



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

EFFECTO DEL GRADO DE OXIDACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE LA REMOCIÓN
DE CONTAMINANTES SOLUBLES Y PARTICULADOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CAMILO AGUSTÍN ZOLEZZI ITURRA

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEBROS DE LA COMISIÓN:
CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
2017

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico

POR: Camilo Agustín Zolezzi Iturra

FECHA: Diciembre 2017

PROFESOR GUÍA: Humberto Palza Cordero

**EFFECTO DEL GRADO DE OXIDACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE LA
REMOCIÓN DE CONTAMINANTES SOLUBLES Y PARTICULADOS**

Actualmente existen graves problemas debido a deficiencias de acceso del agua tanto para la población como su uso industrial. Asegurar la disponibilidad de agua de buena calidad es menester, por lo que se deben generar nuevas opciones para el tratamiento de efluentes y recuperación de agua. Recientemente se ha entregado relevancia al uso de óxidos de grafeno (GO) en procesos de tratamiento de agua, debido a su capacidad de modificar fácilmente las propiedades estructurales y fisicoquímicas de éste.

Este trabajo de título tiene como principal objetivo comparar la capacidad de dos óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados con diferente carga. Para llevar a cabo el trabajo se sintetizan dos GO y se caracterizaron mediante XRD, FTIR y potencial Z. Se obtienen GO con diferente presencia de grupos funcionales y valores de potencial Z, lo que se traduce como diferentes grados de oxidación. Se define GOA como GO de alto grado de oxidación y GOB como GO de bajo grado de oxidación.

La capacidad máxima de adsorción azul de metileno (catiónico) es de 476,2 mg/g para GOA y 312,5 mg/g para GOB, lo que se traduce en un incremento de 52% entre GOA y GOB. En cuanto al naranja de metilo (aniónico) la capacidad de adsorción es de 105,3 mg/g para GOA mientras que para GOB fue de 263,2 mg/g, siendo en este caso la capacidad de GOB un 150% mayor que GOA.

Se realiza la remoción de goethita (carga positiva a pH 4,5) obteniéndose transmitancias de hasta 81% al utilizar GOA, mientras que para GOB el valor es de 33%. En ambos casos la floculación se genera mediante neutralización de carga. En cuanto a la arcilla caolín (carga negativa a pH 7,0) se realiza la floculación con GOA aumentándose la transmitancia hasta un 17% con respecto al sistema original mediante puentes de hidrógeno. Al utilizar GOB no se generan interacciones entre arcilla y óxido de grafeno, por lo que no se promueve la sedimentación.

Como principal conclusión se obtiene que un aumento del grado de oxidación del óxido de grafeno significa en un incremento en la capacidad de remoción de contaminantes catiónicos solubles y particulados. Por otra parte, el aumento posee un efecto negativo con respecto a los contaminantes aniónicos solubles, mientras que para los contaminantes particulados el efecto es positivo debido a la mayor presencia de grupos carboxilo.

AGRADECIMIENTOS

Ahora que esta etapa de mi vida llega a su fin, quisiera agradecer a todos aquellos que estuvieron, me ayudaron, me apoyaron. No puedo empezar si no es con mi familia, mis papás Jaime y Alejandra, mis hermanos Pía, Cristóbal, Mariano y mis cuñados Eme y Marcelo. Ustedes han sido un apoyo importante en el día a día durante estos 8 años. Por otra parte, están mis sobrinos, Santiago, Matilda, Mateo, Baltazar y la muy pequeña Elisa. Ustedes son luces que han ido apareciendo a lo largo de mi vida. Iluminan mi camino y dan la seguridad para seguir adelante y hacer siempre lo mejor.

A mis amigos del colegio y la vida, les quiero dar gracias por siempre estar a pesar de los años que han transcurrido, para compartir y conversar sobre los nuevos caminos que tomamos, con sus logros y derrotas. Por sobre todos, gracias Jabi, por tu apoyo, infinito cariño y paciencia para soportarme por todo este tiempo.

Entrando a la U tuve la suerte de conocer nuevas personas que aliviaron la carga de este nuevo desafío con su compañía y amistad, dejando lleno de puros buenos recuerdos. Gracias Juanjo, Pino, Nacho, Cristian, Chica y especialmente, José, Matías y Axel. Ustedes tres fueron, son y serán de mis más grandes amigos y agradezco la gran casualidad de encontrarnos ese primer día en inducción. Después aparecieron Fafa y Pato como grandes amigos. Gracias a todos por las conversaciones y/o juegos hasta la madrugada junto a unas cervezas y el apoyo constante.

Estando ya dentro de la universidad, entré al GAVIN donde encontré a un grupo de compañeros en el Erkitue y especialmente en la Tropa Pellekan, quienes me abrieron la puerta de su casa y me permitieron hacerla mía. Cambié los controles de los sábados por reuniones, y las vacaciones por campamentos. Gracias Pato, Axel, Pelao, Shin, Barbacoa y todos con quienes compartí por enseñarme tanto y permitirme entregar lo que tengo.

Ahora en la parte ya final de mi paso por Beauchef tuve la oportunidad de realizar mi tesis con gente que me ha brindado su apoyo y ayuda, además de mucha buena onda. Quiero agradecer a todos los que forman parte del laboratorio de polímeros, especialmente a Juanito, muchas gracias por tu trato siempre cordial y por entregarme tu confianza.

Quisiera agradecerle a mi compañera, mi ratoncita, mi Alli, quien siempre ha estado para mí y que me permite estar siempre para ella. Tan diferente a mí, que me llena con su forma tan especial de ser. Mi pilar y mi apoyo en tantos momentos, que me levanta y me anima siempre a continuar y me escucha. Te amo mucho, este es solo el comienzo de algo mucho más grande.

Finalmente, pero no por eso menos importante, muchas gracias Blanquito y Cuyita, mis dos compañeros peludos que me alegraron la vida sin decir ninguna palabra, solo dando su cariño de ratón, enseñándome una forma diferente de amor.

En resumen, quiero agradecer a todos quienes me permitieron ser yo. Que alimentaron mi curiosidad y me permitieron entregar lo que puedo dar.

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introducción	1
1.1	Antecedentes generales	1
1.1.1	Motivación.....	1
1.1.2	Contaminantes solubles	4
1.1.3	Contaminantes particulados.....	10
1.1.4	Óxido de grafeno	21
1.1.5	Remoción de contaminantes con GO	25
1.1.6	Variación del grado de oxidación de óxidos de grafeno	28
2	Objetivos	29
2.1	Objetivo general.....	29
2.2	Objetivos específicos	29
3	Metodología	30
3.1	Síntesis y purificación de GO	30
3.1.1	Síntesis de GO con bajo grado de oxidación (GOB).....	31
3.1.2	Síntesis de GO con alto grado de oxidación (GOA)	31
3.1.3	Purificación y secado.....	32
3.2	Caracterizaciones	33
3.3	Adsorción de colorantes.....	34
3.4	Floculación de material particulado.....	35
4	Resultados	36
4.1	Caracterizaciones	36
4.1.1	XRD.....	37
4.1.2	FTIR.....	40

4.1.3	Potencial Z.....	42
4.2	Adsorción.....	43
4.2.1	Azul de metileno (MB).....	43
4.2.2	Naranja de metilo (MO)	47
4.3	Floculación.....	51
4.3.1	Goethita	51
4.3.2	Caolín.....	55
5	Conclusiones y proyecciones	60
6	Bibliografía.....	61
7	Anexos.....	66
7.1	Isoterma de Langmuir	66
7.2	Isoterma de Freundlich	68
7.3	Datos experimentales transmitancia de remoción de goethita.....	70
7.4	Datos experimentales transmitancia de remoción de caolín	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Escasez de agua. Los colores representan el número de meses en los cuales la extracción de agua supera la recuperación [3].....	2
Figura 1.2: Disponibilidad de agua en Chile por habitante por año dividido por regiones. A) – Media nacional. B) – Umbral para el desarrollo sostenible. [7].....	3
Figura 1.3: Componentes básicos del fenómeno de adsorción en sistema sólido-fluido [15].	6
Figura 1.4: Efecto de la constante de Langmuir (KL) en la forma de isothermas con igual capacidad máxima de adsorción (qm). Las tres isothermas poseen un $qm=190$ [mg/g] con diferentes valores de KL	8
Figura 1.5: Estructura de bloques básicos de filosilicatos [25].	12
Figura 1.6: Estructura bilaminar simplificada de la arcilla caolinita [25].	13
Figura 1.7: Estructura trilaminar simplificada de la arcilla moscovita [25].	13
Figura 1.8 Estructura de goethita. Esferas rojas y moradas corresponden a dos tipos de oxígeno, mientras que azules corresponden a hidrógeno. [27].....	14
Figura 1.9: Esquema de la acción del floculante en la desestabilización y floculación [30].	17
Figura 1.10: Mecanismos de floculación por barrido con sales de aluminio [31].	18
Figura 1.11: Efectos de la adición de floculantes poliméricos. a) Exceso de floculante reestabiliza las partículas inhibiendo la floculación. b) Formación de puentes poliméricos permite la formación de flóculos [30].	20
Figura 1.12: Estructura del óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski [34].	21
Figura 1.13: Esquema de los componentes de la doble capa eléctrica y los potenciales eléctricos relacionados a esta [43].	23
Figura 3.1: Metodología simplificada utilizada para los estudios de remoción de contaminantes.	30
Figura 3.2: Diagrama resumido de metodología de síntesis y purificación de óxido de grafeno mediante método modificado de Hummers.	30
Figura 4.1: Óxidos de grafeno sintetizados por método de Hummers modificado. Izquierda: GOB-Bajo grado de oxidación (Negro). Derecha: GOA-Alto grado de oxidación (Café claro).	36

Figura 4.2: Difracción de rayos X (XRD) de grafito, GO de bajo grado de oxidación (GOB) y GO de alto grado de oxidación (GOA).....	37
Figura 4.3: Detalle de XRD para GOB y GOA.	39
Figura 4.4: Espectro FTIR de GO de bajo grado de oxidación (GOB) y GO de alto grado de oxidación (GOA). Rango de frecuencia entre 500 y 2000 cm^{-1}	40
Figura 4.5: Espectro FTIR de GOB y GOA. Rango de frecuencia 2400 y 3700 cm^{-1}	41
Figura 4.6: Potencial Z de los óxidos de grafeno en suspensión (1 g/l) en función del pH.	42
Figura 4.7: Estructura del colorante azul de metileno en solución.....	43
Figura 4.8: Capacidad de adsorción de óxidos de grafeno de alto y bajo grado de oxidación y adsorbente comercial para azul de metileno.....	44
Figura 4.9: Estructura del colorante naranja de metilo en solución.	47
Figura 4.10: Capacidad de adsorción de óxidos de grafeno de alto y bajo grado de oxidación y adsorbente comercial para naranja de metilo.	48
Figura 4.11: Estructura de bastón de goethita Sigma-Aldrich [50].....	51
Figura 4.12: Potencial Z de goethita en función del pH [58].	52
Figura 4.13: Sobrenadantes de solución de goethita tras 30 minutos de sedimentación. Izquierda: Goethita sin GO. Centro: Goethita con 10 [mg/l] GOB. Derecha: Goethita con 10 [mg/l] GOA.....	53
Figura 4.14: Transmitancia de suspensión de goethita (catiónica) en función del tiempo. ...	54
Figura 4.15: Análisis cualitativo de la composición de la arcilla caolín realizado por el laboratorio de caracterización avanzada mineralógica y metalúrgica de la FCFM.	55
Figura 4.16: Gráfico de potencial Z en función de pH para caolín (\circ) y moscovita (\bullet) [61].	56
Figura 4.17: Transmitancia de suspensión de caolín (aniónica) en función del tiempo.	57
Figura 4.18: Comparación entre mediciones experimentales de transmitancia de sistema de caolín con GOB y composición generada a partir de solución de GOB y datos experimentales de caolín.....	58
Figura 7.1: Linealización de isoterma de Langmuir para adsorción de azul de metileno... ..	66
Figura 7.2: Linealización de isoterma de Langmuir para adsorción de naranja de metilo.	67

Figura 7.3: Linealización de isotermas de Freundlich para adsorción de azul de metileno. 68

Figura 7.4: Linealización de isotermas de Freundlich para adsorción de naranja de metilo.
..... 69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Aplicaciones de remoción de contaminantes mediante procesos de adsorción y adsorbentes normalmente utilizados [13]. 5

Tabla 1.2: Clasificación de partículas presentes en aguas frescas y residuales por tamaño [29].
..... 15

Tabla 4.1: Ángulo de difracción de peak característico y distancia interplanar de grafito y óxidos de grafeno de distinto grado de oxidación. 38

Tabla 4.2: Coeficientes de isotermas de Langmuir y Freundlich de la adsorción de azul de metileno con carbón activado y dos estructuras de óxido de grafeno con diferente grado de oxidación. 46

Tabla 4.3: Coeficientes de isotermas de Langmuir y Freundlich de la adsorción naranja de metilo con carbón activado y dos estructuras de óxido de grafeno con diferente grado de oxidación. 49

Tabla 7.1: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita. 70

Tabla 7.2: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita con GOB con concentraciones 5 y 10 mg/l. 71

Tabla 7.3: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita con GOA con concentraciones 5 y 10 mg/l. 72

Tabla 7.4: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín. 73

Tabla 7.5: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín con GOB con concentraciones 5 y 10 mg/l. 74

Tabla 7.6: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín con GOA con concentraciones 5 y 10 mg/l. 75

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Motivación

El agua es uno de los ejes más importantes para el desarrollo sostenible, al ser el factor primordial para la superación de la pobreza, el crecimiento económico y la sostenibilidad ambiental. El acceso y calidad del agua son el centro del desarrollo de la humanidad, desde la alimentación y la seguridad energética hasta la salud humana y ambiental. El acceso permanente y seguro a un suministro de agua y a servicios sanitarios en los hogares, escuelas y lugares de trabajo es urgente para la salud, educación y productividad de la población [1].

Se estima que 663 millones de personas carecen de acceso inmediato a fuentes mejoradas de agua potable, es decir agua de buena calidad a menos de 30 minutos desde donde se requiera. Este número se triplica si se considera las personas sin un acceso fiable a un agua de calidad lo suficientemente buena como para que resulte segura para el consumo humano [2].

Durante las últimas décadas, la escasez hídrica ha destacado como uno de los principales problemas al que se enfrenta un gran número de países y el mundo en este siglo en cuanto al desarrollo humano sostenible. Esto se debe al constante incremento de la demanda hídrica. El uso de agua ha ido en incremento a más del doble que la tasa de incremento de población en el último siglo, y la falta de esta y el déficit en su calidad son considerados como los más grandes riesgos para la humanidad. A pesar de que a nivel mundial no existe una escasez hídrica como tal, un número creciente de regiones frecuentemente presentan un déficit de agua [1]. En la Figura 1.1 se destaca que hay zonas del mundo que poseen un déficit en el acceso al agua algunos meses del año, lo que se enmascara tanto en las medidas a nivel anual como por nación [3].

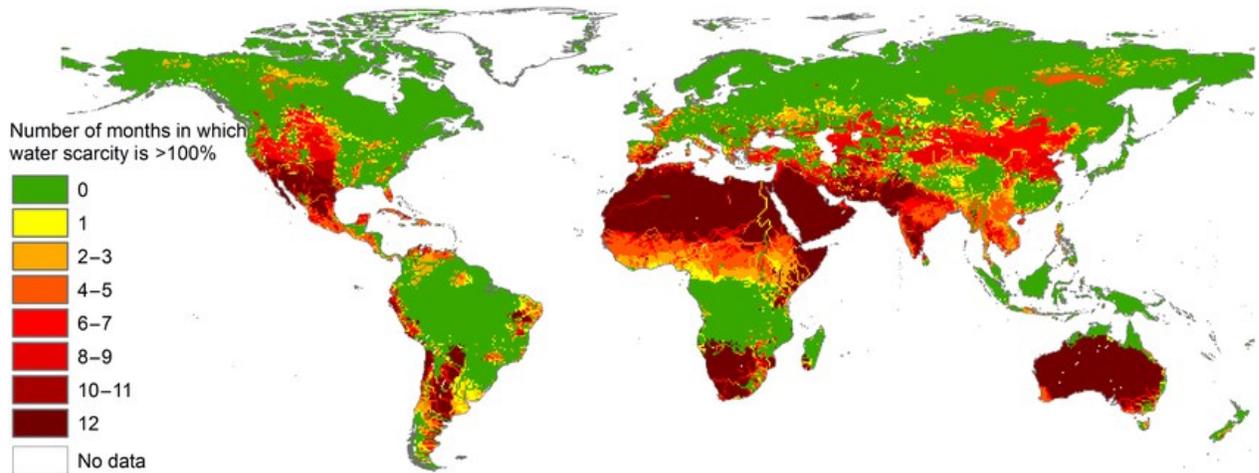


Figura 1.1: Escasez de agua. Los colores representan el número de meses en los cuales la extracción de agua supera la recuperación [3].

La falta de agua por otro lado afecta al desarrollo económico de los países ya que muchas de las actividades realizadas por el humano requieren de un suministro seguro de agua. Las dos principales áreas dependientes del agua son la agricultura y la industria. Sin embargo, existen otras de menor tamaño que dependen totalmente del acceso al agua como la silvicultura, la pesca y la acuicultura continental, la minería, la extracción de recursos y la mayoría de tipos de generación de energía. Estos representan más de 1.400 millones de puestos de trabajo, es decir, el 42% de la población activa mundial. Ahora, los puestos de trabajo que depende moderadamente del acceso al agua corresponden a 1.200 millones de puestos de trabajo, es decir, el 36% de la población activa mundial. Resumiendo, el 78% de los puestos de trabajo que constituyen la mano de obra mundial dependen del agua [2].

Tanto en los países desarrollados como en aquellos en vías de desarrollo se observa un crecimiento en la cantidad de aguas residuales producidas y la carga de contaminantes en los efluentes como metales pesados, compuestos orgánicos y microcontaminantes emergentes están aumentando. Más del 80% de las aguas residuales generadas por la sociedad regresan al ecosistema sin haber sido tratadas o reutilizadas. La contaminación causada por las aguas residuales no tratadas tiene efectos adversos sobre la salud humana: 1.800 millones de personas se abastecen de una fuente de agua contaminada [4]. Debido a esto los estándares de calidad del agua se han fortalecido a favor de la salud pública y protección medio ambiental, por lo que se están concentrando los esfuerzos para descontaminar agua que anteriormente hubiese sido considerada limpia [5].

En Chile, la escorrentía media total, es decir, el volumen de agua procedente de las precipitaciones que escurre por los cauces superficiales y subterráneos equivale a una media de 53.000 m³/persona/año [6]. Dentro del contexto mundial puede considerarse un país privilegiado debido a que este valor es muy superior al valor de 2.000 m³/persona/año considerado internacionalmente como umbral para el desarrollo sostenible. Sin embargo, cuando se analiza regionalmente, este valor medio enmascara una realidad muy distinta como se puede observar en la Figura 1.2 . Desde Santiago al norte prevalecen las condiciones áridas con una media de disponibilidad de agua por

debajo de los 800 m³/persona/año, mientras que al sur de Santiago se superan los fácilmente los 10.000 m³/persona/año [7].

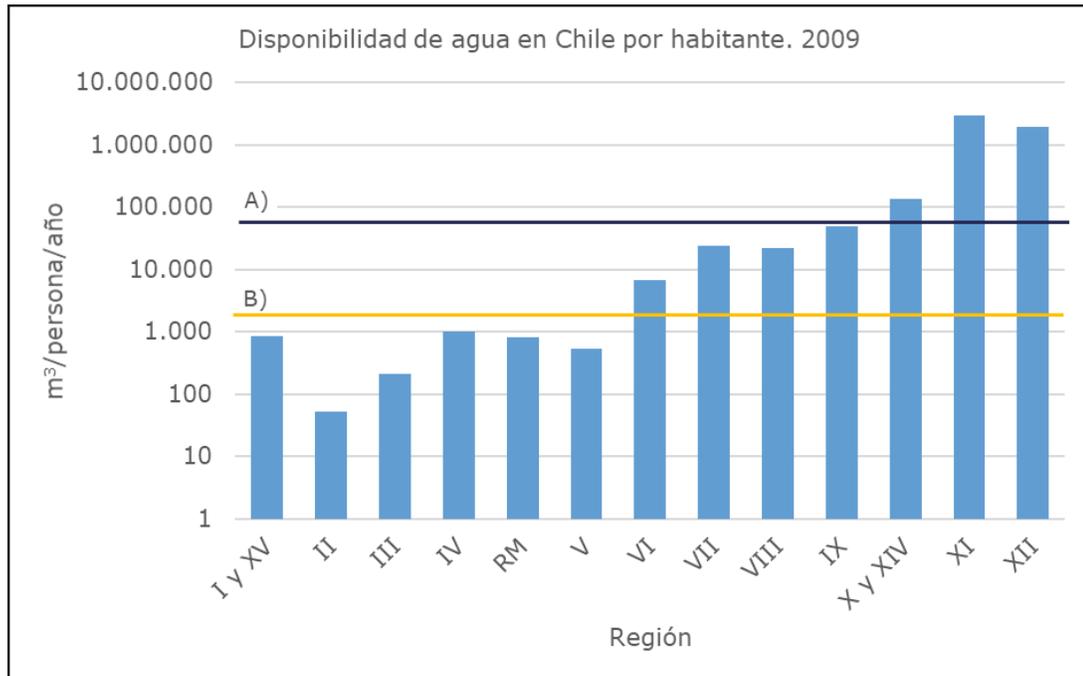


Figura 1.2: Disponibilidad de agua en Chile por habitante por año dividido por regiones.

A) — Media nacional. B) — Umbral para el desarrollo sostenible. [7]

Además de la escasez hídrica para la población en el sector norte, en esta se concentra la actividad minera, que representa el 8% de las extracciones de agua y el 35% de los usos para fines industriales. El sector minero es el primer sector económico del país en términos de contribución al PIB y a las exportaciones. El año 2009 ingresó US\$27.805 millones, equivalente al 14% del PIB y al 51% de las exportaciones [7].

Es por lo anteriormente descrito que se requiere desarrollar nuevos métodos y materiales para la descontaminación de agua que sean eficientes, de bajo costo y robustos para asegurar la calidad y disponibilidad de agua tanto a la población como a las industrias productivas.

1.1.2 Contaminantes solubles

1.1.2.1 Contaminación por tintes orgánicos

Los efluentes provenientes de las industrias son una de las principales causas de contaminación de aguas debido al uso intensivo de diversos reactivos químicos, que al mismo tiempo requieren de tratamientos específicos dependiendo de la naturaleza de estos. Durante las últimas décadas se ha acrecentado la generación y descarga de grandes cantidades de contaminantes orgánicos peligrosos debido al creciente desarrollo de la industria química [8].

Los contaminantes orgánicos peligrosos de mayor preocupación producen diversos efectos adversos para el medio ambiente y la salud pública. En general presentan grados considerables de toxicidad, resistencia a la biodegradabilidad y alto potencial de bioacumulación. Algunas de estas sustancias también pueden generar efectos mutagénicos, teratógenos o cancerígenos [9].

Estos contaminantes son clasificados en 3 grupos; clorofenoles, nitroaromáticos y colorantes. Los clorofenoles son los de mayor peligrosidad y son ampliamente utilizados, sin embargo, se encuentran fuertemente regulados ya que se les clasificó como *priority pollutants*, por lo que se han mitigado sus efectos adversos, por lo que la atención se encuentra en los compuestos nitroaromáticos y colorantes. Entre los tintes se pueden encontrar Rodamina B (RhB), azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO), que, son ampliamente explotados en las industrias del papel, textil, pinturas, imprenta y producción de plásticos, sin embargo, su alta toxicidad y potenciales efectos cancerígenos y mutagénicos no debiesen ser ignorados y deben ser una señal de alerta [9].

Los tintes básicamente son compuestos químicos que se adhieren a las superficies o telas para entregar color. La mayoría son moléculas orgánicas complejas resistentes a diferentes fuentes como luz, agua y detergentes. Además de los potenciales efectos nocivos descritos previamente, su descarga en los efluentes naturales genera un cambio de color en estos lo que impediría el paso de la luz solar, inhibiendo la fotosíntesis, procesos fotoquímicos y biológicos de la vida acuática. A la fecha, existen más de 100.000 tintes comerciales con una producción anual de más de 700.000 toneladas por año [10]. No existen registros exactos de la descarga de tintes en el agua, sin embargo, a modo ilustrativo, anualmente la industria textil a nivel mundial utiliza más de 10.000 toneladas y aproximadamente un 1% son vertidas sin tratamiento previo en fuentes de agua [11].

Los tintes no son degradados en los procesos tradicionales de tratamiento de aguas (aeróbicos), por lo que se deben agregar etapas para su remoción [12]. Existen diversos métodos para realizar la remoción de tintes en agua como adsorción, coagulación, oxidación avanzada y filtración por membranas.

1.1.2.2 Adsorción

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados en los tratamientos de agua y presentan un gran potencial de seguir mejorándose. Las principales ventajas de estos procesos son la simplicidad de su diseño y operación, además de los bajos costos de inversión y operación asociados, aproximadamente la mitad de otros procesos de similar eficiencia. El proceso es ampliamente

utilizado en la industria debido a que es rápido y posee una excelente capacidad de remoción de contaminantes de todo tipo; solubles, insolubles, inorgánicos, desechos biológicos, etc., con eficiencias hasta del 99%. Recientemente las investigaciones se están centrando en la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo que tengan mejores capacidades de adsorción [13]. En la Tabla 1.1 se pueden observar las aplicaciones típicas de adsorción en procesos de tratamiento de aguas y los adsorbentes comúnmente utilizados. Normalmente se utiliza carbón activado (AC) como adsorbente, sin embargo, se están buscando y utilizando nuevas alternativas, con un menor costo y mayores capacidades de adsorción, entre los cuales los materiales basados en carbono están tomando protagonismo como adsorbentes de tintes en el último tiempo [10][14].

Tabla 1.1: Aplicaciones de remoción de contaminantes mediante procesos de adsorción y adsorbentes normalmente utilizados [13].

Proceso	Objetivo	Adsorbente
Tratamiento de agua potable	Materia orgánica disuelta	Carbón activado
	Microcontaminantes orgánicos	Carbón activado
	Arsénico	Óxido de aluminio, hidróxido de hierro
Tratamiento de aguas residuales urbanas	Fosfatos	Óxido de aluminio, hidróxido de hierro
	Microcontaminantes	Carbón activado
Tratamiento de aguas residuales industriales	Especies químicas específicas	Carbón activado, adsorbentes poliméricos
Tratamiento de aguas de piscinas y acuarios	Sustancias orgánicas	Carbón activado
Remediación de aguas subterráneas	Sustancias orgánicas	Carbón activado

Tratamiento de lixiviación de rellenos sanitarios	Sustancias orgánicas	Carbón activado
--	----------------------	-----------------

El término adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfaz entre dos fases. Las fases sólidas se caracterizan por poseer sitios activos, con diferentes niveles de energía, capaces de interactuar con solutos presentes en una fase fluida por lo que los sistemas sólido-líquido y sólido-gas son los más estudiados. En la Figura 1.3 se presenta un diagrama con los diferentes componentes presentes en la adsorción. La especie presente en la fase fluida, que se acumula, se le llama adsorbato mientras que el sólido en el que se acumulan se le llama adsorbente [15].

Dependiendo de la naturaleza de la interacción, la adsorción puede ser clasificada como adsorción química o adsorción física. La adsorción química o quimisorción se caracteriza por la formación de fuertes interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, generalmente formándose enlaces entre ambos por lo cual normalmente se le considera un proceso irreversible. La adsorción física o fisisorción, se caracteriza por débiles interacciones, comúnmente del tipo de van der Waals lo que lleva a un proceso reversible. La mayoría de sistemas adsorbente-adsorbato interactúan mediante la fisisorción, en los cuales predominan las fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, interacciones $\pi - \pi$, etc [10].

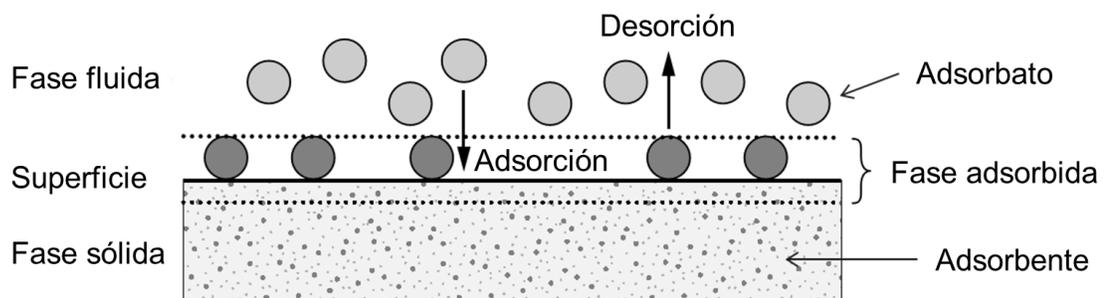


Figura 1.3: Componentes básicos del fenómeno de adsorción en sistema sólido-fluido [15].

La eficiencia de la adsorción varía con las condiciones de la fase fluida como temperatura, pH o concentración, además, esta depende de las propiedades superficiales del adsorbente como el área superficial y la disponibilidad de sitios activos. Bajo ciertas condiciones se puede lograr una liberación de las partículas adsorbidas, fenómeno llamado desorción. Para determinar el mecanismo y eficiencia del proceso de adsorción se pueden realizar mediciones calorimétricas o analizar las isothermas de adsorción[15].

Las isothermas de adsorción entregan información importante del como el adsorbente interacciona con el adsorbato y entrega una idea de la capacidad de adsorción. Estas representan la relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido en la interfaz y la concentración en el seno del fluido a temperatura constante. Se pueden encontrar diversos modelos de adsorción en literatura, sin embargo, los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich son utilizados normalmente para describir el comportamiento de la isoterma [10].

1.1.2.3 Isoterma de adsorción de Langmuir

El modelo propuesto por Langmuir asume que la superficie del adsorbente posee sitios activos energéticamente iguales distribuidos de forma homogénea, además que no se producirá adsorción en un sitio activo una vez que se encuentre ocupado y que las partículas de adsorbato no interactúan entre ellas, lo que llevará a que las especies son adsorbidas en forma de monocapa. La ecuación de Langmuir es expresada por la siguiente relación [16]:

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

En la ecuación, q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio de adsorbato en el seno del fluido (mg/l), q_m es la capacidad máxima teórica de adsorción (mg/g), K_L es la constante de Langmuir relacionada a la energía de adsorción (l/mg). Comúnmente se considera el valor de q_m como el mejor parámetro para comparar la capacidad de adsorción entre dos materiales [16]. La ecuación (1) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad (2)$$

Además de q_m los diferentes trabajos consideran que los aspectos esenciales de la isoterma de adsorción de Langmuir pueden ser expresadas en términos de una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), la cual relaciona la capacidad de adsorción obtenida con la capacidad teórica correspondiente a un sistema saturado a la concentración inicial de adsorbato (C_0). Esta constante puede ser calculada con la siguiente ecuación [17]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

El valor de R_L indica si es que la isoterma obtenida demuestra una adsorción desfavorable o desorción ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($1 > R_L > 0$), o irreversible ($R_L = 0$) [17]. Sin embargo, el análisis obtenido de la comparación de las constantes varía dependiendo de la concentración inicial considerada, teniéndose grandes diferencias en sistemas muy diluidos en comparación a sistemas con una alta carga de adsorbato [18]. Con respecto a la ecuación (3), considerando una concentración constante y los escenarios posibles correspondientes a los diferentes valores de R_L se obtienen las siguientes relaciones:

- Si $R_L > 1$ se tiene que $K_L < 0$, lo que significa que ocurre desorción en el sistema.
- Si $R_L = 1$ se tiene que $K_L = 0$.
- Si $R_L < 1$ se tiene que $K_L > 0$.

Esto sugiere que el valor de K_L es un factor igual de efectivo que la constante R_L para caracterizar gráficamente la forma de la isoterma de Langmuir. Considerando una concentración constante para todo análisis, y constante $K_L > 0$ el análisis se reduce que a mayor sea el valor de K_L , mayor será

la afinidad entre adsorbato y adsorbente. Esto se puede observar en la Figura 1.4, donde con una capacidad máxima de adsorción constante, se tiene que a mayor valor de K_L se alcanza ésta a una menor concentración de equilibrio lo que significa en una mayor afinidad con el adsorbato [18]. Para los casos de baja afinidad se requiere una alta concentración de contaminante para lograr la máxima adsorción como se observa en la curva con $K_L=0,01$ [l/mg], que a pesar de poseer la misma capacidad máxima que las otras curvas, no se alcanza este valor. Estas diferencias cobran importancia al caracterizar el sistema en el que se realizará la adsorción, ya que un adsorbente con baja afinidad con el contaminante no será recomendable utilizarlo para eliminar pequeñas trazas de este. Por lo cual, no basta con analizar únicamente la capacidad máxima de adsorción q_m de un material, sino que, además se debe comparar la constante de Langmuir para definir que adsorbente es el adecuado para cada sistema.

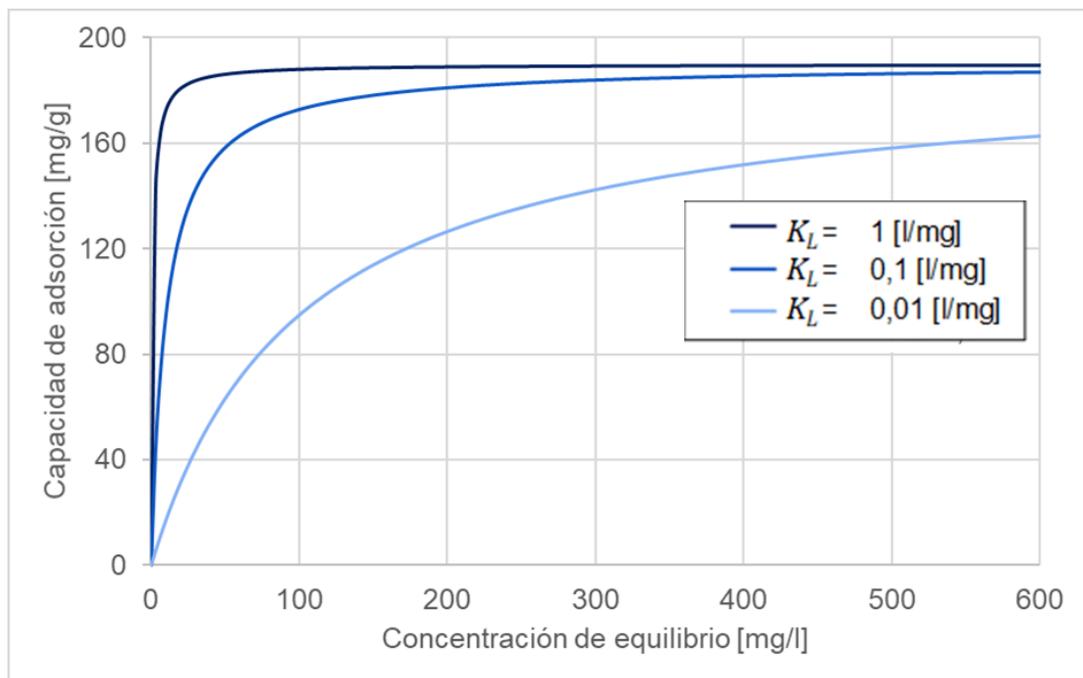


Figura 1.4: Efecto de la constante de Langmuir (K_L) en la forma de isoterma con igual capacidad máxima de adsorción (q_m). Las tres isoterma poseen un $q_m=190$ [mg/g] con diferentes valores de K_L .

1.1.2.4 Isoterma de adsorción de Freundlich

A diferencia de la isoterma de Langmuir, el modelo propuesto por Freundlich es un modelo empírico. Este modelo no se limita a la adsorción monocapa, sino que acepta que el proceso de adsorción puede ser llevado a cabo en una superficie energéticamente heterogénea formando una multicapa. El modelo de Freundlich se describe según la siguiente ecuación [19]:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Donde q_e y C_e representan capacidad de adsorción (mg/g) y concentración de equilibrio (mg/l) al igual que lo descrito en 1.1.2.3. La constante k_F puede ser definida como el coeficiente de adsorción de Freundlich ($\text{mg/g (l/mg)}^{1/n}$), sin embargo, no entrega mayor información de la capacidad de adsorción. Por otra parte, el coeficiente $\frac{1}{n}$ indica que tan favorable será el proceso de adsorción, e indica la curvatura de la isoterma. Para valores $0,1 < \frac{1}{n} < 0,5$ se considera una adsorción muy favorable, similar a la adsorción monocapa (Langmuir), mientras que para $0,5 < \frac{1}{n} < 1$ se obtiene una adsorción favorable donde la adsorción multicapa ya es un fenómeno importante. Para valores de $\frac{1}{n}$ mayores a 1 la adsorción será principalmente cooperativa, es decir que las diferentes partículas de adsorbato interactúan entre sí o que la adsorción de cada partícula es llevada a cabo en 1 o más sitios activos teniéndose una adsorción desfavorable [19][20]. La ecuación puede ser reescrita en forma lineal de la siguiente forma:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

El modelo propuesto por Freundlich no describe de buena forma el comportamiento a concentraciones muy bajas o muy altas, sin embargo, en las zonas intermedias entrega una muy buena representación de como ocurre la adsorción [15].

1.1.3 Contaminantes particulados

1.1.3.1 Problemas en minería del cobre por presencia de arcillas

El proceso productivo para la obtención de cobre parte con una etapa de extracción. Posteriormente las rocas, cargadas con los minerales de interés, son llevadas a una etapa de molienda donde se tritura y reduce el tamaño de estas mediante equipos llamados chancadores. Esta primera etapa es común para todo yacimiento de cobre, las etapas subsiguientes cambian dependiendo de la naturaleza de los minerales a procesar, sean óxidos o sulfuros de cobre. En el año 2015 el 31% del cobre producido en Chile se obtuvo a partir de óxidos de cobre, mientras que a partir de sulfuros fue un 69% [21].

En el caso de los óxidos, el proceso para la obtención de cobre se denomina lixiviación. En este, pilas de roca triturada son regadas con una solución de ácido sulfúrico para extraer (mediante lixiviación) los minerales de cobre. Posteriormente, la solución obtenida pasa por una etapa de extracción por solvente para posteriormente ser llevada a una etapa de electro-obtención donde se separa el cobre, formando cátodos con un 99,99% de pureza [21].

La recuperación de cobre a partir de sulfuros se inicia al formar una pulpa compuesta del material molido, agua y reactivos químicos. Por medio de estos reactivos y el agua, se realiza un proceso de flotación, que consiste en la generación de espuma, cuyas burbujas concentran el cobre. El material se recolecta y se seca obteniéndose como producto un concentrado de cobre (aproximadamente 30%). El concentrado obtenido puede ser comercializado directamente, sin embargo, se pueden utilizar procesos de fundición o electro-refinación para obtener como producto final cobre blíster con un 99,5% de pureza o cátodos de cobre de alta pureza (99,99%) respectivamente [21]. Por otra parte, la solución pobre en cobre obtenida de la etapa de flotación se le adiciona floculantes para ser tratada en espesadores (estanques de sedimentación), en los cuales se concentran los sólidos en forma de lodo en el fondo y se recupera cerca del 75% de agua clara del sobrenadante. Los lodos obtenidos pueden pasar por un proceso de filtración para disminuir la cantidad de agua de estos, aumentando la recuperación de agua hasta un 90% [22].

Los recursos hídricos son un recurso estratégico fundamental en el proceso productivo minero, tanto para óxidos como sulfuros, ya que se depende fuertemente del acceso al agua para poder realizar los procesos de flotación y electro-obtención. Es por esto que se buscan diferentes opciones para evitar las crecientes restricciones que enfrenta el país y específicamente la zona geográfica donde se concentra la industria minera, por lo que cual se apunta a la maximización de reutilización de aguas, el consumo eficiente del recurso hídrico y el uso de agua de mar (salobre y desalinizada). El año 2015 el consumo neto de agua en la minería fue de 1.800 millones de m³ aproximadamente, proviniendo un 72% de la recirculación, 24% agua fresca y 4% agua de mar [23].

La recirculación es clave en la gestión de los recursos hídricos en la minería, dependiendo del diseño de la operación los excedentes pueden ser reutilizados dentro de un mismo proceso o en otros, según los requerimientos de cantidad y calidad necesaria. Un factor relevante al momento de mejorar la eficiencia en torno a la reutilización de agua refiere al tratamiento de relaves proveniente del tratamiento de sulfuros, ya que, del consumo neto de agua, el 70% es utilizado en las etapas de flotación. Los esfuerzos de los últimos años van en la dirección de tener relaves espesados que

permitan una mayor y mejor recuperación de agua, y la reducción de riesgos de contaminación de napas y cauces naturales entre otros beneficios [23].

Un problema creciente en la industria minera es la presencia de arcillas en unidades geológicas con valor. Estas corresponden a partículas provenientes de roca sedimentaria (principalmente filosilicatos) de tamaño muy fino, menor a 2 μm . Presentan una alta superficie específica en relación a su peso, tienen la capacidad de absorber agua e hincharse hasta en un 100% con respecto a su peso, tienen propiedades de cohesión que les da un comportamiento reológico plástico, poseen una capacidad de intercambio iónico y son propensas a adherirse a superficies bajo ciertas condiciones. El tipo de arcilla presente en el mineral varía por yacimiento. En Chile, como ejemplo, en Distrito Ministro Hales identifica dificultades con la presencia de arcillas como las sericitas y las limonitas (óxidos de hierro) mientras que, en Minera Centinela, el foco está puesto sobre la caolinita, clorita, illita y montmorillonita [24].

Este tipo de material genera efectos en distintas partes del proceso de producción, reduciendo la capacidad de instalaciones, equipos y procesos. En otras palabras, menor rendimiento y mayor consumo de reactivos, energía y agua. Los mayores problemas asociados a la presencia de arcillas son [22][24]:

- Mayor consumo de agua por unidad de mineral tratada debido a la tasa de captura de agua de la arcilla presente en el relave.
 - ▶ Menor rendimiento de espesamiento, filtrado y recuperación de agua.
- Mayor tiempo de retención debido a baja velocidad de sedimentación de las arcillas e ineficiente interacción con floculantes.
 - ▶ Menor rendimiento de espesamiento y recuperación de agua.
- Menor recuperación por efecto de arrastre de partículas de arcilla en proceso de flotación
 - ▶ Se requieren un mayor número de etapas para lograr la extracción deseada.
- Adhesión a paredes de equipos y unidades de almacenamiento como chancadores.
 - ▶ Mayor número de detenciones y uso intensivo de mano de obra para realizar tareas de limpieza.

Es por todo esto que es urgente buscar nuevas tecnologías y materiales para combatir la presencia de arcillas en las diferentes etapas del proceso. Específicamente mejorar la remoción en espesadores, de modo de optimizar la recuperación de agua tanto en capacidad como calidad final lo que implica para la industria una menor tasa de tratamiento de minerales a igual uso de recursos hídricos y una disminución de las limitaciones de capacidad de procesamiento.

1.1.3.2 Arcillas

Desde el punto de vista mineralógico, las arcillas son un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 μm). Sin embargo, existe una definición más amplia en la que arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2 μm .

Aunque una arcilla puede estar formada por un único mineral, por lo general hay varios mezclados con otros minerales como cuarzo, carbonatos, micas y óxidos de hierro [25].

Debido a esto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm . Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, limonitas, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 μm [25].

La familia principal de las arcillas corresponde a los filosilicatos o silicatos laminares cuyos principales componentes son Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} y OH^- . La estructura y composición de los filosilicatos son muy diferentes entre si, sin embargo, estos están compuestas de láminas de tetraedros y octaedros como bloques básicos de construcción. Como se encuentran arregladas y su composición de las láminas les atribuyen sus diferentes propiedades físicas y mecánicas [25].

Los tetraedros están formados por un ion Si rodeado de 4 oxígenos, sin embargo, puede ser reemplazado por un ion de Al. La segunda unidad estructural es la lámina de octaedros, en donde cationes de aluminio, hierro o magnesio se encuentran rodeado de seis iones hidroxilo. En la Figura 1.5 se ilustra la estructura de los componentes de los filosilicatos.

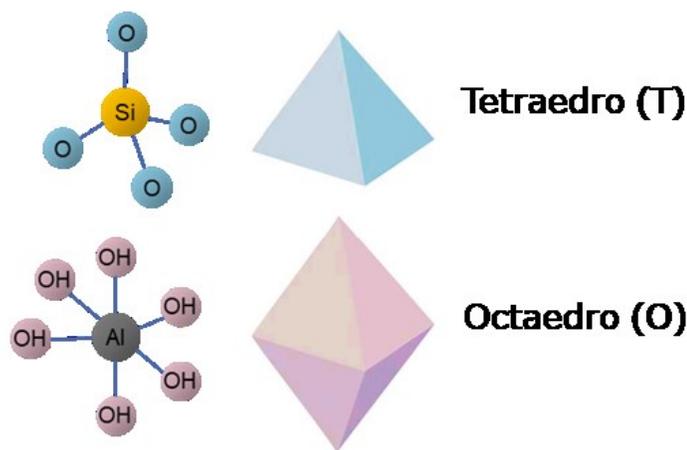


Figura 1.5: Estructura de bloques básicos de filosilicatos [25].

Estas laminas pueden agruparse de maneras diferentes formando estructuras bilaminares o trilaminares. Esta morfología laminar en conjunto a su pequeño tamaño y las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar son las responsables de las características únicas de las arcillas [25].

Entre las principales características, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares. Por otra parte,

tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua y son capaces en algunos casos de hincharse al atrapar agua [25].

El mineral de arcilla más común es la caolinita, el cual es un filosilicato compuesto principalmente de aluminio y silicio, cuya composición química se presenta a continuación:



Esta arcilla posee una estructura bilaminar (1:1) la cual está compuesta de una lámina tetraédrica y una octaédrica (ver Figura 1.6). Debido a esta estructura posee una capacidad de exfoliación muy buena paralela al sentido de las láminas [26].

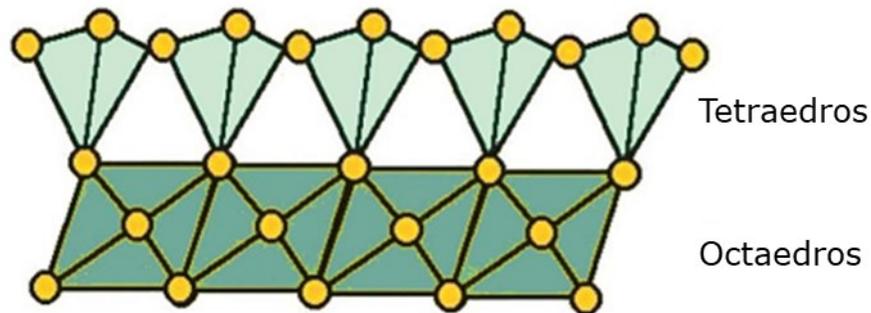


Figura 1.6: Estructura bilaminar simplificada de la arcilla caolinita [25].

Por otra parte, existen minerales de arcilla con estructuras trilaminares compuestas de dos láminas tetraédricas y una octaédrica (2:1) (ver Figura 1.7). Dentro de las arcillas que poseen esta estructura se encuentra la moscovita, también conocida como mica blanca [26].

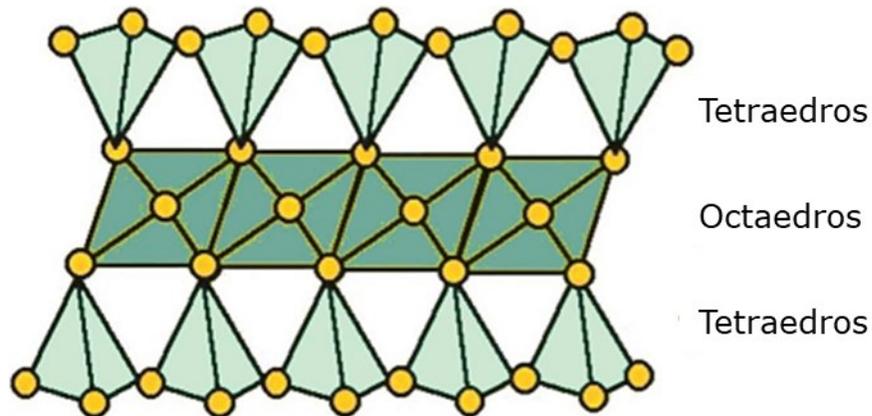


Figura 1.7: Estructura trilaminar simplificada de la arcilla moscovita [25].

La moscovita es un filosilicato con una composición química caracterizada por la presencia de iones potasio en las secciones interlaminares para compensar la carga negativa de la superficie. Al igual que la Caolinita, debido a su estructura laminar es fácilmente exfoliable paralela al sentido de las láminas.



Esta arcilla junto a la paragonita normalmente se les agrupa como sericita, el cual es un término genérico para describir la mica blanca de grano fino [26].

Junto a los filosilicatos se pueden encontrar normalmente estructuras de óxidos de hierro cuyos tamaños no superan los 2 μm . Estas partículas debido a su tamaño y que provienen de un sedimento arcilloso pueden ser consideradas arcillas según la definición más amplia previamente expresada [25]. Entre estos se encuentran las limonitas, compuestas principalmente de $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y en menor medida $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26]. Una de las formas más comunes a lo largo del mundo de óxidos de hierro, es la goethita, la cual se encuentra presente en los suelos, sedimentos y depósitos minerales, al mismo tiempo de estar presente como constituyente un gran número de rocas. La Goethita posee una estructura rómbica bipiramidal. El hierro se encuentra en el centro del rombo coordinado con 6 oxígenos. Estos se coordinan con tres átomos de hierro, y un tipo de oxígeno forma un enlace con el hidrógeno como se observa en la Figura 1.8 [27].

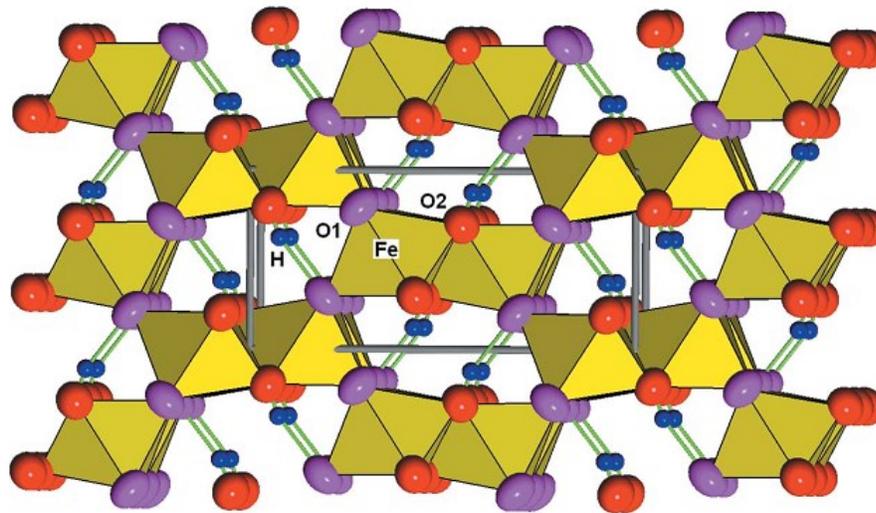


Figura 1.8 Estructura de goethita. Esferas rojas y moradas corresponden a dos tipos de oxígeno, mientras que azules corresponden a hidrógeno. [27]

1.1.3.3 Floculación

Tanto el agua fresca como las aguas residuales poseen material suspendido en forma de residuos orgánicos e inorgánicos disueltos, además de organismos biológicos como bacterias, algas o virus. Estos provienen de diversas fuentes como de la erosión del terreno, disolución de minerales, descargas de residuos domésticos o industriales. Este material debe ser removido debido a que afecta directamente a la calidad del agua para su uso o disposición final. Normalmente los residuos tienden a sedimentar, sin embargo, los tiempos que estos se demoran dependen fuertemente de su tamaño y naturaleza. En la

Tabla 1.2 se presenta una clasificación con respecto al tamaño de materiales presentes comúnmente en aguas frescas y residuales. Se puede observar que a medida que disminuye el tamaño, el tiempo requerido para realizar la sedimentación aumenta considerablemente. Debido a los grandes tiempos de sedimentación requeridos de algunas dispersiones, la única forma de realizar una separación es formar partículas de mayor tamaño. El mecanismo más utilizado para lograr este objetivo es la coagulación y floculación de contaminantes debido a que es un proceso de simple operación, bajo costo y permite un procesamiento de grandes volúmenes de agua. Además, puede ser utilizado para tratar una gran variedad de contaminantes independientemente de su naturaleza, variando el tipo y dosificación de floculante [28].

Tabla 1.2: Clasificación de partículas presentes en aguas frescas y residuales por tamaño [29].

Tamaño de partícula (mm)	Clasificación	Ejemplos	Tiempo de sedimentación*
10	Dispersión gruesa (visible a simple vista)	Gravilla, arena gruesa, sustancias minerales, precipitados, flóculos, limo, macroplancton	0,1 segundo
1			1 segundo
10 ⁻¹			13 segundos
10 ⁻²	Dispersión de partículas finas (visible bajo microscopio)	Sustancias minerales, arcillas, precipitados, flóculos, limo, bacteria, plancton y otros organismos	11 minutos
10 ⁻³			2 horas
10 ⁻⁴			80 días
10 ⁻⁵			2 años

10^{-6}	Dispersión coloidal (submicroscópico)	Sustancias minerales, arcillas, precipitados, productos hidrolizados, macromoléculas, biopolímeros, virus	20 años
$<10^{-6}$	Solución	Iones inorgánicos, complejos, moléculas, especies poliméricas, polielectrolitos, moléculas orgánicas, solutos no disociados.	-

* Tiempo requerido para sedimentar 100 mm considerando una gravedad específica de 2,65.

El proceso completo de floculación puede ser dividido en dos mecanismos diferentes. El primero corresponde a la coagulación, proceso en el cual se lleva a cabo la desestabilización de la suspensión coloidal. El principal objetivo de esta etapa es eliminar los factores que le entregan la estabilidad al sistema, normalmente electrostáticos. El segundo subproceso, el fenómeno de floculación en si mismo, se define como la adhesión de partículas en suspensión debido a las colisiones entre ellas formando agregados de partículas (flóculos), los cuales tienen un mayor tamaño que la partícula original (partículas primarias) por lo que son más fáciles de separar mediante métodos físicos. Estos procesos ocurren de forma consecutiva por lo que normalmente se utilizan en forma de sinónimos los conceptos de coagulación-floculación o simplemente floculación [28][30].

Normalmente las partículas a flocular forman coloides estables debido a las repulsiones interpartícula. En sistemas acuosos, la repulsión eléctrica es la más común de las razones para la estabilidad de los coloides, como resultado de la carga de la partícula, pero otros tipos de interacciones pueden ser de importancia. Con suspensiones estables, las colisiones entre partículas no llevan a la unión y, por ende, no ocurre floculación. En esos casos, la suspensión necesita ser desestabilizada de tal forma que la repulsión entre las partículas se reduzca y que la agregación sea posible. La desestabilización puede ser llevada a cabo mediante medios físicos, pero en la mayoría de los casos prácticos se requiere de cambios químicos. Un pequeño cambio en el pH puede causar la desestabilización, pero normalmente, un agente desestabilizante, o floculante es requerido [30].

Para una suspensión inicialmente estable, existen dos pasos en un proceso típico de floculación, desestabilización y unión como resultado de las colisiones entre partículas. Estos pasos están esquematizados en la Figura 1.9.

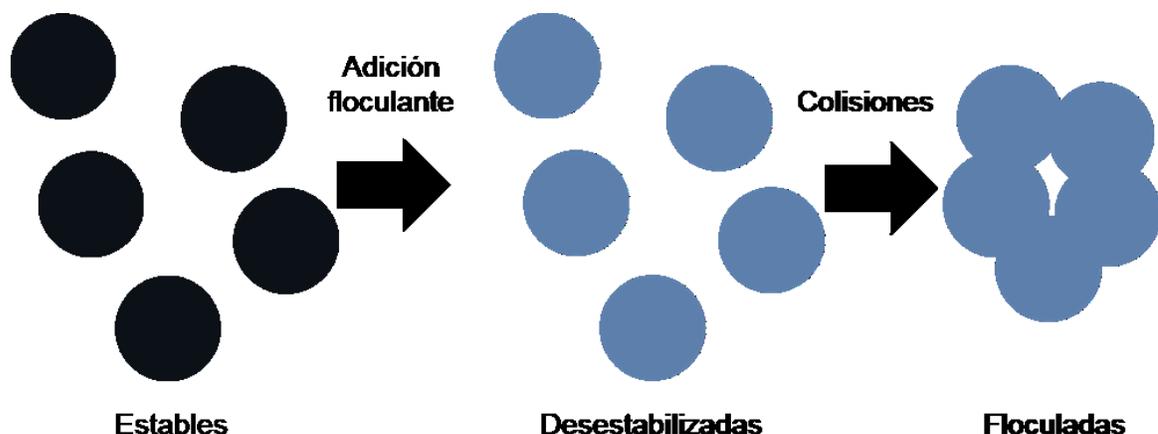
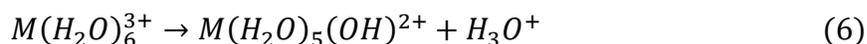


Figura 1.9: Esquema de la acción del flocculante en la desestabilización y floculación [30].

Los flocculantes más utilizados en el tratamiento de aguas para la remoción de partículas negativas son las sales de aluminio o hierro, tales como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico. Los iones trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} forman complejos con agua y debido a su alta carga la hidrolizan fácilmente, formando hidróxidos metálicos, como se puede observar en la ecuación 6, los cuales pueden interactuar con las partículas a remover de diversas maneras lo que le entrega su gran capacidad de remoción [30]



Existen principalmente dos mecanismos a través de los cuales es llevada a cabo la desestabilización y posterior coagulación de las partículas. A bajas concentraciones y condiciones favorables de pH los metales hidrolizados pueden ser adsorbidos y neutralizar la carga de una partícula negativa. En exceso se puede producir una reversión de la carga y reestabilizar las partículas. Otra desventaja de la neutralización de cargas es que, para baja concentración de partículas, la tasa de colisión y por lo tanto la tasa de agregación será baja y se requerirá de un largo tiempo de residencia. Neutralizar la carga con flocculantes de pequeño tamaño (mayor densidad de carga) no aumenta la tasa de floculación directamente, sin embargo, puede incrementar la eficiencia de las colisiones y por ende entregar una mayor velocidad.

En muchas aplicaciones se añaden altas concentraciones de flocculante con respecto a la solubilidad de los hidróxidos metálicos lo que lleva a la precipitación de estos. A través de esto se puede obtener una remoción de partículas mucho más efectiva que realizar una neutralización de carga. Las partículas primarias son arrastradas e incorporadas en los crecientes hidróxidos precipitados y por ende son removidos de la solución. Este entrecruzamiento de partículas generalmente es conocido como floculación por barrido. En la Figura 1.10 se esquematiza los mecanismos de este tipo de floculación, inmediatamente después de la adición de flocculante se producen especies catiónicas producto de la hidrólisis. Tanto las especies solubles o precipitados pueden ser adsorbidos en las partículas, como en el caso de la neutralización, pero, bajo ciertas condiciones, un precipitado amorfo de hidróxido se forma, el cual atrapa las partículas en la red [31].

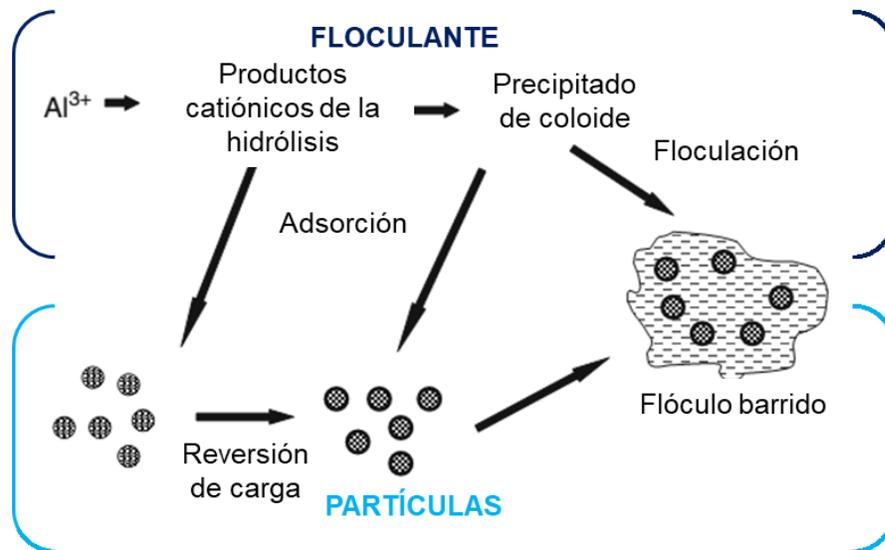


Figura 1.10: Mecanismos de floculación por barrido con sales de aluminio [31].

La floculación de barrido casi siempre lleva a una agregación más rápida que mediante la neutralización de cargas y genera flóculos más grandes y cohesionados. Una de las principales ventajas de la floculación por barrido es que depende pobremente de la naturaleza de las partículas a remover, sean bacterias, arcillas, óxidos u otros, sin embargo, la estabilidad de estos flóculos es considerablemente menor a la obtenida con floculantes poliméricos. Para soluciones relativamente diluidas la dosificación óptima es la que genere la precipitación más rápida y es prácticamente independiente de la naturaleza y concentración de las partículas suspendidas [31].

El segundo tipo de floculantes más utilizados son los floculantes poliméricos. Estos pueden producir grandes y fuertes agregados los cuales pueden ser simplemente separados por medios físicos.

Los polímeros son macromoléculas que están constituidos por una o varias unidades repetidas (monómeros). Son moléculas de alto peso molecular y pueden variar desde los miles de g/mol hasta muchos millones dependiendo de los monómeros como del largo de la cadena. Normalmente se utilizan polímeros de estructura lineal con largos de extremo a extremo de hasta 1.000 nm, sin embargo, estos se encuentran en una configuración enrollada denominada *random coil* (bobina aleatoria en español). Debido a este enrollamiento los valores típicos de tamaño efectivo rondan los valores entre 100-130 nm [30].

Otra propiedad de gran interés al caracterizar un polímero es la densidad de carga, especialmente en el caso de los polielectrolitos. Esta depende esencialmente en la proporción de segmentos a lo largo del polímero que se encuentran ionizados. Para grupos fuertemente iónicos, esto solo depende de la proporción de monómeros iónicos incluidos. Para grupos débilmente ionizables, como ácidos carboxílicos, el grado de ionización depende además del pH de la solución.

El mecanismo de floculación depende fuertemente de la naturaleza del polímero y de las partículas dispersadas. Pueden clasificarse en 3 grandes grupos; catiónicos, aniónicos y no iónico, en los

cuales se pueden encontrar moléculas con diferentes estructuras químicas, amplios rangos de peso molecular y en el caso de los polielectrolitos, diferencias en la densidad de carga. En prácticamente todas las aplicaciones se requiere que el polímero sea adsorbido para promover la floculación. La adsorción ocurre mediante interacciones electroestáticas, interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, unión iónica, entre otras [30].

Los dos principales mecanismos de los floculantes poliméricos son:

- Neutralización de cargas (incluyendo efecto de parchado electrostático).
- Formación de puente con los polímeros (Puentes poliméricos).

La neutralización de cargas se produce de forma similar a la descrita previamente para floculantes derivados de metales. Cuando las cadenas poliméricas presentan una carga opuesta a la de las partículas primarias, estas son adsorbidas fuertemente produciendo la desestabilización de las partículas, sin embargo, un exceso de floculante podría generar un cambio de carga y una reestabilización. En estos casos la velocidad y eficiencia de la floculación depende principalmente de la densidad de carga casi independientemente del peso molecular.

La floculación por puente polimérico ocurre debido a que diferentes segmentos de una misma cadena polimérica son adsorbidos por dos o más partículas. Esto sucede debido a que una cadena unida a una partícula al colisionar con otra partícula puede unirla generando un puente polimérico, de esta forma se pueden formar agregados a pesar de no desestabilizarse completamente las partículas y aún presentar repulsión electroestática. Sin embargo, a altas concentraciones de polímero, se pueden formar nuevos compuestos estables además de que la colisión puede efectuarse entre dos cadenas poliméricas, inhibiéndose en la mayoría de los casos la adhesión entre ambas. En la Figura 1.11 se esquematizan los escenarios posibles tras la adición de un floculante polimérico. A diferencia del mecanismo anterior, el peso molecular es el principal factor ya que a mayor peso molecular mayor es el largo de la cadena, teniéndose un mayor número de segmentos disponibles para generar el puente entre partículas primarias [30].

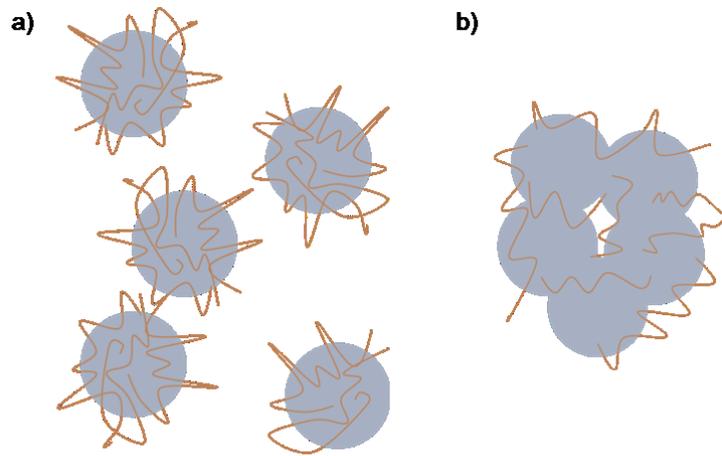


Figura 1.11: Efectos de la adición de flocculantes poliméricos. a) Exceso de flocculante reestabiliza las partículas inhibiendo la floculación. b) Formación de puentes poliméricos permite la formación de flóculos [30].

A pesar de que estos tipos de flocculantes sean actualmente los más utilizados, el aumento en las concentraciones de iones metálicos en los flocculantes inorgánicos o los nocivos monómeros de los sintéticos cuando son implementados pueden derivar en implicancias perjudiciales tanto para el ecosistema como para la salud humana. A pesar de que estos problemas pueden reducirse con un buen proceso de tratamiento de aguas, se necesitan urgentemente novedosos flocculantes que sean amigables con el medioambiente debido a mayores requerimientos en la calidad del agua [32].

1.1.4 Óxido de grafeno

En el último tiempo se han estado realizando múltiples estudios sobre los nanomateriales y sus aplicaciones debido a que estos poseen propiedades únicas en comparación al material *bulk*, posibilitando el diseño de nuevas tecnologías o el mejoramiento del desempeño de procesos existentes. Para el tratamiento de aguas, producción de energía y sensores de contaminantes se están estudiando y utilizando nanomateriales con altas áreas superficiales y mayor disponibilidad de sitios activos. Entre estos, los materiales derivados del carbono han tomado protagonismo por la capacidad de modificar y adaptar sus propiedades mediante diferentes métodos [33].

Entre los materiales derivados del carbono destaca el óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés), nanomaterial bidimensional, es decir con espesor de unos cuantos nanómetros y áreas superficiales relativamente grandes. La estructura del óxido de grafeno no se encuentra totalmente definida, sin embargo, el modelo más aceptado es el presentado por Lerf-Klinowski, el cual consiste en dos regiones fácilmente diferenciables. La primera es una zona levemente funcionalizada con una estructura similar al grafeno con predominancia de carbonos con hibridación sp^2 , mientras que la segunda se encuentra altamente oxidada con gran presencia de carbonos con hibridación sp^3 . En la Figura 1.12 se puede observar la estructura propuesta. En este modelo el plano basal posee principalmente grupos hidroxilo y epoxi los cuales se encuentran segregados en islotes a lo largo de la zona levemente oxidada mientras que grupos carboxilo y carbonilos se encuentran en los bordes de las láminas. Adicionalmente, debido a la progresiva oxidación de epóxidos, defectos u otros grupos funcionales en la superficie de carbono promueve la formación de vacancias en el plano, menores tamaños de partícula y especies altamente oxidada en la periferia [34].

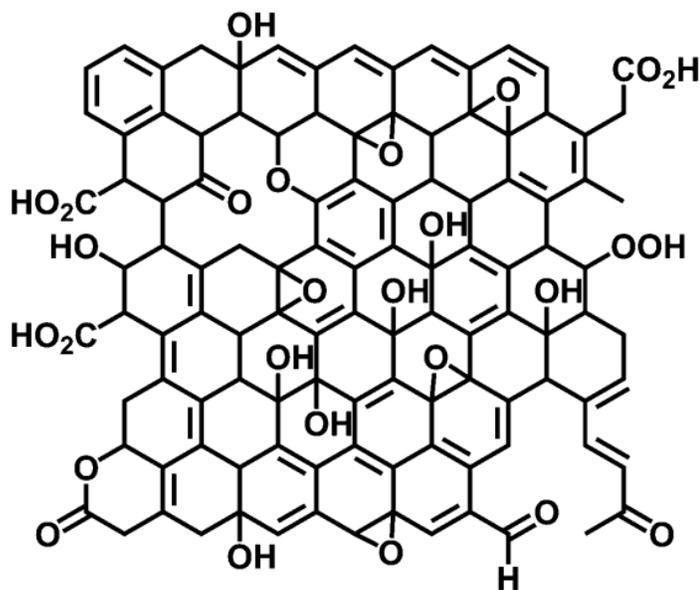


Figura 1.12: Estructura del óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski [34].

Existen múltiples rutas de preparación de GO que consisten en la oxidación de grafito y posterior exfoliación, los cuales difieren tanto en los reactivos oxidantes como el medio de reacción. Cada método entrega condiciones de oxidación diferentes, lo cual sumado a variaciones en la metodología y la calidad del grafito utilizado producen óxidos de grafeno con diferentes estructuras y por ende diferentes propiedades, es por esto que el GO debe ser considerado como una familia de materiales más que como un material de composición y estructura fija [34]. Actualmente los métodos más utilizados son modificaciones del método de Hummers [35] y el método de Marcano [36] debido a su buena relación eficiencia-costo y escalabilidad, además, estos presentan mayores grados de oxidación y por ende mayor funcionalización [37].

Una característica de gran importancia del GO es la carga negativa que presenta superficialmente debido a la presencia grupos funcionales que contienen oxígeno. Estos grupos funcionales son responsables de la exfoliación del GO en partículas de unas pocas capas incluso como monocapa mediante sonicación permitiendo la formación de coloides estables en agua mediante sonicación [34].

Una de las principales ventajas del GO es que es un material bidimensional anfifílico. Posee zonas hidrofílicas, como los grupos carboxilos de los bordes y en menor medida las demás especies oxidadas que permiten captar especies hidrofílicas debido a interacciones electrostáticas, puentes de hidrogeno e interacciones ácido base de Lewis, además de permitirle dispersarse fácilmente en agua y solventes polares. Las zonas hidrofóbicas, como los segmentos de la matriz aromática (carbono con hibridación sp^2) permiten la interacción con especies hidrofóbicas a través de apilamientos del tipo $\pi - \pi$. A pH alto el GO se comporta hidrofílicamente, pero a medida que disminuye el pH aumenta su hidrofobicidad dándole su carácter anfifílico [38].

Con el aumento del uso de GO en diversas aplicaciones se debe tener una amplia comprensión de su toxicidad. Recientemente se han realizado múltiples estudios *in vivo* e *in vitro*, a partir de los cuales se obtiene que el óxido de grafeno presenta una toxicidad dependiente de la concentración para cada célula y sujeto vivo estudiado [34]. Además, se encontró que la toxicidad también depende fuertemente del método utilizado para la síntesis de GO debido a la gran variabilidad en composición y estructura [37].

Para finalizar, el GO es un material con una diversidad estructural de gran interés por su posibilidad de adecuar la selectividad y efectividad de su interacción con diferentes contaminantes, permitiendo seleccionar y diseñar el material requerido dadas las condiciones del contaminante a tratar. Por lo cual se le debe entregar gran importancia a la investigación del efecto de las propiedades estructurales, como el grado de oxidación en las diferentes propiedades del óxido de grafeno obtenido.

1.1.4.1 Síntesis de óxido de grafeno

La producción de GO posee diversas rutas de síntesis, sin embargo, normalmente se utiliza el método de Hummers debido a su fácil manipulación y variación de parámetros [35]. Es por esto que se pueden encontrar diversas metodologías que utilizan como base las condiciones y/o reactivos del método original, realizándole variaciones. Entre las modificaciones más comunes se encuentran, utilización de diferentes medios ácidos[36], diferentes cantidades de agentes oxidantes,

tiempos de reacción y temperatura [36][37][39][40][41][42]. Es por esto que se obtienen resultados dispares entre diferentes síntesis de GO en cuanto a las características de las estructuras tanto en tamaño, grado de oxidación y presencia de grupos funcionales.

A modo de tener una comparación de forma sencilla del grado de oxidación de los óxidos de grafeno se realiza normalmente mediciones de potencial Z para identificar el aumento en grupos funcionales oxigenados adicionados durante la síntesis reflejado en un potencial negativo mayor [39][42].

El potencial Z es una propiedad física perteneciente a materiales en dispersión (normalmente sistemas sólido-líquido). Una partícula con carga neta superficial afecta la distribución de iones en las regiones interfaciales, resultando en un aumento de concentración de contraiones cerca de la superficie. A partir de este fenómeno se forma la doble capa eléctrica alrededor de una partícula en dispersión.

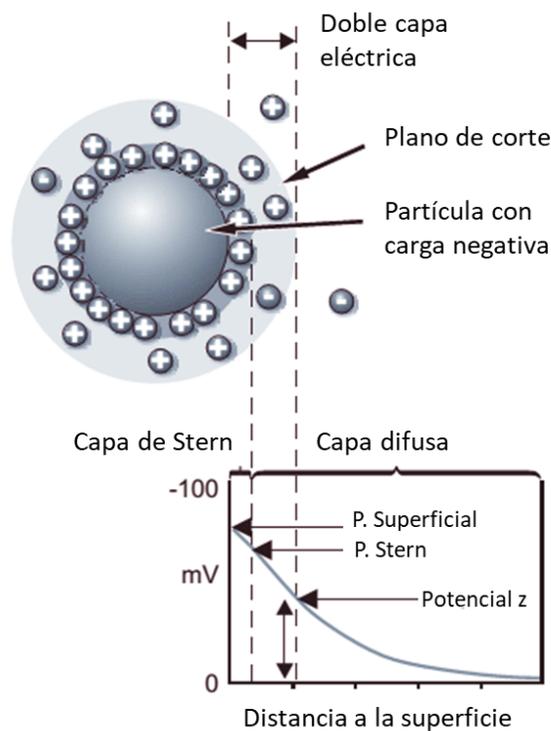


Figura 1.13: Esquema de los componentes de la doble capa eléctrica y los potenciales eléctricos relacionados a esta [43].

En la Figura 1.13 se pueden observar la formación de la doble capa. La capa líquida que rodea a la partícula se divide en dos partes, una región interna donde los iones son fuertemente atraídos, llamada capa de Stern, y una región exterior, capa difusa, donde son débilmente atraídos. Dentro de esta región difusa existe una frontera donde los iones y la partícula dispersada forman un elemento estable. Esta frontera se determina plano de corte, y el potencial que existe en esta zona es de fácil medición y se define como potencial Z.

La magnitud de este potencial entrega una idea de la carga superficial, además de que es una indicación de la estabilidad del sistema coloidal. Si todas las partículas en suspensión poseen un alto potencial Z, tanto positivo como negativo, entonces tenderán a repelerse entre ellas y no habrá tendencia a agregarse. Sin embargo, si los valores son bajos, las partículas no tendrán oposición en agregarse. La línea divisoria entre suspensiones estables e inestables se encuentra en torno a un potencial absoluto de 30 mV. Es decir que partículas con un potencial mayor a 30 mV o menor a -30 mV son consideradas estables dentro de la dispersión [43].

1.1.5 Remoción de contaminantes con GO

Cabe destacar que la gran mayoría los trabajos a continuación expuestos obtienen el óxido de grafeno a partir de síntesis en laboratorios con diversos métodos y condiciones, por lo que las estructuras de cada material pueden diferir en gran medida en su capacidad de interacción con otras partículas tanto en la adsorción como floculación. Este punto entrega una mayor importancia a estudiar el efecto del grado de oxidación en estos casos ya que como se describió anteriormente, el GO es una familia de materiales con diversas estructuras.

1.1.5.1 Adsorción

El uso de óxidos de grafeno como adsorbente ha sido ampliamente estudiado debido a su gran área superficial y gran cantidad de sitios activos. Este es estudiado aisladamente, formando compósitos o funcionalizando su superficie. Dado el enfoque del trabajo la discusión está centrada en su uso aislado. Específicamente se ha utilizado para la remoción de diversos colorantes orgánicos con diferentes estructuras y cargas, observando las condiciones de la adsorción como concentración inicial de colorante, temperatura y pH. Cabe destacar que las características y mecanismos de adsorción difieren entre cada especie de interés por lo que la discusión se centra en los resultados generales. Normalmente se realiza la comparación con la forma térmicamente reducida del óxido de grafeno (TrGO), sin embargo, existen pocos estudios donde se comparen óxidos de grafeno con diferentes estructuras, como podría ser el grado de oxidación.

Robati et al. estudiaron la adsorción de naranja de metilo y rojo básico 12 (BR12) como función del tiempo, utilizando un GO comercial. Obtuvieron que la adsorción de BR12, de carga positiva, era mayor que la obtenida para MO, de carga negativa, debido a las interacciones electrostáticas entre los componentes. Además, encontraron que a mayor concentración inicial de MO se obtuvo una menor adsorción debido a la mayor repulsión entre las partículas. La adsorción de MO en GO se ajustó a una isoterma de adsorción de Langmuir [44]. Sin embargo, se obtuvieron bajas capacidades de adsorción, la máxima de 16,8 mg/g para MO y 63,7 mg/g para BR12, debido a que se utilizó una gran cantidad de adsorbente y baja concentración de colorante por lo que no tiene gran utilidad de comparación.

Ramesha et al. realizaron una comparación de la adsorción de colorantes catiónicos, azul de metileno (MB) y violeta de metileno (MV), y aniónicos, rodamina B y naranja G, con óxido de grafeno y TrGO. En concordancia con los estudios previamente expuestos se obtuvo una mayor adsorción de aquellos contaminantes con carga positiva debido a la naturaleza del GO. En el caso de MB se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 17,3 mg/g según la isoterma de Langmuir [45].

Recientemente Konicki et al. publicaron dos estudios en los cuales estudiaron el equilibrio, cinética y termodinámica de colorantes aniónicos y catiónicos. En el caso de los aniónicos se utilizaron naranja ácido 8 (AO8) y rojo directo 23 (DR23) en solución acuosa. Como principales resultados obtuvieron que la repulsión electrostática dificulta la adsorción de estos colorantes por lo que se obtuvieron capacidades de adsorción de 29,0 mg/g para AO8 y 15,3 mg/g para DR23, además, que a mayor pH esta repulsión aumenta debido a la desprotonación de los ácidos carboxílicos por lo que la adsorción se verá beneficiada de un pH ácido [46]. En cuanto a los colorantes catiónicos,

que fueron amarillo básico 28 (BY28) y rojo básico 46 (BR46), se obtuvieron adsorciones de 68,5 mg/g y 76,9 mg/g respectivamente, considerablemente más grandes que para los contaminantes aniónicos lo que demuestra una fuerte atracción para compuestos con carga positiva. En este caso la adsorción se ve favorecida a mayores pH ya que la desprotonación de los ácidos carboxílicos entrega más sitios activos para la agregación [47].

Otro estudio reciente de Minitha et al. estudió la capacidad de adsorción de MB y MO con óxido de grafeno y TrGO. La adsorción de MB en GO obtenida se ajusta a la isoterma de Langmuir con una capacidad máxima de 135,1 mg/g, mientras que la adsorción de MO se ajusta a una isoterma de Freundlich con una capacidad de adsorción menor. Cabe destacar que la capacidad máxima de adsorción del TrGO con MO fue de 243,9 mg/g lo que se le atribuye a la capacidad de apilamiento $\pi - \pi$ y vacancias presentes en su estructura. Estas particularidades de la superficie del TrGO también se pueden encontrar en los óxidos de grafeno y disminuyen a mayor grado de oxidación, además que las vacancias generadas por la oxidación pueden ser parchadas con grupos funcionales, impidiendo la adsorción de nuevos contaminantes [48].

1.1.5.2 Floculación

Los estudios realizados para verificar la capacidad como floculante del óxido de grafeno para contaminantes particulados es reducido y no se ha considerado dentro de los parámetros la estructura del óxido de grafeno utilizado.

Uno de los primeros acercamientos fue el realizado por Yang et al. donde se estudió la capacidad de floculación del óxido de grafeno para la remoción de contaminantes particulados con diferente carga, hematita y caolinita, dos contaminantes solubles con distinta carga, amarillo 7GL y ácido húmico, y un sistema con caolinita y ácido húmico. El objetivo del trabajo fue encontrar las concentraciones óptimas de floculante para diferentes pH. Para medio básicos, pH 11, no se obtuvo floculación de los contaminantes con carga negativa, en cambio para los contaminantes con carga positiva se produjo floculación en todos los pH obteniéndose las mejores remociones en medio básico, lo que se condice con los resultados obtenidos para los procesos de adsorción descritos en 1.1.5.1. Además, a través de la medición de potencial Z se determinó el mecanismo de floculación que ocurrió para cada sistema. Para los contaminantes positivos se produjo una floculación por neutralización de cargas indistintamente si eran particulados o solubles. Para los contaminantes negativos se obtuvieron diferencias, para el contaminante soluble se explicó el resultado por una interacción a través de apilamiento $\pi - \pi$, mientras que para la caolinita es más probable que el mecanismo sea por barrido a través de interacciones de puente de hidrógeno [49].

Posteriormente Zhao et al. continuaron con el estudio relativo a floculación, pero considerando solo material particulado, montmorillonita, caolinita y goethita. A diferencia del estudio de Yang et al. no obtuvieron ningún tipo de interacción entre las arcillas con carga negativa, caolinita y montmorillonita, y por ende no se produjo floculación, efecto que se atribuyó a las cargas superficiales de las partículas y su pequeño tamaño. En el caso de la goethita observaron que el GO era adsorbido en la superficie, sin embargo, no ocurría el fenómeno de floculación. Es más, tras la adsorción del óxido de grafeno se inhibió la sedimentación. Este efecto se le atribuyó a la gran dispersabilidad en agua del GO ya que dadas las diferencias de carga entre ambas partículas se debería obtener una neutralización de cargas [50].

Entre los estudios más recientes, se encuentra el trabajo de Abdelmeguid et al. en el cual se estudió el efecto del óxido de grafeno en la coagulación de agua superficial. Para simular diferentes niveles de turbiedad utilizaron caolinita. La eficiencia de remoción fue medida a través de mediciones de turbiedad, en función del pH y concentración inicial de GO. A diferencia de otros estudios, la remoción de turbiedad tuvo su máximo a pH básicos, lo cual se debe a la interacción de metales disueltos, que al interactuar con el GO permiten la coagulación. En cuanto a la concentración, a medida que esta se aumentó se mejoró la capacidad de remoción [51].

1.1.6 Variación del grado de oxidación de óxidos de grafeno

Últimamente estudiar los efectos del grado de oxidación del óxido de grafeno ha tomado importancia, sin embargo, los trabajos se han enfocado principalmente en caracterizar las diferencias entre las estructuras obtenidas. Los estudios relacionados a la remoción de contaminantes están enfocados principalmente a contaminantes con carga positiva.

Yan et al. estudiaron el efecto del grado de oxidación para la remoción de azul de metileno. A medida que el contenido de grupos funcionales con oxígeno aumenta también lo hace la capacidad de adsorción, siguiendo una relación exponencial. A bajos grados de oxidación la adsorción se ajusta al modelo de Freundlich, sin embargo, a grados medios y altos de oxidación se comporta según el modelo de Langmuir, lo que se debe a la disminución de zonas con carbonos aromáticos. La adsorción cambia de apilamientos horizontales sobre la superficie a bajos grados de oxidación a uniones verticales debido a la interacción electrostática, permitiendo una mayor capacidad de adsorción [39].

Liu et al. realizó adsorción de cationes Co (II), en solución acuosa utilizando óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación obtenidos a través de la oxidación mediante ozono. La capacidad de adsorción aumentó en gran medida con el grado de oxidación. El mecanismo de adsorción fue de tipo Langmuir para todos los grados de oxidación [52].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Caracterizar dos estructuras de óxido de grafeno con diferente grado de oxidación y comparar la capacidad de estos para la remoción de contaminantes solubles y particulados con diferente carga.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar dos óxidos de grafeno realizando variaciones en las condiciones de oxidación y caracterizar su estructura mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia IR (FTIR) y medición de potencial Z.
- Cuantificar y comparar la capacidad de adsorción del óxido de grafeno con diferentes grados de oxidación y un adsorbente comercial frente a contaminantes solubles con diferentes cargas. Como contaminante catiónico se utiliza azul de metileno (MB) y como aniónico naranja de metilo (MO).
- Determinar y comparar la capacidad de floculación de materiales particulados con diferentes cargas, específicamente goethita y montmorillonita, mediante el uso de óxido de grafeno con diferentes grados de oxidación.

3 METODOLOGÍA

La metodología general se ve resumida en el diagrama de bloques presentado en la Figura 3.1.



Figura 3.1: Metodología simplificada utilizada para los estudios de remoción de contaminantes.

3.1 Síntesis y purificación de GO

La síntesis y purificación de óxidos de grafeno es desarrollada mediante una modificación del método de Hummers y Offeman [35]. En la Figura 3.2 se encuentra un diagrama simplificado de la metodología que se describe en las siguientes secciones. Para la obtención de GO con diferente grado de oxidación, se varía la relación entre grafito y permanganato (oxidante) de 1:3 para la producción de GO con un bajo grado de oxidación (GOB) a 1:6 para la producción de GO con un alto grado de oxidación GOA. Además, en las etapas de oxidación y remoción de permanganato se varía la temperatura, controlándose con un baño de hielo (Temperatura < 10 °C) para GOB, mientras que para GOA se adiciona calor para fomentar la reacción.

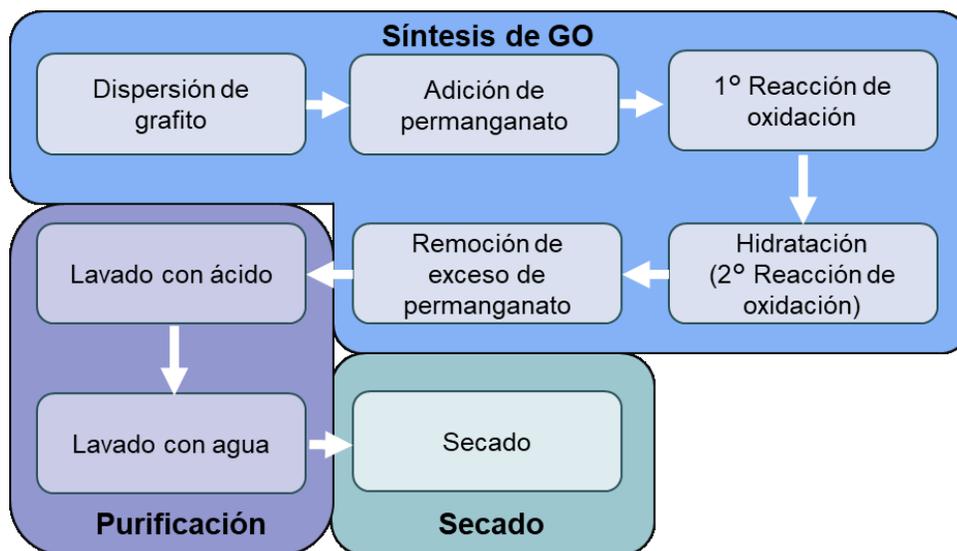


Figura 3.2: Diagrama resumido de metodología de síntesis y purificación de óxido de grafeno mediante método modificado de Hummers.

3.1.1 Síntesis de GO con bajo grado de oxidación (GOB)

En un vaso de precipitado de 1 L se agregan 250 ml de ácido sulfúrico concentrado (95-97%), 10 g de grafito y 5 g de NaNO_3 mientras se agita vigorosamente en baño de hielo (Temperatura $< 10^\circ\text{C}$) por 30 minutos para dispersar los sólidos en el ácido.

Terminada la agitación, se adiciona una cucharada (0,75 g aprox.) de permanganato de potasio cada 6 minutos (30 g en 4 horas) manteniendo siempre el baño de hielo. La adición lenta se realiza para evitar tanto la formación de aglomerados de permanganato como el aumento de la temperatura al ser la reacción de oxidación una reacción exotérmica.

Finalizada la adición del permanganato, se agita vigorosamente por 30 minutos a temperatura ambiente. En esta etapa se lleva a cabo la reacción principal de oxidación del grafito.

Transcurridos los 30 minutos la mezcla se traspa lentamente a un vaso de precipitado de 2 L con 500 ml de agua destilada. Durante este proceso el vaso de 2 L se debe mantener en baño de hielo y agitado vigorosamente para permitir una buena disipación del calor generado. La mezcla se agita por 15 minutos en baño de hielo. En esta etapa se produce la hidratación y una reacción secundaria de oxidación del óxido de grafeno.

Para finalizar la reacción se adiciona lentamente 400 ml de peróxido de hidrógeno para remover el exceso de permanganato sin reaccionar. La nueva mezcla se deja agitar por 30 minutos. Finalizada la agitación se deja la solución en reposo por una noche para sedimentar el óxido de grafeno que posteriormente pasará a la etapa de purificación y secado descrita en 3.1.3.

3.1.2 Síntesis de GO con alto grado de oxidación (GOA)

En un vaso de precipitado de 1 L se agregan 250 ml de ácido sulfúrico concentrado (95-97%), 5 g de grafito y 5 g de NaNO_3 mientras se agita vigorosamente en baño de hielo (Temperatura $< 10^\circ\text{C}$) por 30 minutos para dispersar los sólidos en el ácido.

Terminada la agitación, se adiciona una cucharada (0,75 g aprox.) de permanganato de potasio cada 6 minutos (30 g en 4 horas) manteniendo siempre el baño de hielo. La adición lenta se realiza para evitar tanto la formación de aglomerados de permanganato como el aumento de la temperatura al ser la reacción de oxidación una reacción exotérmica.

Finalizada la adición del permanganato, se retira el vaso del baño de hielo y se traspa a una placa calefactora con agitación. La mezcla es agitada vigorosamente por 30 minutos a 50°C . En esta etapa se lleva a cabo la reacción principal de oxidación del grafito.

Transcurrida la mezcla se traspa lentamente a un vaso de precipitado de 2 L con 500 ml de agua destilada. Durante este proceso el vaso de 2 L se debe mantener agitado vigorosamente para permitir una buena disipación del calor generado. La mezcla se agita por 30 minutos a 95°C asistido por una placa calefactora. En esta etapa se produce la hidratación y una reacción secundaria de oxidación del óxido de grafeno.

Para finalizar la reacción se adiciona lentamente los 400 ml de peróxido de hidrógeno para remover el exceso de permanganato sin reaccionar. La nueva mezcla se deja agitar por 1 hora a 60 °C. Finalizada la agitación se deja la solución en reposo por una noche para sedimentar el óxido de grafeno que posteriormente pasara a la etapa de purificación y secado descrita en 3.1.3.

3.1.3 Purificación y secado

La purificación tiene como principal objetivo remover las impurezas producidas en el proceso de síntesis del óxido de grafeno. A grandes rasgos corresponde a un primer lavado ácido para remover los subproductos de la oxidación y múltiples lavados de agua para eliminar el exceso de ácido. Estos se pueden realizar mediante centrifugación o filtración. A continuación, se describe el método por filtración.

Del proceso de síntesis se obtiene un barro concentrado en el fondo del vaso y un sobrenadante claro. El sobrenadante es desechado, y el barro es lavado con 400 ml de ácido clorhídrico 16% mediante filtración al vacío asistido con agua destilada (piseta). El material filtrado (torta) es redispersado en un vaso de 2 L con 1 litro de agua destilada. Esta dispersión se deja en reposo por 2 noches para permitir la sedimentación del óxido de grafeno.

Transcurridas las 2 noches el sobrenadante es separado y el barro está listo para ser lavado con agua. Para esto el sedimento es filtrado al vacío únicamente con agua hasta que el líquido filtrado posea pH neutro (pH 7). El barro obtenido es depositado en una placa Petri para su posterior secado.

El secado se puede realizar mediante calor o liofilización, a continuación, se detalla el procedimiento para el secado por calor.

En una primera etapa se seca el barro por una noche o 12 horas en una estufa a 60 °C. Realizado este primer secado se finaliza con un secado a 110 °C en vacío por 5 horas, con lo que se obtiene el producto seco, en condiciones de ser homogenizado.

3.2 Caracterizaciones

Los diferentes óxidos de grafeno obtenidos se caracterizan mediante espectrofotometría IR (FTIR) para determinar la presencia de los diferentes *peaks* asociados a los enlaces correspondientes a los grupos carboxilo, carbonilo, epoxi, hidroxilo, etc. que determinan si el material obtenido es un óxido de grafeno. EL espectro FTIR se obtiene desde una muestra en polvo en el rango de 400-4000 cm^{-1} mediante un espectrómetro FTIR marca *Agilent* modelo *Cary 630* asistido con un accesorio reflectancia total atenuada (ATR). Además, se realiza difracción de rayos X (XRD) para determinar la estructura de los óxidos de grafeno obtenidos y encontrar el ángulo de difracción característico de las muestras medidas. Los difractogramas son obtenidos desde una muestra en polvo en un difractómetro de rayos X de polvo marca *Bruker* modelo *D8 Advance* con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,56 \text{ \AA}$).

Se realizan mediciones de potencial Z a los diferentes GO para obtener el potencial de la doble capa y verificar la estabilidad de cada estructura en función del pH. Esta medición se realiza en un equipo de medición de potencial Z marca *Particle metrix* modelo *Stabino*. A partir de esta medición se puede tener una idea de la carga superficial de las estructuras y por ende una idea del grado de oxidación de cada óxido de grafeno.

3.3 Adsorción de colorantes

Las pruebas de adsorción son realizadas utilizando las dos estructuras de GO obtenidas previamente y carbón activado comercial como adsorbentes. Para todas las pruebas se utilizan concentraciones de 500 mg/l de adsorbente (5 mg en 10 ml). El AC es utilizado directamente como polvo, mientras que los diferentes GO se dosifican de una solución *stock* de 1.000 mg/l previamente agitada y sonicada por 1 hora. Los colorantes a utilizar son azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO) a diferentes concentraciones para construir las isotermas de adsorción. Las concentraciones utilizadas varían para cada colorante debido a sus diferentes afinidades, para los experimentos con MB se utilizan concentraciones entre 600 y 50 mg/l, mientras que para MO se utilizan concentraciones entre 200 y 25 mg/l.

Las pruebas son llevadas a cabo por triplicado en volúmenes de 10 ml en tubos Falcon de 15 ml. Estos tubos son agitados a 300 rpm por 24 horas a una temperatura de 30 °C en un *shaker* para que la adsorción llegue a su equilibrio.

Terminada la agitación cada tubo se centrifuga a 9.000 rpm por 8 minutos para remover las partículas en suspensión. Al sobrenadante de cada muestra se le realizan mediciones de absorbancia en un espectrofotómetro UV a una longitud de onda de 660 nm para el azul de metileno y a 465 nm para el naranja de metilo. Previamente se realiza una curva de calibración entre absorbancia y concentración para los diferentes colorantes. La concentración obtenida debe ser corregida por la dilución en caso de haberse usado.

Los valores obtenidos de concentración de equilibrio son procesados para obtener la capacidad de adsorción definida como:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad (7)$$

En la ecuación (7) C_i y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio correspondientemente. V corresponde al volumen de solución y M corresponde a la masa de adsorbente utilizado.

3.4 Floculación de material particulado

Los experimentos de floculación son realizados en un volumen de 400 ml en un vaso de precipitado de 1 litro a los que se les agregan 0,8 g de goethita o caolín, obteniéndose una concentración final de 2 g/l de arcilla.

Para cada contaminante particulado se realiza una prueba en blanco. Inicialmente se realiza una agitación de 500 rpm por 10 minutos para permitir la desagregación de las arcillas. Terminado el tiempo se detiene la agitación y se mide la absorbancia del sobrenadante en el espectrofotómetro UV-vis en tiempo 0 minutos, 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos y cada 5 minutos por media hora.

Como floculante se utilizan las dos estructuras de GO sintetizadas con una concentración de 5 y 10 mg/l, las cuales son dosificadas soluciones *stock* de 1.000 mg/l previamente agitadas y sonicadas por 1 hora.

Para las pruebas de floculación se realiza una agitación de 500 rpm por 10 minutos para permitir la desagregación de las arcillas. Terminado el tiempo se agrega la dosis definida previamente de óxido de grafeno, manteniendo la agitación. Una vez adicionado todo el GO, se detiene la agitación y al minuto, 3 minutos, 5 minutos y cada 5 minutos, hasta alcanzar 30 minutos, se extrae una alícuota del sobrenadante para ser analizada con el espectrofotómetro UV-vis.

Las pruebas son llevadas a cabo por duplicado, y cada medición por triplicado, extrayéndose muestras de diferentes zonas del vaso.

Para cuantificar el efecto de la remoción se realiza un seguimiento de la cantidad de radiación, en este caso a 700 nm, que atraviesa la suspensión. Este valor se determina transmitancia ($\%T_t$) y se puede obtener de la siguiente relación:

$$\%T_t = 10^{-Abs_t} \cdot 100\% \quad (8)$$

Donde el valor Abs_t corresponde a la absorbancia a 700 nm en un tiempo específico.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterizaciones

Para la realización de las experiencias de remoción de contaminantes se sintetizan dos óxidos de grafeno mediante las síntesis descritas en la sección 3.1. A partir de estas reacciones se obtienen dos sólidos oscuros, que al ser dispersados en agua y sonicados por una hora toman coloraciones diferentes como se observa en la Figura 4.1. Ambas soluciones presentan una alta estabilidad, sin embargo, para GOB se observa que existe una mayor fracción que sedimenta al cabo de un tiempo lo que se puede deber a una oxidación incompleta.



Figura 4.1: Óxidos de grafeno sintetizados por método de Hummers modificado. Izquierda: GOB-Bajo grado de oxidación (Negro). Derecha: GOA-Alto grado de oxidación (Café claro).

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

4.1.1 XRD

La difracción de rayos X se realizó a las dos estructuras de óxido de grafenos además del grafito utilizado como materia prima para la síntesis de estos, en la Figura 4.2 se observan los datos obtenidos. El grafito presenta un *peak* característico cercano a 26° , que corresponde al plano (002) denotando su estructura laminar. En el caso de los óxidos de grafeno el *peak* característico se desplaza a valores menores de 2θ , cercanos a 12° , en este caso estos valores corresponden al plano (001) lo que significa que se mantiene la estructura laminar del grafito como era deseado [53]. Los valores obtenidos para los óxidos de grafeno se encuentran dentro de los rangos reportados previamente, por lo que se confirma que las estructuras sintetizadas corresponden a óxidos de grafeno.

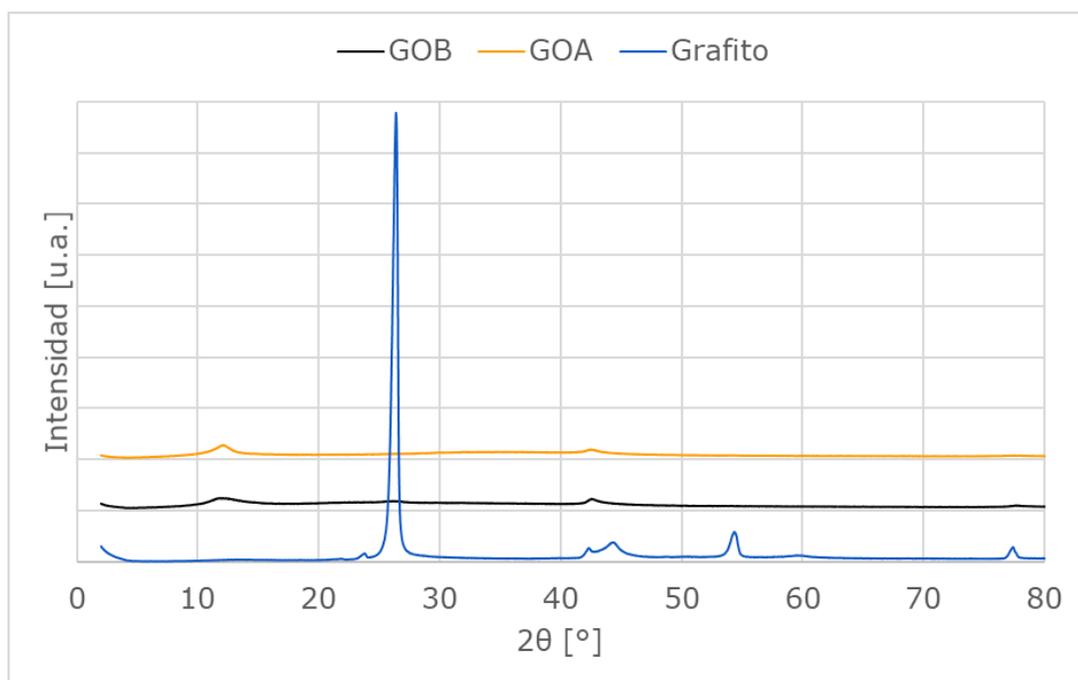


Figura 4.2: Difracción de rayos X (XRD) de grafito, GO de bajo grado de oxidación (GOB) y GO de alto grado de oxidación (GOA).

Las distancias interplanares (d) de las estructuras analizadas pueden ser calculadas a partir de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (9)$$

En la ecuación (7) n es el orden de reflexión, normalmente se utiliza como 1, λ es la longitud de onda del rayo incidente, en este caso rayos X, por lo que toma un valor de $\lambda=1,54 \text{ \AA}$. El ángulo de difracción característico θ se obtiene del difractograma.

La separación interplanar de las diferentes estructuras se encuentra en la Tabla 4.1. El aumento en la distancia de los diferentes óxidos de grafeno con respecto al grafito original evidencia la

introducción de grupos funcionales oxigenados en las caras basales, principalmente de los grupos hidróxido y éter [40]. Al comparar los dos óxidos de grafeno no se observa una diferencia en la distancia interplanar a pesar de que es esperado que a mayor cantidad de grupos funcionales basales esta aumente [42]. Esto muestra que las mejores condiciones de oxidación generada en la síntesis de GOA, con respecto a GOB, no significa en una adición de grupos funcionales en la superficie, sino que, en un mayor grado de oxidación de estos grupos, pasando de grupos funcionales hidroxilo y éter a la formación de grupos carboxilo en los extremos de las láminas [54].

Tabla 4.1: Ángulo de difracción de peak característico y distancia interplanar de grafito y óxidos de grafeno de distinto grado de oxidación.

Especie	Ángulo de difracción (2θ)	Distancia interplanar (d)
Grafito	26,4°	3,4 Å
GO de bajo grado de oxidación (GOB)	12,1°	7,3 Å
GO de alto grado de oxidación (GOA)	12,1°	7,3 Å

Analizando con mayor detalle los difractogramas de ambas estructuras de GO (Figura 4.3) se puede observar que en el caso del óxido de grafeno de baja oxidación aún permanece un *peak* cercano a 26° correspondiente a la estructura original del grafito, denotando una oxidación incompleta, lo cual no se presenta en GOA. Por otra parte, la banda cercana a 12° difiere en tamaño entre ambos óxidos siendo más ancha para GOB. Este parámetro tiene cierta relación con la homogeneidad de las muestras, un mayor ancho se relaciona a la presencia de diferentes estructuras laminares, lo que significa en una distribución de tamaños más grande. A partir de esto se deduce que a mayor grado de oxidación se tiene una estructura laminar más definida [53].

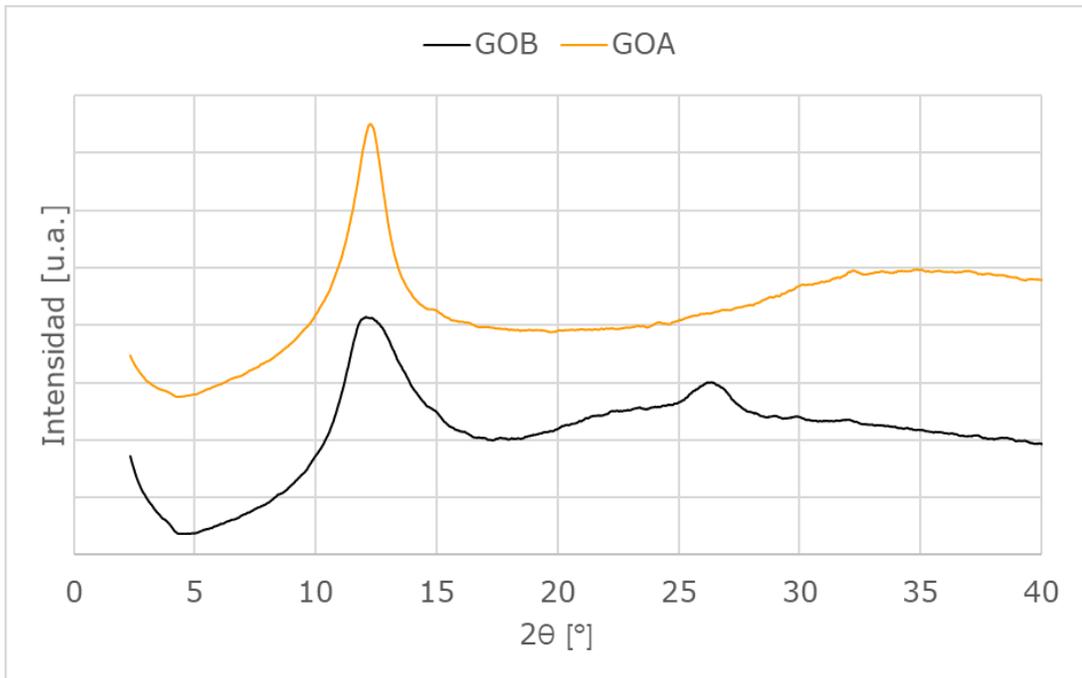


Figura 4.3: Detalle de XRD para GOB y GOA.

4.1.2 FTIR

La presencia de los diferentes grupos funcionales en los dos óxidos de grafeno se establece mediante el análisis del espectro obtenido del FTIR. En la Figura 4.4 se encuentran los espectros generados por las estructuras de GO de bajo grado de oxidación (GOB) y alto grado de oxidación (GOA) entre 500 y 2000 cm^{-1} .

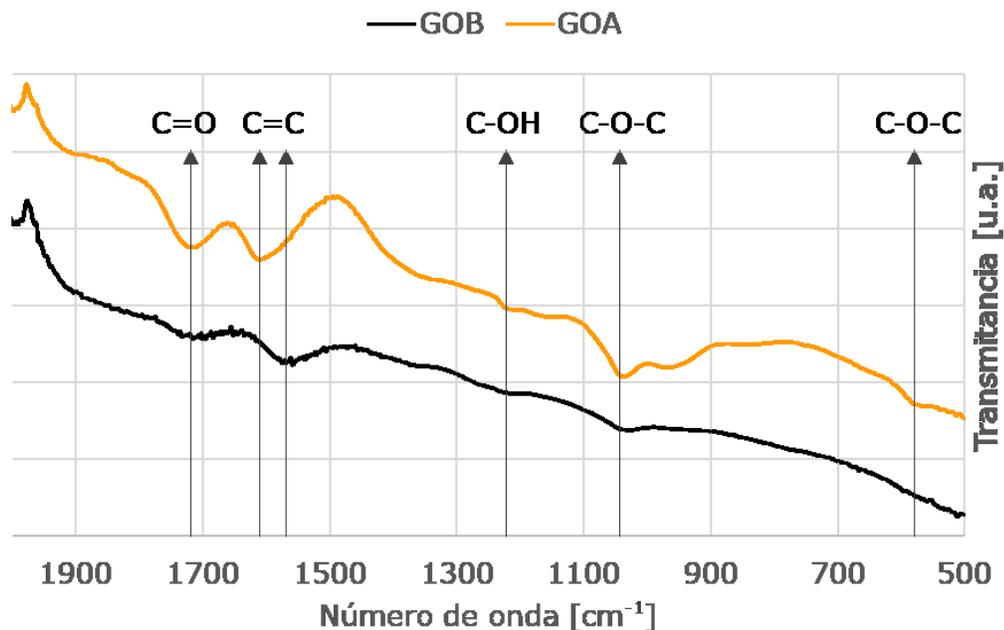


Figura 4.4: Espectro FTIR de GO de bajo grado de oxidación (GOB) y GO de alto grado de oxidación (GOA). Rango de frecuencia entre 500 y 2000 cm^{-1} .

Para GOB el espectro sugiere la presencia de cuatro bandas correspondientes a grupos funcionales. A 1034 cm^{-1} y 1558 cm^{-1} se pueden observar pequeños *peaks* correspondientes a los grupos éter (C-O-C) e hidroxilo (C-OH), los cuales se ubican en el plano basal del óxido de grafeno. En 1714 cm^{-1} se puede ver una banda asociada a los grupos funcionales de los extremos de las láminas, carbonilo y carboxilo (C=O). Finalmente, el *peak* de mayor intensidad en 1558 cm^{-1} corresponde a los enlaces aromáticos (C=C) de la estructura laminar [54].

Por otra parte, el espectro asociado a GOA presenta bandas bien definidas. En cuanto a los grupos funcionales basales se presentan dos *peaks* asociados al grupo éter (C-O-C) en 577 y 1028 cm^{-1} , además de uno en 1220 cm^{-1} correspondiente a hidroxilos (C-OH). En 1718 cm^{-1} se encuentra una banda definida asociada a los grupos carbonilo y carboxilo, y en 1605 cm^{-1} se observa el *peak* correspondiente a los enlaces aromáticos (C=C) de la estructura [54]. La posición de esta última banda difiere con respecto a la asociada a GOB debido a que los enlaces aromáticos poseen un rango de frecuencias de estiramiento, el cual varía según la presencia de otros grupos funcionales.

Otra banda observada en la estructura se encuentra entre los 3000 y 3600 cm^{-1} (ver Figura 4.5). Esta banda corresponde a los grupos OH presentes tanto en alcoholes como en ácidos carboxílicos presentes en la base y extremos de las láminas de óxido de grafeno [54]. Esta banda se puede observar fácilmente para GOA, sin embargo, no se puede distinguir su presencia en el caso de GOB, lo que demuestra su bajo contenido de grupos funcionales oxigenados.

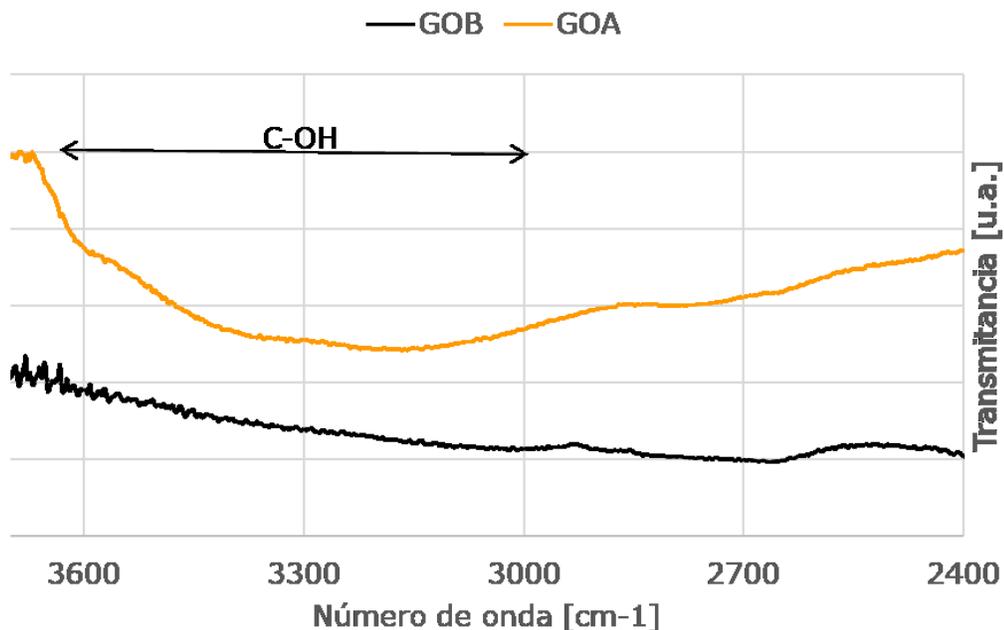


Figura 4.5: Espectro FTIR de GOB y GOA. Rango de frecuencia 2400 y 3700 cm^{-1} .

Los valores encontrados se corresponden con los valores típicos para los grupos funcionales, además, los grupos funcionales presentes en ambas muestras se condicen con espectros de diferentes estructuras de óxido de grafeno reportadas previamente. Debido a esto se puede afirmar que GOA y GOB corresponden a óxidos de grafeno de alto y bajo contenido de grupos funcionales oxigenados correspondientemente.

4.1.3 Potencial Z

Se evalúa el potencial Z de ambas estructuras para observar la influencia de los grupos funcionales oxigenados y a partir de lo cual obtener una relación con respecto al grado de oxidación de estas. El potencial Z de los óxidos de grafeno en agua se encuentran graficados en la Figura 4.6. Las muestras poseen potencial altamente negativos, lo cual se debe a la presencia de los grupos funcionales oxigenados en la superficie y bordes de la estructura laminar. Esta propiedad revela que las estructuras oxidadas presentarán buena afinidad con partículas catiónicas debido a posibles interacciones electroestáticas en un amplio rango de pH [39].

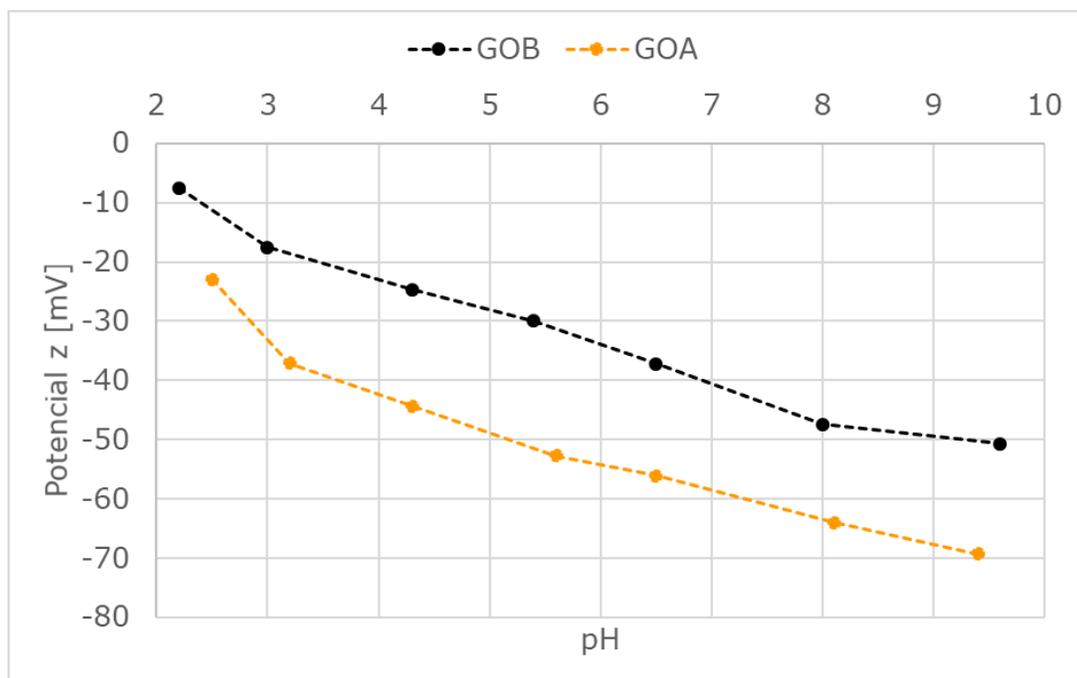


Figura 4.6: Potencial Z de los óxidos de grafeno en suspensión (1 g/l) en función del pH.

Las mediciones realizadas aumentan en magnitud conforme sube el pH, debido a la naturaleza de los grupos funcionales, los cuales en medio básico tienden a desprotonarse dejando una superficie cada vez más negativa [39][52]. Por lo tanto, se puede deducir que el potencial Z de GOA es mayor en magnitud para todo pH en comparación con GOB debido a la mayor presencia de grupos funcionales como se determinó con los análisis de la espectrometría infrarroja en 4.1.2. A partir de este resultado se puede determinar que GOA posee un mayor grado de oxidación que GOB, lo cual se refuerza con lo observado en las caracterizaciones XRD y FTIR presentadas en secciones anteriores.

Finalmente cabe destacar que ambas partículas poseen un amplio rango de pH donde se encuentran en el rango estable como solución. En el caso de GOA se tiene una solución estable en pH mayor a 3, mientras que para GOB se requiere de pH mayor a 5. Esta capacidad de formar soluciones estables en agua es una característica de gran relevancia para las posibles aplicaciones que se estudien sobre este material.

4.2 Adsorción

La remoción de colorantes, azul de metileno y naranja de metilo, es llevada a cabo con los óxidos de grafeno, cuyas caracterizaciones se encuentran en 4.1, además se utiliza carbón activado pulverizado a modo de comparación debido a que este es el adsorbente que se utiliza normalmente para la remoción de contaminantes.

4.2.1 Azul de metileno (MB)

El colorante MB cuando se disuelve en agua presenta una carga positiva como se observa en la Figura 4.7.

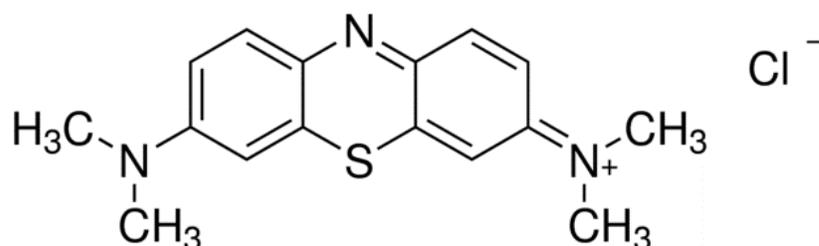


Figura 4.7: Estructura del colorante azul de metileno en solución.

Las isothermas de adsorción se presentan en la Figura 4.8. En estas se puede observar que indistintamente del grado de oxidación, ambas estructuras de óxido de grafeno presentan una mayor capacidad de remoción que el adsorbente comercial. Particularmente, GOB, a pesar de su bajo grado de oxidación, posee una muy buena capacidad de adsorción en comparación al AC. Esta diferencia se puede atribuir a la baja funcionalización de la superficie del carbón activado, lo que da luces de que la adsorción se ve muy beneficiada con la presencia de grupos funcionales para la captación de partículas contaminantes. Además, en la Figura 4.8 se logra apreciar que la capacidad máxima de adsorción se logra a una menor concentración de equilibrio que para los otros adsorbentes, lo cual indicaría una mayor afinidad con el colorante catiónico.

Al comparar la capacidad de adsorción de ambos óxidos de grafeno se observa que el colorante catiónico genera una mayor interacción con la estructura con un mayor grado de oxidación. Esto se debe a que a mayor grado de oxidación se ingresan más grupos funcionales en la superficie de los GO. Estos grupos funcionales oxigenados le confieren una carga negativa a la superficie de los óxidos de grafeno lo que los perfila como sitios activos capaces de generar interacciones electrostáticas con el contaminante soluble [52]. Por otra parte, se encuentra reportado que a mayor grado de oxidación se obtiene una mayor exfoliación de las láminas de GO, por lo que se debería tener un aumento del área superficial disponible para llevar a cabo la adsorción [40].

Los altos valores de adsorción para los GO se pueden deber a un uso eficiente de la superficie debido a que la adsorción ocurre principalmente por interacciones electrostáticas en los grupos funcionales, por lo que se obtiene que las moléculas de colorante se agregan de forma vertical disminuyendo la repulsión entre las moléculas ya adsorbidas con las que quedan en solución [47].

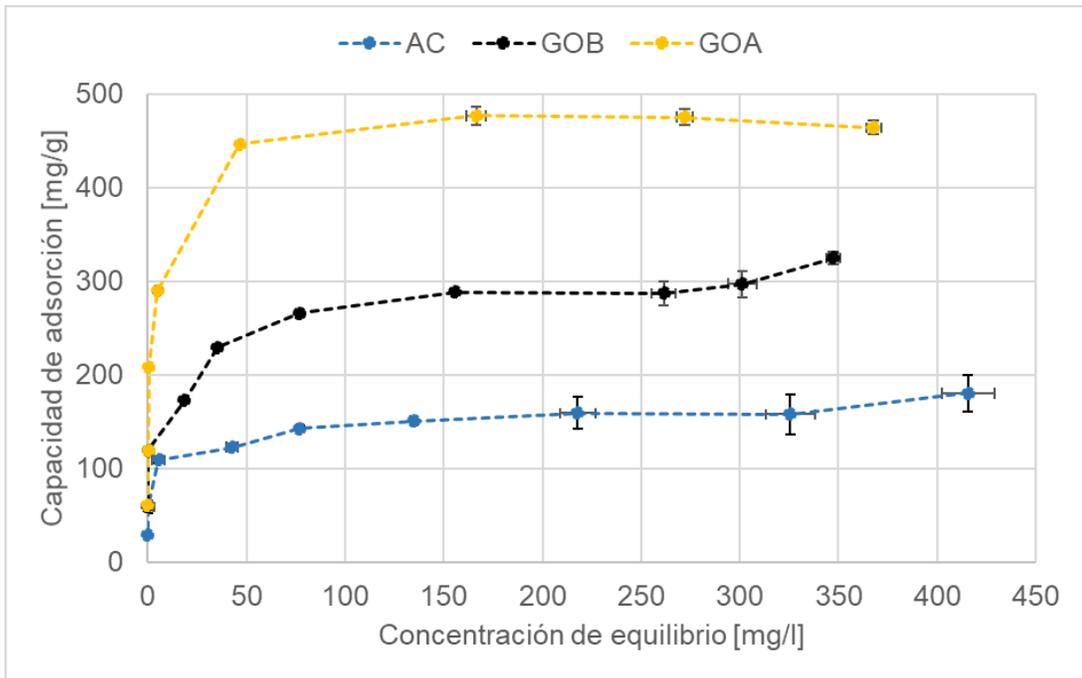


Figura 4.8: Capacidad de adsorción de óxidos de grafeno de alto y bajo grado de oxidación y adsorbente comercial para azul de metileno.

En los anexos 7.1 y 7.2 se encuentran los gráficos correspondientes los ajustes de las isothermas de Langmuir y Freundlich y el cálculo de sus constantes correspondientes. En la

Tabla 4.2 se exponen los valores de los coeficientes obtenidos tras la linealización. Los tres materiales adsorbentes poseen un alto coeficiente de correlación (0,99) con respecto a la isoterma de Langmuir. A partir de esto se obtiene que la adsorción de colorante ocurre principalmente en la superficie de las estructuras de carbono como monocapa.

Al comparar las capacidades máximas de adsorción de los óxidos de grafeno se destaca que GOB presenta una capacidad un 81% mayor que la del adsorbente comercial utilizado, mientras que para GOA el valor se ve aumentado a un 176%. Entre ambos GO la diferencia disminuye a un 52%, sin embargo, la diferencia en el grado de oxidación posee un efecto considerable en la capacidad de adsorción de contaminantes catiónicos.

Tabla 4.2: Coeficientes de isotermas de Langmuir y Freundlich de la adsorción de azul de metileno con carbón activado y dos estructuras de óxido de grafeno con diferente grado de oxidación.

	Langmuir			Freundlich		
	q_m [mg/g]	K_L [l/mg]	R^2	K_F [mg/g (l/mg) ^{1/n}]	1/n [-]	R^2
AC	172,4	0,10	0,99	79,6	0,13	0,88
GOB	312,5	0,10	0,99	111,2	0,15	0,89
GOA	476,2	0,95	0,99	257,1	0,11	0,86

En cuanto a la afinidad de las estructuras con el contaminante orgánico, al revisar los valores de K_L no se obtiene diferencia en la afinidad del contaminante entre carbón activado o GOB. Esto se debe a que ambos materiales presentan en su superficie grupos funcionales levemente oxidados, principalmente hidroxilos, los cuales son los encargados de realizar la adsorción. Por otra parte, al revisar el coeficiente K_L relacionado a GOA se puede observar que este es casi 10 veces mayor que los otros. Este aumento considerable en la afinidad corresponde a la presencia de un mayor número de grupos funcionales producto de una oxidación fuerte, grupos carboxílicos y carbonilos, los cuales generan sitios activos muy negativos lo que significa en una alta fuerza electroestática para la atracción e interacción de partículas catiónicas [55].

Finalmente, al observar los valores obtenidos de la isoterma de Freundlich, se obtienen coeficientes de correlación menores a los obtenidos para Langmuir, entre 0,86 y 0,89. A pesar de esto, es rescatable que los valores de $\frac{1}{n}$ caen dentro de la zona de adsorción muy favorable y no presentan mayor diferencia entre los diferentes materiales adsorbentes. Esta información solo confirma las observaciones obtenidas del análisis de los parámetros de la isoterma de Langmuir.

4.2.2 Naranja de metilo (MO)

En agua, el colorante MO se disuelve quedando con una carga negativa, además de liberar iones sodio como se observa en la Figura 4.9.

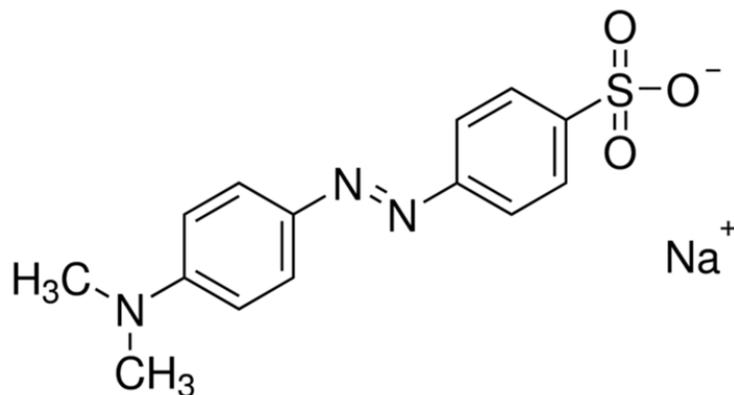


Figura 4.9: Estructura del colorante naranja de metilo en solución.

Al observar en la Figura 4.10 las isotermas de adsorción de naranja de metilo se pueden distinguir comportamientos opuestos entre los diferentes óxidos de grafeno en comparación al carbón activado, teniéndose una mayor capacidad de adsorción para GOB y una mucho menor para GOA. En el caso del GO de bajo grado de oxidación a pesar de llegar a valores más alto de adsorción que el AC, la forma de la curva muestra que esto solo ocurre para concentraciones elevadas de colorante lo que significa una menor afinidad con el contaminante aniónico. Por otra parte, además de la baja capacidad de adsorción de naranja de metilo con GOA, del gráfico se puede apreciar una muy baja afinidad con el contaminante.

Debido a que tanto las superficies de los adsorbentes como el colorante a remover poseen cargas negativas se deben considerar las interacciones electroestáticas como fuerzas repulsivas, inhibiendo la capacidad de adsorción y la afinidad del contaminante. Por otro lado, los óxidos de grafeno y carbón activado poseen estructuras derivadas del carbono. En el caso del GO su estructura laminar viene del grafito con un esqueleto aromático [55]. El AC posee una estructura principalmente amorfa proveniente de la glucosa deshidratada, presentando tanto anillos alifáticos como aromáticos [8]. En las zonas donde se mantienen estas estructuras se generan sitios activos capaces de generar interacciones principalmente por fuerzas de dispersión como Van der Waals o interacciones $\pi - \pi$ con partículas neutras o que poseen anillos aromáticos [46].

Este último tipo de interacciones son las responsables de los bajos valores de adsorción, en comparación con los obtenidos para colorante catiónicos. Esto se debe a que la adsorción es llevada a cabo de forma horizontal, paralela a la superficie, debido a la presencia de la estructura de carbono. De esta forma, las moléculas aniónicas ya adsorbidas generan interacciones repulsivas con aquellas aún en solución, disminuyendo la capacidad de adsorción [56].

Al comparar la capacidad de adsorción de ambos óxidos de grafeno se aprecia que el naranja de metilo posee una mayor afinidad con la estructura con un bajo grado de oxidación. Esto se debe a

que a mayor grado de oxidación aumenta la presencia de grupos funcionales tanto de baja oxidación, hidroxilos, como de alta oxidación, carboxilos. Estos grupos funcionales oxigenados al ingresar a la estructura hacen desaparecer los anillos aromáticos provenientes del grafito [40]. Además, al poseer una carga negativa generan repulsiones electroestáticas con el colorante aniónico, las cuales normalmente son más fuertes que la atracción por fuerzas de dispersión inhibiendo la adsorción [46].

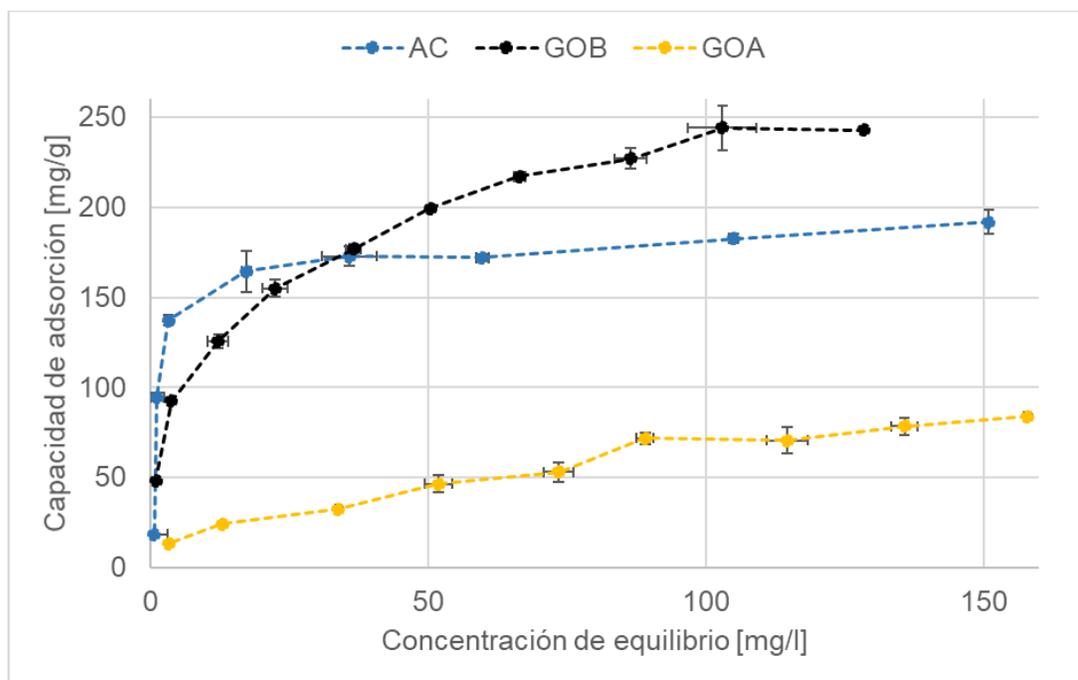


Figura 4.10: Capacidad de adsorción de óxidos de grafeno de alto y bajo grado de oxidación y adsorbente comercial para naranja de metilo.

En los anexos 7.1 y 7.2 se encuentran los gráficos correspondientes los ajustes de las isothermas de Langmuir y Freundlich además del cálculo de sus constantes correspondientes. En la Tabla 4.3 se exponen los valores de los coeficientes obtenidos tras la linealización. Tanto el carbón activado como GOB poseen un alto coeficiente de correlación, con respecto a la isoterma de Langmuir. De esto se puede asumir que la adsorción del colorante aniónico en estos materiales se realiza en forma de monocapa. Por otra parte, el bajo valor del coeficiente de correlación de GOB asociado a Langmuir demuestra que el fenómeno de adsorción ocurre de forma colaborativa, formándose una multicapa.

Al comparar las capacidades máximas de adsorción de los óxidos de grafeno con el carbón activado se destaca que GOB presenta una capacidad un 37% mayor que la del adsorbente comercial utilizado. La capacidad de adsorción en materiales derivados del carbono aumenta con la cantidad de anillos aromáticos presente en su estructura [48]. Esto se ve directamente asociado al aumento en la capacidad de GOB ya que este material proviene del grafito el cual posee una matriz aromática en toda su superficie, además de una baja oxidación, por lo que se espera que mantenga parte de

esta estructura [55]. En cambio, el carbón activado es producido a partir de la deshidratación de estructuras de carbono, obteniéndose una menor cantidad de anillos bencénicos [8].

En el caso de GOA, la capacidad disminuye en un 45% con respecto a AC. La desaparición de la estructura original del grafito durante la síntesis disminuye considerablemente los sitios activos disponibles para la adsorción, lo que sumado a la gran cantidad de grupos funcionales inhiben fuertemente la adsorción. Al comparar directamente la capacidad de ambas estructuras, se obtiene una capacidad un 150% para GOB en comparación con GOA. Esto se debe principalmente a que la gran presencia de grupos funcionales en GOA inhibe la adsorción al poseer cargas similares con el contaminante, en cambio GOB posee una baja funcionalización y una estructura aromática aún disponible para permitir la adsorción.

Tabla 4.3: Coeficientes de isotermas de Langmuir y Freundlich de la adsorción naranja de metilo con carbón activado y dos estructuras de óxido de grafeno con diferente grado de oxidación.

	Langmuir			Freundlich		
	q_m [mg/g]	K_L [l/mg]	R^2	K_F [mg/g (l/mg) ^{1/n}]	1/n [-]	R^2
AC	192,3	0,27	0,99	127,6	0,08	0,95
GOB	263,2	0,09	0,99	59,0	0,31	0,99
GOA	105,3	0,02	0,90	7,1	0,48	0,98

Con respecto a la afinidad de las estructuras con el colorante aniónico, al revisar los valores de K_L se observan fuertes diferencias entre los tres materiales. A medida que aumenta el número y fuerza de grupos funcionales en la superficie de los adsorbentes disminuye la intensidad de las interacciones generadas con el naranja de metilo. Al comparar los dos coeficientes de la isoterma de Langmuir de GOB y carbón activado se puede afirmar que a pesar de que el óxido de grafeno de bajo grado de oxidación posee una mayor capacidad de adsorción, la fuerza con la que adsorbe el contaminante es considerablemente menor, consistente con la isoterma obtenida.

En cuanto a los valores obtenidos de la isoterma de Freundlich, se obtuvieron coeficientes de correlación bastante altos, mayores a 0,95. El bajo valor de $\frac{1}{n}$ obtenido para AC coincide con la adsorción monocapa descrita previamente, sin embargo, en el caso de GOB el coeficiente toma el valor de 0,31, valor que indicaría que existen ciertas no idealidades con respecto al modelo de

Langmuir. Por otra parte, el alto valor de $\frac{1}{n}$ de GOA denota una adsorción favorable, pero justo en el límite de la adsorción multicapa, lo que se condice totalmente con el bajo coeficiente de relación obtenido con el modelo de la isoterma de Langmuir.

4.3 Floculación

La remoción de arcillas en agua es llevada a cabo utilizando los dos GO sintetizados y caracterizados previamente. Además, se analiza la sedimentación del sistema únicamente con arcilla.

Para este estudio se utilizan condiciones experimentales tales que la goethita tenga una carga positiva, partícula catiónica, mientras que para el caolín se busca una carga negativa, partícula aniónica. De esta forma analizar la capacidad de remoción del GO para material particulado de diferente carga.

La remoción de arcilla se analiza de forma indirecta a partir del análisis de la cantidad de radiación que se logra transmitir a través de la suspensión en función del tiempo, denominado transmitancia. Un aumento en la transmitancia corresponde a una menor cantidad de arcilla en suspensión, es decir a un aumento en la remoción. Esta metodología no es equivalente a la medición de turbiedad.

4.3.1 Goethita

La arcilla utilizada posee una composición informada desde el proveedor de un contenido de hierro entre un 30 y un 63%, siendo este último valor correspondiente a goethita pura. Dentro de las impurezas presentes se pueden encontrar principalmente MgO_2 , SiO_2 , CaO y Al_2O_3 [57].

Normalmente la goethita tiene una forma de bastón (*nanorod*) como se observa en la Figura 4.11. La arcilla del proveedor fue analizada mediante imágenes TEM en un estudio y se reportó que estos *nanorod* tenían un diámetro promedio de 40 nm y largo de 100 nm [50].

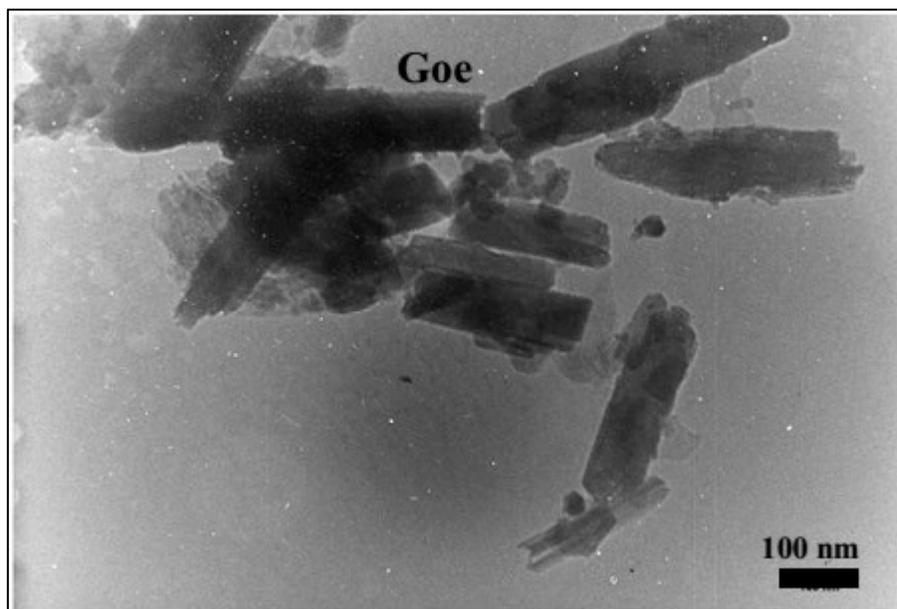


Figura 4.11: Estructura de bastón de goethita Sigma-Aldrich [50].

El gráfico de potencial Z para goethita se puede observar en la Figura 4.12. Esta arcilla posee un potencial Z positivo en medio ácido, de pH 6,5 hacia abajo, mientras que en medio básico posee un potencial negativo. Para asegurar que la arcilla posea una carga positiva (catiónica) se trabaja a pH 4,5.

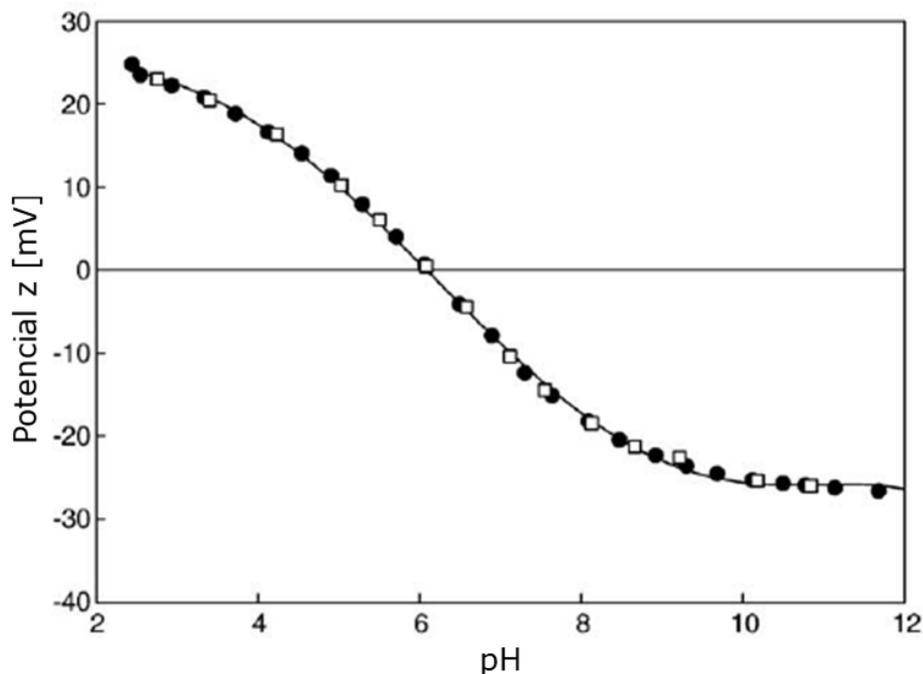


Figura 4.12: Potencial Z de goethita en función del pH [58].

La interacción entre el óxido de grafeno y la partícula catiónica es la de adsorbente y adsorbato. Las moléculas de óxido de grafeno varían bastante su tamaño, pero normalmente su grosor es de unos pocos nanómetros y poseen largos desde cientos a algunos miles de nanómetros dependiendo del grado de oxidación y el método de exfoliación [55][59]. Debido a esta diferencia de tamaño entre las dos partículas se espera que la arcilla se agregue en la superficie del GO.

El óxido de grafeno utilizado presenta dos posibles mecanismos a través de los cuales pudo llevar a cabo la remoción. El primero se atribuye a su carga negativa, opuesta a la partícula catiónica, a través de la que se puede generar una neutralización de carga del óxido de grafeno al adsorber las partículas de goethita, lo que conllevaría a una sedimentación de los agregados, obteniéndose una floculación mediante neutralización de carga. Por otro lado, debido a la naturaleza de la arcilla como óxido de hierro es esperable que en solución existan iones Fe^{3+} , y estos tienden a desestabilizar los óxidos de grafeno precipitándolos. En este proceso partículas de arcilla pueden ser atrapadas y caer junto al GO, generándose una remoción por barrido de éstas [57][60].

Cabe destacar que el mecanismo por puente polimérico se descarta debido que para formar los puentes se requiere que las partículas de goethita se encuentren adsorbidas en diferentes láminas de GO, de forma de generar una interconexión entre diferentes partículas de GO. Debido al pequeño tamaño de las partículas de goethita y la alta repulsión entre dos láminas de GO por sus superficies

negativas, como se ve en las mediciones de potencial Z en 4.1.3, se espera que la repulsión prime en la interacción entre dos agregados GO-goethita, a diferencia del mecanismo de neutralización de cargas donde esta repulsión desaparece permitiendo la formación de flóculos.

La evolución de la transmitancia en función del tiempo se encuentra graficada en la Figura 4.14. En el caso de solo goethita, se observa que a lo largo del tiempo no se aprecia un aumento en la transmitancia, lo que significa que, a pesar de que visualmente sedimenta una fracción de ésta, la gran parte de los sólidos permanecen formando una suspensión completamente opaca. Por otro lado, en los sistemas donde se adiciona óxido de grafeno se puede observar claramente un aumento en la transmitancia de las suspensiones. Al comparar las curvas de cada uno de los GO, independiente de su concentración, se obtiene que utilizando GOA se obtiene una suspensión más clara en todo tiempo al compararse con la curva de GOB. Específicamente, a los 30 minutos se obtienen valores de transmitancia de 27% y 33% al adicionar GOB con concentraciones de 5 mg/l y 10 mg/l respectivamente, mientras que al utilizar GOA a las mismas concentraciones se obtienen valores de 77% y 81%, lo cual significa en la obtención de una suspensión aproximadamente 2,7 veces más clara. Estas diferencias se pueden observar a simple vista en la Figura 4.13.

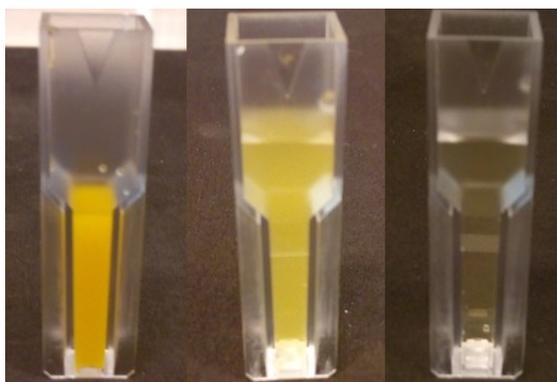


Figura 4.13: Sobrenadantes de solución de goethita tras 30 minutos de sedimentación. Izquierda: Goethita sin GO. Centro: Goethita con 10 [mg/l] GOB. Derecha: Goethita con 10 [mg/l] GOA.

Es interesante destacar que todas las curvas poseen un comportamiento asintótico, sin embargo, la transmitancia llega cerca de su valor máximo a los 10 minutos en los casos de GOA, mientras que al utilizar GOB estos valores recién se alcanzan a los 20 minutos. Esto indica que la desestabilización y formación de flóculos de goethita ocurre más rápidamente con el óxido de grafeno con mayor grado de oxidación, lo cual es esperable dado su gran carga negativa en comparación con GOB.

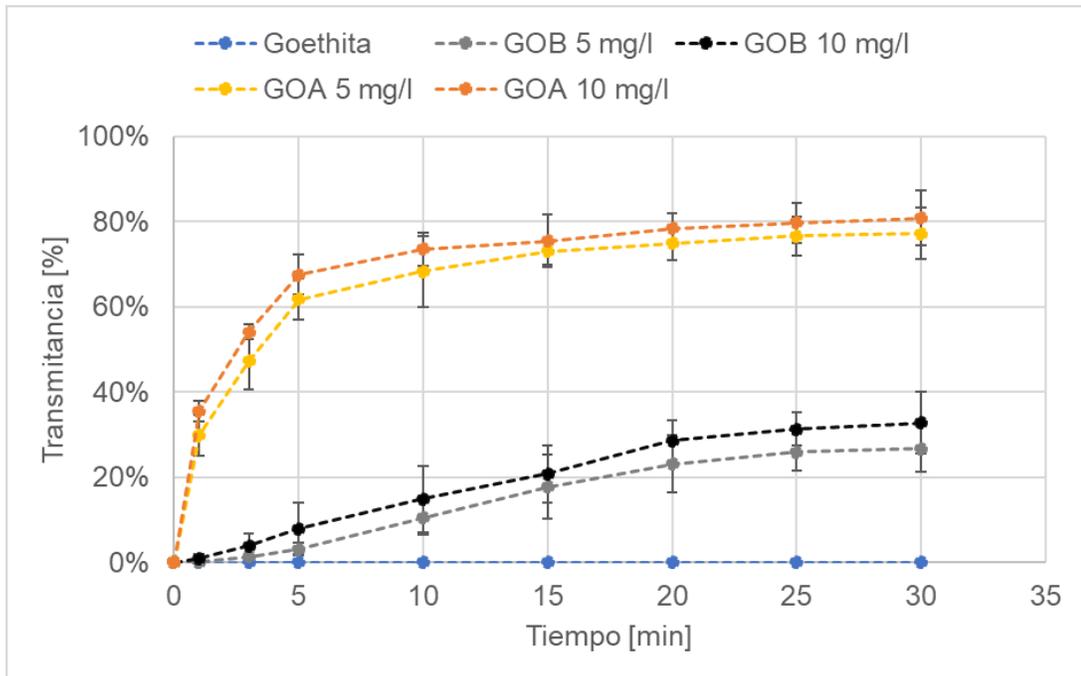


Figura 4.14: Transmitancia de suspensión de goethita (catiónica) en función del tiempo.

Seguendo con otro aspecto, al comparar cada óxido de grafeno en función de la concentración utilizada se observa que las curvas asociadas a 10 mg/l se poseen una mayor transmitancia para todo tiempo con respecto a las curvas de 5 mg/l. A priori, este resultado indica que, a mayor concentración de óxido de grafeno independiente de su grado de oxidación, se obtiene una mayor remoción de contaminantes catiónicos. Sin embargo, los valores obtenidos poseen desviaciones estándar en torno a 5% (ver datos en Anexo 7.3) lo que no permite dar completa certeza de esta tendencia.

De estos valores se puede destacar que la adición de óxido de grafeno entrega un buen método en cuanto a velocidad y capacidad de remoción de goethita, y por lo tanto de material particulado catiónico. Por otra parte, cabe destacar que se observa una tendencia en cuanto a capacidad de remoción y grado de oxidación de los óxidos de grafeno. Esto se debe a la mayor presencia de grupos funcionales en GOA los cuales también son responsables del mayor valor absoluto de potencial Z como se puede observar en la medición de potencial Z y caracterización FTIR. Finalmente, esta diferencia entre ambos GO entrega luces de que el posible mecanismo de floculación sea la neutralización de cargas debido a que la floculación se vio potenciada al aumentar la carga negativa de la superficie.

4.3.2 Caolín

La arcilla utilizada para las pruebas es caracterizada en el Laboratorio de Caracterización Avanzada Mineralógica y Metalúrgica del departamento de ingeniería civil de minas de la FCFM de la Universidad de Chile. En la Figura 4.15 se presenta el resultado entregado.

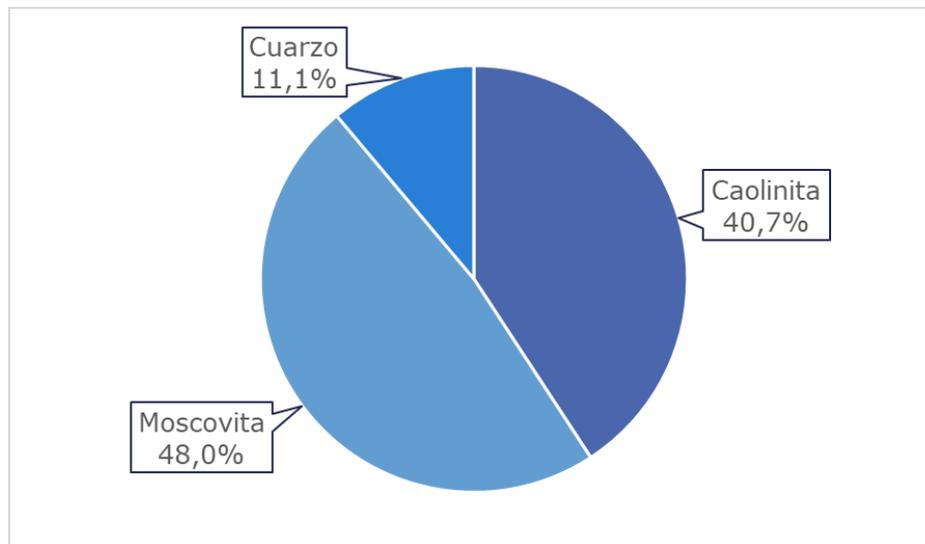


Figura 4.15: Análisis cualitativo de la composición de la arcilla caolín realizado por el laboratorio de caracterización avanzada mineralógica y metalúrgica de la FCFM.

En la Figura 4.16 se presenta el potencial Z de los filosilicatos caolinita y moscovita (mica). La caolinita presenta un potencial negativo para un amplio rango de pH. La moscovita analizada posee un potencial positivo para valores de pH menores a 5 aproximadamente, y para las zonas básicas un potencial negativo [61]. Debido a estas condiciones las mediciones son realizadas a un pH 7 para asegurar que la carga superficial de las arcillas sea negativa.

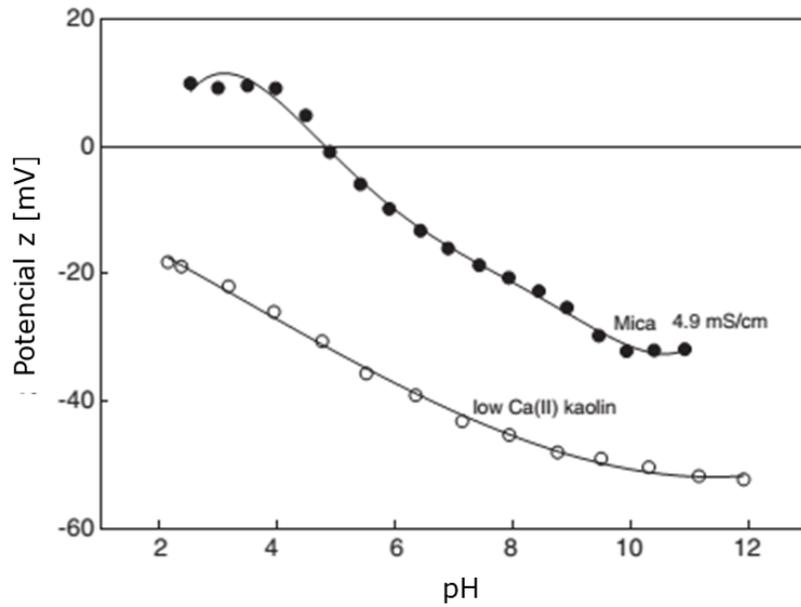


Figura 4.16: Gráfico de potencial Z en función de pH para caolín (○) y moscovita (●) [61].

Al igual que para la arcilla catiónica la interacción entre caolín y óxidos de grafeno se espera que sea de adsorbente y adsorbato respectivamente.

En este caso las interacciones electroestáticas actúan como fuerzas de repulsión, descartándose totalmente el mecanismo de floculación por neutralización de cargas. Es esperable que la adición de una alta concentración de GO, considerando su carga negativa, aumente la estabilidad de la solución y por lo tanto sea la causante de un efecto negativo en cuanto a remoción [30].

Entre los posibles mecanismos para realizar la remoción se puede esperar alguna interacción entre puentes de hidrógeno o una floculación por barrido producto de la coagulación del GO. Los grupos funcionales del óxido de grafeno pueden generar interacciones de tipo puente de hidrógeno con el oxígeno presente en la superficie de las arcillas, formándose agregados de mayor tamaño. Los grupos carboxilo presentes en los bordes del óxido de grafeno generan interacciones de mayor fuerza con respecto a los grupos alcohol presentes en las caras basales debido a su mayor polaridad. Sin embargo, estos mismos grupos funcionales, y la repulsión electroestática, generan efectos opuestos lo que significa en una débil interacción [49][50].

La composición química de arcillas caolinita y moscovita da señales de que en solución estas podrían liberar tanto iones Al^{3+} como K^+ . Estos iones tienden a desestabilizar los óxidos de grafeno precipitándolos. Específicamente los iones Al^{3+} poseen una alta capacidad de neutralizar el óxido de grafeno [57]. En el momento que se forman los precipitados de GO, moléculas de arcilla quedan atrapadas y estas son sedimentadas junto a estas, generando una floculación por barrido [60].

El efecto de los óxidos de grafeno en la suspensión de arcillas aniónicas se puede observar en la Figura 4.17. Como primera observación se tiene que la suspensión de caolín, sin óxidos de grafeno, posee inicialmente una transmitancia de 14%, la cual va aumentando en función del tiempo hasta

un 51% a los 30 minutos. Al comparar las curvas de los sistemas en los que se adicionó GOB y GOA se aprecia que la adición de estos genera efectos opuestos en la suspensión de arcilla aniónica. Sin importar la concentración, ambas curvas asociadas a GOB presentan una menor transmitancia con respecto al sistema de solo caolín. Por otro lado, las curvas correspondientes a GOA presentan valores superiores de transmitancia en todo tiempo en comparación al sistema original.

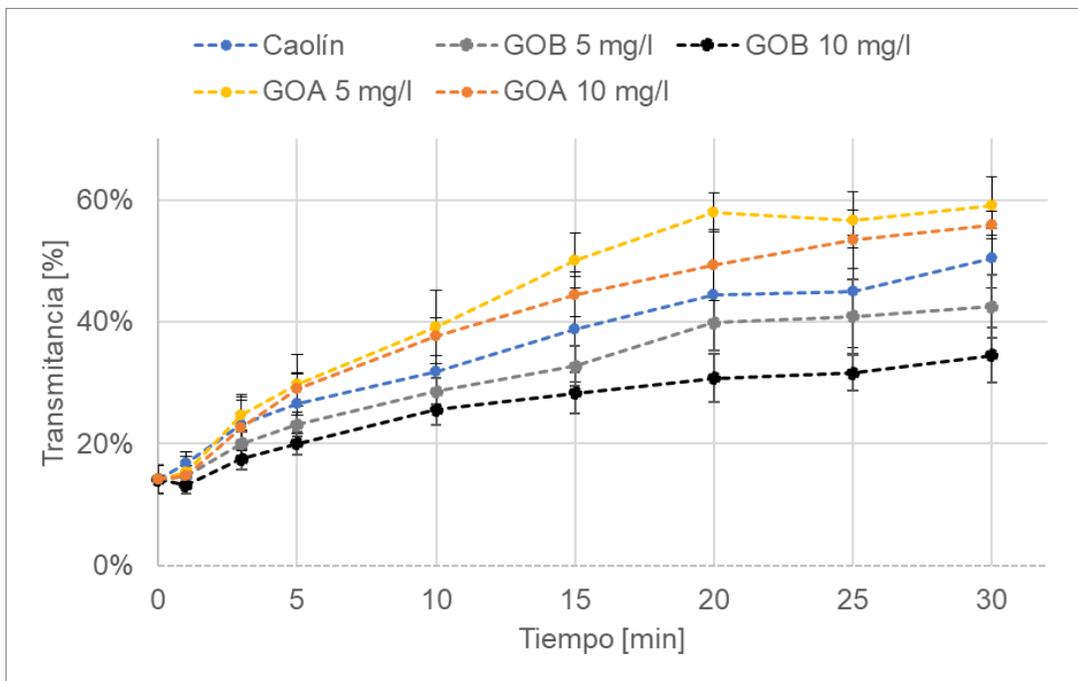


Figura 4.17: Transmitancia de suspensión de caolín (aniónica) en función del tiempo.

En el caso de GOB con concentraciones de 5 mg/l y 10 mg/l se obtienen transmitancias de 43% y 35% respectivamente a los 30 minutos, valores un 16% y 32% inferiores en comparación al sistema original. Esta disminución de la cantidad de luz transmitida se puede deber a dos factores. En un primer lugar, se puede explicar cómo un aumento de la estabilidad debido a la carga negativa entregada por el óxido de grafeno, inhibiendo la sedimentación del caolín. Por otra parte, debido a la alta estabilidad del óxido de grafeno, el aumento se puede relacionar a la presencia de GOB en suspensión, el cual puede absorber parte de la radiación, disminuyendo la cantidad de luz transmitida.

La absorbancia de una solución compuesta de dos componentes es igual a la suma de las absorbancias correspondientes de cada solución por separado si es que no existen reacciones químicas entre estos, condición que se cumple entre GOB y caolín [62]. La absorbancia de GOB se mide para concentraciones de 5 mg/l y 10 mg/l, de las cuales se obtienen valores constantes a lo largo de 30 minutos. Estos valores se suman a aquellos obtenidos del sistema solo caolín (curva azul de la Figura 4.17) y se comparan gráficamente con los resultados experimentales correspondientes en la Figura 4.18.

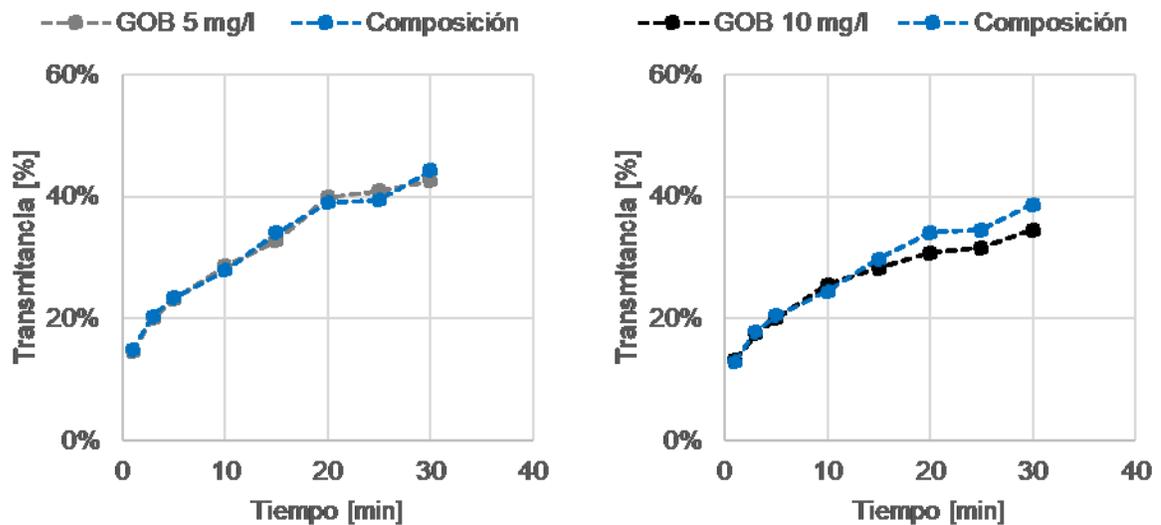


Figura 4.18: Comparación entre mediciones experimentales de transmitancia de sistema de caolín con GOB y composición generada a partir de solución de GOB y datos experimentales de caolín.

En el caso de 5 mg/l, al observar el gráfico se aprecia que la disminución de transmitancia del sistema compuesto calza de forma muy cercana con el efecto que genera la solución de GO en la suspensión de caolín. Esto indicaría que las interacciones entre la arcilla y GOB son muy reducidas o inexistentes. Por otra parte, al observar lo obtenido para 10 mg/l, en un inicio las curvas son muy similares, sin embargo, en la parte final la curva experimental no sigue aumentando, obteniéndose valores menores de transmitancia en comparación al sistema compuesto. Este comportamiento indica que existe una inhibición de la sedimentación del caolín, fenómeno que se puede deber al aumento de la estabilidad de la suspensión debido a la contribución de carga negativa del GOB a esta.

En cuanto a GOA, al adicionar 5 mg/l y 10 mg/l se logran transmitancias de 59% y 56% respectivamente, valores un 17% y 11% superiores en comparación al sistema sin óxido de grafeno. Se logra observar que GOA es capaz de interactuar con las arcillas aniónicas permitiendo un aumento en la sedimentación de estas. Debido a su alta carga negativa, se descarta totalmente la neutralización de cargas, por lo que la interacción posible es la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos alcohol y carboxilo presentes en la superficie de GOA con los átomos de oxígeno presente en los filosilicatos. Cabe destacar que, a pesar de poseer una carga superficial más grande que GOB, se logra un aumento en la transmitancia. Esto demuestra que la capacidad de floculación de caolín mediante óxido de grafeno depende fuertemente de la presencia de grupos carboxilo. Estos forman fuertes interacciones mediante puente de hidrógeno, lo que permite la agregación de partículas. Por otro lado, el otro mecanismo relacionado a la coagulación de GO debido a la presencia de iones metálicos también es favorecida por la presencia de grupos carboxilo debido a su reactividad, a diferencia de los grupos basales [63].

Por otra parte, al analizar el efecto de la concentración, se observa que en ambos casos significa en una disminución en la capacidad de remoción. Con respecto a GOB esto se encuentra previamente discutido. En cuanto a GOA este comportamiento se puede deber a un aumento de la estabilización de la suspensión debido a su carga negativa inhibiendo la sedimentación de los agregados formados mediante puentes de hidrógeno. Por otra parte, el aumento de concentración aumenta la cantidad de grupos carboxilo disponibles en relación a los cationes en suspensión, lo que imposibilita la coagulación de los óxidos de grafeno, imposibilitando la floculación por barrido.

Finalmente, se observa en los anexos bla que a pesar de que se obtienen tendencias entre los diferentes óxidos de grafeno, las desviaciones estándar (alrededor de 5% o 6 %) no permiten concluir con total certeza el efecto de los óxidos de grafeno en la remoción de caolín debido a la pequeña diferencia existente entre las curvas obtenidas.

5 CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

La síntesis de óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación fue llevada a cabo modificando las condiciones de la reacción. Las condiciones de baja temperatura utilizadas para la producción de GOB dieron como resultado una estructura con un bajo grado de oxidación. Empíricamente esta baja oxidación se confirma al observar las caracterizaciones, principalmente la caracterización FTIR. Por otra parte, el aumento de permanganato de potasio como agente oxidante junto al aumento de temperatura en las diferentes etapas de la síntesis de GOA lograron entregar una estructura con un alto grado de oxidación, cuyas caracterizaciones se ajustan de muy buena manera con lo reportado previamente.

En cuanto al MB (catiónico) se obtuvieron valores de adsorción de 476,2 mg/g para GOA (176% mayor que AC) y de 312,5 mg/g para GOB (81% mayor que AC). Además de la capacidad, se obtuvo un aumento en la afinidad con el contaminante por la presencia de grupos carboxilo en GOA. Con respecto a MO (aniónico) se obtuvo para GOB una adsorción de 263,2 mg/g (37% mayor que AC) debido a la presencia de la estructura aromática proveniente del grafito, mientras que para GOA fue de 54,6 mg/g (45% menor que AC). Comparando los diferentes GO, se obtuvo que para contaminantes solubles catiónicos a mayor grado de oxidación se favorece la adsorción tanto en capacidad como afinidad, mientras que para aniónicos el efecto es perjudicial en capacidad y afinidad.

En cuanto a la floculación de contaminantes particulados, se obtuvo que ambos GO fueron capaces de remover el contaminante catiónico mediante neutralización de carga. En el caso de GOA se aumentó la transmitancia hasta un 81%, mientras para GOB se aumentó hasta 33% utilizando una concentración de 10 mg/l. En ambos se observa una tendencia de aumento en función de la concentración, sin embargo, debido a la alta desviación se debe seguir evaluando este efecto. Por otra parte, para la arcilla aniónica, la adición de GOB significa en una disminución de la transmitancia hasta un 32% con respecto a la suspensión de caolín. GOB no interactúa con la arcilla por lo que se mantiene suspendido, disminuyendo la transmitancia. En cuanto a GOA, se observa un aumento de la transmitancia hasta un 17% con respecto al sistema original debido a la formación de puentes de hidrógeno. En ambos casos, un aumento en la concentración aumenta la estabilidad de la suspensión, disminuyendo la capacidad de remoción.

Finalmente, un aumento en el grado de oxidación en el caso de contaminantes catiónicos, tanto solubles como particulados, repercute en una mejor capacidad de remoción. En el caso de los contaminantes aniónicos, el aumento se refleja en una fuerte baja en la capacidad de adsorción de contaminantes solubles. En cuanto a contaminantes aniónicos particulados, los resultados indican que la principal interacción son los puentes de hidrógeno, por lo que la remoción se ve favorecida con un aumento en el grado de oxidación. Debido a esto último, se vuelve interesante continuar el estudio del mecanismo y la capacidad de remoción de arcillas aniónicas con GO como alternativa y posible sinergia con floculantes comerciales.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] ONU. 2015. The United Nations Water Development Teport 2015: Water for a Sustainable world.
- [2] ONU. 2016. The United Nations Water Development Teport 2016: Water and Jobs.
- [3] Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. 2016. Four billion people facing severe water scarcity Four billion people facing severe water scarcity. *Science Advances*.
- [4] ONU. 2017. The United Nations Water Development Teport 2016: Wastewater the untapped resource.
- [5] Shannon, M., Bohn, P., Elimelech, M., Georgiadis, J., Mariñas, B. & Mayes, A. 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452, 301-310.
- [6] World Bank. 2010. World Development Indicators 2010. The World Bank, Washington, DC.
- [7] Banco Mundial. 2011. Chile Diagnóstico de la gestión de los recursos hídricos. Departamento de medio ambiente y desarrollo sostenible región para América Latina y el Caribe.
- [8] Kadirvelu, K. 2003. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, 87, 129–132.
- [9] Cui, X., Zheng, Y., Tian, M., & Dong, Z. 2017. Palladium nanoparticles supported on SiO₂@Fe₃O₄@m-MnO₂ mesoporous microspheres as a highly efficient and recyclable catalyst for hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol and reduction of nitroaromatic compounds and organic dyes. *Molecular Catalysis*, 433, 202–211.
- [10] Yagub M., Kanti, T., Afroze, S., Ang, H. (2014). Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- [11] Yagub, M., Sen, T., Ang, H. 2012. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil Pollut*, 223(8), 5267–82.
- [12] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource technology*, 77, 247–255.
- [13] Ali, I., & Gupta, V. K. 2007. Advances in water treatment by adsorption technology, *Nature Protocols* 1, 2661–2667.
- [14] Mendez, A. Fernandez, F., Gascó, G. 2007. Removal of malachite green using carbon-based adsorbents. *Desalination*. 206, 147-153.

- [15] Worch, E. 2012. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes and modeling, Dresden, De Gruyter, 345p.
- [16] Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* ,40, 1361–1403.
- [17] K. Hall, L. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen. 1966. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 5, 212–223.
- [18] Sun, C., Sun, L., Sun, X. 2013. Graphical Evaluation of the Favorability of Adsorption Processes by Using Conditional Langmuir Constant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 14251–14260.
- [19] Freundlich H. 1906. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*, 57, 385–470.
- [20] Hameed, B. H., Sains, U., Taufik, A., Din, M., Sains, U. 2007. Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo- Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819-25.
- [21] Comisión Nacional de Productividad. 2016. Informe preliminar productividad de la minería del cobre en Chile. Capítulo 1: La Gran Minería de Cobre en Chile.
- [22] División Ministro Hales de CODELCO. 2014. Especificación de problema desafiante, Desafío: Materiales arcillosos en espesadores.
- [23] Comisión Nacional de Productividad. 2016. Informe preliminar productividad de la minería del cobre en Chile. Capítulo 5: Recursos hídricos.
- [24] Consorcio Aceleración. 2014. Programa de proyectos-cluster Desafío: Materiales arcillosos en procesos productivos mineros.
- [25] Al-Ani, T., Sarapää, O. 2008. *Clay and Clay Mineralogy: Physical-Chemical Properties and Industrial Uses*. Geological Survey of Finland.
- [26] Hulburt, C. 1960. *Manual de mineralogía de Dana*. Segunda edición, Editorial Reverte S.A. Barcelona.
- [27] Yang, H., Lu, R., & Downs, R. T. 2006. Goethite, a -FeO (OH) , from single-crystal data. *Acta Cryst*, E62, 250–252.
- [28] Tzoupanos, N., Zouboulis, I. 2008. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. En: IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment. 20-22 de agosto, Rhodes, Greece, pp 309–317.
- [29] Bratby, J. 2006. *Coagulants in Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, second ed., IWA Publishing, London, pp. 50-68.

- [30] Gregory, J. 2013. Flocculation Fundamentals. En: Springer Reference. Encyclopedia of Colloid and Interface Science, 459-491.
- [31] Duan, J., Gregory, J. 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv Colloid Interface Science*, 100, 475–502
- [32] Simate, G.S., Iyuke, S.E., Ndlovu, S., Heydenrych, M., 2012. The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes. *Water Research* 46 (4), 1185-1197.
- [33] Perreault, F., Faria, A. F. De, & Elimelech, M. 2015. Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem Soc Rev* 44, 5861-5896.
- [34] Dreyer, D. R., Todd, D., & Bielawski, C. W. 2014. Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem Soc Rev* 43, 5288-5301.
- [35] Hummers W, Offeman R. 1958. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 80,1339–49.
- [36] Marcano, D., Kosynkin, D., Berlin, J., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. 2010, Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4, 4806-4814.
- [37] Chua, C., Sofer Z., Pumera M. 2012. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition, *Chem. – Eur. J.* 18, 13453–13459.
- [38] Kim, J., Cote, L., Huang, J. 2012. Two Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide, *Acc Chem Res.*45,1356-1364.
- [39] Yan, H., Tao, X., Yang, Z., Li, K., Yang, H., Li, A., & Cheng, R. 2015. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 191–198.
- [40] Jeong, H., Jin, M., So, K., Lim, S., Lee, Y. 2009. Tailoring the Characteristics of Graphite Oxides by Different Oxidation Times Tailoring the characteristics of graphite, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 065418.
- [41] Kang, J., Kim, T., Choi, J., Park, J., Kim, Y., Chang, M., Jung, H., Park, K., Yang, S., Park, C. 2016. The Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chemistry of Materials*, 756-764
- [42] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. 2012. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38–49.
- [43] Malvern Instruments, 2009, Zetasizer Nano User Manual. Capítulo 15.

- [44] Robati, D., Mirza, B., Rajabi, M., Moradi, O., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. 2016. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 284, 687–697.
- [45] Ramesha, G. K., Kumara, A. V., Muralidhara, H. B., Sampath, S. 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid And Interface Science*, 361, 270–277.
- [46] Konicki, W., Aleksandrak, M., Mijowska, E., Moszynski, D., Mijow 2017. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 188–200.
- [47] Konicki, W., Aleksandrak, M., Mijowska, E. 2017. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 35–49.
- [48] Minitha C., Lalitha M., Jeyachandran Y., Senthilkumar L., Rajendra Kumar R. 2017. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and $\pi - \pi$ interactions. *Materials Chemistry and Physics* 194, 243-252.
- [49] Yang, Z., Yan, H., Yang, H., Li, H., Li, A., & Cheng, R. 2013. Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water. *Water Research*, 47, 3037–3046.
- [50] Zhao, J., Liu, F., Wang, Z., Cao, X., & Xing, B. 2015. Heteroaggregation of Graphene Oxide with Minerals in Aqueous Phase. *Environmental Science & Technology*, 49, 2849-2857.
- [51] Abdelmeguid, E., Aboubaraka, A. E., Aboelfetoh, E. F., & Ebeid, E. M. 2017. Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water. *Chemosphere*, 181, 738–746.
- [52] Liu, X., Huang, Y., Duan, S., Wang, Y., Li, J., Chen, Y., Wang, X. 2016. Graphene oxides with different oxidation degrees for Co (II) ion pollution management. *Chemical Engineering Journal*, 302, 763–772.
- [53] Jiao, X., Zhang, L., Qiu, Y., & Guan, J. 2017. Comparison of the adsorption of cationic blue onto graphene oxides prepared from natural graphites with different graphitization degrees. *Colloids and Surfaces A*, 529(April), 292–301.
- [54] Guerrero-contreras, J. 2015. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 1-12.
- [55] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, W., & Ruoff, R. S. 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Rev.* 39 228-240.
- [56] K. Yang, B. Xing. 2010. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application, *Chem. Rev.* 110 5989–6008.

- [57] Goethite [en línea]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/71063?lang=es®ion=CL&gclid=EAlaIQobChMImaPulvzD1gIVS4GRCh2aqwiHEAAYASAAEgLIjPD_BwE> [consulta: 20 de septiembre de 2017]
- [58] Madigan, C., Leong, Y. K., & Ong, B. C. 2013. Surface and rheological properties of as-received colloidal goethite (α -FeOOH) suspensions: pH and polyethylenimine. *International Journal of Mineral Processing*, 93(1), 41–47.
- [59] Qi, X., Zhou, T., Deng, S., Zong, G., Yao, X., Fu, Q. 2014. Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *Journal of Materials Science*, Volume 49, Issue 4, pp 1785–1793.
- [60] Chowdhury, I.; Duch, M. C.; Manuskhani, N. D.; Hersam, M. C.; Bouchard, D. 2013. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6288–6296.
- [61] Au, P., Siow, S., Avadiar, L., Lee, E., Leong, Y. 2014. Muscovite mica and koalin slurries: Yield stress – volume fraction and deflocculation point zeta potential comparison. *Powder Technology*, 262, 124–130.
- [62] D. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. 2000. *Principios de Análisis Instrumental*, (5ª ed.), McGraw-Hill/Interamericana de España.
- [63] Duan, L., Hao, R., Xu, Z., He, X., Adeleye, A. S., & Li, Y. 2016. Removal of graphene oxide nanomaterials from aqueous media via coagulation: Effects of water chemistry and natural organic matter. *Chemosphere*, 1–7.

7 ANEXOS

7.1 Isoterma de Langmuir

A partir de los datos experimentales se pueden realizar las linealizaciones con respecto a la ecuación correspondiente al modelo de Langmuir linealizado como se muestra a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e$$

En las Figura 7.1 y Figura 7.2 se presentan los datos linealizados. Tras realizarlas se crean líneas de tendencia las cual poseen la forma $\frac{C_e}{q_e} = a \cdot C_e + b$, a partir de las cuales se pueden calcular los coeficientes de capacidad máxima de adsorción (q_e) y la constante de Langmuir (K_L) de la siguiente forma.

$$q_m = \frac{1}{a} \quad ; \quad K_L = \frac{a}{b} \quad (10)$$

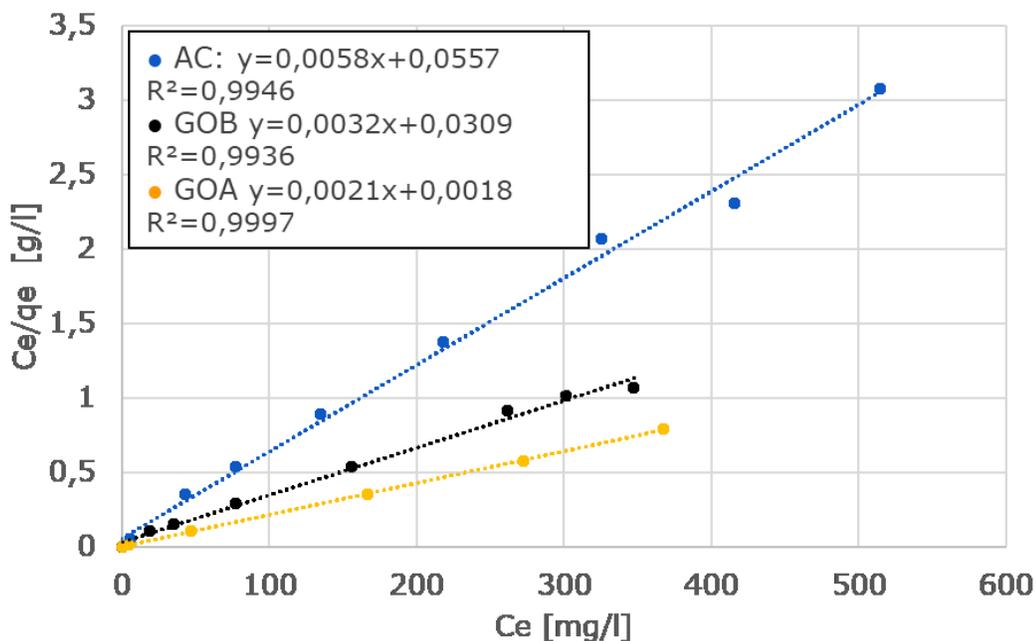


Figura 7.1: Linealización de isotermas de Langmuir para adsorción de azul de metileno.

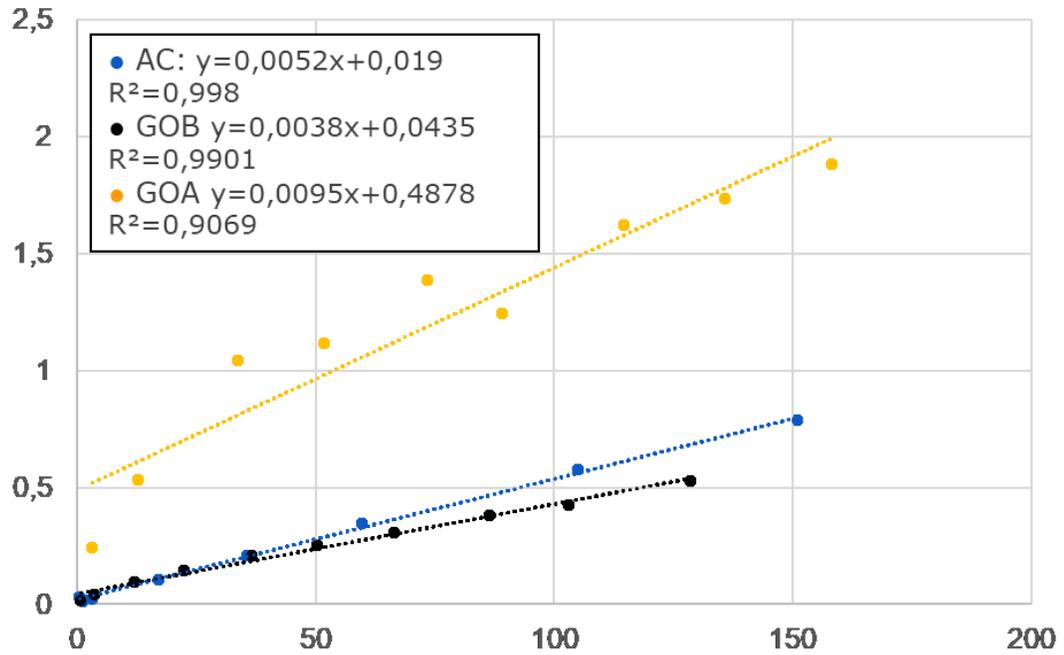


Figura 7.2: Linealización de isothermas de Langmuir para adsorción de naranja de metilo.

Como ejemplo, las constantes asociadas a la adsorción de azul de metileno con GOA serían las siguientes:

$$q_m = \frac{1}{a} = \frac{1}{0,0021} = 476,2 \left[\frac{mg}{g} \right] \quad ; \quad K_L = \frac{a}{b} = \frac{0,0021}{0,0018} = 0,95 \left[\frac{l}{mg} \right]$$

7.2 Isoterma de Freundlich

A partir de los datos experimentales se pueden realizar las linealizaciones con respecto a la ecuación correspondiente al modelo de Freundlich linealizado como se muestra a continuación:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

En las Figura 7.3 y Figura 7.4 se presentan los datos linealizados. Tras realizarlas se crean líneas de tendencia las cual poseen la forma $\ln(q_e) = a \cdot \ln(C_e) + b$, a partir de las cuales se pueden calcular los coeficientes de Freundlich (K_F) y el coeficiente $\frac{1}{n}$ de la siguiente forma:

$$K_F = \exp(b) \quad ; \quad \frac{1}{n} = a \quad (12)$$

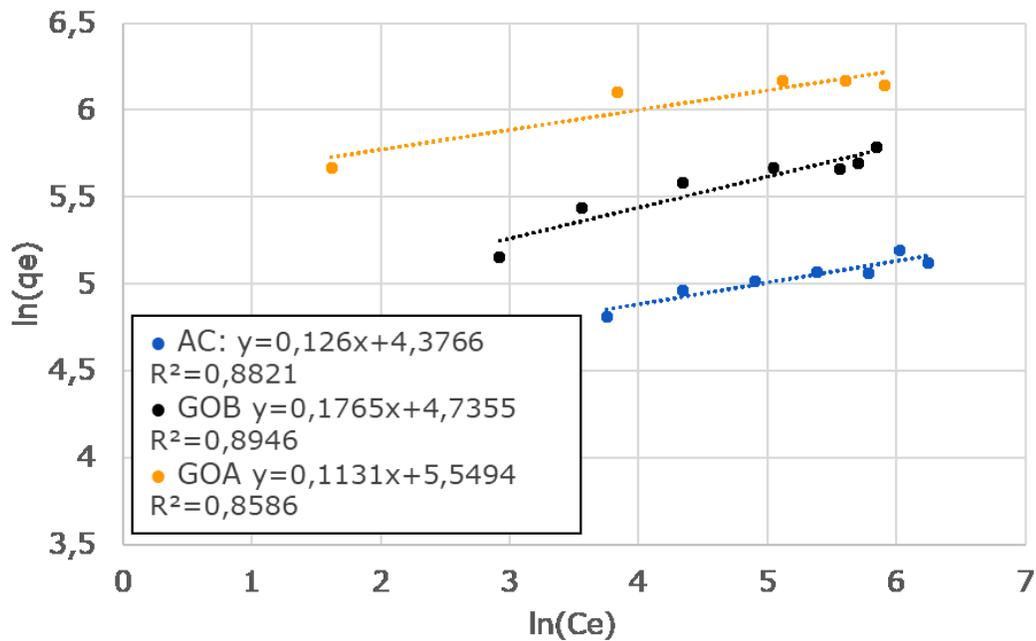


Figura 7.3: Linealización de isothermas de Freundlich para adsorción de azul de metileno.

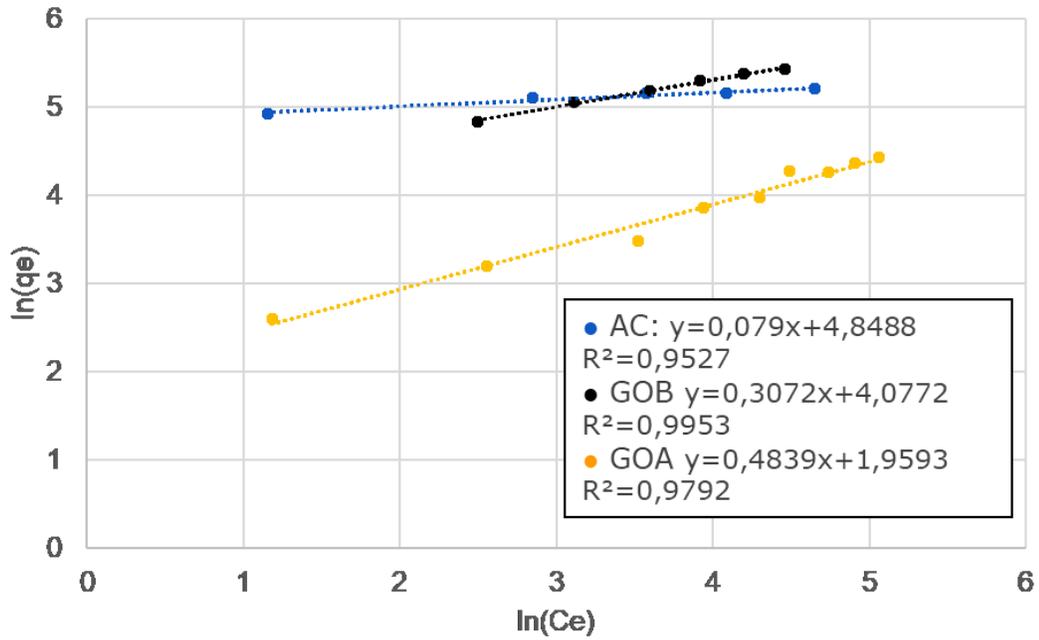


Figura 7.4: Linealización de isothermas de Freundlich para adsorción de naranja de metilo.

Como ejemplo, las constantes asociadas a la adsorción de naranja de metilo con GOB serían las siguientes:

$$K_F = \exp(b) = \exp(4,0772) = 59,0 \left[\frac{mg}{g} \left(\frac{l}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right] ; \quad \frac{1}{n} = a = 0,31$$

7.3 Datos experimentales transmitancia de remoción de goethita

Tabla 7.1: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita.

Tiempo [min]	Goethita	
	Transmitancia	Desviación estándar
0	0,0%	0,0%
1	0,0%	0,0%
3	0,0%	0,0%
5	0,0%	0,0%
10	0,0%	0,0%
15	0,0%	0,0%
20	0,0%	0,0%
25	0,1%	0,1%
30	0,1%	0,1%

Tabla 7.2: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita con GOB con concentraciones 5 y 10 mg/l.

Tiempo [min]	GOB 5 mg/l		GOB 10 mg/l	
	Transmitancia	Desviación estándar	Transmitancia	Desviación estándar
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1	0,2%	0,2%	1,0%	1,1%
3	1,4%	0,7%	3,9%	3,0%
5	3,2%	1,4%	8,0%	6,1%
10	10,5%	3,9%	15,0%	7,8%
15	17,8%	7,6%	20,8%	6,7%
20	23,2%	6,8%	28,6%	4,9%
25	25,9%	4,3%	31,3%	3,9%
30	26,7%	5,4%	32,9%	7,1%

Tabla 7.3: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de goethita con GOA con concentraciones 5 y 10 mg/l.

Tiempo [min]	GOA 5 mg/l		GOA 10 mg/l	
	Transmitancia	Desviación estándar	Transmitancia	Desviación estándar
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1	30,0%	4,8%	35,5%	2,4%
3	47,3%	6,6%	54,2%	1,8%
5	61,9%	4,8%	67,6%	4,7%
10	68,3%	8,2%	73,6%	4,0%
15	73,0%	3,1%	75,5%	6,2%
20	74,9%	3,8%	78,5%	3,4%
25	76,6%	4,5%	79,8%	4,7%
30	77,3%	6,1%	80,9%	6,4%

7.4 Datos experimentales transmitancia de remoción de caolín

Tabla 7.4: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín.

	Caolín	
Tiempo [min]	Transmitancia	Desviación estándar
0	14,2%	2,3%
1	16,9%	1,7%
3	23,2%	4,4%
5	26,6%	4,9%
10	31,9%	6,0%
15	38,8%	8,6%
20	44,5%	4,9%
25	45,0%	9,2%
30	50,5%	4,8%

Tabla 7.5: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín con GOB con concentraciones 5 y 10 mg/l.

Tiempo [min]	GOB 5 mg/l		GOB 10 mg/l	
	Transmitancia	Desviación estándar	Transmitancia	Desviación estándar
0	14,2%	2,3%	14,2%	2,3%
1	14,7%	1,7%	13,2%	1,4%
3	20,0%	2,0%	17,5%	1,7%
5	23,2%	2,0%	20,0%	1,9%
10	28,6%	2,1%	25,6%	2,5%
15	32,7%	3,3%	28,3%	3,4%
20	39,9%	4,6%	30,8%	3,9%
25	40,9%	6,2%	31,6%	2,9%
30	42,5%	5,1%	34,5%	4,5%

Tabla 7.6: Datos experimentales y desviación estándar de sedimentación de caolín con GOA con concentraciones 5 y 10 mg/l.

Tiempo [min]	GOA 5 mg/l		GOA 10 mg/l	
	Transmitancia	Desviación estándar	Transmitancia	Desviación estándar
0	14,2%	2,3%	14,2%	2,3%
1	15,3%	2,6%	14,8%	1,7%
3	24,7%	2,4%	22,5%	5,6%
5	29,7%	5,1%	28,9%	2,7%
10	39,2%	6,0%	37,6%	3,1%
15	50,1%	4,5%	44,5%	3,6%
20	58,0%	3,2%	49,3%	5,9%
25	56,7%	4,5%	53,5%	4,7%
30	59,1%	4,8%	55,9%	2,3%