide, graphene oxide, mining, adsorption, goethite

1 INTRODUCCIÓN

La extracción minera ha sido un aporte para el desarrollo de la sociedad y un importante beneficio económico para varias naciones; sin embargo, esta misma es causante de una contaminación considerable al ambiente, donde una de las afectaciones más graves reposa en el deterioro de la calidad del agua (Rodríguez & García, 2006). En la industria minera, los procesos están fuertemente ligados con la utilización del cianuro por su alta afinidad al oro y la plata, permitiendo lixiviar de forma selectiva estos metales preciosos (Kuyucak & Akcil, 2013). A pesar de la mala reputación que lleva la industria minera, la demanda de metales y otros minerales continúa a pesar de su desconfianza. Los incentivos como reducciones fiscales a la inversión privada en la actividad minera, ha provocado su crecimiento significativo en países como Chile, México, Argentina, Perú, Brasil y Venezuela (Sánchez Vázquez et al., 2016). Cada vez, la extracción minera se traslada a regiones más remotas y, a veces, más sensibles al ambiente (Mudder & Botz, 2004).

Objetivamente, una de las alteraciones que provoca la industria minera es la liberación y descarga de contaminantes al recurso hídrico con metales pesados, metaloides, cianuro y sedimentos que llegan a producir impactos significativos principalmente sobre los ecosistemas acuíferos, llevando a los países desarrollados a extensas investigaciones y el desarrollo de políticas y regularizaciones ambientales con el fin de minimizar sus efectos sobre el ambiente (Tarras-Wahlber et al., 2000).

El ion cianuro (CN^-) ha sido el principal reactivo de lixiviación en la extracción de oro por más de 100 años, debido a su alta eficiencia y costo relativamente bajo; sin embargo, la industria minera no es el sector que más usa de este reactivo (Hilson & Monhemius, 2006), la industria química anualmente usa más del 80% del cianuro en la producción de materiales orgánicos (nitrilo, Nylon y los plásticos de acrílico), pegamentos, plásticos, pinturas, solventes y esmaltes, herbicidas, plaguicidas y fungicidas, en la industria del acero y joyerías, incluso en las farmacéuticas. Solo el 20% del cianuro total es dirigido para obtener cianuro de sodio, del cual el 90% es usado en operaciones mineras en todo el mundo con la finalidad de recuperar oro, siendo un total del 18% de la producción mundial del cianuro (Hilson & Monhemius, 2006).

Los compuestos que contienen cianuro no solo son de origen antropogénico, pueden encontrarse en la naturaleza en una gran variedad de especies de insectos, animales y plantas, por ejemplo, una muy en particular, causante de un gran número de casos de envenenamiento, es la yuca (planta cianogénica, que si no se la prepara adecuadamente

puede liberar cianuro a niveles tóxicos). Diversos estudios indican que la concentración de este compuesto va desde los 81 ppm hasta los 500 ppm dependiendo la parte de la planta. Las almendras, albaricoques, bambúes, frijoles germinados, cerezas, aceitunas, papas, soya, nueces e incluso en la cafeína contiene moléculas de cianuro (Guerrero, 2005; Kuyucak & Akcil, 2013; Mudder & Botz, 2004).

La toxicidad del cianuro varía, según se encuentre en forma de cianuro libre (el más tóxico) o en complejos de cianuro (los cuales son menos e incluso no tóxicos) (Hilson & Monhemius, 2006). El cianuro no se acumula en el cuerpo ni causa enfermedades crónicas, pero debido a su afinidad por unirse al hierro en la sangre, puede inhibir la transferencia de oxígeno y provocar asfixia. Se conoce también que forma complejos estables con la citocromo oxidasa, enzima que interviene en la síntesis del ATP provocando una hipoxia celular, lo que conlleva a depresión en el sistema nervioso central, generando un paro respiratorio (Guerrero, 2005; Hilson & Monhemius, 2006; Kuyucak & Akcil, 2013).

El empleo de cianuro en la industria minera ha impulsado investigaciones sobre el desarrollo de alternativas a su uso. Se han desarrollado lixiviantes alternativos como el tiocianato, tiosulfato, aglomeración carbón-aceite e incluso haluros, pero estos terminan demostrando limitaciones que impiden su adopción; por ser difíciles de manejar, controlar o más costosos en comparación con el cianuro. A pesar de la oposición por parte de movimientos ambientales, a menos que no se realice más investigaciones y se desarrolle un lixivante económicamente competitivo, el cianuro seguirá siendo el único reactivo de lixiviación práctico en la industria minera del oro (Hilson & Monhemius, 2006).

Entre los mecanismos de remoción de cianuro se encuentran el proceso de adsorción, el cual utiliza un material adsorbente sólido para remover las sustancias solubles del agua, mediante fuerzas electrostáticas o de Van der Waals (Mejía et al., 2009); este proceso remueve el cianuro libre y complejos cianurados presentes en el suelo y agua con el uso de materiales con alta capacidad de intercambio de aniones (Cáceres, 2001).

En la actualidad, los materiales adsorbentes convencionales más empleados y comunes en el mercado, son por lo general, muy costosos y presentan una pobre capacidad de adsorción (Babel & Agustiono, 2003); sin embargo, se han desarrollado una gran variedad de nuevos materiales adsorbentes que son más eficaces y baratos (Gordón et al., 2019). En esta investigación, se plantea desarrollar un material con alta eficiencia para la remoción de cianuro, que a diferencia de otros tipos de material (por ejemplo, el carbón activado, que adsorbe todo lo que entra en contacto con su superficie), será selectivo para estos contaminantes, abriendo posibilidades a posteriores tratamientos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la aplicabilidad del composito óxido de grafeno reducido - goethita para remover cianuro de aguas contaminadas utilizando procesos de adsorción.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir una prueba de jarras a pequeña escala conformado por un sistema de agitadores magnéticos.
- Sintetizar dos compositos goethita - óxido de grafeno reducido a diferentes relaciones de concentración a partir de la síntesis de óxido de grafeno.
- Caracterizar los compositos sintetizados a través de la evaluación de: su morfología utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y su microestructura mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar la capacidad adsorbente de cianuro sobre los compositos mediante isotermas de adsorción.
- Determinar el composito con mejor capacidad adsorbente de cianuro (CN^-) a un valor de pH óptimo, mediante las isotermas de adsorción, y si estas se amoldan a los modelos de Langmuir o de Freundlich.

1.2 HIPÓTESIS

Los compositos de óxido de grafeno/goethita, por su carga variable, tienen una gran capacidad para adsorber aniones cianuro (CN^-) en aguas contaminadas.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La forma más perjudicial del cianuro es la de cianuro libre (CN^-), que es vertido a los ríos sin ningún tipo de control, a pesar de que ser un compuesto altamente tóxico para el ambiente y los humanos dado a su alto potencial de inhibición metabólica (Jumbo & Nieto, 2014).

La adsorción permite la remediación de aguas contaminadas, volviéndose una de las tecnologías más utilizadas, pero la utilización de materiales adsorbentes de baja eficacia puede ser la razón de la alta concentración de contaminantes en las masas de agua (Rouquerol et al., 2014), el carbón activado es un claro ejemplo, que a pesar de ser el material adsorbente más popular, su capacidad de adsorción es limitada a comparación de

otros materiales y con un coste relativamente elevado, es por ello por lo que se han multiplicado los esfuerzos en los últimos años por encontrar materiales alternativos con un coste más económico (Babel & Agustiono, 2003).

El óxido de grafeno (GO), está conformado a base de carbono utilizado para formar híbridos con otros materiales para mejorar significativamente su capacidad de adsorción (Gordón et al., 2019). Por otro lado, la goethita [$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$] es un oxihidróxido de hierro, su presencia es de las más extendidas en el suelo, el cual ha sido utilizado como material adsorbente para la remoción de As^{5+} (Bowell, 1994; Giménez et al., 2007; Matis et al., 1997).

Hummers, en 1958 desarrolló un método para la síntesis de óxido de grafeno, aunque este implica la generación de gases tóxicos como óxidos de nitrógeno y dióxido de cloro; este último incluso puede ser explosivo (Alam et al., 2017). Marcano et al., (2010) propusieron un protocolo donde la reacción no implica una gran energía exotérmica y no genera gases tóxicos. En un estudio llevado Franklin Gordon lograron obtener el este material a partir de un lápiz comercial guiados por este protocolo, mismo que se modificó con el objetivo de facilitar el proceso (Gordón et al., 2019).

La síntesis del composito goethita/óxido de grafeno reducido usando el método desarrollado por Xu et al. (2013) es un método simple, de bajo costo y ecológico. Los investigadores reportan la elaboración de este composito en un solo paso usando sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como agente para reducir el óxido de grafito y de cultivo para la goethita.

Por lo antes descrito, los principales beneficiarios del proyecto de investigación son el ambiente y los habitantes de áreas cercanas dedicadas a la actividad minera (Yassi & Kjellström, 2012). Eliminar la minería de oro y plata no quitaría los riesgos asociados con el cianuro, pero afectaría negativamente la vida de muchas personas que dependen de los productos producidos y los beneficios económicos derivados de la producción de cianuro (Mudder & Botz, 2004).

2 MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La contaminación hídrica, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), define como la alteración de un cuerpo de agua en su composición o estado natural, siendo la fuente de ésta alteración de origen natural u antrópico, modificando sus factores tanto físicos, químicos y biológicos, alterando el uso para el cual estaba destinada inicialmente (García Rodríguez, 2009).

2.2 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA

2.2.1 MICROORGANISMOS PATÓGENOS

Son microorganismos de diferentes tipos como virus, protozoos, bacterias, etc., que transmiten un amplio espectro de enfermedades. Normalmente, estos patógenos son arrastrados hasta las aguas a través de las heces y otros restos orgánicos de las personas infectadas (Segura Triana, 2007).

2.2.2 DESECHOS ORGÁNICOS

Se hace referencia a un grupo de desechos orgánicos que se generan a partir de actividades ganaderas, mataderos, aguas residuales, entre otras fuentes. La materia orgánica puede ser descompuesta por microorganismos anaeróbicos, así como por bacterias y hongos que requieren oxígeno para llevar a cabo la descomposición. Si la cantidad de materia orgánica excede ciertos límites, estos microorganismos agotan el oxígeno en el agua, impidiendo la supervivencia de organismos acuáticos que dependen de él (García Rodríguez, 2009).

2.2.3 NUTRIENTES VEGETALES INORGÁNICOS

Principalmente nitratos y fosfatos, estos son sustancias hidrosolubles que las plantas requieren para su desarrollo. Si las cantidades son excesivas, inducen un crecimiento excesivo de algas y otros organismos, lo que resulta en una eutrofización de los cuerpos de agua (Martínez R., 2016).

2.2.4 COMPUESTOS ORGÁNICOS

Una gran cantidad de moléculas orgánicas como petróleo, plásticos, pesticidas, solventes, detergentes, etc., algunos casos de estos compuestos son persistentes o difíciles de degradar por los microorganismos debido a su compleja estructura molecular (García Rodríguez, 2009).

2.2.5 MATERIALES EN SUSPENSIÓN Y SEDIMENTOS

Pequeñas partículas del suelo son arrastradas a las aguas junto con otros materiales en suspensión provocan una turbidez, impidiendo el paso de luz solar que dificulta la vida de algunos organismos (Martínez B. & Eraso B., 2010).

2.2.6 SUSTANCIAS RADIATIVAS

Los isótopos radiactivos solubles pueden llegar a estar presentes en el agua y, en ocasiones, pueden acumularse a lo largo de la cadena trófica (Segura Triana, 2007).

2.2.7 CONTAMINACIÓN TÉRMICA

El agua caliente proveniente de procesos industriales o centrales de energía provocando una disminución de la capacidad del cuerpo de agua en contener oxígeno afectando a los organismos acuáticos (Lafargue A., 2008).

2.2.8 SUSTANCIAS QUÍMICAS INORGÁNICAS

A este grupo pertenecen los ácidos, sales y metales tóxicos, como el mercurio, plomo, arsénico, entre otros. En cantidades elevadas puede provocar daños graves a los seres vivos (Martínez B. & Eraso B., 2010).

2.2.8.1 CONTAMINACIÓN POR CIANURO

La liberación de cianuro en el ambiente, como resultado de un manejo inadecuado de este compuesto en la industria minera, puede tener graves consecuencias ambientales. El cianuro puede infiltrarse en cuerpos de agua, como ríos, arroyos y acuíferos, y provocar su contaminación. Además, el cianuro puede ser absorbido por los organismos acuáticos, lo que puede tener efectos letales tanto en la fauna como en la flora acuática (Carpio, 2014; Eugenia et al., 2007).

2.3 PRINCIPALES TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE CIANURO DE AGUAS CONTAMINADAS

2.3.1 OXIDACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Es un proceso en el cual utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante para la transformación del cianuro libre y complejos cianurados, junto a soluciones de sulfato de cobre o formaldehído y cobre, el ion cianuro se oxida a anión cianato. Aunque comúnmente no se suele emplear sales de este metal debido a que su presencia está dentro de los minerales tratados (Gaviria et al., 2006).

Se ha observado que la velocidad de reacción podría acelerarse significativamente mediante la adición de carbón activado impregnado de cobre a la solución que contiene cianuro. La temperatura no tiene efecto significativo sobre la cinética de degradación del cianuro (Kuyucak & Akcil, 2013). Sin embargo, la implementación a escala industrial de este método implica una fuerte inversión inicial y gran gasto energético (Gaviria et al., 2006).

2.3.2 CLORACIÓN ALCALINA

Por medio de la oxidación del hipoclorito de sodio o calcio, se transforma el cianuro libre en cianato, que tiene un riesgo ambiental mil veces menor que el cianuro, y posteriormente, en condiciones apropiadas, se puede generar amoníaco NH_3 y dióxido de carbono CO_2 . Estudios reportan una óptima oxidación del contaminante de forma menos dañina para el ambiente a temperaturas inferiores a 25°C . La eliminación del cianuro por hipoclorito de calcio $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ es más barata. Sin embargo, tiene mayores costos para factores operativos como el transporte y tanques de acondicionamiento (Khodadad et al., 2008). Además, existe formación de cloraminas, aunque esto es menos tóxico que el cianuro, son persistentes y terminan siendo tóxicos para la vida acuática (Teixeira et al., 2013).

2.3.3 OXIDACIÓN CON ÁCIDO DE CARO

El ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5), también conocido como el ácido de Caro, es un poderoso agente oxidante obtenido como resultado de la mezcla ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98%) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2 >50%). La reacción de oxidación utilizando ácido de Caro es altamente exotérmica y ocurre de manera instantánea, lo que puede generar temperaturas de hasta 120°C si la mezcla se realiza en condiciones ambientales. Esta técnica resulta altamente eficiente y rápida en la oxidación del cianuro en pH 9 - 11, convirtiéndolo en cianato, el cual posteriormente se degrada en amoníaco y carbonato. Experimentos realizados han demostrado que la oxidación completa del cianuro requiere alrededor de 10 minutos, siendo 15 veces más rápido en comparación con el peróxido de hidrógeno en ausencia de un catalizador, especialmente de cobre. No obstante, la desventaja del ácido de Caro es su inestabilidad a altas temperaturas, lo que puede resultar en una limitación para su aplicación en la industria (Teixeira et al., 2013).

2.3.4 INCO SO_2 /AIRE

Este proceso fue desarrollado por la empresa canadiense Inco Metals Company en el año de 1984, donde un agregado de SO_2 y aire es utilizado en la presencia de cobre como un catalizador, permite oxidar selectivamente al cianuro libre y complejos de cianuro (a

excepción del cianuro de hierro) a cianato. Para la neutralización del ácido formado se emplea cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); los metales son precipitados en forma de hidróxidos, a excepción del hierro. El proceso ha sido aceptado por muchas agencias reguladoras como el método más avanzado recibiendo atención mundial por las empresas de fabricación de oro para el tratamiento de sus efluentes (Kuyucak & Akcil, 2013).

Las desventajas de este proceso son el incremento en costos de reactivos y energía al tratar con altos niveles de cianuro y tratamientos adicionales para eliminar el cianuro de hierro, el tiocianato y el cianato generados, evitando que sean descargados directamente al medio ambiente (Mudder et al., 1991).

2.3.5 CARBÓN ACTIVADO

Este adsorbente granular es uno de los más populares y ampliamente utilizado en la eliminación y recuperación de cianuro en la industria minera debido a su alta capacidad para adsorber moléculas tanto orgánicas como inorgánicas. Esto se debe a su estructura porosa, la cual está compuesta por una red de macroporos y mesoporos interconectados que le proporcionan una gran área superficial. Esta tecnología es ampliamente usada para la eliminación y recuperación del cianuro en las operaciones mineras. (Dash et al., 2009).

Uno de los inconvenientes de este material es su costo elevado y una regeneración técnicamente difícil, limitando su implementación. Por otro lado, la adsorción con carbón activado se ha combinado con otras tecnologías para cumplir los estándares de calidad del agua, principalmente iones metálicos y otros compuestos en lugar del cianuro (Gupta et al., 2013; Kuyucak & Akcil, 2013).

2.4 PROCESO DE ADSORCIÓN

2.4.1 PRINCIPIOS, TIPOS, VENTAJAS Y FACTORES QUE INFLUYEN

2.4.1.1 PRINCIPIO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción se produce cuando las partículas de un gas o soluto en solución se acumulan y adhieren en la superficie de otro material. El material al que se adhiere la sustancia adsorbida se conoce como adsorbente y la sustancia adsorbida se llama adsorbato. Es importante destacar que este proceso difiere del proceso de absorción, ya que este último implica una acumulación en todo el volumen del material adsorbente y no solo en su superficie. (Tubert & Talanquer, 1997).

Existen dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, donde las interacciones predominantes son las fuerzas de Van der Waals, y la adsorción química, donde las interacciones se asemejan a los enlaces químicos. Este último, la formación de enlaces durante la adsorción hace que el proceso sea más selectivo a diferencia de la adsorción física (Tubert & Talanquer, 1997).

2.4.2 TIPOS DE ADSORCIÓN

2.4.2.1 ADSORCIÓN FÍSICA

Esta adsorción se produce por la interacción entre un sólido y un elemento o compuesto que entra en contacto con su superficie. El mecanismo que gobierna este proceso se atribuye a las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que comprenden fuerzas de dispersión de largo alcance y fuerzas de repulsión intermolecular de corto alcance. La combinación de estas fuerzas da lugar a interacciones moleculares inespecíficas. La adsorción física en materiales porosos se rige por la interacción entre la fuerza de pared-fluido, fluido-fluido y los efectos del espacio poroso. Mientras no exista una forma de enlace químico, el proceso es considerado como adsorción física (Thommes, 2010).

2.4.2.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

La adsorción química se asemeja a una reacción química, donde se establecen enlaces químicos entre los átomos del adsorbente y el adsorbato, y existe transferencia de electrones. Durante este proceso, pueden ocurrir reacciones catalizadas por el sólido, que implican uno o más reactantes. Por lo tanto, es fundamental comprender las especies químicas adsorbidas para comprender los mecanismos catalíticos (Guzmán et al., 2020). Por otro lado, en la desorción de una especie adsorbida, suele haber alguna alteración en la estructura de la superficie del adsorbente (Martínez, 2013).

2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se define como la relación que existe, a una temperatura determinada, entre las concentraciones alcanzadas en la fase fluida y las partículas de adsorbente (Penedo et al., 2015). En el campo de la adsorción y eliminación de contaminantes, el uso de isotermas de adsorción está muy extendido. Los parámetros asociados a este proceso son la letra "q" que mide la capacidad de adsorción del sustrato (adsorbato) en el adsorbente (expresada en mg de sustrato/g de adsorbente) y el parámetro "C" que expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción (Lazo et al., 2008).

Las isotermas más utilizadas son:

2.5.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Asume que la superficie de adsorción es energéticamente heterogénea y consta de grupos de sitios de adsorción con energías características. Además, en esta isoterma, se considera que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbentes y solo se adsorbe una monocapa. (Lazo et al., 2008). Se define por la ecuación:

$$q = k_f \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

Donde:

k_f : constante de capacidad de adsorción.

n : constante de intensidad de adsorción.

La ecuación linealizada se la expresa generalmente de manera logarítmica:

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C) \quad (2)$$

2.5.2 ISOTERMA DE LANGMÜIR

Se basa en la suposición de que todos los centros de adsorción activos son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de la ocupación o no de posiciones vecinas. Además, la adsorción está restringida a una monocapa y no hay interacciones secundarias entre las moléculas de adsorbato. La isoterma está representada por la ecuación (Lazo et al., 2008):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K \cdot C_e}{1 + (K \cdot C_e)} \quad (3)$$

Donde:

C_e : concentración del adsorbato en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

q_{max} : capacidad máxima de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

K : constante de Langmüir energética o de afinidad ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Dado que la adsorción es un proceso exotérmico, el aumento de la temperatura favorece la desorción del adsorbato y la fracción de superficie cubierta disminuye si la presión se mantiene constante. En algunos sistemas, la fisisorción es el proceso dominante a baja temperatura, mientras que la adsorción química ocurre a alta temperatura. (Tubert & Talanquer, 1997).

Su forma linealizada se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

2.6 VENTAJAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción ha demostrado ser una técnica eficaz debido a sus múltiples ventajas, como su aplicabilidad en un amplio rango de concentración del adsorbato, eliminación eficiente de contaminantes, bajo costo de instrumentos y la presencia de parámetros de flujo controlables. Además, puede utilizarse para tratar aguas potables y residuales, como es el caso del carbón activado, que tiene capacidad regenerativa, aunque a un coste relativamente elevado (Iturria Campano, 2018; Zhao et al., 2012).

En la actualidad, se han diseñado nuevos materiales adsorbentes que son económicos y poseen una alta capacidad de adsorción. Por ejemplo, la fibra de carbón activado tiene una tasa de difusión intrafibra significativamente mayor, lo que resulta en tasas de adsorción mucho más rápidas. También se ha desarrollado la zeolita modificada con surfactante, que implica la adhesión del surfactante a la superficie de la zeolita, produciendo un cambio de hidrofilia a hidrofobia en la superficie, lo que permite la adsorción de compuestos hidrofóbicos como sustancias orgánicas poco solubles e in-ionizables. Además, se han utilizado residuos agrícolas como musgo, turba y biomasa para preparar carbón activado de bajo costo y otros materiales adsorbentes, para la remoción de metales pesados como el Ni, Cd, Cr, Pb, entre otros. (Ramos, 2017).

2.7 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN

2.7.1 NATURALEZA DEL ADSORBENTE

Mientras que la estructura química afecta los enlaces formados entre los adsorbentes, por otro lado, las propiedades de composición como el área superficial específica, el tamaño de los poros y el tamaño de las partículas afectan la cantidad total de adsorbente y la cantidad de adsorbente que mantiene el equilibrio, como en la cinética del proceso (Walker et al., 1988).

2.7.1.1 POROSIDAD

Es la estructura porosa de soporte del que consta el material adsorbente, permitiendo el tránsito de las distintas moléculas con la superficie activa (Vallejos, 2007).

2.7.1.2 CARGA ELÉCTRICA

En la capa del material adsorbente se encuentran grupos de carga superficiales que dan una carga eléctrica a ésta, cuya magnitud varía del pH del medio. Ésta carga eléctrica superficial provoca una adsorción más específica a determinados iones (García et al., 2007).

2.7.1.3 SUPERFICIE ESPECÍFICA

Es una propiedad de los sólidos que se define como la relación entre la superficie expuesta y su masa ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (Ruiz et al., 2016). La adsorción es un fenómeno superficial, por lo que cuanto mayor sea el área superficial del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato. Por estos motivos, se hace un esfuerzo por utilizar sólidos porosos como carbón activado, zeolitas, nanoparticulados, etc. (Menéndez & Santamaria, 2014).

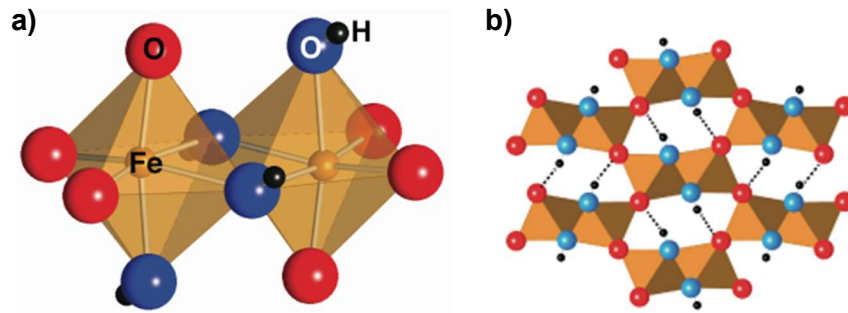
2.8 LA GOETHITA Y EL ÓXIDO DE GRAFENO COMO MATERIALES ADSORBENTES

2.8.1 GOETHITA

La goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), cuyo nombre químico es óxido hidróxido de hierro (III), juega un papel importante en el control de la movilidad de los micro contaminantes, proporcionar nutrientes para las plantas, la agregación, clasificación y las propiedades del suelo. Entre los oxihidróxidos de hierro, la goethita es un componente abundante de los suelos terrestres, los sedimentos, en minerales de hierro oolítico y un producto importante de todas las rocas meteorizadas. Las partículas de goethita muestran áreas superficiales específicas altas y fuertes afinidades para la unión superficial de oxi-aniones y metales pesados (Prasad et al., 2006; Villacís et al., 2015).

Su estructura cristalina consiste en octaedros de Fe ($\text{FeO}_3(\text{OH})_3$) doblemente conectados, y cada octaedro está conectado en sus bordes a otro octaedro. Esta disposición conduce a cadenas dobles separadas por filas dobles vacías. En cada fila doble los poliedros se encuentran unidos por las aristas. Cada octaedro tiene un átomo de metal en el centro y átomos de oxígeno y grupos hidroxilo en las esquinas, como se aprecia en la figura 1. La goethita tiene un 62,9 % de hierro, un 27,0 % de oxígeno y un 10,1 % de agua. A veces puede parecer un grupo recto de cristales prismáticos, pero generalmente se encuentra bajo tierra o en forma de estalactitas. (Alvarez et al., 2007; Dias et al., 2016; Gordón et al., 2019; Villacís et al., 2015).

Figura 1. Estructura cristalina de goethita



(a) Dos octaedros de $FeO_3(OH)_3$ unidos por sus bordes. (b) Estructura cristalina goethita.

Fuente: (Cole et al., 2004)

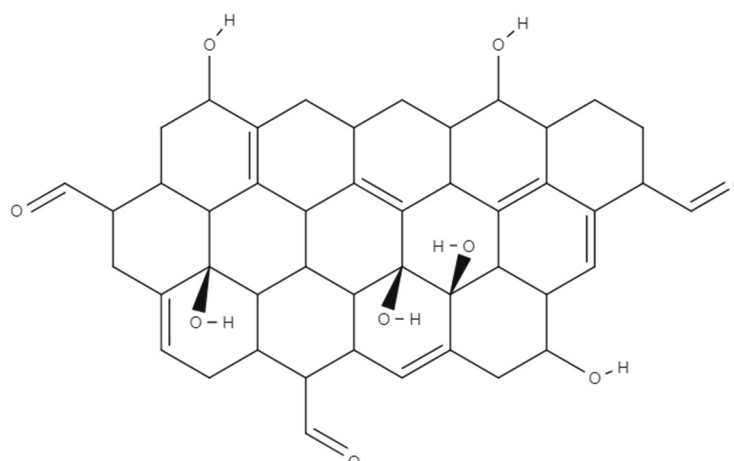
Está ampliamente documentada la adsorción de especies de arsénico, con los óxidos metálicos de Fe y Mn. También se ha llevado a cabo estudios de adsorción donde muestran una capacidad de adsorber arsénico independientemente de su concentración inicial pero sí depende en gran medida del valor del pH (Mamindy-Pajany et al., 2009).

2.8.2 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

El óxido de grafeno es un material bidimensional compuesto de átomos de carbono organizados en un patrón hexagonal, el cual presenta una cantidad significativa de defectos como grupos funcionales oxidativos en los planos basales y terminales. La síntesis del óxido de grafeno se logra mediante la oxidación del grafito y su posterior exfoliación a grafeno oxidado. La presencia de grupos oxidativos en el óxido de grafeno permite su exfoliación en monocapas a través de procesos suaves como la agitación o la sonicación. (Krishnamoorthy et al., 2013).

Las propiedades sobresalientes del óxido de grafeno derivan de su estructura electrónica híbrida que contiene enlaces π de carbono sp^2 y σ de sp^3 . La formación de orbitales híbridos sp^3 se debe a reacciones de oxidación que conducen a la modificación de varios tipos de grupos funcionales como los grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo como se muestra en la figura 2 (Galande et al., 2014).

Figura 2. Estructura del óxido de grafeno



Fuente: Galande et al., 2014

Los grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno tienen un par de electrones desapareados y, al compartir un par de electrones, pueden unirse eficientemente a un ion metálico para formar un complejo metálico. Además, la gran área superficial del GO le permite tener una buena capacidad de adsorción, que es mucho más alta que la de cualquiera de los adsorbentes documentados actualmente, incluidos los nanomateriales como los nanotubos de carbono modificado (Sitko et al., 2013).

Los datos publicados indican que GO puede ser un material adecuado para la eliminación de iones metálicos de grandes volúmenes de soluciones acuosas en la limpieza de la contaminación ambiental, especialmente si el óxido de grafeno podría sintetizarse a gran escala y a bajo precio en un futuro próximo (Krishnamoorthy et al., 2013; Sitko et al., 2013).

2.9 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES

2.9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Es una de las técnicas más poderosas comúnmente usadas para el análisis estructural de cristales. Esta técnica analiza las intensidades de los picos y les asigna un ángulo de rotación a cada uno de ellos, de esa manera se puede determinar las características estructurales del sólido. Además, como los fotones son partículas de masa en reposo cero y sin carga, interactúan con la materia “blanda”, lo que permite su caracterización de forma no destructiva (Mazuelas, 1992; Rodriguez, 2011).

2.9.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Es una tecnología que complementa la información obtenida por DRX y permite una comprensión más profunda de la estructura de los compuestos. Su principio se basa en la absorción de energía en la banda infrarroja a medida que las moléculas del compuesto vibran y giran. Dado que cada tipo de enlace absorbe la radiación infrarroja a diferentes frecuencias, el espectro de absorción de la molécula es una propiedad única, casi como una huella dactilar. Así, al dirigir un haz de luz infrarroja a la muestra, permite conocer los grupos funcionales presentes en el compuesto. (Ostrooumov, 2007).

2.9.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El SEM (Scanning Electron Microscope) es un instrumento que a través de un bombardeo de un haz de electrones acelerados hasta una longitud de onda cien mil veces menor a la de la luz blanca (~500 nm), y condensados por lentes electromagnéticas da paso a la generación de señales originadas del impacto de electrones con el espécimen, obteniendo así una imagen. La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización superficial de cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Con este procedimiento, se puede analizar la morfología de la superficie de una muestra, así como su composición química (Cortez, 2010).

2.9.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Es una técnica de análisis molecular altamente específica y no destructiva basada en el efecto Raman. Se puede utilizar para mediciones cualitativas y cuantitativas, tanto en materiales orgánicos como inorgánicos. Esta técnica analiza la luz dispersada por la muestra al iluminarla con un haz de luz monocromática. Las dispersiones son características de cada material, ya que se deben a las vibraciones internas que se producen en las moléculas. Todas las dispersiones producidas por la muestra formarán su propio espectro Raman (Gallego, 2009).

Cada espectro Raman está compuesto por una banda que tiene la misma frecuencia que la radiación incidente (correspondiente a la dispersión de Rayleigh), y otras bandas de menor intensidad desplazadas de la anterior. Gracias a sus características bandas de componentes de la muestra iluminadas por el láser, puede utilizarse como huella dactilar para realizar análisis cuantitativos o cualitativos (Gallego, 2009; Smith & Dent, 2019).

3 METODOLOGÍA

3.1 ELABORACIÓN DE AGITADORES MAGNÉTICOS

La construcción de los agitadores se realizó de manera que pueda imitar a una prueba de jarras a una pequeña escala. El proceso de elaboración se describe a continuación:

Una plancha de madera tipo MDF se usó de base donde se colocó 6 agitadores magnéticos de 2 W de potencia con una velocidad máxima de 3500 r.p.m. Cada uno de estos fue obtenido a partir de motores de reproductores de DVD. En la parte superior de los motores se adhirió imanes de neodimio. Cada uno de los motores se conectó en serie por un potenciómetro de 1 K Ω con el fin de regular la velocidad de rotación. El voltaje de trabajo de los motores fue solventado por un cargador de teléfono celular para transformar la corriente de 110V AC a 5V DC. Sobre toda esta estructura, se colocó una plancha de vidrio que sirva de base, en la figura 3 se muestra el montaje de los agitadores magnéticos.

Figura 3. Elaboración de agitadores magnéticos



(a) Datos de placa de motor. (b) Potenciómetro de 1 K Ω . (c) Plancha de agitadores magnéticos

3.2 LIMPIEZA DEL GRAFITO

Se tomó 3 g de grafito de grado analítico, marca BIQUINVEL, a falta de información de la pureza en su ficha técnica se procedió a su limpieza sumergiéndolo en 150 mL de una solución al 20% (p/p) de hidróxido de sodio (NaOH) llevado a agitación durante tres horas. Posteriormente, se filtró el sólido suspendido utilizando una membrana de polifluoruro de

vinilideno (PVDF). El material filtrado se colocó en 800 mL de agua ultrapura y se agitó durante media hora con el objetivo de remover algún exceso de NaOH. La suspensión se filtró y colocó en 150 mL de una solución 2 M de ácido clorhídrico (HCl), dejándolo en agitación por una hora. Nuevamente se filtró el sólido y agitó en 800 mL de agua ultrapura durante 30 minutos para remover algún exceso de HCl. Finalmente, se filtró por medio de una membrana de PVDF y se dejó secar a 104°C durante 15 horas (Gordón et al., 2019).

3.3 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Siguiendo la metodología descrita por Gordón et al., (2019): “ [...] Se tomó 1 gramo de grafito limpio y seco y se agregó a una solución de 133 mL que contiene ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 96% (v/v) y ácido fosfórico (H₃PO₄) al 75% (v/v) en una proporción de 9:1. La mezcla se agitó durante una hora para ayudar a la dispersión del grafito. Luego se añadió 6 gramos de permanganato de potasio (KMnO₄), lo que produjo una reacción exotérmica que se controló con un baño de hielo. La mezcla se agitó a una temperatura de 30°C durante 18 horas. Posteriormente, se agregó 2.3 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% (v/v), seguido de 133 mL de agua ultrapura en forma de hielo para prevenir el sobrecalentamiento de la mezcla. Finalmente, se agitó la mezcla durante una hora más.”

Para eliminar las impurezas y el exceso de grafito que no se oxidó, se utilizó un filtro de poliéster que previamente se había acondicionado con agua ultrapura. El líquido filtrado se sometió a una centrifugación de 4 horas a 4000 rpm, lo que permitió obtener dos fases: una fase líquida que se eliminó y una fase sólida que contenía el óxido de grafeno. Se lavó la fase sólida en seis ocasiones, dos veces con 150 mL de agua ultrapura, dos veces con 150 mL de HCl y dos veces con 150 mL de etanol, con el objetivo de eliminar el ácido sulfúrico residual, remover los iones metálicos y aumentar el pH. En cada lavado, se filtró la mezcla a través de un filamento de poliéster, se centrifugó para separar el GO del sobrenadante y se agitó con la solución de lavado correspondiente durante 30 minutos. Al final del último lavado, la mezcla se sometió a un proceso de ultrasonido durante 1 hora. Posteriormente, se secó al vacío a 50 °C durante unas 48 horas.

3.4 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS GOETHITA - ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Se sintetizó dos compositos con diferentes relaciones en masa de rGO:α-FeOOH. Estas relaciones fueron de 100 mg GO / 69,50 g FeSO₄ para el composito 1 y 100 mg GO / 17,38 g FeSO₄ para el composito 2. El composito en la que se usó la concentración más alta de

GO se muestra como composito 1, y 2 en la que se usó la concentración más baja se detalla a continuación en su método de síntesis:

3.4.1 SÍNTESIS DEL COMPOSITO 1

La síntesis se basó en el procedimiento descrito por Gordón et al., 2019: “[...] se preparó una suspensión de 500 mL de GO en agua con una concentración de $0.20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Se disolvió 69.50 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) obteniendo una relación de 2,63 mg GO/g FeSO_4 ; inmediatamente, se agregó 125 mL de etilenglicol (EG) y se agitó por media hora. A continuación, la mezcla se mantuvo en reflujo a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto resultante fue filtrado a través de una membrana PVDF de tamaño de poro de 0.45 μm .”

El producto resultante se lavó 2 veces con 800 mL de agua ultrapura y otras 2 veces con 800 mL de etanol. En cada lavado, la mezcla se filtró a través de un filtro de PVDF y la fase sólida del filtrado se agitó en cada solución de lavado durante 30 minutos. Finalmente, el composito se secó al vacío a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas.

3.4.2 SÍNTESIS DEL COMPOSITO 2

Para el compuesto 2 se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la excepción de que se cambiaron las cantidades de los reactivos. Se utilizó una suspensión de 125 mL de GO en agua con una concentración de $0.80 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 17.38 g de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación de 10,53 mg GO/g FeSO_4 y 31.25 mL de EG.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.5.1 MORFOLOGÍA

3.5.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las imágenes SEM obtenidas por un microscopio de marca: TESCAN, modelo MIRA 3, a una potencia de 5 kV.

3.5.2 MICROESTRUCTURA

3.5.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El espectro Raman se determinó mediante un espectrómetro HORIBA Scientific LabRAM Evolución, con un láser de longitud de onda de 532 nm a una potencia de 100 mW.

3.5.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se usó un difractómetro Marca Panalytical, Modelo Empirian, a una longitud de onda de 1.5406 Å y a una potencia de 45 kV.

3.5.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

El espectro FTIR de las muestras se generó utilizando un espectrómetro PERKIN ELMER Spotlight 200, en un rango de número de onda 4000 a 450 cm^{-1} .

3.6 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

3.6.1 DETERMINACIÓN DEL VALOR DE PH ÓPTIMO

3.6.1.1 VALOR DE PH ÓPTIMO PARA EL CIANURO

Según múltiples fuentes bibliográficas, para garantizar la seguridad de los investigadores, se recomienda estudiar el cianuro en un medio alcalino. Específicamente, se ha establecido un pH de 11 como medida preventiva para evitar la producción de gas cianhídrico, un compuesto extremadamente tóxico (Carpio, 2014; J. Pérez & Higuera, 2011).

3.6.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

Se tomó un estándar de CN^- de $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en forma de NaCN de la marca *Inorganic Standard* de 99,9% pureza, del cual se preparó 5 diluciones por triplicado a concentraciones conocidas de 0,02, 0,05, 0,08, 0,10 y 0,125 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CN^- . Posteriormente se aplicó la metodología para medir cianuro libre por espectrofotometría en el equipo HACH con rango de lectura entre 0.002 – 0.240 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se hizo la lectura tomando los datos de concentración y absorbancia, comparando con los valores conocidos se hizo la curva de calibración.

3.6.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Se preparó 1 L de una concentración madre de CN^- a partir de cianuro de potasio (KCN) al 97% de pureza. Para las celdas de reacción se preparó una solución de 20 mL a 50 ppm de CN^- y 2 mg de GO. Con 6 celdas de agitación simultánea se realizaron las pruebas de adsorción a 250 rpm. La primera celda funcionó como testigo, sin el material adsorbente para verificar la concentración de CN^- . El valor de pH se monitoreó constantemente y se reguló con una solución 2 N de NaOH. Se tomó 5 muestras entre 5 minutos y 5 horas. Cada alícuota fue filtrada por una membrana de nitrocelulosa (marca Millipore) a un tamaño de

poro de 0.02 μm . Las muestras fueron diluidas a 1:1000 y posteriormente analizadas con el espectrofotómetro HACH.

Se realizó el mismo procedimiento para los compositos 1 y 2. A diferencia del caso anterior, que muestra una cinética más rápida, las muestras fueron tomadas a los 60 minutos, 3 horas, 5 horas, 6 horas y 7 horas (Gordón et al., 2019).

3.6.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una vez determinado el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción, se procedió a evaluar la capacidad máxima de retención de cianuro de los compositos. Se prepararon soluciones de cianuro en distintas concentraciones (25, 30, 40, 50, 60 y 125 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en cada celda, junto con una concentración de 0.10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material adsorbente (2 mg de GO en cada celda). Se utilizó una celda adicional con solución de cianuro a una concentración de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como grupo de control, sin material adsorbente. Se mantuvo la agitación constante a 250 rpm, monitoreando regularmente el pH para garantizar que no disminuyera por debajo de un pH de 11. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, se detuvo la agitación y se filtraron las muestras utilizando membranas de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.02 μm . Posteriormente, se diluyeron las muestras en una proporción de 1:1000 y se analizaron utilizando un espectrofotómetro. Se aplicó el mismo procedimiento para el composito 1 y 2. Para las isotermas de adsorción cada muestra de composito se hizo por triplicado. De igual forma, las muestras fueron diluidas a 1:1000 y posteriormente analizadas con el espectrofotómetro.

3.6.5 DETERMINACIÓN DE CIANURO

Posteriormente de obtener la curva de calibración, se determinó el CN^- en las alícuotas de los puntos anteriores, las cuales se diluyeron en relación 1:1000, tomando 100 μL de las muestras filtradas y aforadas a 100 mL con agua destilada, elevando su pH con NaOH. A continuación, se midió en el espectrómetro UV de marca HACH usando el procedimiento establecido por la marca para cianuro libre.

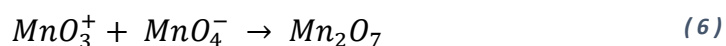
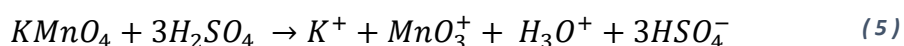
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 LIMPIEZA DEL GRAFITO

Para la síntesis del óxido de grafeno se utilizó grafito grado analítico de marca BIQUINTEL, cuya pureza es desconocida, al someterlo a un pH básico dispersa la caolinita, un mineral de arcilla que se encuentra comúnmente en el grafito, por otro lado, el lavado con HCl permite eliminar cualquier otra impureza desconocida como las trazas metálicas (Gordón et al., 2019).

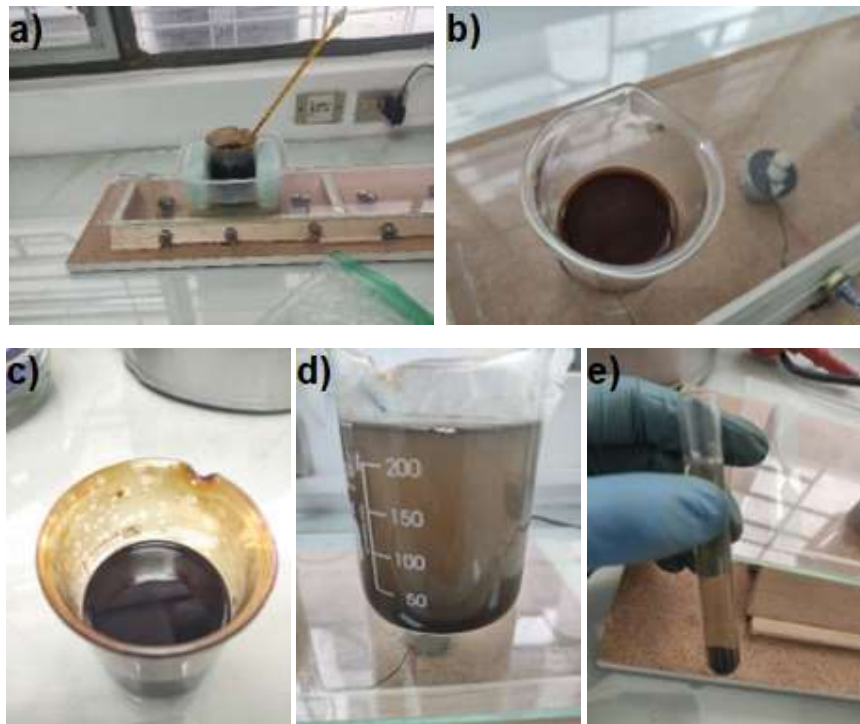
4.2 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Durante la síntesis de óxido de grafeno, se observan varios cambios de color, debido a las diferentes etapas del proceso, lo cual es una guía para reconocer que se está efectuando la oxidación de manera adecuada. El primer cambio de coloración evidente de una solución transparente a una verdosa, debido a la reacción entre el H_2SO_4 y el $KMnO_4$, lo que produce la especie Mn_2O_7 , un potente oxidante que actúa sobre los dominios del grafito (Alam et al., 2017), como se indica en la siguiente reacción:



El peróxido de hidrogeno (H_2O_2) proporciona una tonalidad amarillenta por la formación de sales insolubles debido a la reducción del $KMnO_4$ y el MnO_2 . En la figura 3 se puede observar el resultado final de la solución siendo de un color café ocre (señales claras de un proceso oxidativo). El material en suspensión, luego de ser lavado y filtrado, tiene un color café oscuro, debido al óxido de grafeno que absorbe la región más amplia de la luz visible. La tonalidad del material es un indicador del proceso exitoso en la síntesis del GO (Gordón et al., 2019).

Figura 4. Producto final en la síntesis de óxido de grafeno



(a) Reacción exotérmica por peróxido de hidrógeno. (b) Reducción del KMnO_4 y el MnO_2 . (c) Color ocre debido a la oxidación. d) Suspensión de GO. e) Material lavado.

El material después de ser secado tiene una coloración café oscuro tendiendo más al negro, con la apariencia de láminas muy finas debido a su atracción entre los dominios aromáticos de las capas del GO.

Figura 5. Secado de material lavado



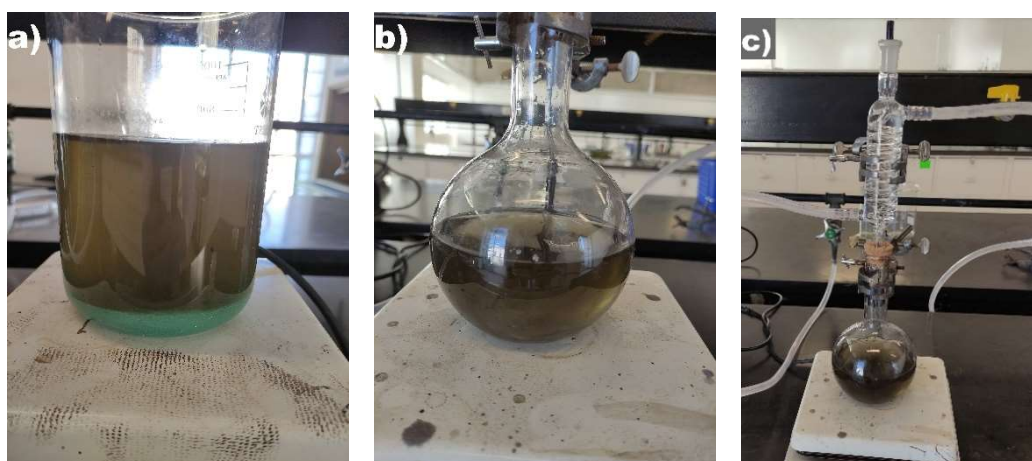
(a) Material de GO luego del proceso de secado al vacío.

Gordón et al., 2019, aclara: “[...] el H_3PO_4 no tiene un rol importante durante la oxidación del grafito, no obstante, es usado en pequeñas cantidades ya que impide una ruptura excesiva de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y por lo tanto la formación de huecos o defectos significativos en la superficie del GO.”

4.3 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS GOETHITA - ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

La reducción del GO ocurre en dos etapas según Xu et al., (2013): “[...] en la primera se da la adsorción de los iones de Fe^{+2} en los grupos funcionales del GO, mientras que en la segunda se produce la formación de núcleos de cristal de goethita durante el reflujó de la mezcla. La mayoría de los grupos funcionales del GO son removidos por acción de los iones de Fe^{+2} , resultando en un restablecimiento de la conjugación $\pi - \pi$ del compuesto, lo que significa un aumento dramático en la intensidad de absorción a través de toda la región UV – vis, confiriendo un color negro a los compositos (Higginbotham, et al., 2010). Se debe resaltar que el cambio de matiz café a negro ocurre tanto en el composito 1 como en el composito 2.” En la figura 5 se muestra el cambio de coloración tras la reducción del GO y la síntesis de los compositos.

Figura 6. Síntesis de los compositos de $\alpha\text{-FeOOH/rGO}$



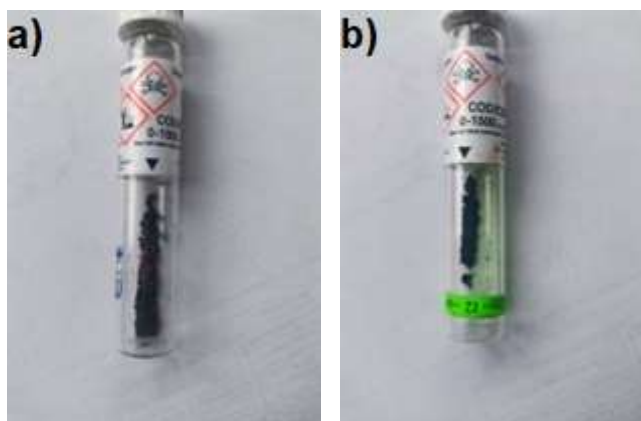
(a) Mezcla de GO con sulfato ferroso heptahidratado. b) Coloración café de GO antes de su reducción c) Coloración oscura resultado de la síntesis del composito

En la figura 6.b se muestra la coloración café oscuro característica del GO debido a fuerzas de atracción entre los dominios aromáticos de sus capas (Marcano et al., 2010). En la figura 6.c, se muestra la reducción de GO en dos etapas: primero, la adsorción de iones de hierro en los grupos funcionales GO, seguida de la nucleación de goethita durante el reflujó. Esto

permite la reconstrucción de la conjugación π - π al eliminar la mayoría de los grupos funcionales de GO debido a la presencia de iones Fe^{+2} . Como resultado, se observa un compuesto de aspecto negro debido al aumento en la intensidad de absorción en toda la región UV-visible. (Xu et al., 2013).

En la figura 7 se presenta la apariencia de los compositos después de ser filtrados y secados, lo que resulta en la formación de un polvo fino oscuro mezclado con algunas escamas. A simple vista, ambos compositos parecen similares, por lo que se requiere el uso de otras técnicas para diferenciarlos. Hay que recalcar que el composito 1 tiene un mayor porcentaje de goethita (α - FeOOH) como se detalló en el capítulo anterior.

Figura 7. Compositos sintetizados



(a) Aspecto de composito 1. b) Aspecto de composito 2

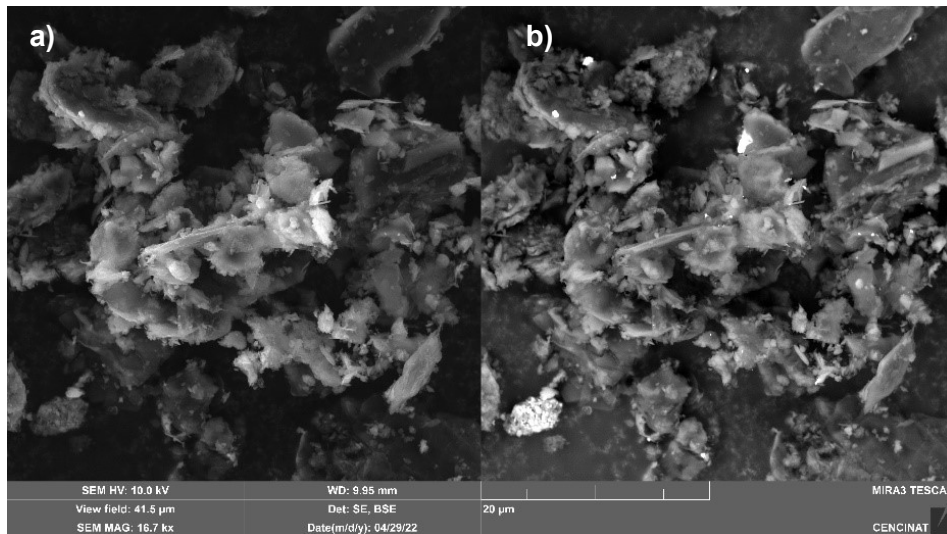
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

4.4.1 MORFOLOGÍA

4.4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

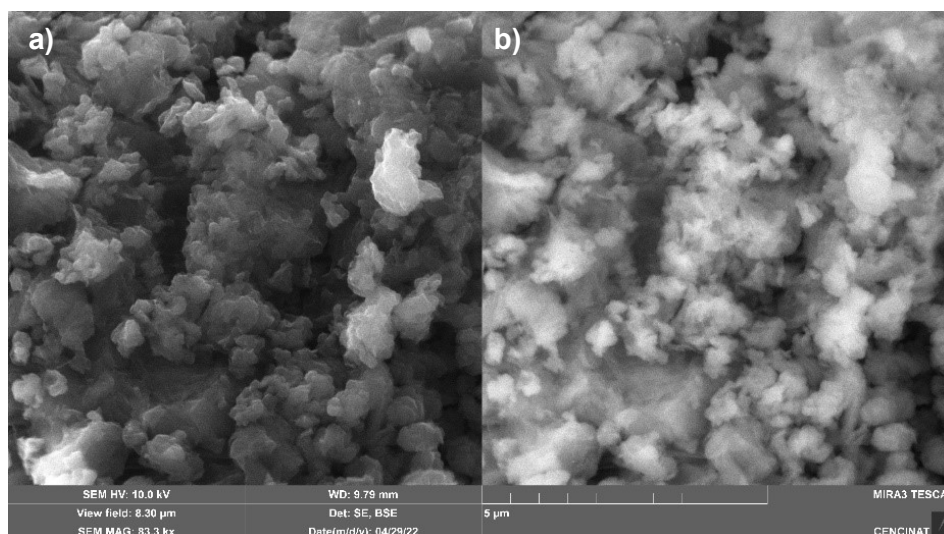
En la figura 8 se puede visualizar un aglutinamiento de las escamas típicas que caracteriza al grafito. Este agrupamiento se debe a la limpieza que se le sometió y posterior secado, la humedad del proceso estas se compactan ligeramente formando minúsculos cúmulos. Las pequeñas escamas están formadas por varias capas de grafeno, y que a su vez forman estos cúmulos de grafito (Gordón et al., 2019).

Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de grafito



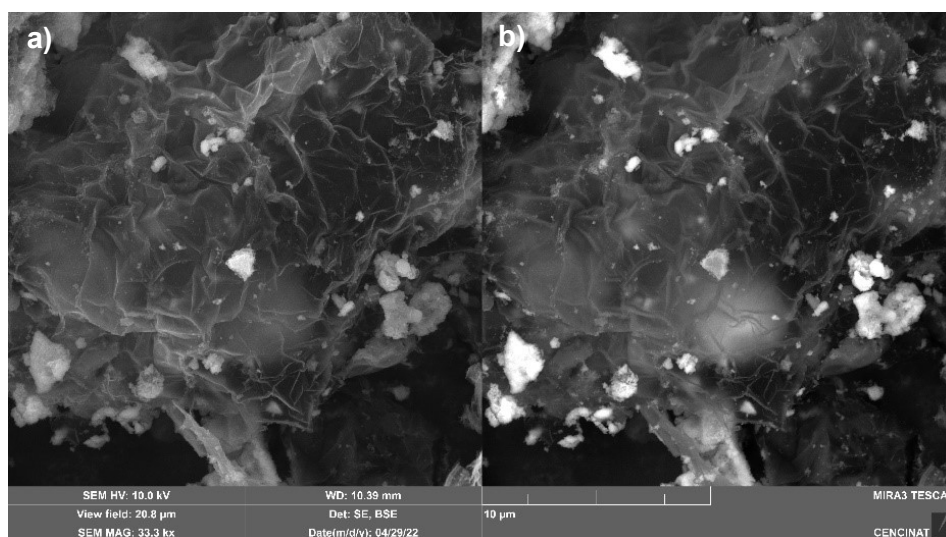
La figura 9 muestra que las escamas de grafito se descomponen en monocapas de grafeno, lo que produce partículas de GO mucho más pequeñas y lisas. Este proceso lleva a una reducción en el tamaño de las partículas, que se transforman en láminas de grafeno con una morfología regular y uniforme, que algunos autores han descrito como una superficie similar a una hoja de papel arrugado. (Gordón et al., 2019; Manoratne et al., 2017). Esta morfología se explica por la destrucción de placas planas de carbono sp^2 por interacción con carbono hibridado sp^3 . Las láminas del GO son heterogéneas, voluminosas y con una menor definición laminar (Colom et al., 2020; Xu et al., 2013). En la figura, se puede observar un agrupamiento de capas de grafeno, lo que sugiere una posible falta de dispersión adecuada en el medio y hace que la visualización sea más difícil.

Figura 9. Microscopía electrónica de barrido de GO



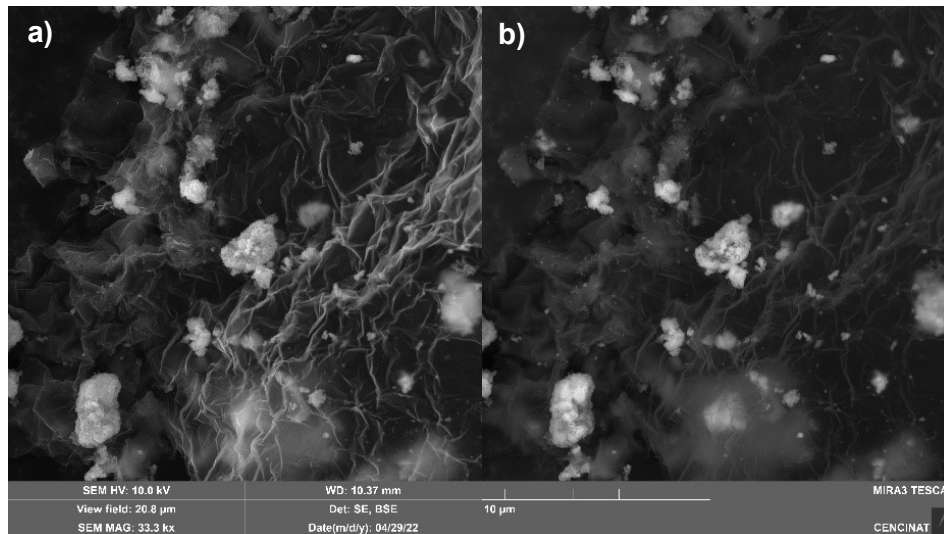
La figura 10 muestra cómo el α -FeOOH ha impregnado toda la superficie de rGO, lo que le da un aspecto más rugoso y voluminoso debido a estas impregnaciones. Además, se puede observar un cambio en la morfología del plano rGO en comparación con la imagen 8. Una de las razones de este cambio es el proceso de sonicación que se utiliza durante la transición de GO a rGO para separar las capas de GO. Durante este proceso, la estructura de óxido de grafeno se descompone para producir láminas de rGO. (Colom et al., 2020). A través de esta técnica, no se logra la observación de los nanotubos de α -FeOOH que se desarrollan en la superficie según lo indicado por otros investigadores (Marcano et al., 2010). Para poder identificarlos, se necesita recurrir a otras técnicas como la microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM por sus siglas en inglés).

Figura 10. Microscopía electrónica de barrido de compuesto 1



Al igual que en la imagen anterior, en la figura 11 se pueden observar las impregnaciones de α -FeOOH en toda la superficie del material, pero a diferencia del compuesto 1, estas impregnaciones están más dispersas. Esto se debe a una menor proporción de sulfato ferroso heptahidratado y GO utilizados en la síntesis. Además, se puede apreciar un cuerpo voluminoso con una forma irregular, lo que resulta en una mayor área específica para la adsorción del cianuro. (Sheals et al., 2003; Xu et al., 2013)

Figura 11. Microscopía electrónica de barrido de compuesto 2



4.4.2 MICROESTRUCTURA

4.4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 12 se observa el DRX para el grafito, utilizando la ley de Bragg se obtiene el espaciamiento entre los planos a partir de la siguiente ecuación (Shou et al., 2012):

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (7)$$

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad (8)$$

Donde:

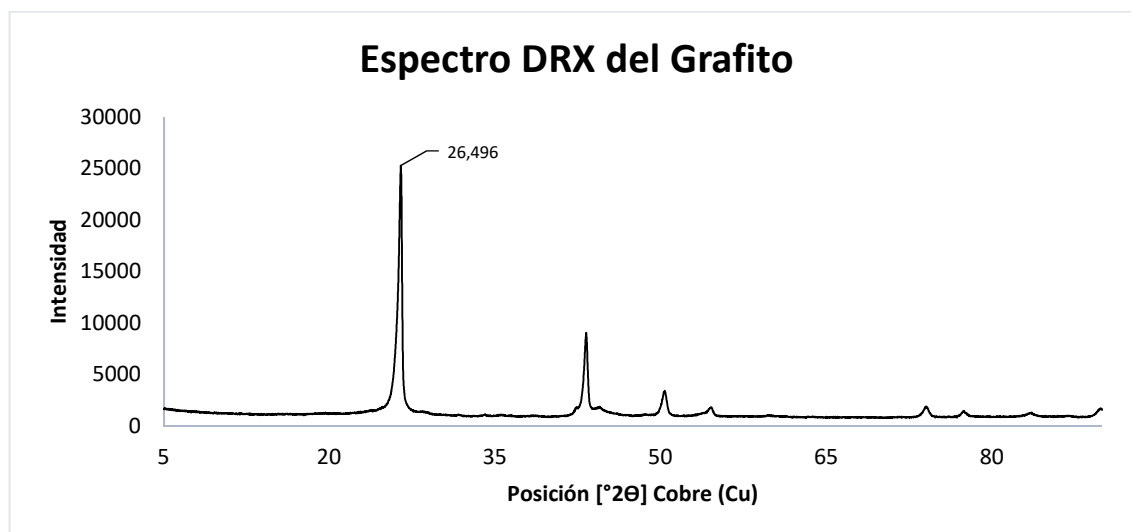
λ es la longitud de onda de los rayos X, 1.541 Å

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

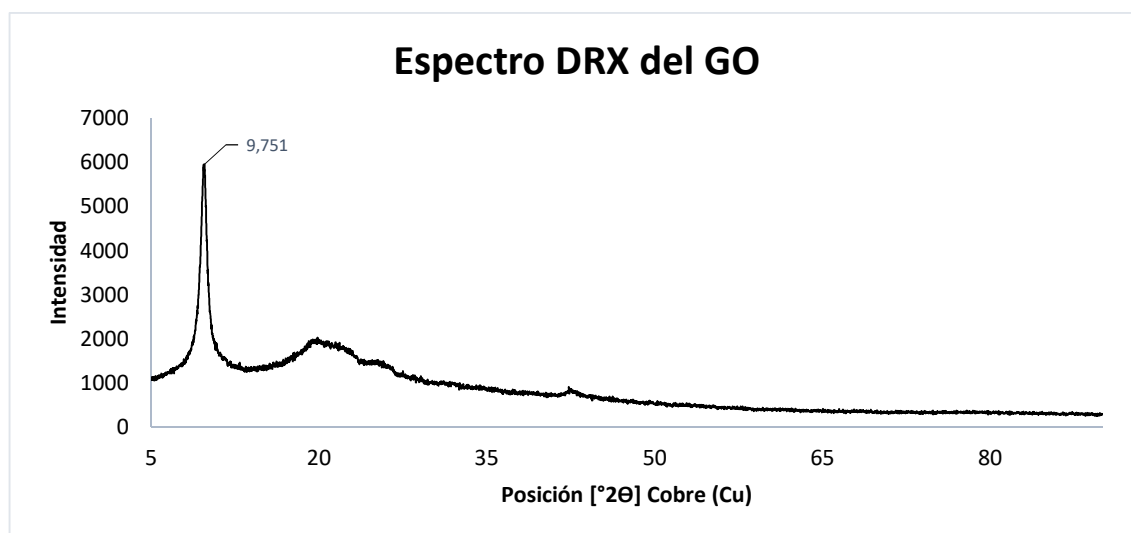
Se observa un pico significativo a 26.496, correspondiente a la reflexión de las capas de grafeno en el plano (002) (Gordón et al., 2019; Johra et al., 2014). El cálculo del distanciamiento entre planos muestra un espaciamiento de 3,36 Å entre sus capas de grafeno.

Figura 12. Difracción de rayos X de grafito



La figura 13 presenta el patrón XRD del GO obtenido y su análisis muestra un plano cristalino con una separación de $9,06 \text{ \AA}$, según la ley de Bragg, lo cual es característico de GO. La introducción de grupos que contienen oxígeno en el borde de cada capa aumentó la distancia entre las capas, lo que se refleja en el aumento de la distancia. Además, se observa un pico a $9,751^\circ$ que corresponde a las propiedades de reflexión planar (001) de GO, lo que indica una correcta oxidación del grafito. (Johra et al., 2014)

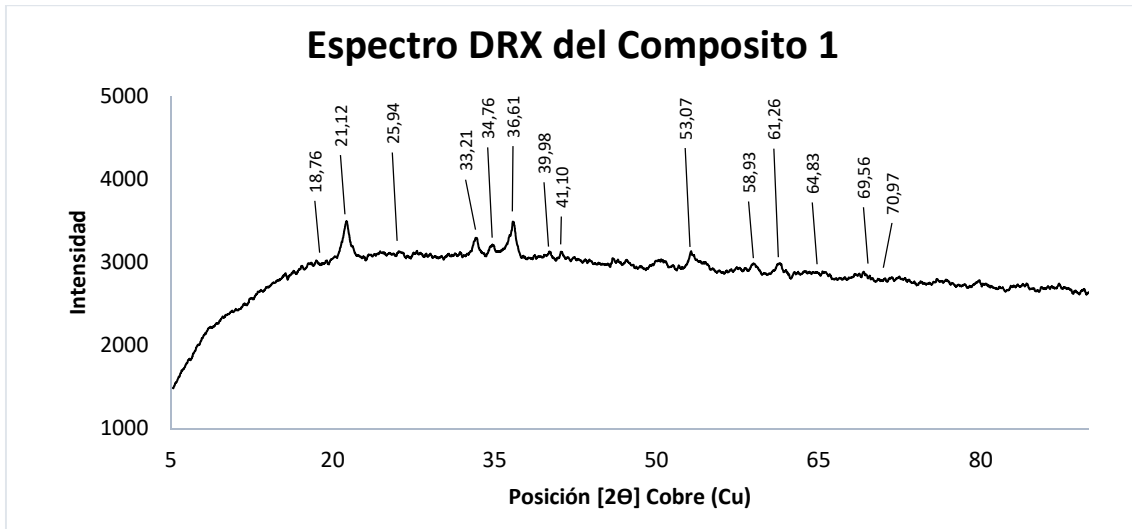
Figura 13. Difracción de rayos X de GO



En la imagen 14 y 15 se muestra la DRX para los compuesto 1 y 2 respectivamente. En el espectro se observa picos a $18,76^\circ$, $21,12^\circ$, $25,94^\circ$, $33,21^\circ$, $34,76^\circ$, $36,61^\circ$, $39,98^\circ$, $41,10^\circ$, $53,07^\circ$, $58,93^\circ$, $61,26^\circ$, $64,83^\circ$, $69,56^\circ$ $70,97^\circ$, que corresponden a la reflexión del $\alpha\text{-FeOOH}$ pura, comprobando así, la impregnación de la goethita sobre las láminas de grafeno (Gordón et al., 2019). Además, es importante notar la desaparición del pico que caracteriza

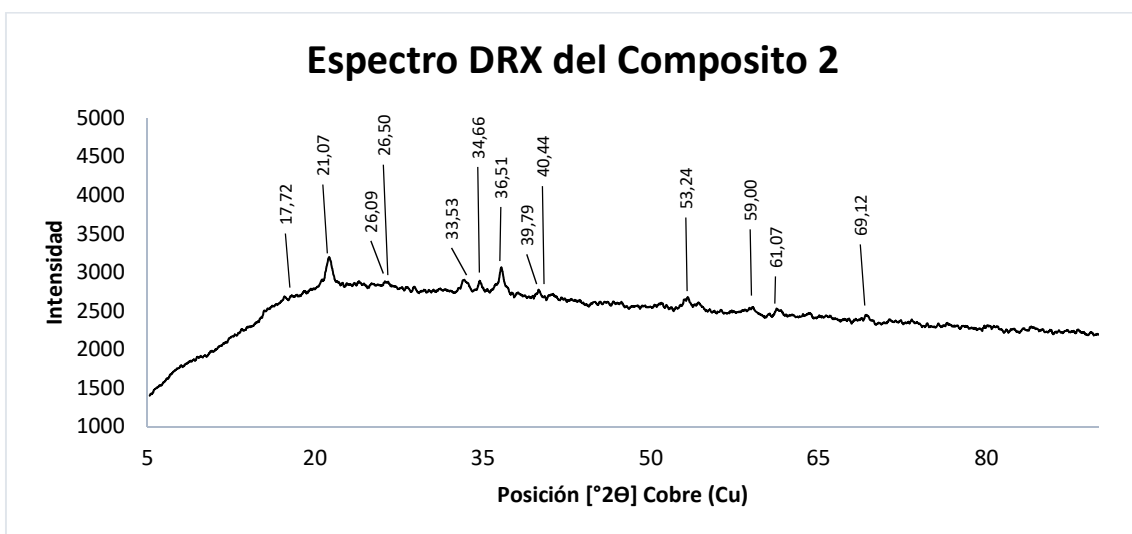
al grafeno en $26,49^\circ$, esto se entiende a que la α -FeOOH cubre la superficie del grafeno impidiendo su lectura (Xu et al., 2013).

Figura 14. Difracción de rayos de compuesto 1



Respecto al compuesto 2, presenta los mismos picos que el material anterior con una pequeña variación en la intensidad, esto se comprende a distintas proporciones de α -FeOOH/rGO, comprobándose el crecimiento de α -FeOOH en las láminas del grafeno. Un aspecto importante a resaltar es la desaparición del pico en 26.496 característico del grafito, esto se explica que cada capa de grafeno se encuentra cubierto por la goethita (α -FeOOH) impidiendo la lectura del espectro del grafito (Xu et al., 2013).

Figura 15. Difracción de rayos X de compuesto 2



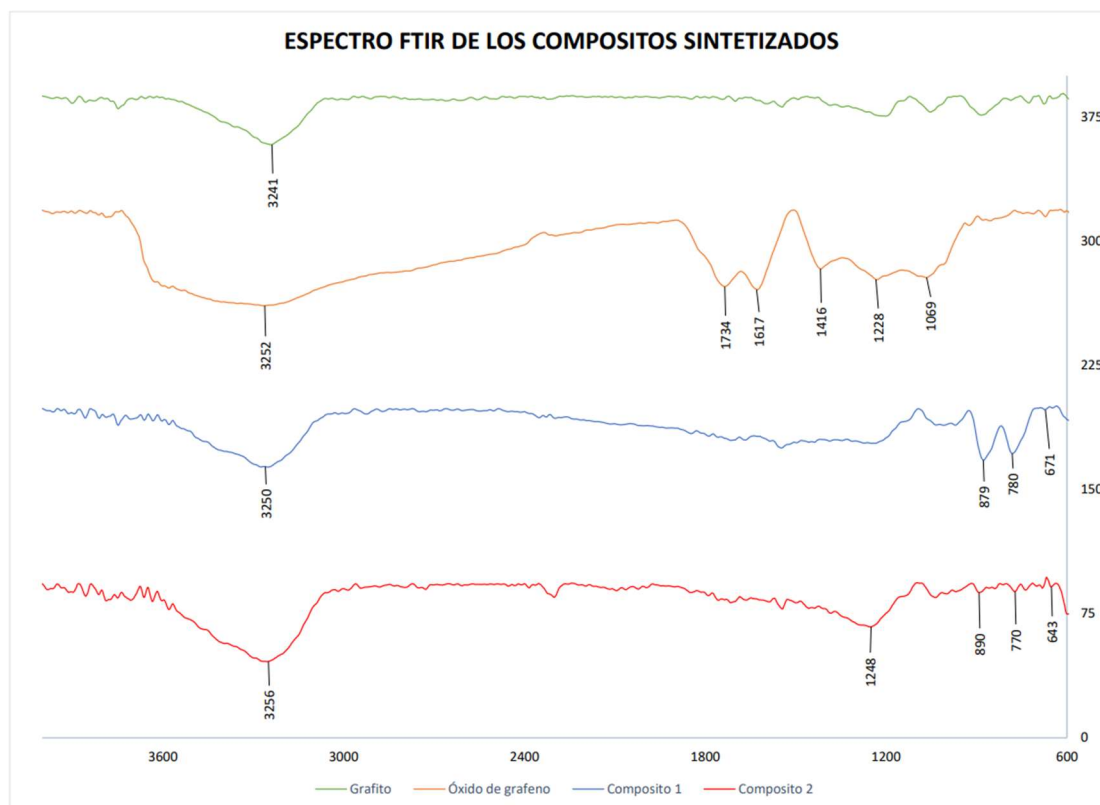
4.4.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros de todos los materiales en la figura 16 exhiben un fuerte pico en el rango $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones de estiramiento de O-H de las moléculas de agua depositadas en la superficie del material. Para grafito limpio, existe una banda débil entre 2700 cm^{-1} y 600 cm^{-1} debido a los enlaces C-H en el grafito. A diferencia, el GO, exhibe varios picos significativos: $\sim 1417\text{ cm}^{-1}$ relacionados con vibraciones de flexión OH debidas a grupos carboxilo e hidroxilo, $\sim 1734\text{ cm}^{-1}$ atribuidos a vibración de estiramiento C=O, $\sim 1617\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la oscilación de dobles enlaces de grafito C=C, a los $\sim 1228\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1069\text{ cm}^{-1}$ son vinculados a vibraciones del grupo epoxi C-O-C. Las señales generadas de estos grupos funcionales en el plano basal y de borde de las capas de grafeno indican la oxidación correcta del material (Jeong et al., 2009; Manoratne et al., 2017; Surekha et al., 2020).

Para los compositos 1 y 2 en la banda de los $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ se aprecia las vibraciones de estiramiento de los átomos de O-H característicos de la estructura del $\alpha\text{-FeOOH}$. En el caso del composito 1 se presentan picos en las bandas $\sim 879\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ vinculadas a las vibraciones de flexión Fe-O-H y un pico a $\sim 671\text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones de estiramiento Fe-O de la $\alpha\text{-FeOOH}$ (Gordón et al., 2019; Marcano et al., 2010; Rong et al., 2010; Saxena et al., 2001; Sheals et al., 2003).

El espectro del composito 2 muestra unas bandas similares al caso anterior, donde se puede observar vibraciones de flexión Fe-O-H a los $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ y un pico a $\sim 643\text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones de estiramiento Fe-O de la $\alpha\text{-FeOOH}$. Finalmente, un pico en $\sim 1248\text{ cm}^{-1}$ vinculadas a vibraciones de grupos epoxi C-O-C. La única diferencia significativa es la intensidad del pico, relacionando entre las bandas de $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ con los picos $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ son mucho menor que al composito 1, indicando una mayor proporción de enlaces O-H en el material (Rong et al., 2010; Shou et al., 2012).

Figura 16. Espectro FTIR de los compositos sintetizados

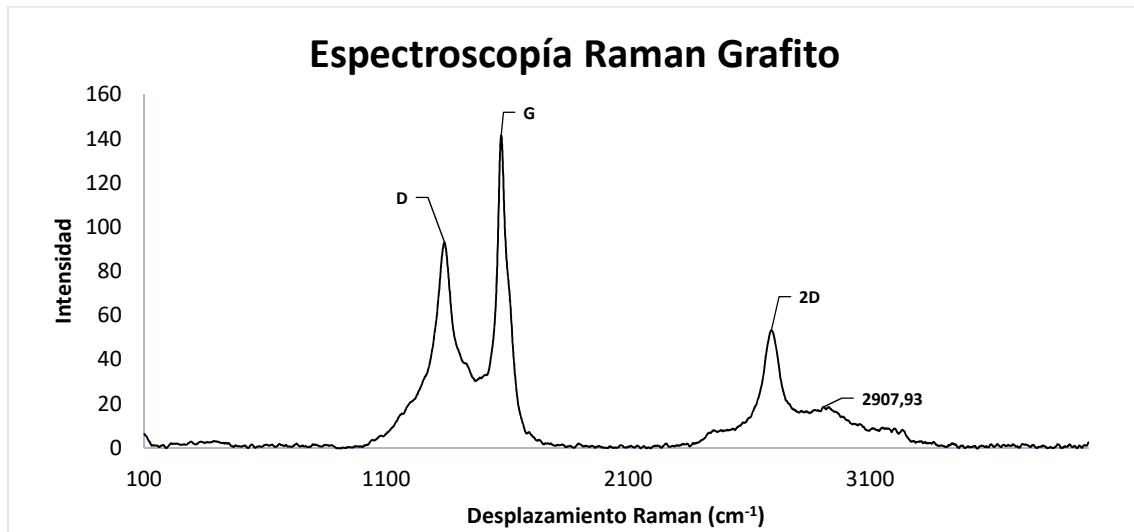


4.4.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.4.2.3.1 GRAFITO

En la figura 17, se presenta el espectro Raman del grafito que muestra dos señales prominentes, una en el pico G en 1575 cm^{-1} y otro en el pico $\sim 2690\text{ cm}^{-1}$ (2D), históricamente llamada banda G, ya que es la tercera banda más prominente observada en las muestras de grafito. Sin embargo, se sabe ahora que esta banda es de segundo orden del pico D, por lo que se la refiere como pico 2D, dado que su frecuencia es más de dos veces mayor que la del pico G (Ferrari, 2007). Este pico, es de hecho el segundo orden del pico intra-valle D, por lo tanto, será nombrado 2D.

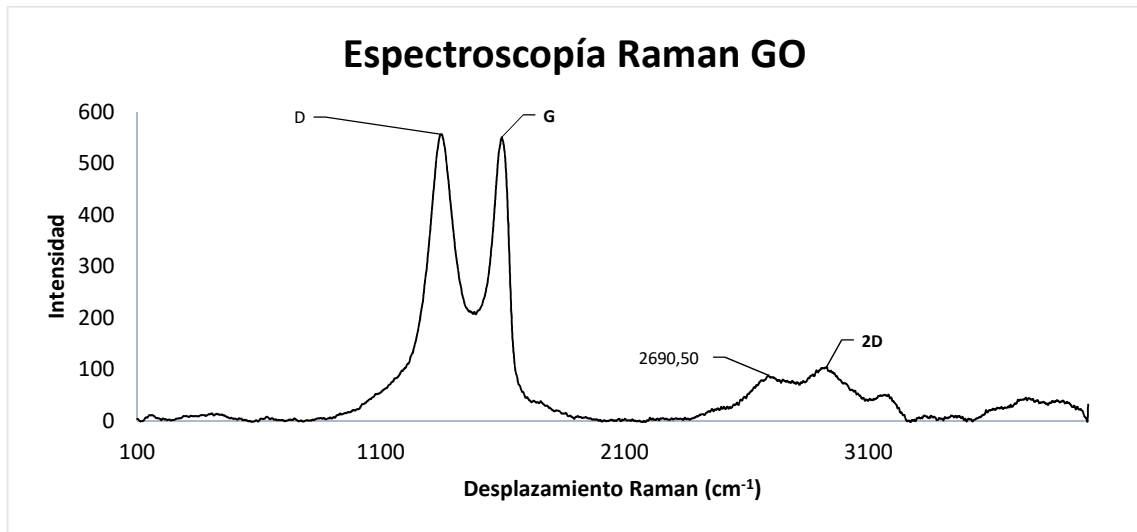
Figura 17. Espectro Raman de grafito



4.4.2.3.2 ÓXIDO DE GRAFENO

En la figura 18 se pueden observar los espectros Raman de GO, donde se identifica un pico D con una intensidad muy fuerte en $\sim 1351 \text{ cm}^{-1}$, cuya intensidad es comparable al pico G en $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. La presencia de este pico intenso D, junto con un gran ancho de banda, sugiere una significativa desorganización estructural en el GO. Esta deformación se debe a los grupos funcionales presentes en la superficie de cada capa de GO, lo que indica que el material ha sido oxidado correctamente. (Gordón et al., 2019). El pico 2D en torno a 2700 cm^{-1} se atribuye a transiciones de doble resonancia que dan como resultado la producción de dos fotones con momento opuesto. A diferencia del pico D, que es Raman activo solo en presencia de defectos, el pico 2D está activo incluso en ausencia de defectos. Un pico activado por defecto llamado D + G también es visible alrededor de 2930 cm^{-1} (Alam et al., 2017).

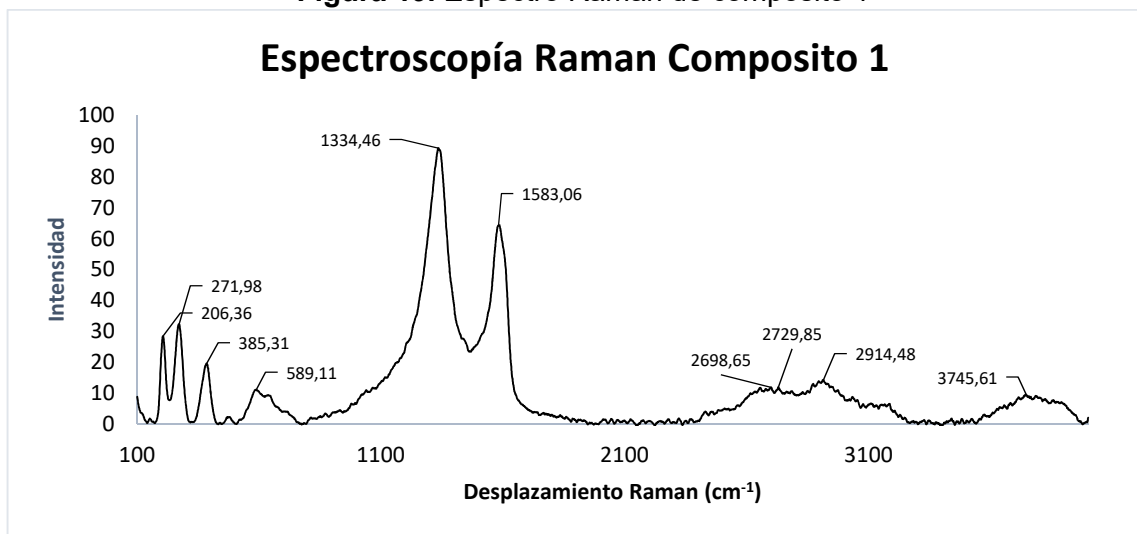
Figura 18. Espectro Raman de GO



4.4.2.3.3 COMPOSITO 1

El espectro Raman de la goethita que se muestra en la figura 19 concuerda con los espectros de este mineral se encuentra ya reportados ampliamente en la literatura (Hanesch, 2009). La combinación de un pico fuerte a 385 cm⁻¹ con picos definidos a 206, 271, 589 cm⁻¹ permite distinguir de cualquier otro espectro. Estos picos están fuertemente marcados debido a la elevada presencia de α -FeOOH. Además, se evidencia un pico en la banda G, en los 1583 cm⁻¹ característico del grafeno (Prasad et al., 2006; Sheals et al., 2003).

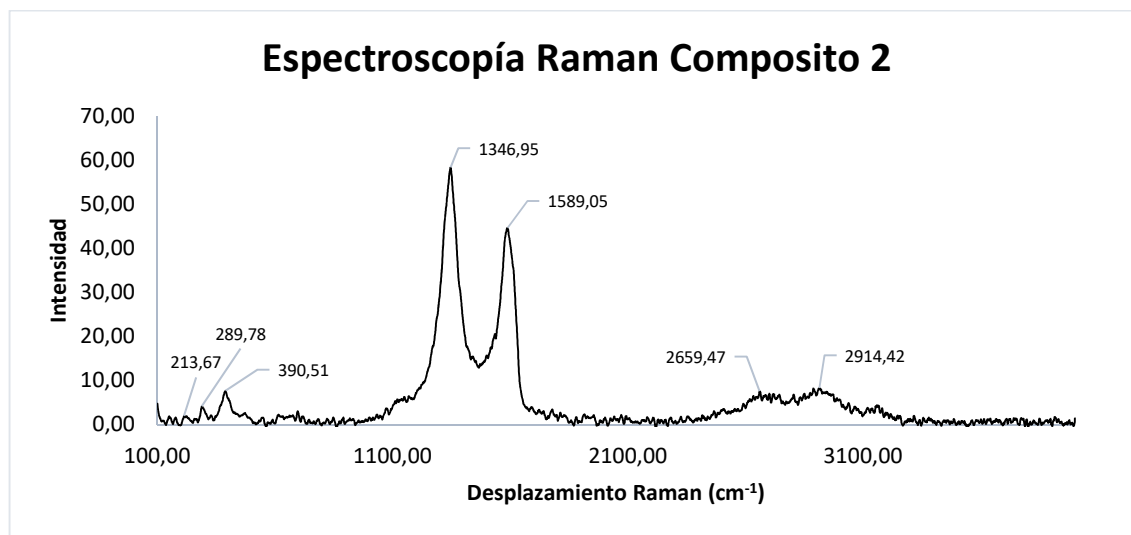
Figura 19. Espectro Raman de compuesto 1



4.4.2.3.4 COMPOSITO 2

El espectro Raman del composito 2 en la figura 20 es muy similar al anterior, lo único que difiere es en la intensidad de la señal del α -FeOOH debido a una menor presencia, anteriormente se explica las relaciones α -FeOOH y GO usados en cada síntesis.

Figura 20. Espectro Raman de composito 2



4.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

4.5.1 DETERMINACIÓN DEL PH ÓPTIMO PARA ADSORCIÓN DE CIANURO

Debido a las propiedades del cianuro, es necesario trabajar con una solución alcalina durante la lixiviación, ya que en un ambiente ácido se convierte en gas cianhídrico (HCN), altamente peligroso. El ion cianuro (CN^-) se somete a hidrólisis y se combina con iones hidrógeno (H^+) para formar ácido cianhídrico molecular (Carpio, 2014).

La hidrólisis del cianuro se muestra en la siguiente ecuación:

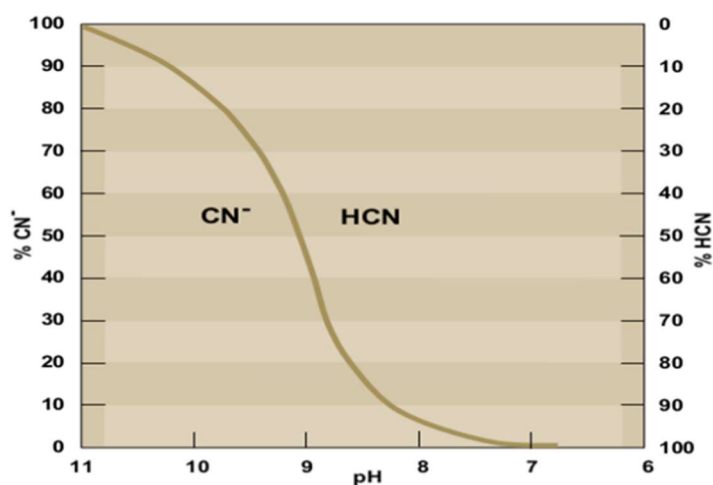


El ácido cianhídrico se disocia parcialmente en agua dado que es un ácido relativamente débil, como se muestra en la siguiente ecuación (Marsden & House, 2006):



En la figura 21 se muestra el equilibrio de especies de cianuro en función del pH.

Figura 21. Equilibrio de las especies de cianuro



Tomado de: (Carpio, 2014)

A cualquier pH y temperatura en particular, la concentración relativa de estos dos compuestos de cianuro libre presentes en equilibrio puede ser determinados por la siguiente expresión:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = 2.03 \times 10^{-10} \quad (11)$$

De esta forma, la proporción relativa del ion cianuro y el cianuro de hidrógeno varía con el valor de pH de la solución.

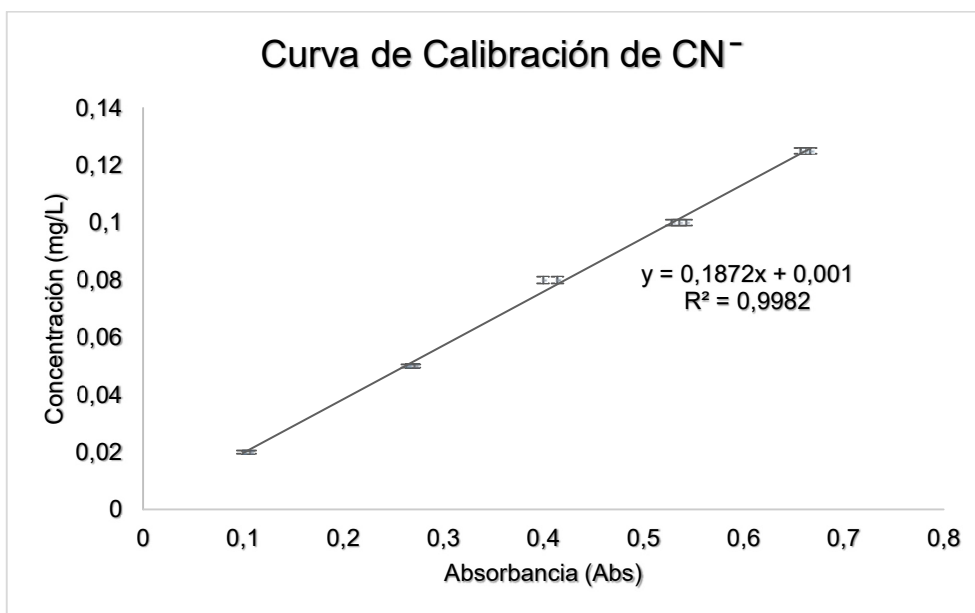
Por lo tanto, dado a la naturaleza propia del ion cianuro, a pH superiores a 11 esta se encuentra en totalidad en su fase iónica, siendo el pH el óptimo de trabajo el valor puntual de 11 y de forma segura para la experimentación (Carpio, 2014).

4.5.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN

4.5.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CIANURO

A partir de un estándar de cianuro se pudo obtener la corrección en la lectura de los datos de cianuro libre, que se muestra en la siguiente figura 22.

Figura 22. Curva de calibración del cianuro



Elaboración: Paulo Toledo (2022)

El espectrofotómetro tiene un rango de lectura de 0.002 ppm hasta los 0.240 ppm, los rangos que se usaron fueron entre los 0.01 ppm hasta los 0.125 ppm ya que en este intervalo se mantenía la linealidad con un coeficiente de determinación (R^2) del 0.9982, con valores superiores a 0.150 ppm se perdía linealidad y el coeficiente de correlación decaía. Por experiencia, muchos autores indican que para que un modelo sea confiable requiere un R^2 de al menos 0.995 (Perdomo, 2017).

La ecuación resultante es: $y = 0.1872x + 0.001$

Donde:

y: Concentración Real de CN^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

x: Absorbancia

La curva de calibración resulta válida específicamente para el espectrofotómetro en uso del laboratorio de docencia de Ingeniería Ambiental (LDIA).

4.5.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

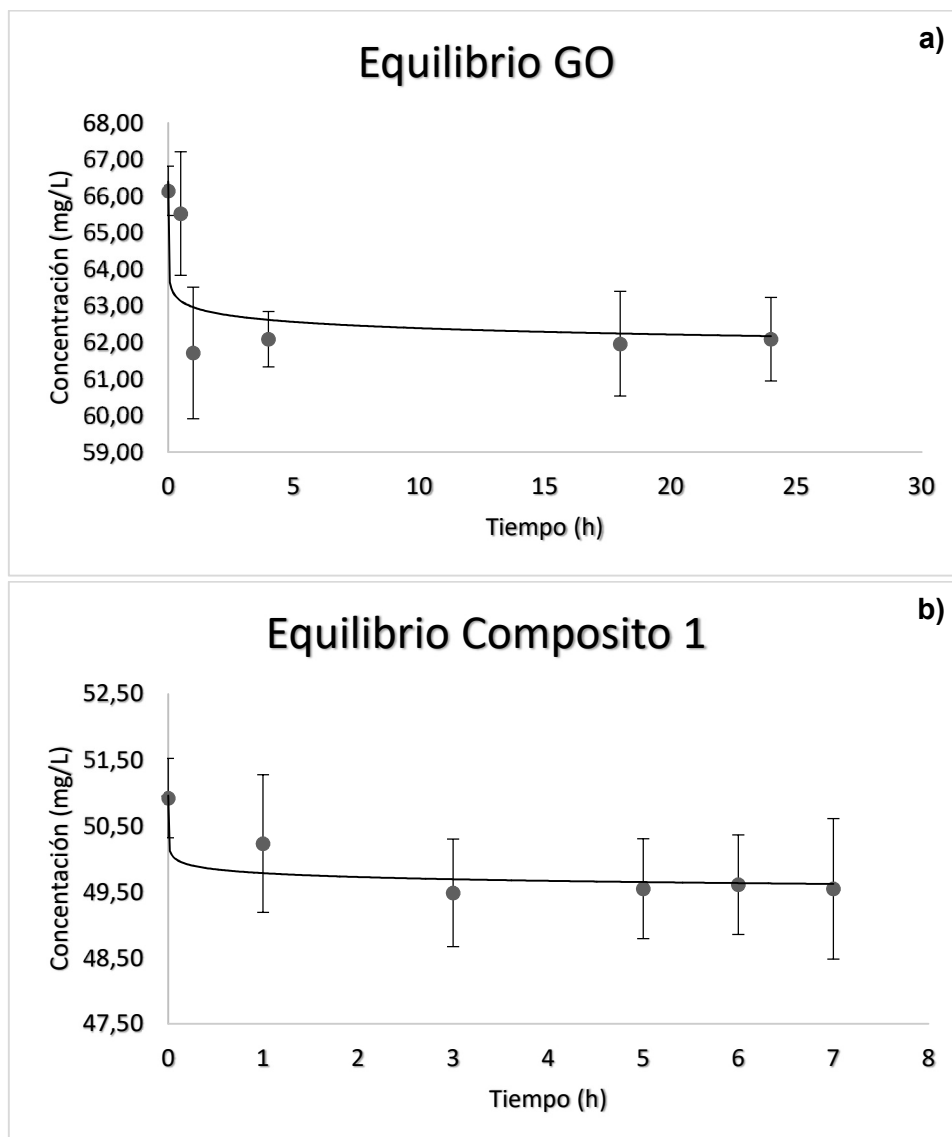
4.5.3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL CIANURO

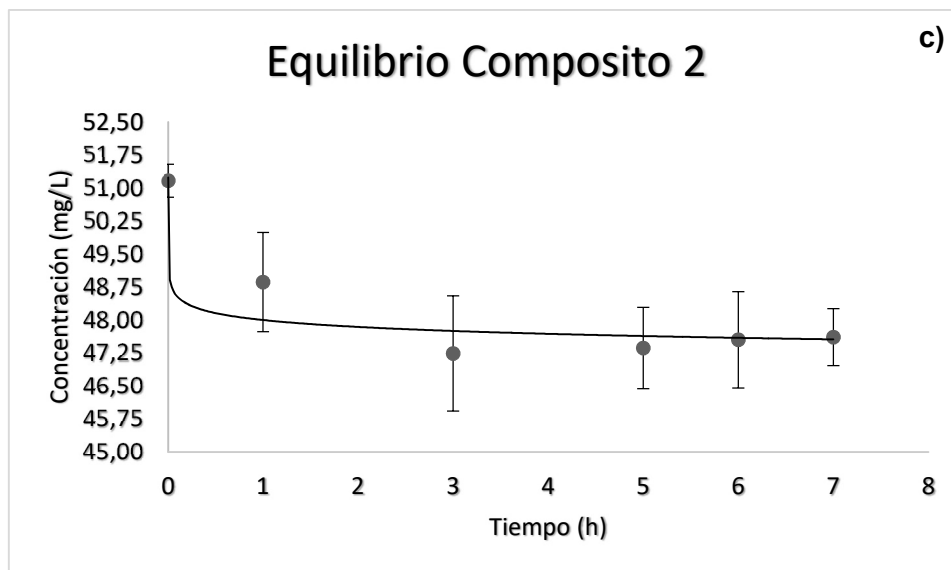
Consiste en la determinación del tiempo que tarda un material en ser saturado completamente por el contaminante a remover. Para el caso del GO con el cianuro es de 5 horas, esto se llega a comprender dado que, la gran mayoría de casos de estudio han

sido para contaminantes de carga positiva (Zolezzi Iturra, 2017), ya que el GO tiene una carga superficial negativa en solución dificultando la adsorción del CN^- en el material.

En el caso de los compositos 1 y 2, se logró la saturación del material en un tiempo relativamente corto, de 3 horas. Este tiempo de equilibrio se puede explicar debido a que la goethita adquiere una carga positiva en su superficie a un pH de 9,2, lo que la hace más afín al ion cianuro que tiene una carga negativa. Esto mejora la eficacia del proceso de equilibrio. La figura 23 muestra los equilibrios de saturación correspondientes.

Figura 23. Cinética de adsorción para GO, composito 1 y 2





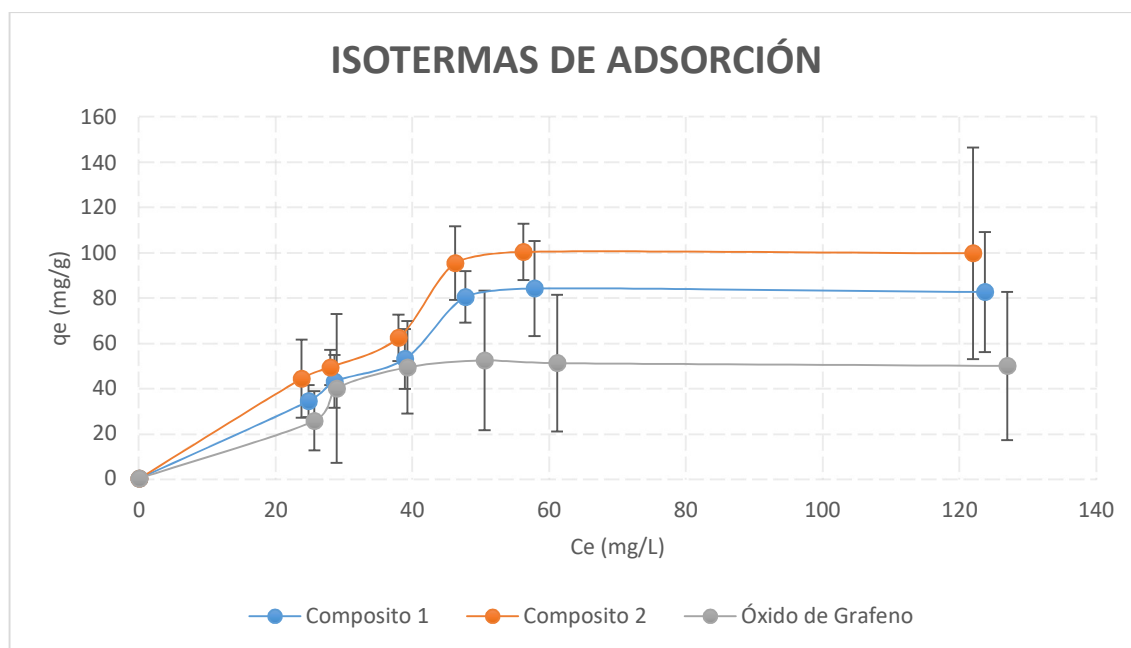
(a) Tiempo de saturación GO b) Tiempo de saturación Composito 1 (α -FeOOH/rGO) c) Tiempo de saturación Composito 2 (α -FeOOH/rGO). Condiciones: pH: 11, Vol.: 20 mL, °T Ambiente: 19°C, Agitación: 250 rpm

4.5.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CIANURO

La figura 24 muestra las isotermas no lineales de los compositos de óxido de grafeno/goethita. Se puede observar una marcada diferencia en las pendientes entre los dos materiales, siendo el composito 2 el que presenta una pendiente mayor, lo que sugiere una mayor afinidad por el ion cianuro. Sin embargo, esto no significa necesariamente una mayor capacidad de adsorción (Gordón et al., 2019). Además, los compuestos 1 y 2 muestran un comportamiento inicial en la formación de una monocapa, seguido de la formación de multicapas hasta alcanzar la saturación máxima. Esto se debe a que el adsorbente tiene espacios vacíos en su superficie rugosa y finaliza con la formación de multicapas. Por otro lado, el GO tiene un comportamiento inicial de multicapas hasta llegar al espesor máximo de multicapas como punto de saturación. A estas isotermas se les conoce como isotermas tipo LS y S, respectivamente. (Zhu & Gu, 1991).

Lo mencionado previamente confirma que la pendiente disminuye a bajas concentraciones y aumenta en concentraciones más altas. Esta tendencia se puede explicar a través de la isoterma de Freundlich, la cual indica que la adsorción se produce en múltiples capas donde la constante de equilibrio de formación de las capas subsiguientes es igual a la de la primera capa. Este proceso se relaciona con fenómenos físicos de adsorción (N. Pérez et al., 2011).

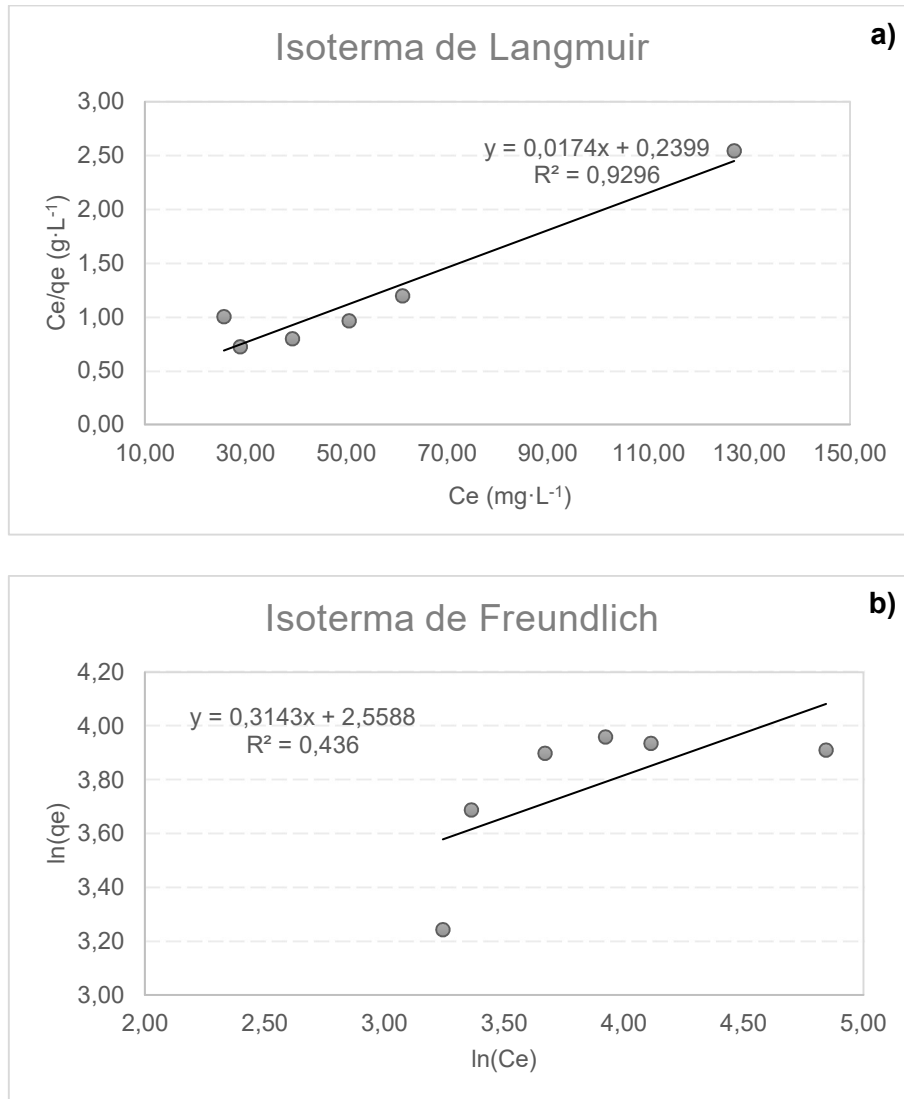
Figura 24. Isotermas no linealizadas para la adsorción de cianuro de los compositos 1 y 2 (α -FeOOH/rGO)



Los materiales adsorbentes presentan un punto máximo de saturación, lo que se refleja en la curva alrededor de los $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, donde la curva cambia y se aproxima a una asíntota. Esto indica que a medida que se aumenta la concentración del soluto, el material ya no retiene más. Para determinar la capacidad máxima de adsorción de los materiales sintetizados, es necesario linealizar las curvas. Sin embargo, es importante destacar que para concentraciones superiores a los $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se produce un error significativo debido a las diluciones que se realizaron debido a la capacidad limitada de lectura del equipo.

La figura 25 muestra el modelo de Langmuir y Freundlich en la adsorción del CN^- en el GO, donde se observa que la isoterma de Langmuir se ajusta, por bastante diferencia, mejor con un coeficiente de correlación de 0.9296 frente al 0.4360 de Freundlich.

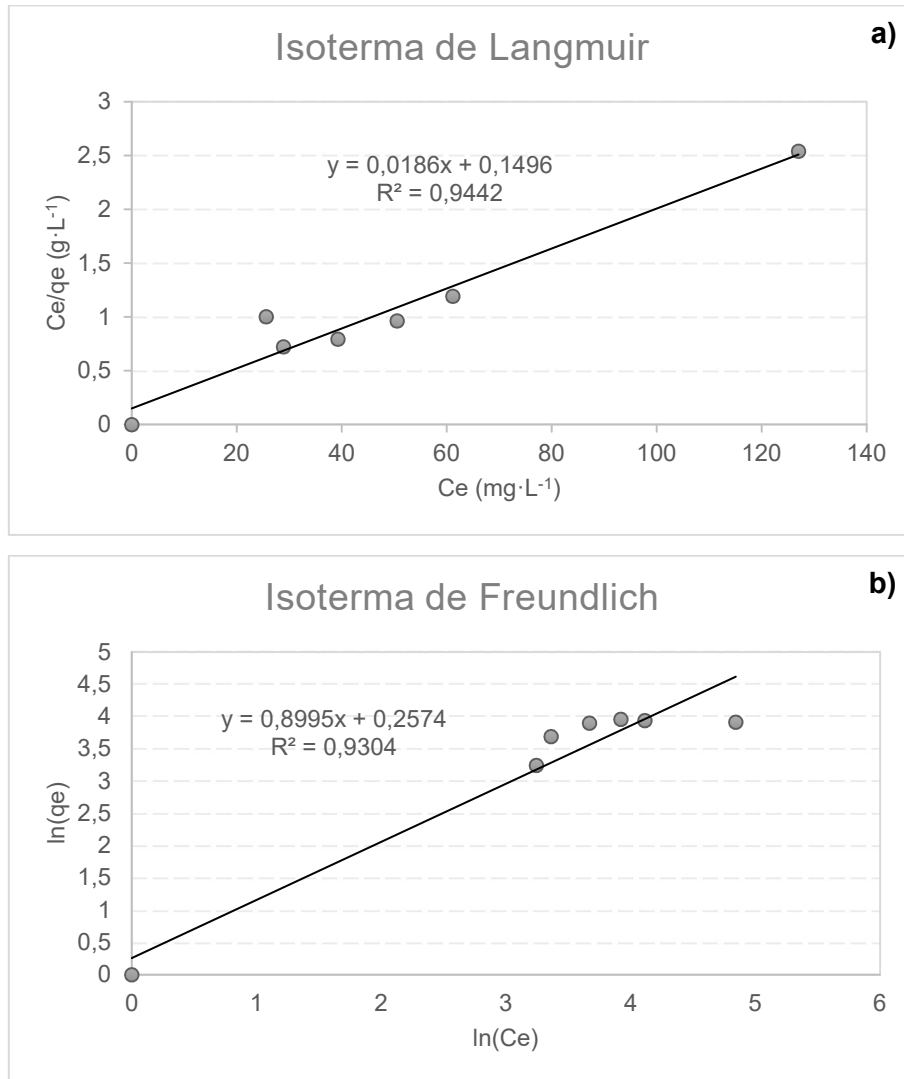
Figura 25. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el GO



(a) Isotermas de Langmuir para GO. b) Isotermas de Freundlich para GO.

No obstante, se puede observar un vacío de datos a bajas concentraciones de cianuro, este vacío de datos entre 0 a $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ concuerda con el rango de concentraciones que se trabajó que fue de 25 a $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para que se pueda ajustar de mejor forma se agrega valores de cianuro a concentraciones cero; entendiéndose que a concentraciones cero de cianuro no hay remoción de este. Volviendo a calcular las isotermas y las correlaciones se obtiene los siguientes resultados mostrados en la figura 26:

Figura 26. Isotermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el GO



(a) Isoterma ajustada de Langmuir para GO. b) Isoterma ajustada de Freundlich para GO.

Las nuevas isotermas después de añadir una concentración de cianuro de valor cero. Los valores de correlación para ambos casos aumentaron, así que con el nuevo modelo las isotermas se ajustan mejor, para el caso de la isoterma de Langmuir aumenta a 0.9442 y la isoterma de Freundlich pasa a 0.9304, siendo así la primera la que se ajusta mejor, concluyendo que la adsorción obedece a este modelo en la absorción de cianuro en el GO.

La ecuación: $y=0,0186x + 0,1496$

Al corresponder al modelo de la isoterma de Langmuir se aplica la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (12)$$

Por lo tanto:

$$0,0186 C_e = \frac{C_e}{q_{max}} \quad (13)$$

$$q_{max} = 53,76 \text{ mg/g} \quad (14)$$

Por otro lado:

$$0,1496 = \frac{1}{q_{max} \cdot K} \quad (15)$$

$$K = 0,1244 \text{ L/mg} \quad (16)$$

La ecuación que obedece al modelo de Freundlich es la siguiente:

$$Y = 0,8595x + 0,2574$$

De esta manera usando la siguiente ecuación:

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (17)$$

Por lo tanto:

$$0,2574 = \ln(k_f) \quad (18)$$

$$k_f = 1,293 \text{ L/mg} \quad (19)$$

Y por otro lado:

$$0,8595 \ln(C_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (20)$$

$$n = 1,163 \quad (21)$$

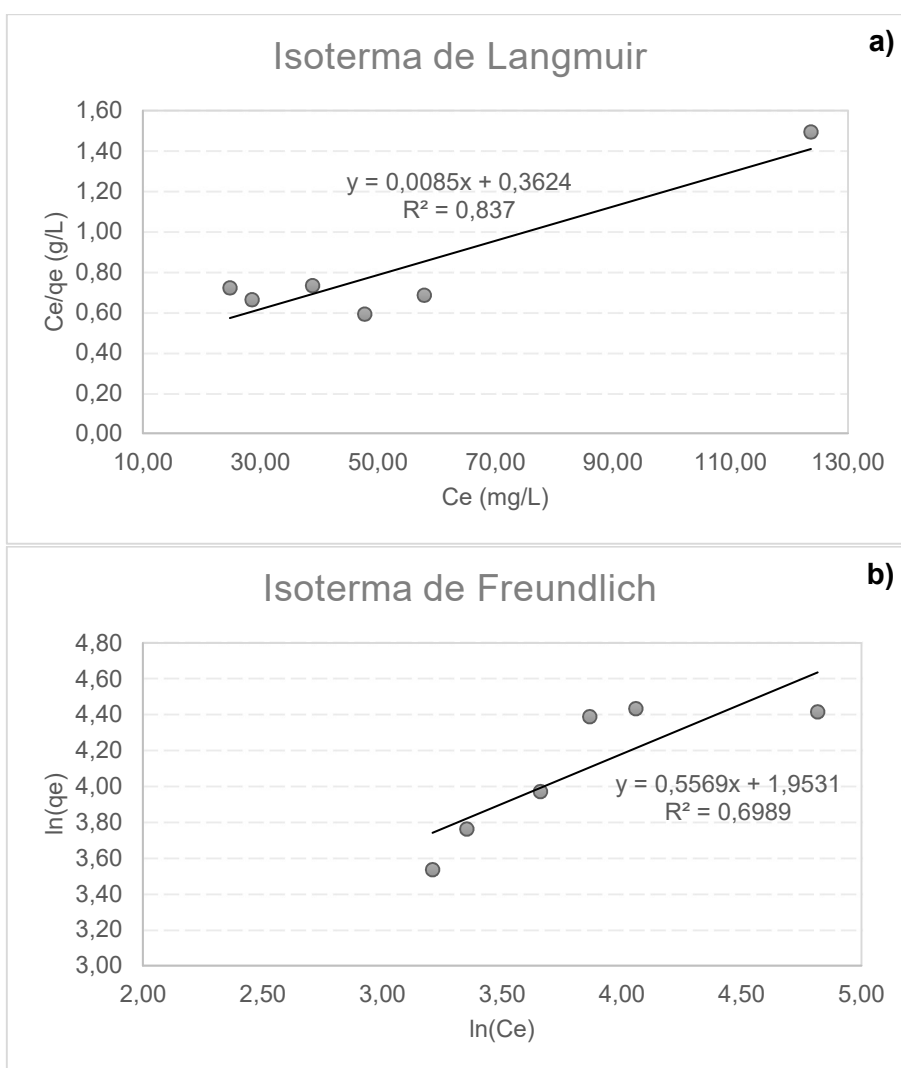
Los parámetros asociados a las isoterma de Langmuir y Freundlich para el GO se encuentra resumida en la tabla 1:

Tabla 1. Parámetros asociados a las isotermas para el GO

Langmuir			Freundlich		
Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
q_{\max}	$\text{mg CN}^- \cdot \text{g}^{-1} \text{GO}$	53,73	K_f	$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	1,293
K	$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,124	n	-	1,163
R^2	-	0,944	R^2	-	0,930

La figura 27 muestra el modelo de Langmuir y Freundlich para la adsorción de CN^- en el composito 1, se observa que la isoterma de Langmuir se ajusta mejor con un coeficiente de correlación de 0.8370 frente al 0.6989 de la isoterma de Freundlich.

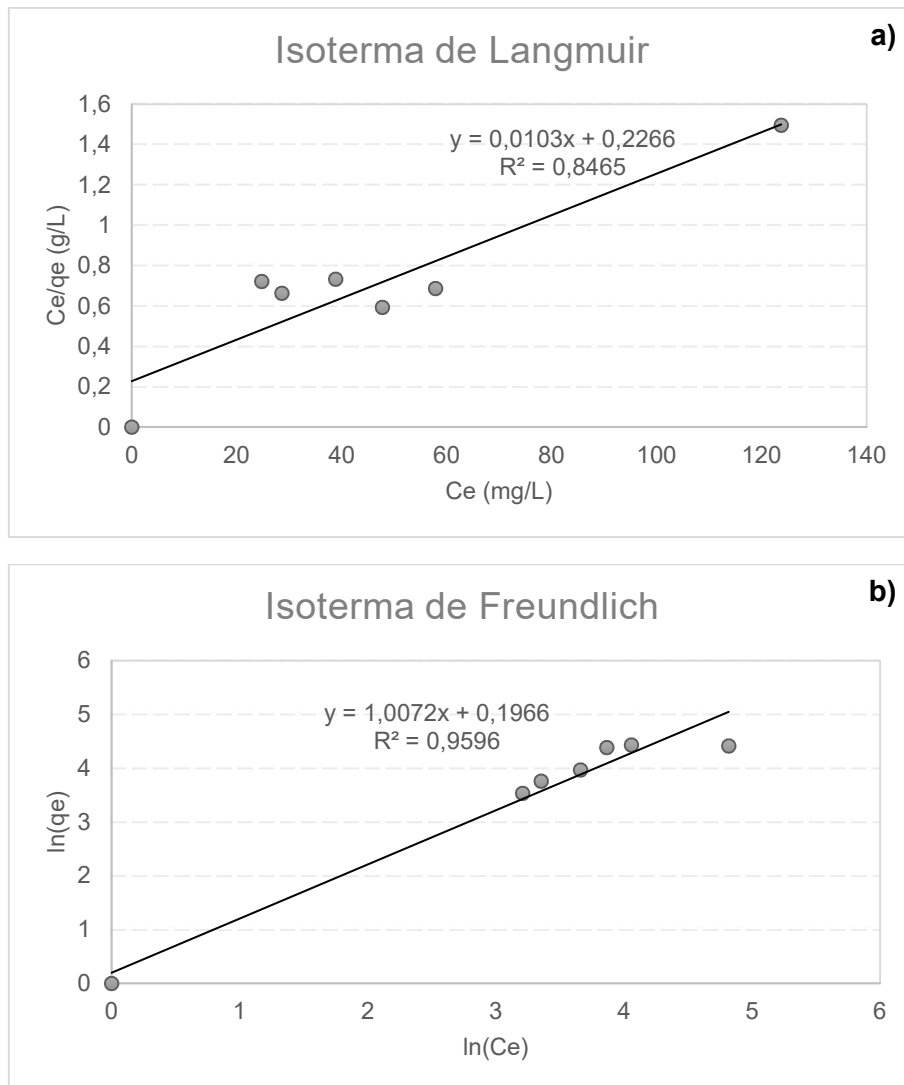
Figura 27. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el composito 1



(a) Isotermas de Langmuir de composito 1. b) Isotermas de Freundlich de composito 1.

De forma similar, presenta un vacío de datos a bajas concentraciones de cianuro por las razones ya explicadas anteriormente, por lo que se ajusta la isoterma agregando valores de cianuro a concentraciones cero para volver a calcular sus isothermas y correlaciones. Se obtuvo así los siguientes resultados reflejados en la figura 28.

Figura 28. Isothermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el composito 1



(a) Isotherma ajustada de Langmuir de composito 1. b) Isotherma ajustada de Freundlich de composito 1.

Se puede apreciar que con el nuevo modelo se ajustan mejor, para el caso de la isoterma de Langmuir aumenta a 0.8465 y la isoterma de Freundlich pasa a 0.9596, siendo esta última la que mejor se ajusta, concluyendo que la adsorción obedece a este modelo en la absorción de cianuro en el composito 1.

Los parámetros asociados a las isoterma de Langmuir y Freundlich para el composito 1 se obtuvieron de forma similar al caso anterior. A continuación, se muestra los parámetros asociados en la tabla 2:

Tabla 2. Parámetros asociados a las isotermas para el composito 1

Langmuir			Freundlich		
Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
q^{\max}	mg CN ⁻ ·g ⁻¹ C1	97,081	K_f	L·mg ⁻¹	1,217
K	L·mg ⁻¹	0,045	n	-	0,992
R ²	-	0,847	R ²	-	0,959

Aplicando la ecuación de Freundlich para calcular la capacidad de adsorción máximo con los parámetros K_f y C_e tenemos los siguientes resultados:

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (22)$$

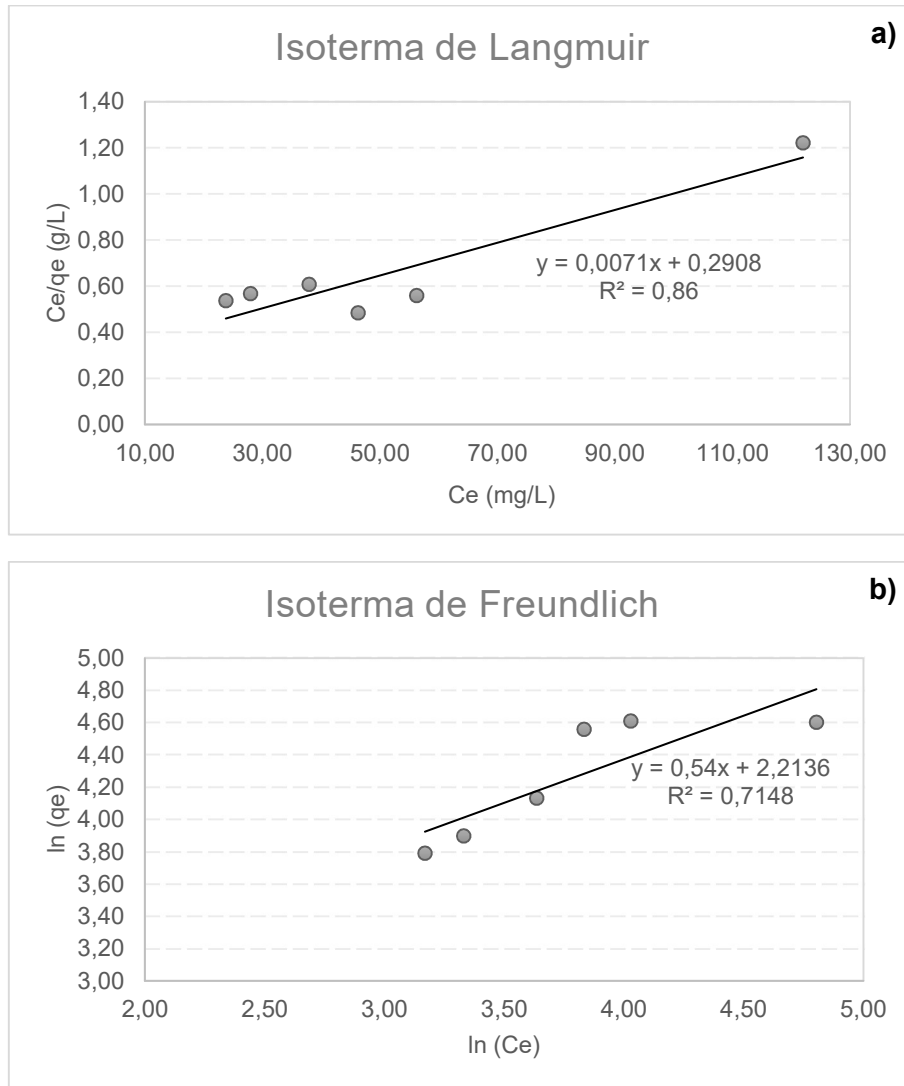
$$q = 1,217 \cdot 123,71^{1/0,992} \quad (23)$$

$$q = 150,58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \quad (24)$$

El compuesto 1 puede retener hasta un máximo de 150,58 mg de cianuro por cada gramo de material, utilizando el modelo de Freundlich para describir este proceso de retención.

La figura 29 muestra el modelo de isotermas para la adsorción de cianuro en el composito 2, se observa que la isoterma de Langmuir se ajusta mejor con un coeficiente de correlación de 0.8600 frente al 0.7148.

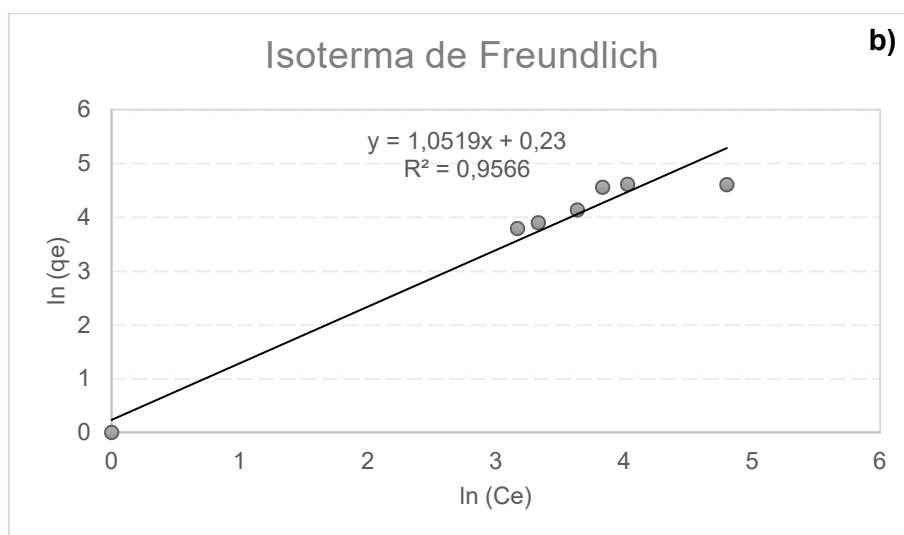
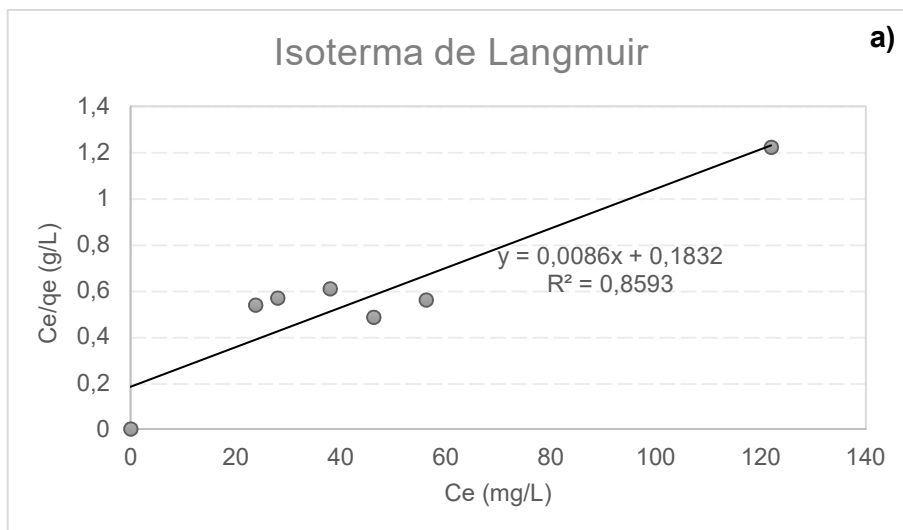
Figura 29. Isotermas linealizadas para la adsorción de cianuro en el composito 2



(a) Isotermas de Langmuir de composito 2. b) Isotermas de Freundlich de composito 2.

De igual forma, se evidencia un vacío de datos a bajas concentraciones de cianuro, por lo que se ajusta la isoterma agregando valores de cianuro a concentración cero, volviendo a calcular las isotermas y las correlaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 30.

Figura 30. Isotermas linealizadas ajustadas para la adsorción de cianuro en el composito 2



(a) Isoterma ajustada de Langmuir de composito 2. b) Isoterma ajustada de Freundlich de composito 2.

Las nuevas isotermas tras el resultado de añadir una concentración de cianuro de cero indica un aumento en valores de correlación para el modelo de Freundlich, así que con el nuevo modelo de isoterma se ajusta mejor. En el modelo de Langmuir su correlación disminuye a 0.8593, por otro lado, la isoterma de Freundlich pasa a 0.9566, siendo así, esta última la que se ajusta mejor, concluyendo que la adsorción obedece a este modelo en la adsorción de cianuro en el composito 2.

Los parámetros asociados a las isoterma de Langmuir y Freundlich para el composito 2 se encuentra resumida en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros asociados a las isotermas para el composito 2

Langmuir			Freundlich		
Parámetro	Unidad	Valor	Parámetro	Unidad	Valor
q_{\max}	$\text{mg CN}^{-}\cdot\text{g}^{-1}\text{ C2}$	116,280	K_f	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	1,259
K	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0,047	n	-	0,951
R^2	-	0,859	R^2	-	0,957

De igual forma, aplicando la ecuación para calcular la capacidad de adsorción máximo con los parámetros K_f y C_e tenemos la siguiente capacidad máxima de adsorción:

$$q = 1,259 \cdot 122^{1/0,951} \quad (25)$$

$$q = 196,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \quad (26)$$

El composito 2 puede retener hasta un máximo de 196,73 mg de cianuro por cada gramo de material, utilizando el modelo de Freundlich para describir este proceso de retención.

Los valores de la capacidad máxima de adsorción del óxido de grafeno (GO) y de los compositos 1 y 2 son de $53,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $97,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $116,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, y se ajustan a diferentes modelos de adsorción. El modelo de Langmuir es el más adecuado para el GO, el cual se cree que tiene una superficie uniforme y no porosa que forma una monocapa al adsorber contaminantes. En cambio, los compositos se ajustan al modelo de Freundlich debido a que sus superficies son irregulares y voluminosas, lo que permite la formación de multicapas. Las imágenes SEM muestran las láminas de grafeno correspondientes a la descripción del GO. El grafeno se carga negativamente a pH básicos, lo que dificulta la adherencia de los iones cianuro a su superficie (Gordón et al., 2019). Los materiales de estudio superan ampliamente la capacidad adsorbente de materiales como el carbón activado a base de café ($5,42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Aranguri & Reyes, 2019), carbón activado a base de coco ($7,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Mudarra, 2017), fango activado ($4,53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Castro et al., 2019) o nanopartículas de óxido de titanio soportadas por nanotubos de carbono de pared múltiple ($98,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Kariim et al., 2020). Aunque el último material mencionado también utiliza la tecnología de los nanomateriales, su capacidad de adsorción sigue siendo inferior a la de los materiales investigados.

4.6 ANÁLISIS DE COSTOS DE LA TECNOLOGÍA APLICADA

Hay que entender primero que los rendimientos en materia bruta es la diferencia de la suma de todos los reactivos entrantes al reactor y producto obtenido. Transformando los materiales a la misma unidad de masas y realizando un balance de masas se obtiene que se usó un total de 1342 g de reactivos para obtener 1,7832 g de GO, siendo su rendimiento del 0.132%. Esto quiere decir que por cada 1000 g de reactivo total que se utilice, se obtiene 1,32 g de grafeno.

A continuación, en la tabla 4 se procede a enumerar las cantidades de material utilizados para sintetizar 1 g de GO.

Tabla 4. Costos de producción de 1 g de GO

Reactivo	Cantidad (g)	Costo (USD)
Grafito	0,56	\$ 0,03
H2O2 (35%)	1,11	\$ 0,02
NaOH (20% w/w)	5,51	\$ 0,07
KMnO4	3,31	\$ 0,19
Reactivo	Cantidad (mL)	Costo (USD)
H2O ultrapura	165	\$ 0,06
HCl (32% v/v)	170	\$ 2,44
Etanol	165	\$ 1,37
H2SO4 (96% v/v)	66	\$ 0,97
H3PO4 (75% v/v)	7,34	\$ 0,15
TOTAL		\$ 5,30

El costo de producción de 1 gramo de GO utilizando la tecnología descrita es de \$5,30, lo que representa una reducción significativa en comparación con el costo de importación del material, que se sitúa en \$155 por cada gramo. Estos valores se obtuvieron de plataformas de comercio global como Amazon y Alibaba. Es importante destacar que el precio mencionado anteriormente solo incluye el costo de la materia prima. En cuanto a los compositos, actualmente no se encuentra disponible en el mercado este material en particular, pero se puede inferir que la síntesis utilizando el GO producido en el laboratorio es más rentable desde el punto de vista económico.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se logró construir una prueba de jarras satisfactoriamente, ya que las dimensiones del equipo fueron adecuadas para llevar a cabo los ensayos correspondientes y los potenciómetros permitieron controlar la velocidad de agitación de manera apropiada.
- Se sintetizó tanto óxido de grafeno como dos compositos de óxido de grafeno/goethita con diferente relación en masa, estos procesos de síntesis fueron exitosos y se comprobaron mediante el uso de técnicas como el SEM, espectroscopía Raman, DRX y FTIR, en donde se identificó: Un significativo aglomeramiento de α -FeOOH sobre la superficie del GO (composito 1); por otro lado, el segundo material (composito 2) presentó una mayor distribución de estas impregnaciones, dado que en este último tiene una relación 4 veces menor de GO/ α -FeOOH (100 mg GO/17,38 g α -FeOOH) frente al composito 1 (100 mg GO/69,50 g α -FeOOH).
- Se evidenció la presencia de α -FeOOH en los compositos 1 y 2 mediante análisis de difracción de rayos X, donde el composito 1 generó señales más intensas, resultado de una mayor presencia de goethita, debido a la mayor relación de GO/ α -FeOOH al momento de la síntesis.
- Mediante isotermas de adsorción se determinó que el composito 2 posee una mayor capacidad de retención de cianuro (116.28 mg·g⁻¹), seguido por el composito 1 (97.08 mg·g⁻¹) y por último el GO (53.73 mg·g⁻¹). Los compositos presentan una mayor capacidad de adsorción debido a la incorporación de α -FeOOH incrustadas sobre la superficie del óxido de grafeno reducido. La goethita es un material de carga superficial variable, la cual a valores de pH de 9.2 se encuentra cargada positivamente volviéndose más afines a los iones cianuro (CN⁻).
- En el caso de GO obedece al modelo de Langmuir con un R² de 0,944 de correlación, un q_{max} de 53,73 mg·g⁻¹ y K de 0.124 L·mg⁻¹ advirtiendo que la adherencia de los iones cianuro sobre la superficie del material es del tipo físico, por otro lado, los compositos 1 y 2 se ajustan mejor al modelo de Freundlich con un R² de 0.959 y 0,957, un K_f de 1,217 y 1,259 L·mg⁻¹, y valor n de 0,992 y 0,951 respectivamente, indicando que es una adsorción del tipo química.

5.2 RECOMENDACIONES

- La determinación del ion cianuro por espectrofotometría es el método más utilizado debido a que emplea una metodología sencilla y relativamente barata, pero se recomienda usar métodos más precisos y que permitan leer mayores concentraciones, por ejemplo, determinación por electroquímica por método del ion selectivo.
- Se recomienda realizar un mayor número de repeticiones en los experimentos, de esa manera poder obtener datos más representativos.
- Realizar la síntesis de los compositos α -FeOOH/rGO en diferentes proporciones a las mencionadas en este trabajo y evaluar la capacidad de remoción de cianuro.
- Emplear aguas residuales provenientes de las plantas de beneficio de oro, ya que aportaría valiosa información a su aplicación en la industria minera.
- Aplicar los compositos para estudiar la remoción de otros tipos de contaminantes como metales pesados o compuestos orgánicos en diferentes matrices.
- Desarrollar isotermas de adsorción en concentraciones más altas de cianuro permitirá una mejor comprensión de la naturaleza de los materiales adsorbentes y reconocer la capacidad máxima de adsorción de manera más precisa.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alam, S., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. *Graphene*, 06(01), 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- Alvarez, M., Rueda, E. H., & Sileo, E. E. (2007). Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), 1009–1020. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.012>
- Aranguri, G., & Reyes, W. (2019). Adsorption of cyanide contained in aqueous solution using activated carbon obtained from coffee residue: Absorption efficiency, equilibrium and kinetic model. *Scientia Agropecuaria*, 10(3), 315–325. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2019.03.01>
- Babel, S., & Agustiono, T. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *ELSEVIER*, 219–243. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Bowell, R. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279–286. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0883292794900388>
- Cáceres, G. (2001). Impacto Ambiental de la minería del Oro. *Revista Metalúrgica UTO*, 22. http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?pid=S2078-55932001000200004&script=sci_arttext&tlng=es
- Carpio, W. (2014). *Estudio de investigación para remoción de cianuro de los efluentes de minera aurífera de RETAMAS S.A.* <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2637>
- Castro, E., Lloret, S., Aguado, S., & Barat, R. (2019). *El fango activado como adsorbente de cobre , níquel y cianuro.* 66–75.
- Cole, K., Paik, Y., Reeder, R., Schoonen, M., & Grey, C. (2004). 2H MAS NMR studies of deuterated goethite (α -FeOOD). *Journal of Physical Chemistry B*, 108(22), 6938–6940. <https://doi.org/10.1021/jp0486090>
- Colom, X., Cañavate, J., Lis, M. J., & Gil, G. S. I. (2020). Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). *Afinidad*, 77(December), 167–174. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/377162>
- Cortez, S. (2010). *Aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido al Análisis*

Metalográfico y Fractográfico en Elementos de Motores. Escuela Superior Politécnica del Litoral.

- Dash, R. R., Balomajumder, C., & Kumar, A. (2009). Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 146(3), 408–413. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.06.021>
- Dias, F., De Andrade, L., & Lyvia, F. (2016). Iron ore Classification by XRD-Rietveld and cluster analysis. *Geología USP - Serie Científica*, 16(2), 19–24. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v16i2p19-24>
- Eugenia, N., Ruiz, S., Carvajal, Y., & Carlos, J. (2007). Revisión de parámetros fisicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua A review of physical-chemical parameters as water quality and contamination indicators. *INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, 27(3), 172–181.
- Ferrari, A. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- 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 and Particle Systems Characterization*, 31(6), 619–638. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300232>
- Gallego, Á. L. (2009). *INSTRUMENTO PORTÁTIL PARA MEDICIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN VINO TINTO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN*. Pontificia Universidad Católica De Chile.
- García, P., Palanco, S., Ferrer, R., & Leonel, R. (2007). Introducción. *Tecnología Química*.
- García Rodríguez, M. (2009). *Biología y Geología* (p. 24). National Distance Education University.
- Gaviria, C., Ana, C., Meza, S., & Luis, A. (2006). Analysis of Alternatives for the Degradation of the Cyanide in Liquids and Solids Effluents of the County of Segovia, Antioquia and in the Ore Dressing Mill of the Mineros Nacionales, County of Marmato, Caldas. *Dyna*, 73(149), 31–44.
- Giménez, J., Martínez, M., Pablo, J. de, Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*,

141(3), 575–580.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389406008156>

Gordón, F., Vaca, K., Villacís, M., Fernández, L., Debut, A., Aldás, M. B., & Espinoza, P. (2019). Applicability of Goethite/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites to Remove Lead from Wastewater. *Nanomaterials*, 9(11).

Guerrero, J. (2005). Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica. *El Ingeniero de Minas*, 10(November 2013), 22–25.

<http://www.sabetodo.com/documentos/cianurotoxdestrucbiologica.pdf>

Guzmán, H. Q., Iturriaga, E. M., Abad, S. I., Meneses, M. P., Tacuri, O. G., & Barrera, N. F. E. L. L. (2020). *Análisis de Diagnóstico Transfronterizo y Programa de Acción Estratégica*.

Hanesch, M. (2009). Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177(3), 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>

Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 14(12–13), 1158–1167. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2004.09.005>

Iturria Campano, S. A. (2018). *Utilización De Un Adsorbente De Bajo Costo Para La Adsorción De Cobre*. Universidad de Concepción.

Jeong, H. K., Lee, Y. P., Jin, M. H., Kim, E. S., Bae, J. J., & Lee, Y. H. (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470(4–6), 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.050>

Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>

Jumbo, P., & Nieto, D. (2014). Tratamiento químico y biológico de efluentes mineros cianurados a escala laboratorio. *Revista Científica Maskana: Actas Del Congreso de Reconocimiento de Patrones, Control Inteligente, Comunicaciones e Ingeniería Biomédica (MATCH'14)* /, 5, 134–135.

Kariim, I., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., & Abubakre, O. K. (2020). Development of MWCNTs/TiO₂ nanoadsorbent for simultaneous removal of phenol and cyanide from

- refinery wastewater. *Scientific African*, 10, e00593.
<https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00593>
- Khodadad, A., Teimoury, P., Abdolahi, M., & Samiee, A. (2008). Detoxification of cyanide in a gold processing plant tailings water using calcium and sodium hypochlorite. *Mine Water and the Environment*, 27(1), 52–55. <https://doi.org/10.1007/s10230-007-0024-2>
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- Kuyucak, N., & Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*, 50–51, 13–29. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2013.05.027>
- Lafargue A., T. (2008). Introducción Desarrollo Caracterización del área de estudio. *Tecnología Química*, 79–89.
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis Y Caracterización De Arcillas Organofílicas Y Su Aplicación Como Adsorbentes Del Fenol. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 74(1), 3–19.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876–881. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
- Manorathne, C. H., Rosa, S. R. D., & Kottegoda, I. R. M. (2017). XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM Interpretation of Reduced Graphene Oxide Synthesized from High Purity Vein Graphite. *Material Science Research India*, 14(1), 19–30. <https://doi.org/10.13005/msri/140104>
- Marcano, D., Kosynkin, D., Berlin, J., & Sinitskii, A. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. https://www.researchgate.net/publication/45819594_Improved_synthesis_of_graphene_oxide_ACS_Nano_44806-4814
- Marsden, J., & House, I. (2006). The chemistry of gold extraction. In *The chemistry of gold extraction* (Second). Society for mining, metallurgy, and exploration, Inc.
- Martínez B., A. M., & Eraso B., F. J. (2010). *Evaluación de los impactos ambientales ocasionados por la contaminación hídrica en el suelo y en sus niveles de producción*

agrícola en las subcuencas Sisga - Tibitóc y Embalse del Sisga pertenecientes a la cuenca alta del Río Bogotá [Universidad de La Salle].

https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/1701

Martínez, M. (2013). *Remediación de agua contaminada con petróleo utilizando pennisetum clandestinum como bioadsorbente* [Univercidad Central del Ecuador]. <http://www.dspace.uce.edu.ec:8080/handle/25000/1989>

Martínez R., Á. E. (2016). *LA CONTAMINACIÓN DE LAS FUENTES HÍDRICAS POR PARTE DE EMPRESAS AGRÍCOLAS EN EL CORREGIMIENTO DE LA FLORIDA, MUNICIPIO DE PEREIRA, RISARALDA*. UNIVERSIDAD MILITAR NUEVA GRANADA.

Matis, K., Zouboulis, A., Malamas, F., Ramos, M., & Hudson, M. (1997). Flotation removal of As(V) onto goethite. *Environmental Pollution*, 97(3), 239–245.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749197000912>

Mazuelas, A. (1992). *CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE HETEROESTRUCTURAS DE SEMICONDUCTORES III-V. APLICACIÓN AL DISEÑO DE SUPERREDES TENSADAS PARA EPITAXIAS DE GaAs/Si*. Universidad complutense de Madrid.

Mejía, F., Valenzuela, J., Aguayo, S., & Meza, D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4). http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000400002

Menéndez, R., & Santamaria, R. (2014). *Una Nueva Generación De Carbones Activados De Altas Prestaciones Para Aplicaciones Medioambientales*. Universidad de Oviedo.

Mudarra, J. (2017). *Remoción De Cianuro Acuoso Effect of Coconut Husk Activated Carbon , Reinforced With Pentahydrated Cupric Ions , in the Removal of Aqueous*. 5(1), 47–54.

Mudder, Botz, M., & Smith, A. (1991). *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. Mining Journal Books Ltd. London., 373.

Mudder, T. I., & Botz, M. M. (2004). Cyanide and society : a critical review. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4(1), 62–74.

Ostrooumov, M. (2007). *Espectrometría Infrarroja de Reflexión en Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Penedo, M., Manals, E., Vendrell, F., & Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110–124. <http://web.b.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=7890f632-4cf4-4d1b-8e06-f0342df709a7@sessionmgr111&vid=7&hid=123>
- Perdomo. (2017). Artículo técnico: Análisis químico, medir es comparar. *Área Salud y Seguridad*, 0(0), 1–6. <https://agqlabs.cl/wp-content/uploads/Analisis-quimico-medir-es-comparar.pdf>
- Pérez, J., & Higuera, Ó. (2011). Comportamiento electroquímico del cianuro. *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 24(24).
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de ni Y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168–181.
- Prasad, P. S. R., Shiva Prasad, K., Krishna Chaitanya, V., Babu, E. V. S. S. K., Sreedhar, B., & Ramana Murthy, S. (2006). In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27(4), 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2005.05.005>
- Ramos, R. L. (2017). *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida* (Issue October). Facultad de Ciencias Químicas.
- Rodríguez, J. (2011). Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales. *Innovación y Experiencias Educativas*, N° 39, 10.
- Rodríguez, R., & García, Á. (2006). *LOS RESIDUOS MINERO-METALÚRGICOS EN EL MEDIO AMBIENTE*.
- Rong, X., Chen, W., Huang, Q., Cai, P., & Liang, W. (2010). Pseudomonas putida adhesion to goethite: Studied by equilibrium adsorption, SEM, FTIR and ITC. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80(1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.037>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. . (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Second). https://books.google.com.ec/books?id=UOE-ZscCYncC&printsec=frontcover&dq=rouquerol+adsorption&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiJjLWKq_rLAhWJGR4KHdqxCyUQ6AEIKDAA#v=onepage&q=Rouquerol&f=false
- Ruiz, H. A., Sarli, G. O., Schaefer, C. E. G. R., Filgueira, R. R., & de Souza, F. S. (2016).

La superficie específica de oxisoles y su relación con la retención hídrica. *Revista de La Facultad de Ciencias Agrarias*, 48(2), 95–105.

- Sánchez Vázquez, L., Espinosa, M. G., & Eguiguren, M. B. (2016). PERCEPTION OF SOCIO-ENVIRONMENTAL CONFLICTS IN MINING AREAS: THE CASE OF THE MIRADOR PROJECT IN ECUADOR. *Ambiente & Sociedad*, 19(2), 23–44.
<https://doi.org/10.1590/1809-4422ASOC129708V1922016>
- Saxena, S., Prasad, M., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2001). Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. *Separation and Purification Technology*, 24(1–2), 263–270. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00131-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00131-9)
- Segura Triana, L. E. (2007). ESTUDIO DE ANTECEDENTES SOBRE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN COLOMBIA. In *ESCUELA SUPERIOR DE ADMINISTRACIÓN PÚBLICA* (Vol. 7, Issue 3). ESCUELA SUPERIOR DE ADMINISTRACIÓN PÚBLICA.
- Sheals, J., Granström, M., Sjöberg, S., & Persson, P. (2003). Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite (α -FeOOH) interface: Molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262(1), 38–47. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00207-8)
- Shou, Q., Cheng, J., Zhang, L., Nelson, B. J., & Zhang, X. (2012). Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 191–197.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.11.020>
- Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., & Wrzalik, R. (2013). Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Transactions*, 42(16), 5682–5689.
<https://doi.org/10.1039/c3dt33097d>
- Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (Edition Hi).
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Padma Suvarna, R. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1), 012012.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
- Tarras-Wahlber, N. H., Flachier, A., Fredriksson, G., Lane, S., Lundberg, B., & Sangfors,

- O. (2000). Environmental impact of small-scale and artisanal gold mining in southern Ecuador. *Ambio*, 29(8), 484–491. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.8.484>
- Teixeira, L. A. C., Andia, J. P. M., Yokoyama, L., Da Fonseca Araújo, F. V., & Sarmiento, C. M. (2013). Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. *Minerals Engineering*, 45, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.01.008>
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7), 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). *Sobre adsorción*.
- Vallejos, F. (2007). Modelos de cálculo para distribución de tamaños de poros mediante adsorción de gases. *Metodología de La Investigación*. http://www2.udec.cl/~fevallej/data/files/vallejos-burgos_metinv2007.pdf
- Villacís, M., Ugalde, M., Vaca, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433–446. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a7>
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J., & Davis, A. (1988). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12), 1615–1623. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90204-9)
- Xu, H., Hu, Z., Lu, A., Hu, Y., Li, L., Yang, Y., Zhang, Z., & Wu, H. (2013). Synthesis and super capacitance of goethite/reduced graphene oxide for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1), 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.048>
- Yassi, A., & Kjellström, T. (2012). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Chantal Dufresne, BA. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Enciclopedia OIT/tomo2/53.pdf>
- Zhao, X.-T., Zeng, T., Li, X.-Y., Hu, Z. J., Gao, H.-W., & Xie, Z. (2012). Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 185–192. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.02.069>
- Zhu, B. Y., & Gu, T. (1991). Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. *Advances in*

Colloid and Interface Science, 37(1–2), 1–32. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80037-K](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80037-K)

Zolezzi Iturra, C. A. (2017). Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados. *Univercidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas*, 0, 1–83.

ANEXOS

Anexo 1. Datos experimentales curva de calibración de cianuro

Valor Medido		Valor Real
ABS	CONC mg·L ⁻¹	CONC mg·L ⁻¹
0,662	0,092	0,125
0,667	0,093	0,125
0,657	0,091	0,125
0,528	0,073	0,1
0,536	0,074	0,1
0,543	0,075	0,1
0,414	0,057	0,08
0,414	0,057	0,08
0,400	0,055	0,08
0,271	0,037	0,05
0,264	0,036	0,05
0,264	0,036	0,05
0,100	0,013	0,02
0,100	0,013	0,02
0,107	0,014	0,02

Anexo 2. Datos experimentales tiempo de equilibrio

a) Óxido de grafeno

Óxido de grafeno		<i>Med. 1</i>		<i>Med. 2</i>		<i>Med. 3</i>		<i>Promedio</i>
Tiempo (horas)		<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>CONC</i>
	0	0,351	66,71	0,344	65,40	0,349	66,33	66,15
	0,5	0,336	63,90	0,354	67,27	0,344	65,40	65,52
	1	0,314	59,78	0,326	62,03	0,333	63,34	61,72
	4	0,322	61,28	0,327	62,21	0,330	62,78	62,09
	18	0,324	61,65	0,334	63,52	0,319	60,72	61,96
	24	0,321	61,09	0,333	63,34	0,325	61,84	62,09

b) Composito 1

Composito 2		<i>Med. 1</i>		<i>Med. 2</i>		<i>Med. 3</i>		<i>Promedio</i>
Tiempo (horas)		<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>CONC</i>
	0	0,269	51,36	0,263	50,23	0,268	51,17	50,92
	1	0,264	50,42	0,257	49,11	0,268	51,17	50,23
	3	0,261	49,86	0,254	48,55	0,262	50,05	49,48
	5	0,255	48,74	0,260	49,67	0,263	50,23	49,55
	6	0,259	49,48	0,256	48,92	0,264	50,42	49,61
	7	0,261	49,86	0,253	48,36	0,264	50,42	49,55

c) Composito 2

Composito 2		<i>Med. 1</i>		<i>Med. 2</i>		<i>Med. 3</i>		<i>Promedio</i>
Tiempo (horas)		<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>ABSOR</i>	<i>CONC</i>	<i>CONC</i>
	0	0,268	51,17	0,266	50,80	0,270	51,54	51,17
	1	0,262	50,05	0,255	48,74	0,250	47,80	48,86
	3	0,254	48,55	0,240	45,93	0,247	47,24	47,24
	5	0,251	47,99	0,242	46,30	0,250	47,80	47,36
	6	0,253	48,36	0,242	46,30	0,251	47,99	47,55
	7	0,251	47,99	0,245	46,86	0,251	47,99	47,61

Anexo 3. Datos experimentales isotermas de adsorción

a) Óxido de grafeno

Óxido de Grafeno						Prom Co	<u>VALOR REAL (USANDO ECUACIÓN)</u>					
Med. 1		Med. 2		Med. 3			Med. 1		Med. 2		Med. 3	
ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC		ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC
0,138	26,83	0,15	29,08	0,148	28,71	28,21	0,131	25,52	0,129	25,15	0,135	26,27
0,177	34,13	0,172	33,20	0,162	31,33	32,89	0,161	31,14	0,165	31,89	0,121	23,65
0,229	43,87	0,226	43,31	0,237	45,37	44,18	0,209	40,12	0,187	36,01	0,217	41,62
0,290	55,29	0,304	57,91	0,284	54,16	55,79	0,261	49,86	0,260	49,67	0,273	52,11
0,347	65,96	0,342	65,02	0,357	67,83	66,27	0,328	62,40	0,325	61,84	0,311	59,22
0,285	135,88	0,272	129,80	0,273	130,26	131,98	0,267	127,46	0,262	125,12	0,269	128,39
0,572	270,20	0,576	272,07	0,588	277,68	273,32	0,569	268,79	0,568	268,32	0,577	272,54

b) Composito 1

Composito 1						Prom Co	<u>VALOR REAL (USANDO ECUACIÓN)</u>					
Med. 1		Med. 2		Med. 3			Med. 1		Med. 2		Med. 3	
ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC		ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC
0,138	26,83	0,15	29,08	0,148	28,71	28,21	0,124	24,21	0,130	25,34	0,127	24,77
0,177	34,13	0,172	33,20	0,162	31,33	32,89	0,147	28,52	0,154	29,83	0,141	27,40
0,229	43,87	0,226	43,31	0,237	45,37	44,18	0,207	39,75	0,199	38,25	0,201	38,63
0,290	55,29	0,304	57,91	0,284	54,16	55,79	0,250	47,80	0,254	48,55	0,245	46,86
0,347	65,96	0,342	65,02	0,357	67,83	66,27	0,296	56,41	0,310	59,03	0,305	58,10
0,285	135,88	0,272	129,80	0,273	130,26	131,98	0,261	124,65	0,256	122,31	0,260	124,18
0,572	270,20	0,576	272,07	0,588	277,68	273,32	0,570	269,26	0,572	270,20	0,561	265,05

c) Composito 2

Composito 2						Prom Co	<u>VALOR REAL (USANDO ECUACIÓN)</u>					
Med. 1		Med. 2		Med. 3			Med. 1		Med. 2		Med. 3	
ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC		ABSOR	CONC	ABSOR	CONC	ABSOR	CONC
0,138	26,83	0,15	29,08	0,148	28,71	28,21	0,125	24,40	0,121	23,65	0,119	23,28
0,177	34,13	0,172	33,20	0,162	31,33	32,89	0,152	29,45	0,141	27,40	0,139	27,02
0,229	43,87	0,226	43,31	0,237	45,37	44,18	0,201	38,63	0,193	37,13	0,198	38,07
0,290	55,29	0,304	57,91	0,284	54,16	55,79	0,245	46,86	0,243	46,49	0,237	45,37
0,347	65,96	0,342	65,02	0,357	67,83	66,27	0,290	55,29	0,296	56,41	0,299	56,97
0,285	135,88	0,272	129,80	0,273	130,26	131,98	0,254	121,37	0,250	119,50	0,262	125,12
0,572	270,20	0,576	272,07	0,588	277,68	273,32	0,564	266,45	0,558	263,64	0,566	267,39

Anexo 4. Datos experimentales asociados a isothermas de Langmuir y Freundlich

a) Óxido de Grafeno (GO)

Promedio								
C_o	Desv	C_e	Desv	Vol	X	Desv	Q_e	Desv
$mg \cdot L^{-1}$		$mg \cdot L^{-1}$		L	mg		$mg \cdot L^{-1}$	
0	0	0	0	0	0	0	0	0
28,21	1,20	25,65	0,572	0,01	0,026	0,013	25,58	13,15
32,89	1,43	28,89	4,555	0,01	0,040	0,033	39,94	32,98
44,18	1,06	39,25	2,908	0,01	0,049	0,021	49,30	20,54
55,79	1,92	50,55	1,354	0,01	0,052	0,031	52,42	30,93
66,27	1,43	61,15	1,699	0,01	0,051	0,03	51,17	30,32
131,98	3,39	126,99	1,687	0,02	0,100	0,066	49,92	32,87
273,32	3,90	269,88	2,309	0,02	0,069	0,038	34,32	18,91

Langmuir		Freundlich	
Ce	Ce/qe	ln(ce)	ln(qe)
0	0	0	0
25,65	1,00	3,24	3,24
28,89	0,72	3,36	3,69
39,25	0,80	3,67	3,90
50,55	0,96	3,92	3,96
61,15	1,20	4,11	3,94
126,99	2,54	4,84	3,91
269,88	7,86	5,60	3,54

b) Composito 1

Promedio								
C_o	Desv	C_e	Desv	Vol	X	Desv	Q_e	Desv
$mg \cdot L^{-1}$		$mg \cdot L^{-1}$		L	mg		$mg \cdot L^{-1}$	
0	0	0	0	0	0	0	0	0
28,21	1,20	24,77	0,562	0,01	0,034	0,007	34,32	7,087
32,89	1,43	28,58	1,218	0,01	0,043	0,012	43,06	11,69
44,18	1,06	38,88	0,779	0,01	0,053	0,013	53,04	13,28
55,79	1,92	47,74	0,844	0,01	0,080	0,011	80,50	11,39
66,27	1,43	57,85	1,328	0,01	0,084	0,021	84,24	21,1
131,98	3,39	123,71	1,238	0,01	0,083	0,027	82,68	26,61
273,32	3,90	268,17	2,742	0,01	0,051	0,065	51,48	65,02

Langmuir		Freundlich	
Ce	Ce/qe	ln(ce)	ln(qe)
0	0	0	0
24,77	0,72	3,21	3,54
28,58	0,66	3,35	3,76
38,88	0,73	3,66	3,97
47,74	0,59	3,87	4,39
57,85	0,69	4,06	4,43
123,71	1,50	4,82	4,41
268,17	5,21	5,59	3,94

c) Composito 2

Promedio								
C_o	Desv	C_e	Desv	Vol	X	Desv	Q_e	Desv
$mg \cdot L^{-1}$		$mg \cdot L^{-1}$		L	mg		$mg \cdot L^{-1}$	
0	0	0	0	0	0	0	0	0
28,21	1,20	23,78	0,572	0,01	0,044	0,017	44,30	17,29
32,89	1,43	27,96	1,31	0,01	0,049	0,008	49,30	7,794
44,18	1,06	37,94	0,757	0,01	0,062	0,01	62,40	10,31
55,79	1,92	46,24	0,779	0,01	0,095	0,016	95,47	16,32
66,27	1,43	56,22	0,858	0,01	0,100	0,012	100,46	12,46
131,98	3,39	122,00	2,86	0,02	0,200	0,094	99,84	46,88
273,32	3,90	265,83	1,948	0,02	0,150	0,067	74,88	33,75

Langmuir		Freundlich	
Ce	Ce/qe	ln(ce)	ln(qe)
0	0	0	0
23,78	0,54	3,17	3,79
27,96	0,57	3,33	3,90
37,94	0,61	3,64	4,13
46,24	0,48	3,83	4,56
56,22	0,56	4,03	4,61
122,00	1,22	4,80	4,60
265,83	3,55	5,58	4,32