



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

“DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MERCURIO UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA EFLUENTES CONTAMINADOS”

ADRIANA MARÍA NÚÑEZ NIACHIMBA

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

MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA

Riobamba – Ecuador

Septiembre 2020

©2020, Adriana María Núñez Niachimba

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



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

CERTIFICACIÓN:

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado “DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MERCURIO UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA EFLUENTES CONTAMINADOS”, de responsabilidad de la Ingeniera Adriana María Núñez Niachimba ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Tribunal:

Ing. Luis Eduardo Hidalgo Almeida; PhD.
PRESIDENTE

FIRMA

Dr. Fabián Ernesto Arias Arias; PhD.
DIRECTOR

FIRMA

Ing. Gabriela Viviana Tubón Usca; PhD.
MIEMBRO

FIRMA

Bfco. Cristian Isaac Vacacela Gómez; PhD.
MIEMBRO

FIRMA

Riobamba, Septiembre 2020

DERECHOS INTELECTUALES

Yo, Adriana María Núñez Niachimba, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'ADRIANA NIACHIMBA', with a horizontal line drawn underneath it.

Ing. Adriana María Núñez Niachimba
0604109462

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Adriana María Núñez Niachimba, declaro que el presente **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor/a, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este proyecto de investigación de maestría.

Riobamba, Septiembre de 2020



Adriana María Núñez Niachimba
No. CÉDULA: 0604109462

CONTENIDO

RESUMEN.....	xii
SUMMARY.....	xiii
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Planteamiento del problema:	1
1.1.1. <i>Situación problemática</i>	1
1.1.2. <i>Formulación del problema</i>	2
1.1.3. <i>Justificación de la investigación</i>	3
1.2. Objetivos de la investigación	3
1.2.1. <i>Objetivo general</i>	3
1.2.2. <i>Objetivos específicos</i>	3
1.3. Hipótesis.....	4
1.3.1. <i>Hipótesis general</i>	4
1.3.2. <i>Hipótesis específicas</i>	4
CAPÍTULO II.....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Antecedentes del Problema	5
2.2. Bases Teóricas	6
2.2.1. <i>Grafeno</i>	6
2.2.2. <i>Óxido de Grafeno</i>	6
2.2.3. <i>Reducción del óxido de Grafeno</i>	7
2.2.4. <i>Ácido Ascórbico</i>	7
2.2.5. <i>Grupos Funcionales</i>	8
2.2.6. <i>Proceso de adsorción</i>	8
2.2.6.1. <i>Efecto del pH</i>	9
2.2.6.2. <i>Efecto del Tiempo de contacto</i>	9
2.2.6.3. <i>Relación Adsorbente/ Adsorbato</i>	9
CAPÍTULO III.....	11
3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....	11
3.1. Materiales y métodos:.....	11
3.1.1. <i>Obtención del Óxido de Grafito (Og)</i>	11
3.1.2. <i>Reducción del óxido de grafeno</i>	12

3.1.3. <i>Adsorción de Hg en OGR</i>	13
CAPÍTULO IV	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	15
4.1. Caracterización del Og y OGR	15
4.2. Efecto del tiempo y temperatura en el proceso de reducción de óxido de grafeno	16
4.3. Análisis del proceso de Adsorción.....	18
4.3.1. <i>Efecto del pH</i>	18
4.3.2. <i>Efecto del Tiempo de contacto</i>	18
4.3.3. <i>Cinética</i>	19
CONCLUSIONES	24
RECOMENDACIONES	25
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-4. Comparación de los parámetros cinéticos de la adsorción de Hg sobre OGR.....	21
Tabla 2-4. Comparación de la capacidad máxima de adsorción ($q_{\text{máx}}$) en diferentes materiales	22
Tabla 3-4. Comparación del tiempo óptimo de adsorción en diferentes materiales.....	22
Tabla 4-4 Resultados de análisis físico-químico de la muestra contaminada	23

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1-2. Proceso de conversión de polvo de grafito a OGR.....	8
Gráfica 1-3. Variaciones realizadas al método de Chen	12
Gráfica 2-3. Variaciones realizadas al proceso de reducción.....	12
Gráfica 3-3. Proceso de reducción de OGR	13
Gráfica 4-3. Muestras para determinar el efecto del pH	14
Gráfica 5-3. Muestras para análisis del efecto del tiempo.....	14
Gráfica 1-4. Análisis FTIR del Og y OGR	15
Gráfica 2-4. Imagen SEM: a) Og y b) OGR. Análisis EDS: c) Og y d) OGR.....	16
Gráfica 3-4. Análisis EDS. Composiciones elementales (%) en función del tiempo de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.....	17
Gráfica 4-4. Cambio de turbidez en función del tiempo de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.....	17
Gráfica 5-4. Análisis EDS. Composiciones elementales (%) en función de la temperatura de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.....	17
Gráfica 6-4. Efecto del pH sobre el porcentaje de adsorción de mercurio.....	18
Gráfica 7-4. Efecto del tiempo a) vs. % adsorción y b) vs. Concentración.....	19
Gráfica 8-4. Cinética de primer orden.....	20
Gráfica 9-4 Cinética de segundo orden	20

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1-2. Porcentaje de adsorción.....	9
Ecuación 2-2. Forma lineal cinética de Pseudo primer orden.....	10
Ecuación 3-2. Cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente.....	10
Ecuación 4-2. Cinética de Pseudo segundo orden.....	10

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. Óxido de grafito

ANEXO B. Óxido de grafeno reducido

ANEXO C. Resultados del porcentaje de reducción de mercurio en función al pH.

ANEXO D. Resultados para la determinación de la cinética de la reacción.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se determinó la eficiencia de adsorción de mercurio utilizando el óxido de grafeno reducido, con el fin de presentar un método alternativo para el tratamiento de los efluentes contaminados con mercurio producto del proceso de extracción de oro. A través de un método de síntesis verde de oxidación de grafito con ácido sulfúrico, permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno se realiza la exfoliación de óxido de grafeno (OG) para posteriormente a través de la reducción con ácido ascórbico obtener óxido de grafeno reducido (OGR). La caracterización del material adsorbente se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) y escaneo de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la determinación de la eficiencia de adsorción de Hg se realizaron pruebas de BATCH con variaciones del pH y a diferentes tiempos de contacto, la concentración de Hg en las muestras se determinó por espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros (AAs). Los resultados obtenidos demostraron que el OGR con ácido ascórbico a una temperatura de 85°C y con un tiempo de contacto de 30 minutos presenta la disminución de grupos oxigenados al observarse señales de vibración de los enlaces C-O (1230-1250 cm^{-1}), C=C (1590-1620 cm^{-1}), C=O (1740-1720 cm^{-1}) y las vibraciones en la región de 3600-3300 cm^{-1} de grupos hidroxilo y carboxilo. La capacidad máxima de adsorción de OGR frente al Hg se lo alcanzó a los 20 minutos de contacto obteniendo un coeficiente de adsorción de 178,57 mg/g, en soluciones que presentan un pH entre 6 – 8 y siguiendo una cinética de pseudo segundo orden. Los resultados obtenidos alientan al uso de OGR como un material adsorbente alternativo de gran capacidad para la remoción de metales pesados como el Hg en efluentes provenientes de la minería.

Palabras clave: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <MERCURIO (Hg)>, <OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS>, <ADSORCIÓN>, <ÓXIDO DE GRAFENO>, <ÓXIDACIÓN>, <ÁCIDO ASCÓRBICO>, <ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO>, <CINÉTICA DE REACCIÓN>



08-07-2020

0115-DBRAI-UPT-2020

SUMMARY

In the present research work, to determine the mercury adsorption efficiency, using the reduced graphene oxide, to present an alternative method for treating mercury-contaminated effluents from the gold extraction process. Through a green synthesis method of oxidation of graphite with sulfuric acid, potassium permanganate, and hydrogen peroxide, the exfoliation of graphene oxide (GO) is carried out and later, through reduction with ascorbic acid, obtain reduced graphene oxide (rOG). The characterization of the adsorbent material performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersed X-ray spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM) scanning. Batch tests performed with variations in pH and at different contact times helped to determine the Hg adsorption efficiency, the concentration of Hg in the samples determined by hydride generator (AAs) atomic absorption spectrometry. The results obtained showed that the rOG with ascorbic acid at a temperature of 85°C and with a contact time of 30 minutes shows the decrease of oxygenated groups when observing vibration signals of the bonds C-O (1230-1250 cm^{-1}), C=C (1590-1620 cm^{-1}), C=O (1740-1720 cm^{-1}), and vibrations in the 3600-3300 cm^{-1} region of hydroxyl and carboxyl groups. The maximum adsorption capacity of rOG against Hg was reached after 20 minutes of contact, obtaining an adsorption coefficient of 178.57 mg / g, in solutions with a pH between 6-8 and following pseudo-second-order kinetics. The results obtained encourage the use of rOG as a high capacity alternative adsorbent material for the removal of heavy metals such as Hg in effluents from mining.

Keywords: <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <MERCURY (Hg)>, <PROCESS OPTIMIZATION>, <ADSORPTION>, <GRAPHENE OXIDE>, <OXIDATION>, <ASCORBIC ACID>, <REDUCED GRAPHENE OXIDE>, < REACTION KINETICS>

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La preocupación sobre el manejo del Mercurio (Hg) en Ecuador, se centra principalmente en la creación y aplicación de leyes para reducción y eliminación de su uso, a través de la implementación de tecnologías importadas para el beneficio de las industrias que demandan el uso de mercurio, entre las principales tenemos, la extracción legal e ilegal de metales, la producción de monómeros de cloruro de vinilo y la producción de cloro álcali. Sin embargo no existe una inversión representativa destinada a investigación avanzada y continua, que se encamine en la búsqueda de soluciones para el manejo de los residuos líquidos que las emisiones antropogénicas del Hg han generado.

El Hg es un metal pesado que al ingresar al ambiente, se convierte en un agente nocivo para los seres humanos y los sistemas acuáticos. Ya que se transporta a largas distancias tiene la capacidad de formar compuestos orgánicos y tiende a acumularse en los seres vivos (bioacumulación en forma de metilmercurio, compuesto tóxico) y aumenta su concentración a medida que asciende en la cadena trófica (biomagnificación). (AMAP/UNEP, 2013). Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU, 2017), un hecho trascendental de contaminación por mercurio, es el que sucedió en la ciudad de Minamata, en el Japón, donde a finales de los años 50, las comunidades locales sufrieron los efectos del envenenamiento por mercurio, el mismo que contaminó los ríos aledaños al ser vertido como residuo industrial.

Mediante la presente investigación, se presenta una opción alternativa para el tratamiento de los efluentes contaminados con mercurio producto de la extracción de oro, estudiando las condiciones óptimas para el proceso de adsorción de este metal en óxido de grafeno reducido (OGR).

1.1. Planteamiento del problema:

1.1.1. *Situación problemática*

Entre los principales problemas de contaminación identificados en la minería artesanal de oro en Ecuador, (Veiga, Angeloci, Hitch, & Colon, 2014), tenemos:

- La amalgamación de todo el mineral lo que produce una pérdida del 46% de mercurio en los relaves
- La disposición de relaves con mercurio en ríos, como es el caso de la provincia de El Oro, donde se determinó la presencia de mercurio 120 km río abajo a lo largo del delta del río Puyango-Tumbes
- La descomposición de amalgamas de mercurio sin ningún método de recuperación o tratamiento alternativo.

En lo que concierne a los procesos hasta ahora estudiados para disminuir la contaminación por Hg (Li et al., 2015), los problemas son:

- El costo, por ejemplo la extracción con solventes, adsorción con carbón activado o la oxidación por ozono, que producen subproductos peligrosos que requieren un alto costo de regeneración (Priyadharsan et al., 2017). Así también la biosorción, un método que busca reducir la cantidad de mercurio y otros metales pesados que se encuentran en el agua, éste se basa en el uso de biomasa residual para crear adsorbentes orgánicos.
- La rápida saturación, sensibilidad al pH, las formas organometálicas finales no susceptibles a degradación ya que posterior al proceso de adsorción se debe buscar un tratamiento de este material a fin de evitar generar otro problema ambiental (Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L., 2015), baja capacidad de adsorción y cinética de adsorción lenta (Kim, H., Kang, S. O., Park, S., & Park, H. S., 2015) (Zhang et al., 2014).
- El grafeno y el óxido de grafeno presentan cierto límite como adsorbentes de varios tipos de contaminantes del medio ambiente debido a la falta de grupos ionizables en la superficie, esto impide la interacción con contaminantes cargados (metales pesados) (Poma L, 2017).

Si el óxido de grafeno se somete a un proceso de reducción, se produce una carga negativa lo cual lo hace idóneo para la interacción con elementos catiónicos. El presente trabajo presenta al OGR como una opción viable para adsorber metales pesados, en particular el mercurio.

1.1.2. Formulación del problema

¿Qué tan eficiente es el proceso de adsorción de mercurio utilizando óxido de grafeno reducido para efluentes contaminados?

1.1.3. Justificación de la investigación

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

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

Al plantear una alternativa que nos permita recuperar los ríos que debido a una mala explotación minera están contaminados con mercurio o a su vez proyectar una tecnología que forma parte del proceso de producción minero evitando que se deseche mercurio en los efluentes.

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

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

1.2. Objetivos de la investigación

1.2.1. Objetivo general

Determinar la eficiencia del proceso de adsorción de mercurio utilizando óxido de grafeno reducido para efluentes contaminados.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar física y químicamente las muestras de efluentes contaminados previo al tratamiento con óxido de grafeno reducido.
- Realizar el proceso de reducción química del óxido de grafeno y analizar su morfología mediante microscopía electrónica de barrido.
- Optimizar el proceso de reducción del óxido de grafeno para incrementar la adsorción de mercurio.
- Determinar las constantes de adsorbimiento máximo de óxido de grafeno reducido en función del tiempo mediante pruebas de batch.
- Establecer el porcentaje de adsorción de mercurio mediante espectrofotometría de absorción atómica y determinar su cinética de adsorbimiento.

1.3. Hipótesis

1.3.1. Hipótesis general

¿Al utilizar óxido de grafeno reducido sí existe una alta eficiencia en el proceso de adsorción de mercurio?

1.3.2. Hipótesis específicas

- ¿Los diferentes valores de pH si varían el porcentaje de adsorción del mercurio?
- ¿El porcentaje de adsorción si aumenta proporcionalmente con el tiempo de adsorción?
- ¿Mientras mayor sea el tiempo de contacto entre la muestra y el óxido de grafeno reducido si es mayor es el porcentaje de adsorción?

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del Problema

Existen varios estudios, en los cuales se evalúa la eficiencia de la adsorción de mercurio de una amplia variedad de materiales. Los principales factores que afectan o aceleran el proceso de evaluación de eficiencias de adsorción son: técnicas, equipos y métodos de análisis.

Kuncoro & Fahmi, (2013), realizaron un estudio de adsorción de mercurio con cenizas volantes de carbono utilizando métodos XRD (difracción de rayos X) para caracterizar las cenizas, FTIR (espectrofotómetro de infrarrojo) para determinar las propiedades químicas de las cenizas y AAS (espectrofotómetro de absorción atómica) para determinar la constante de adsorción del material, obteniendo porcentajes bajos de adsorción con un tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato de más de 5 horas.

Un trabajo sobre sólidos residuales, presentó biomasa residual de algas proveniente de *Ulva rígida* y *Cystoseira nodicaulis* la cual presenta propiedades de adsorción para Hg^{2+} muy similares al carbón activo, requiriendo 1 y 2 g de adsorbente por litro de disolución de mercurio, un pH entre 3 y 6, con un tiempo de contacto de 24 a 36 horas para alcanzar un porcentaje de adsorción del 86% (Sánchez & Cameselle, 2017)

Según Hadavifar, Bahramifar, Younesi, & Li, (2014) se han desarrollado diferentes métodos y tratamientos químicos en el adsorbato con el objetivo de mejorar sus propiedades de adsorción, exponiéndolo a procesos de funcionalización o activación. Entre los grupos funcionales que aumenta el porcentaje de adsorción están: los hidroxilos, carboxilos, aminas (Li et al., 2015) (Johari et al., 2016) y grupos sulfhidrilo. (Pillay, Cukrowska & Coville, 2013) (Li et al., 2015) (Asasian & Kaghazchi, 2015)

Materiales como el carbón activo provenientes de cascara de palma modificado con líquidos iónicos de acción específica presentan porcentajes de adsorción de hasta el 93% de mercurio

(Ismail, Aroua & Yusoff, 2013). Materiales carbonosos funcionalizados con grupos alquinos y con compuestos aromáticos polihalogenados presentan una gran capacidad de adsorción de mercurio (II) y de otros metales pesados en un porcentaje mayor al 80%, lo cual evidencia que los procesos de activación y funcionalización permiten mejorar el rendimiento de adsorción. (Li et al., 2018)

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Grafeno

El grafeno es un material compuesto por carbono puro, cuya composición química es idéntica al diamante o al grafito, pero se diferencia en la estructura o disposición geométrica de los átomos de este material, el grafeno forma finas láminas que se apilan una sobre otra, de tal manera que existe un enlace entre los átomos de cada capa además de los enlaces con los átomos de las otras láminas. (Carreón, 2016)

Debido a su disposición geométrica el grafeno presenta grandes propiedades como son: alta conductividad térmica y eléctrica, flexibilidad debido a su bajo peso, resistencia (superior al acero), tiene una resistividad muy baja (mínima pérdida de energía en forma de calor), gran reactividad formando compuestos con diferentes propiedades, estable a temperatura ambiente, entre otras. (Khosroshahi, Kharaziha, Karimzadeh & Allafchian, 2018). (Ickecan, Zan & Nezir, 2017).

2.2.2. Óxido de Grafeno

El proceso de oxidación del grafeno mediante reacción química, consiste en introducir grupos funcionales oxigenados en la estructura del grafito en polvo, utilizando como reactivo compuestos que actúen como agentes oxidante, como es el caso del permanganato de potasio (KMnO_4). (Chen et al., 2015)

El óxido de grafeno (OG) ha sido utilizado junto con otros componentes para crear un sin número de sensores que permiten detectar Hg^{2+} , así tenemos: un biosensor fluorescente con oligodesoxirribonucleótido y óxido de grafeno con una excelente selectividad para el metal (Cui et al., 2015), o un biosensor electroquímico basado en grafeno injertado con ADN, dando como resultado un biosensor rápido, conveniente y de bajo costo en muestras ambientales reales. (Zhang et al., 2012)

2.2.3. Reducción del óxido de Grafeno

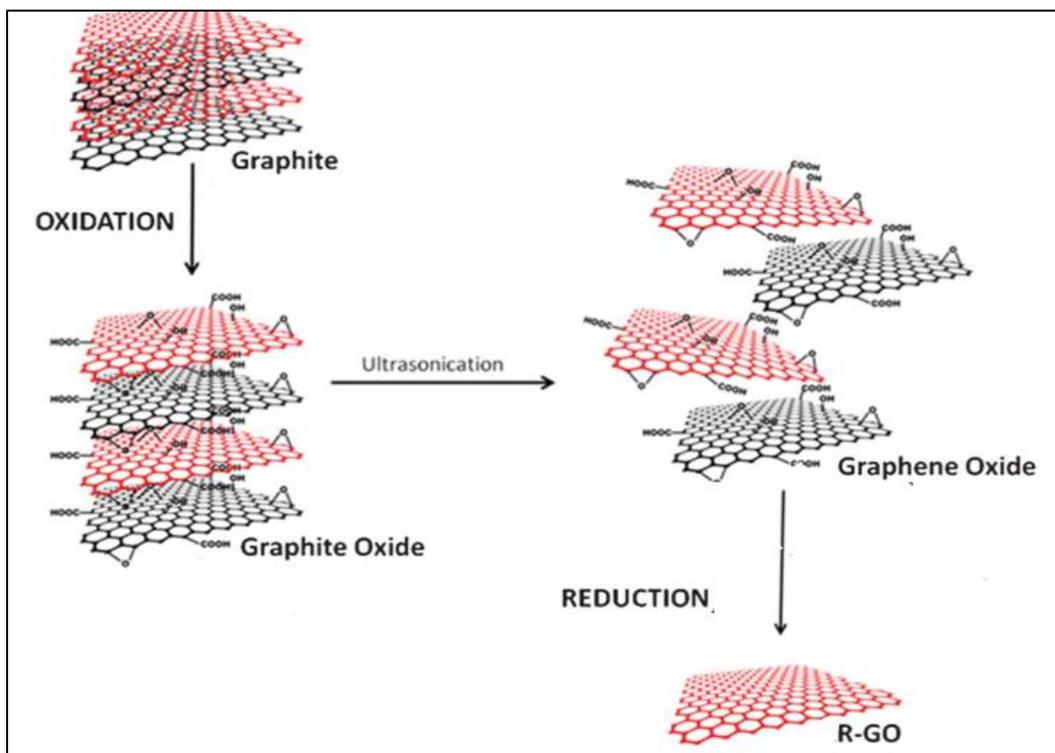
Para mejorar las propiedades físicas y químicas de OG se pueden utilizar procesos de reducción (remoción de grupos oxígenos) y/o funcionalización (adición de grupos funcionales), el método que se utilice para conseguir estos resultados depende del uso que se quiera dar al óxido de grafeno. (Gong et al., 2016) (Gao, 2015), así por ejemplo tenemos: el tratamiento químico de óxido de grafeno para remover azul de metileno, con un porcentaje de remoción del 88,5% (Chaparro, Cabanzo y Mejia, 2013), o la incorporación de FeOOH sobre óxido de grafeno para una eficiente adsorción de arsénico de aguas contaminadas. (Andjelkovic et al., 2015)

La adsorción de iones Cu en óxido de grafeno reducido (OGR) con polivinilpirrolidona indica que existe una capacidad de adsorción 10 veces mayor que el valor máximo informado en trabajos anteriores. (Zhang et al., 2014).

2.2.4. Ácido Ascórbico

El ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), es un agente reductor natural, que en el proceso para obtener óxido de grafeno reducido, tiene como función disminuir la cantidad de grupos oxigenados presentes en la superficie de óxido de grafito. (Khosroshahi et al, 2018). (Ickecan et al, 2017).

La reducción del óxido de grafeno con ácido ascórbico muestra varias ventajas como: la alta eficiencia de reducción, bajos tiempos de reacción, ser un proceso ecológico debido al bajo nivel de impurezas residuales y su reproducción a gran escala. (Fathy et al., 2016) (De Silva, Huang, Joshi & Yoshimura, 2017).



Gráfica 1-2. Proceso de conversión de polvo de grafito a OGR

Fuente: (Hong An Wong & Pumera, 2012)

2.2.5. Grupos Funcionales

Son grupos de átomos característicos de un compuesto orgánico, estos grupos característicos definen las propiedades físicas y químicas de los compuestos. Tanto el óxido de grafito (Og) y el óxido de grafeno (OG) presentan en su estructura principalmente grupos: carbonilo ($-C=O$), carboxilo ($-COOH$), hidróxilo ($-OH$) y éteres ($-C-O-C$). (Chen, Yao, Li & Shi, 2013) (Thakur, Das, Raul & Karak et al., 2013) (Chen et al., 2015)

2.2.6. Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual un átomo o conjunto de átomos (adsorbato) son retenidos o se adhieren en la superficie de otra sustancia (adsorbente). Existen dos tipos de adsorción: la física cuando el adsorbato no sufre cambio en sus propiedades y la química en la que el adsorbato pierde sus propiedades iniciales cuando se fija en la superficie de la otra sustancia. La adsorción física es reversible, es decir, que se pueden separar las dos sustancias que se encuentran en contacto, mediante un proceso llamado desorción.

El análisis del efecto de ciertas variables durante el proceso de adsorción nos permite identificar las condiciones óptimas del proceso y la calidad del adsorbente, los mismos que sirven como guía en el caso de futuros diseños del proceso.

2.2.6.1. Efecto del pH

El estudio del efecto del pH es importante, ya que nos permite determinar cómo afecta la ionización (formación cationes y aniones) de las sustancias, en el proceso de adsorción. (Arias et al., 2017) (Dubey, Bajpai & Bajpai, 2016) (Ghasemi, Hadavifar, Maleki & Mohammadnia, 2019). En nuestro caso, se quiere analizar cómo afecta el cambio de pH al óxido de grafeno después de haber sufrido un proceso de reducción al aplicarlo en la adsorción de Hg. Para determinar el porcentaje de adsorción, tenemos:

$$\% \text{ adsorción} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100$$

Ecuación 1-2. Porcentaje de adsorción

Dónde:

C_o = concentración inicial adsorbato (mg/L)

C_t = concentración final del adsorbato con el tiempo (mg/L)

2.2.6.2. Efecto del Tiempo de contacto

Nos permite evaluar el efecto que tiene, el tiempo de residencia del adsorbente en la solución contaminada, es decir, cual es el tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio del proceso (porcentaje máximo de adsorción).

2.2.6.3. Relación Adsorbente/ Adsorbato

Entre los principales modelos cinéticos para estudiar la relación de la cantidad de adsorbente en relación a la cantidad de adsorbato y la interacción entre sus iones durante el proceso de adsorción tenemos: de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden.

La cinética de pseudo primer orden indica que la capacidad de retención del adsorbente es proporcional a la concentración de sitios activos disponibles por unidad de masa del material adsorbente, es decir, que a cada ión metálico le corresponde un sitio de adsorción del material adsorbente. (Lagergren, 1898).

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log q_{e,cal} - \frac{K_1 t}{2.303}$$

Ecuación 2-2: Forma lineal cinética de Pseudo primer orden

Dónde:

q_t : cantidad de contaminante adsorbida en un tiempo t (mg/g)

q_e : cantidad de contaminante adsorbida en el equilibrio (mg/g)

k_1 : es la constante cinética de primer orden (min⁻¹)

Los valores numéricos de k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto, respectivamente.

La cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa del adsorbente se determina mediante:

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W}$$

Ecuación 3-2: Cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente

Dónde:

C_o = concentración inicial adsorbato (mg/L)

C_e = concentración final del adsorbato (mg/L)

V = volumen inicial de disolución (L)

W = masa de adsorbente (g)

La cinética de Pseudo Segundo Orden supone que la variación de sitios activos ocupados por unidad de masa del material adsorbente, es proporcional al cuadrado de la concentración de sitios activos libres por unidad de masa de adsorbente (Ho & McKay, 1999)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Ecuación 4-2: Cinética de Pseudo segundo orden

Dónde:

K_2 = constante de pseudo-segundo orden (g/mg·min)

Los valores de K_2 y q_e se pueden extraer directamente del ajuste lineal.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

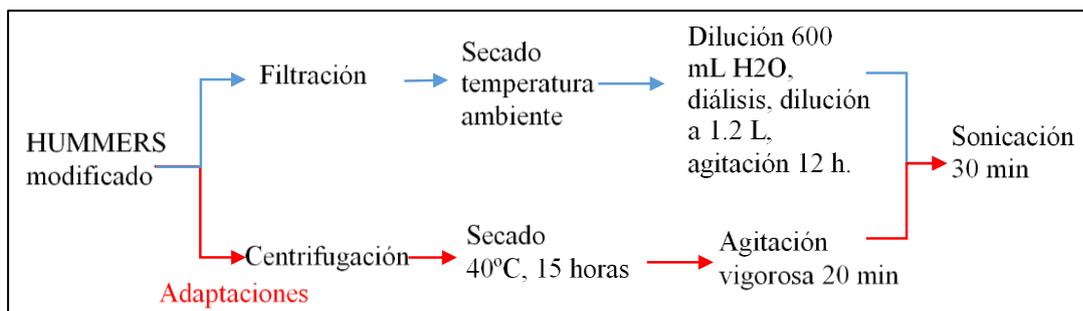
3.1. Materiales y métodos:

Las diferentes técnicas que se utilizaron en el trabajo se determinaron mediante revisión bibliográfica y a su vez se adaptaron a las condiciones y equipos disponibles en los laboratorios de: Química Instrumental, Química Analítica y Biotecnología e Investigación, pertenecientes a la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

3.1.1. *Obtención del Óxido de Grafito (Og)*

El Og se obtuvo mediante un método de HUMMERS modificado. El proceso consiste en hacer reaccionar 3 g de polvo de grafito con 70 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en baño de hielo, bajo agitación, a la disolución se agregan 9 g $KMnO_4$, se eleva la temperatura a $40^\circ C$ y se mantiene a esta temperatura por 30 min, se agregan 150 mL agua destilada (H_2O), se mantiene la temperatura en $95^\circ C$ por 15 min, se agrega 500 mL H_2O y posteriormente 15 mL peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%). Se hacen lavados por filtración con 250 mL de una solución de ácido clorhídrico (HCl , 1:10) con el fin de eliminar iones metálicos, el precipitado recuperado mediante filtración se seca a temperatura ambiente. El sólido obtenido se disuelve en 600 mL H_2O y se realiza un proceso de diálisis por una semana para eliminar metales restantes, después se diluye a 1,2 L y se deja bajo agitación durante 12 horas. (Chen et al., 2013) (Thakur et al, 2013) (Chen, Li, Huang, Li, & Shi, 2015)

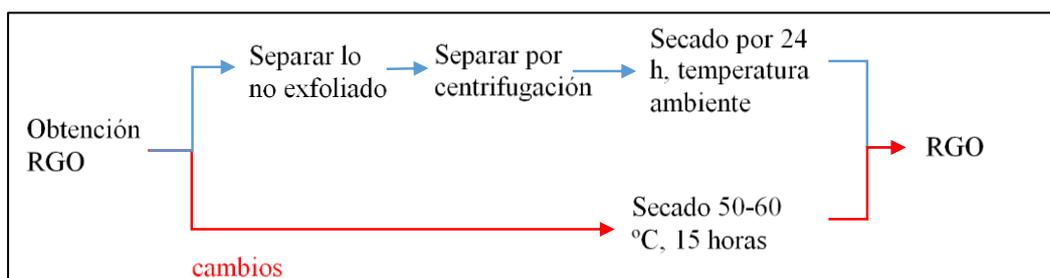
En la **Gráfica 1-3** se puede observar las variaciones y adaptaciones al proceso de obtención de óxido de grafito, como son el cambio de la filtración y diálisis por un proceso de centrifugación, además del aumento de temperatura en el secado con el fin de disminuir el tiempo del mismo.



Gráfica 1-3. Variaciones realizadas al método de Chen.
Realizado por: Núñez, A. 2019

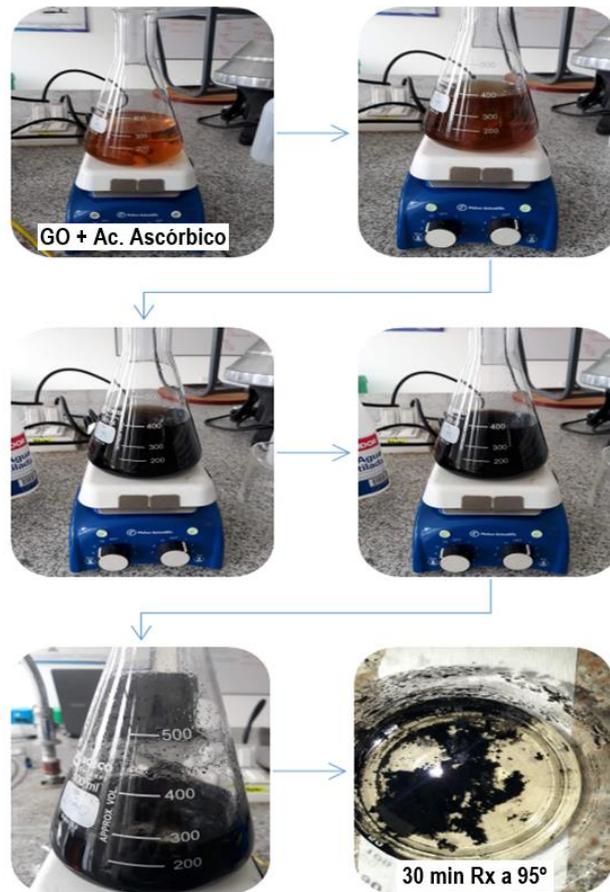
3.1.2. Reducción del óxido de grafeno

0,03 g OG se disuelven en 300 mL de H₂O, la disolución se lleva a baño de ultrasonido durante 30 min y se centrifuga para separar el óxido de grafeno no exfoliado (Chen et al., 2013), luego bajo agitación vigorosa se agregan 0,3 g de ácido ascórbico, bajo baño de aceite se eleva la temperatura a 95°C y se mantiene por 60 min. Se observa la formación de un precipitado color negro el mismo que se separa mediante centrifugación y luego se procede al secado por 24 horas a temperatura ambiente. (Cid et al., 2012) (Xu et al., 2015) (Khosroshahi et al., 2018). Las adaptaciones realizadas al proceso la podemos ver en la **Gráfica 2-3**, entre los cuales tenemos el cambio de las condiciones de secado.



Gráfica 2-3. Variaciones realizadas al proceso de reducción
Realizado por: Núñez, A. 2019

Para determinar el efecto del tiempo de la reacción en el proceso de reducción, una vez alcanzada la temperatura de 95°C se tomó alícuotas a los minutos: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120 y 180. En el caso del efecto de la temperatura durante la reacción, se tomaron alícuotas desde los 65°, ya que desde este valor empieza la formación de precipitado negro, indicativo de que se está produciendo la reducción.



Gráfica 3-3. Proceso de reducción de OGR
Realizado por: Núñez, A. 2019

3.1.3. Adsorción de Hg en OGR

El análisis de la adsorción de Hg, se realizó mediante espectrometría de absorción atómica (AAs) con generador de hidruros de vapor frío (EPA 7470A SW-846), previa filtración de las muestras, la técnica de análisis instrumental permite determinar la concentración de mercurio total basada en la formación del hidruro de mercurio y su atomización a temperatura ambiente y su análisis en un espectrómetro con lámpara de cátodo hueco.

3.1.3.1. Pruebas para determinar el efecto del pH

El estudio de la influencia del pH en el proceso de adsorción se realizó mediante pruebas batch, se creó soluciones de 40 mL con una concentración de 150 ppm Hg, el pH inicial de la solución fue de 1, para variar los valores desde 2 hasta 11 se utilizó una solución de NaOH. Una vez que se alcanzó los pH requeridos se agregó 0,1 g OGR en cada muestra y se agitó a 125 rpm, a 25°C por 6 horas.



Gráfica 4-3. Muestras para determinar el efecto del pH.
Realizado por: Núñez, A. 2019

3.1.4.2. Pruebas para determinar el efecto del tiempo de contacto

En el caso de la determinación de la influencia del tiempo de contacto, de igual forma se realizó bajo pruebas batch, en 250 mL de una solución de 150 ppm Hg de concentración, pH 7,59. Se añadió 0,2 g de OGR, se agitó a 125 rpm y 25°C. Se tomó alícuotas de 4 mL cada minuto, durante los 15 primeros minutos y luego a los 20', 25', 30', 45', 60', 70', 80', 90', 120', 150', 180', 210', 240', 270', 300', 330' y 360'. Con el fin de evitar la alteración de las muestras hasta realizar los análisis se colocó ácido nítrico con una micropipeta y se guardó bajo refrigeración a 6°C.



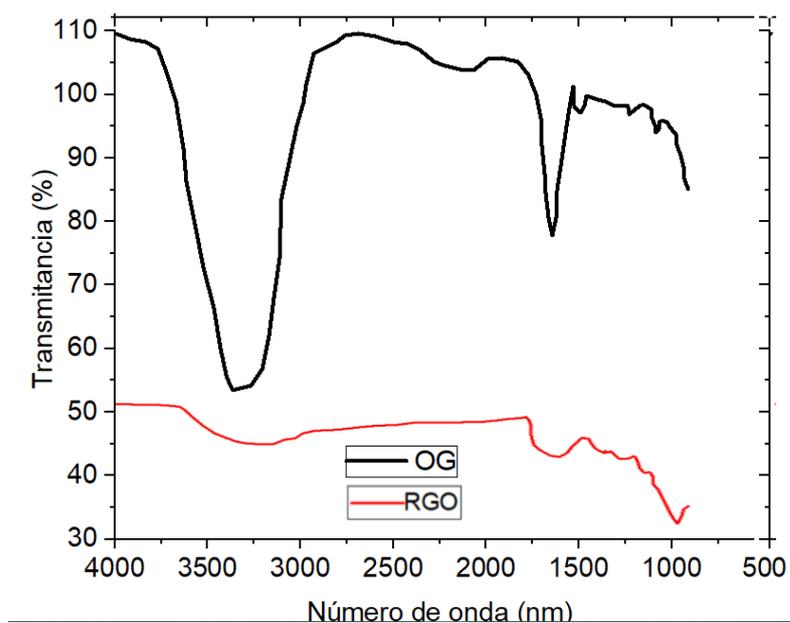
Gráfica 5-3. Muestras para análisis del efecto del tiempo
Realizado por: Núñez, A. 2019

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización del Og y OGR

El análisis mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), permitió identificar de forma cualitativa los grupos funcionales que se encuentran presentes en las muestras de OG y OGR, midiendo que fracción de radiación infrarroja incidente ha sido absorbida, de acuerdo a la bibliografía el OG se caracteriza por presentar enlaces C-O-C (1000 cm^{-1}), C-O ($1230\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$), C=C ($1590\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$) y C=O ($1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$), las vibraciones en la región de $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los grupos hidróxilo y carboxilo. (Chen et al., 2013)(Marcano et al., 2018). El OGR presenta variaciones en los mismos intervalos para el número de onda pero se observa una notable disminución del tamaño de los picos, es decir, que se comprueba la disminución de grupos oxigenados mediante una reacción química. (Ickecan et al., 2017)

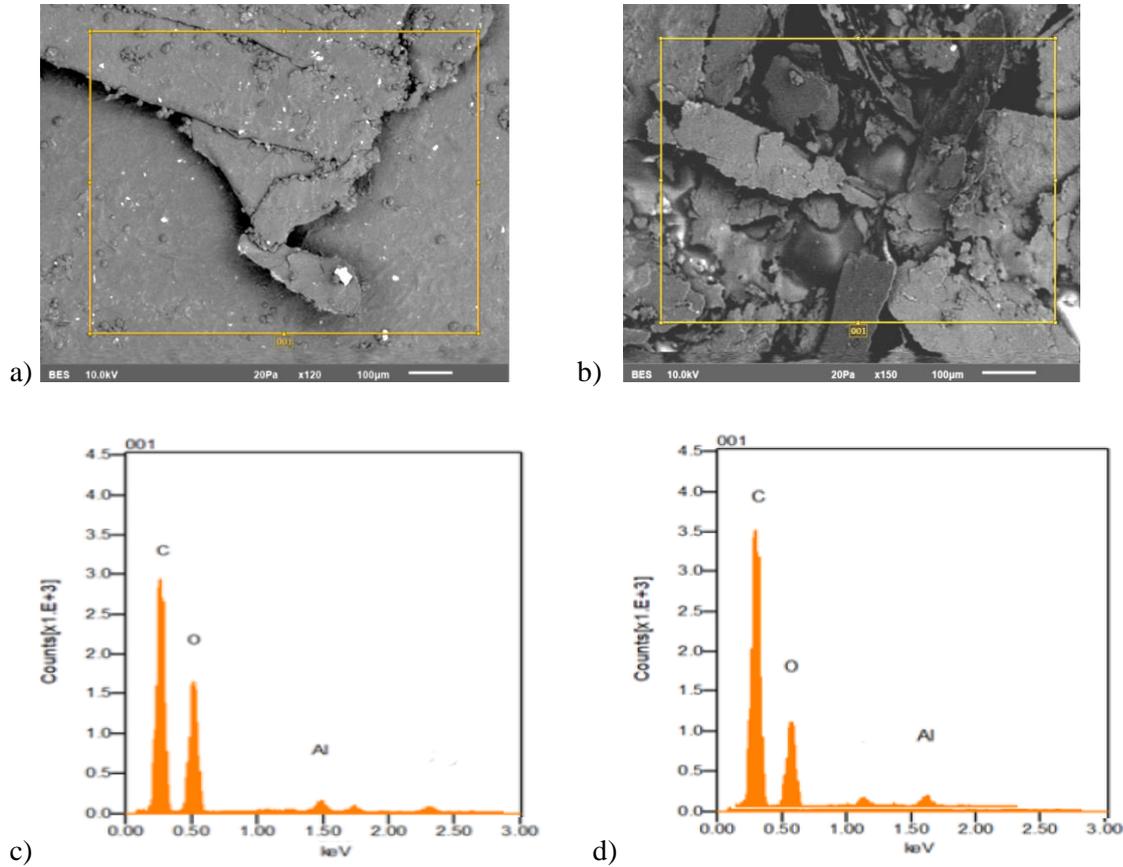


Gráfica 1-4. Análisis FTIR del Og y OGR

Realizado por: Núñez, A. 2019

Además para determinar la morfología y el porcentaje de composición química, las muestras del Og y OGR se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de composición química (EDS), mismas que originan micrografías de superficie mediante un barrido superficial de las muestras con un haz de electrones. (Khosroshahi et al., 2018).

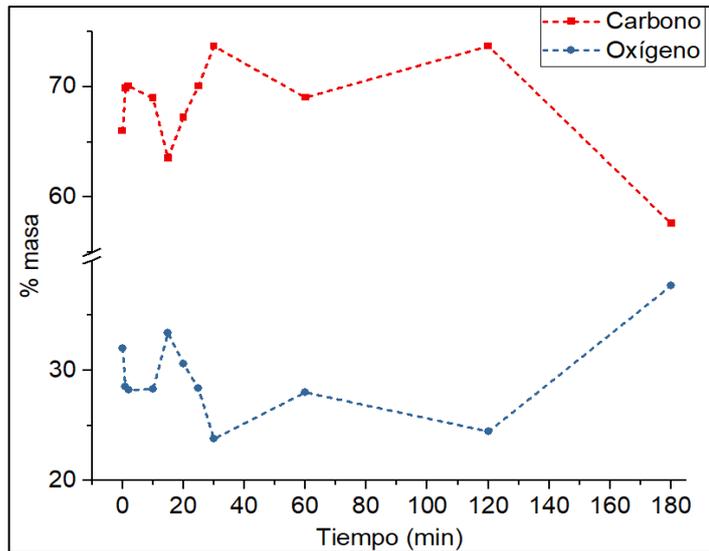
Comprobando de esta manera que si se produce un proceso de oxidación del grafito y de reducción de OG, además, es un indicativo de que los pasos adaptados los dos procesos no alteraron los resultados, puesto que en el análisis EDS no existe un porcentaje perteneciente a iones metálicos o alguna alteración en la composición proveniente de la oxidación.



Gráfica 2-4. Imagen SEM: a) Og y b) OGR. Análisis EDS: c) Og y d) OGR
Realizado por: Núñez, A. 2019

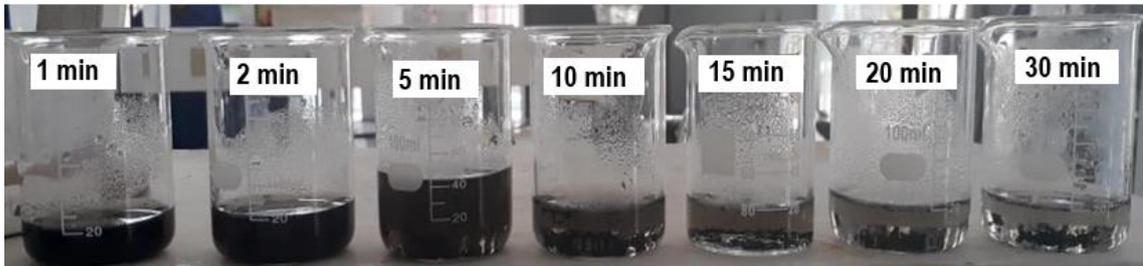
4.2. Efecto del tiempo y temperatura en el proceso de reducción de óxido de grafeno

El porcentaje de masa de carbono y oxígeno en el OG fue de 66% y 32% respectivamente, durante el proceso de reducción la variación de porcentajes de los elementos de forma inestable en función del tiempo, siendo al minuto 30 donde se observó la mayor disminución del porcentaje de oxígeno (23,83%), (**Gráfica 3-4.**). La inestabilidad de la reacción podría explicarse por la capacidad de reversibilidad de ciertas reacciones, una vez que se alcanza el equilibrio de la reacción se puede producir un proceso inverso, lo que provoca que los productos formados después de la reacción se separen para dar paso a la formación de sus reactivos precursores. Además se observó que a los 30 min de reacción la turbidez de las muestras disminuye en gran medida. (**Gráfica 4-4.**) La temperatura a la que se da el mayor porcentaje de reducción de oxígeno es a 85°. (**Gráfica 5-4.**)



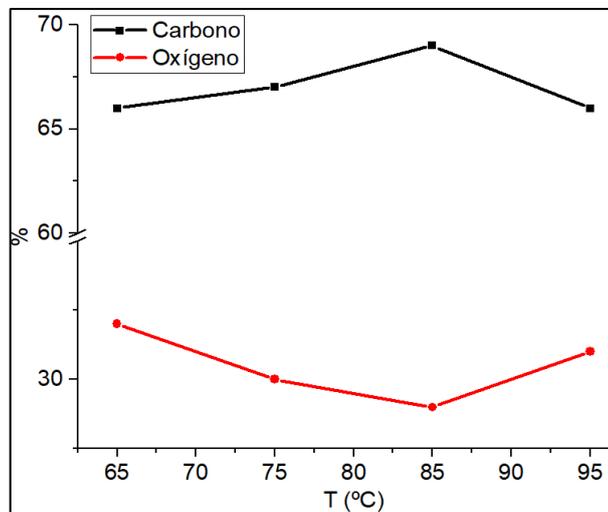
Gráfica 3-4. Análisis EDS. Composiciones elementales (%) en función del tiempo de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.

Realizado por: Núñez, A. 2019



Gráfica 4-4. Cambio de turbidez en función del tiempo de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.

Realizado por: Núñez, A. 2019



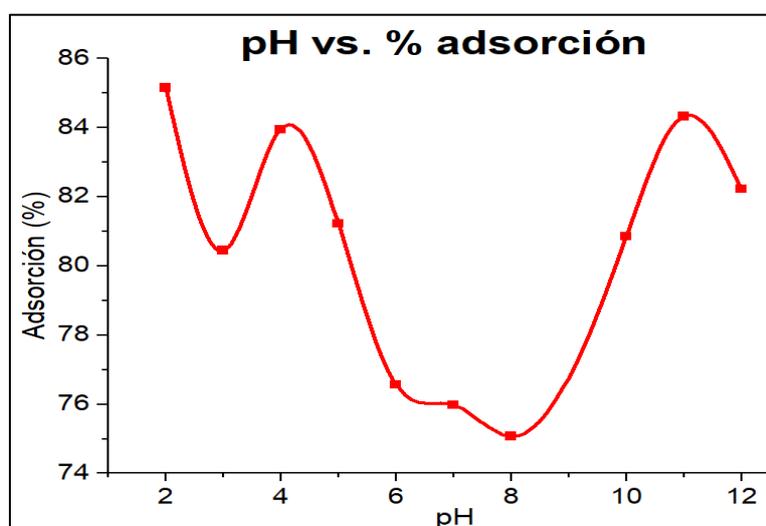
Gráfica 5-4. Análisis EDS. Composiciones elementales (%) en función de la temperatura de reducción mediante el uso de ácido ascórbico.

Realizado por: Núñez, A. 2019

4.3. Análisis del proceso de Adsorción

4.3.1. Efecto del pH

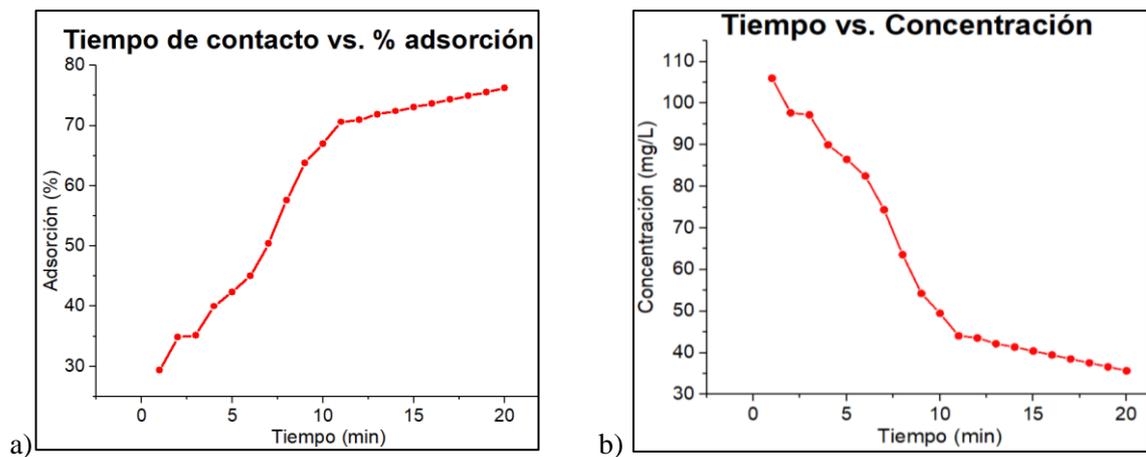
La adsorción máxima de mercurio sobre OGR, se observa que a un pH de 2 se obtiene un 85% de remoción de Hg, a este valor de remoción se debe considerar el estado de precipitación del Hg que se presenta a pH muy ácidos lo que conlleva a valores erróneos de adsorción (Arias et al., 2017). El óxido de mercurio presenta una estabilidad y es soluble a un rango de pH entre 4,5 – 9 donde se observa un porcentaje de adsorbimiento entre 74 y 77% demostrando que existe el equilibrio de adsorción, a $\text{pH} > 9$ el incremento de adsorción es notoria sin embargo se debe considerar la presencia de grupos OH^- mismo que provocan la precipitación del Hg en forma de hidróxidos. (Dubey et al., 2016) (Ghasemi et al., 2019)



Gráfica 6-4. Efecto del pH sobre el porcentaje de adsorción de mercurio
Realizado por: Núñez, A. 2019

4.3.2. Efecto del Tiempo de contacto

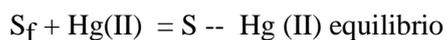
El porcentaje de adsorción de Hg con OGR, aumenta en función del tiempo observando que dentro de los 15 primeros minutos el adsorbimiento es aproximadamente del 75% de Hg, posterior a este tiempo el proceso de adsorción gradualmente se vuelve lento hasta alcanzar valores casi constantes, esto nos indica que los sitios activos de adsorción del OGR comienzan a saturarse (Arias et al., 2017) (Dubey et al., 2016), observando que a los 20 min valores constantes de adsorción (76,2%) lo que equivale a una adsorción de 114,3 mg/L.



Gráfica 7-4. Efecto del tiempo a) vs. % adsorción y b) vs. Concentración
Realizado por: Núñez, A. 2019

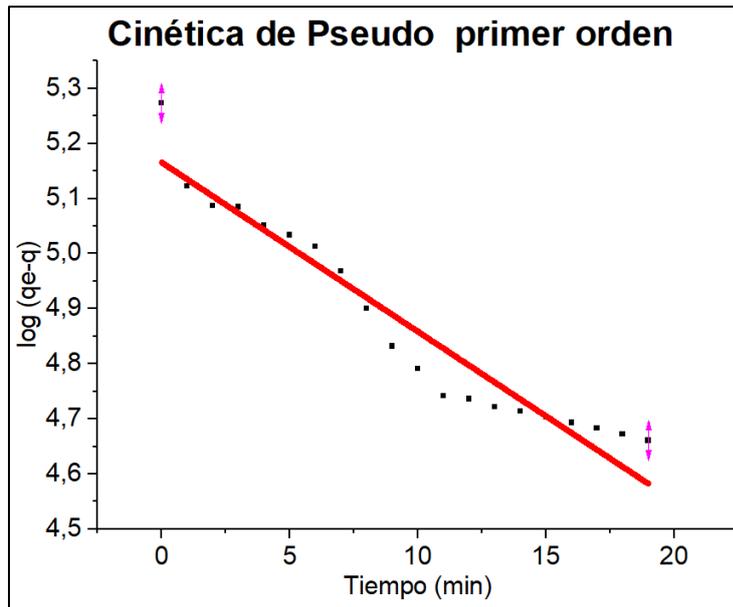
4.3.3. Cinética

Al comparar las gráficas de las cinéticas de primer y segundo orden, y los valores de la regresión (R^2) de cada una 0,9342 y 0,9676 respectivamente. Estos modelos se basan en el supuesto de que se cumple el siguiente equilibrio de adsorción:



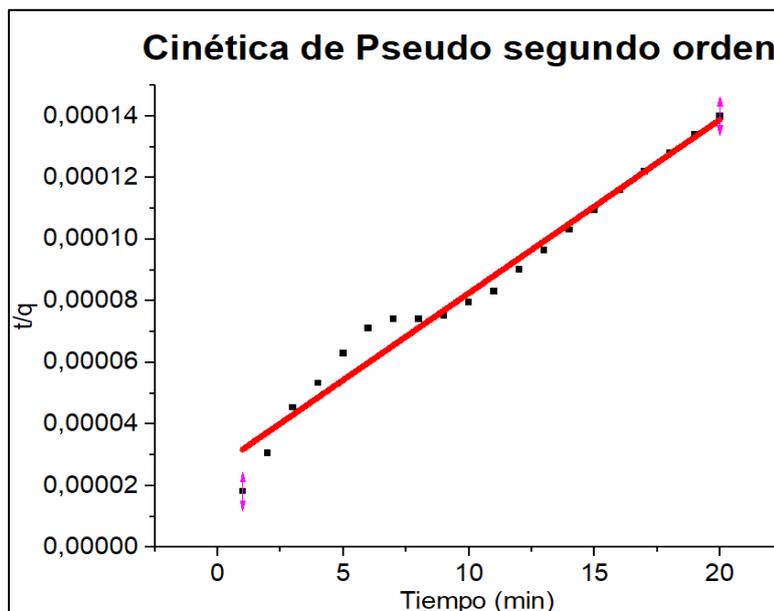
dónde, S-Hg (II) es el complejo de mercurio-OGR formado tras la adsorción, correspondiente al número de sitios activos ocupados por unidad de masa de OGR.

Podemos determinar que el proceso de adsorción de mercurio en OGR no se ajusta a una cinética de pseudo primer orden el cual indica que la tasa de cambio de la capacidad de adsorción es proporcional a la concentración de sitios activos disponibles por unidad de masa de materia adsorbente al obtener una correlación lineal de $R^2= 0,9342$ comportamiento similares se observó en otras investigaciones con diferentes adsorbentes de Hg (Arias et al., 2017).



Gráfica 8-4. Cinética de primer orden.
Realizado por: Núñez, A. 2019

En contraste la cinética de pseudo segundo orden se obtiene una mejor correlación de los valores de adsorción en función del tiempo con un valor de $R^2 = 0,9676$ demostrando que la tasa de cambio de la concentración de sitios activos ocupados por unidad de masa del material adsorbente, es proporcional al cuadrado de la concentración de sitios activos libres por unidad de masa de adsorbente.



Gráfica 9-4. Cinética de segundo orden
Realizado por: Núñez, A. 2019

Los valores de las constantes de la cinética de k_2 y q_e obtenidos a partir de la ecuación (4) nos da un resultado de $k_2 = 0,0011$ (g/mg. min) que es la constante de tasa de pseudo-segundo orden escalada por el número de sitios activos por unidad de masa de OGR, este valor bajo es un indicativo de que se alcanzó el equilibrio de forma rápida (Ghasemi et al., 2019) y un valor de $q_e = 178,57$ (mg/g) que indica las concentraciones de especies de Hg adsorbidas por unidad de masa de OGR.

Tabla 1-4. Comparación de los parámetros cinéticos de la adsorción de Hg sobre OGR

$q_{e(exp)} (mg\ g^{-1})$	142,875
Modelo de Pseudo Primer Orden	
$q_{e(cal)} (mg\ g^{-1})$	138,51
$k_1 (min^{-1})$	0,066
R^2	0,9342
<i>Ec. De la recta</i>	$y = -0,0288x + 2,1415$
Modelo de Pseudo Segundo Orden	
$q_{e(cal)} (mg\ g^{-1})$	178,57
$k_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,0011
R^2	0,9676
<i>Ec. De la recta</i>	$y = 0,0056x + 0,0263$

Realizado por: Núñez, A. 2019

De acuerdo a los valores obtenidos a partir de la cinética se observa que el OGR como adsorbente presenta mejores propiedades para la remoción de Hg, en relación a otros adsorbentes utilizados **Tabla 2-4**, los materiales que presentan mayor adsorción en comparación al OGR presentan como desventaja el tiempo óptimo de contacto que a comparación del OGR es un tiempo mínimo de 20 min. **Tabla 3-4**

Tabla 2-4. Comparación de la capacidad máxima de adsorción ($q_{\text{máx}}$) en diferentes materiales.

ADSORBENTE	q (máx) (mg/g)	Referencia
Spanish broom	20,00	Arias et al., 2017
Fly ash with aluminosilicate	20,65	Liu et al., 2013
Egyptian mandarin peel	34,84	Husein D.Z, 2013
GO CC (Graphene oxide based carbon composite)	68,8	Esfandiyari et al., 2017
CMNC (Nano composite)	144,9	M. Naushad et al., 2019
Óxido de grafeno reducido (OGR)	178,57	Presente estudio
CANPs (chitosan nano particles)	217,39	R. Dubey et al., 2016
SWCNTs/Fe ₃ O ₄ @PDA	249,07	S. Ghasemi et al., 2019
Carbón activado- sulfurizado	293	Shamsijazeyi et al., 2014
GO/CS	381	Kyzas et al., 2014
GO/mCS	397	

Realizado por: Núñez, A. 2019

Tabla 3-4. Comparación del tiempo óptimo de adsorción en diferentes materiales.

ADSORBENTE	Tiempo	q máx (mg/g)	Referencia
Óxido de grafeno reducido (OGR)	20 min	178,57	Presente estudio
CANPs (chitosan nano particles)	1,5 h	217,39	R. Dubey et al., 2016
SWCNTs/Fe ₃ O ₄ @PDA	1 h	249,07	S. Ghasemi et al., 2019
Carbón activado- sulfurizado	24 h	293	Shamsijazeyi et al., 2014
GO/CS	2,5 h	381	Kyzas et al., 2014
GO/mCS		397	

Realizado por: Núñez, A. 2019

Además se realizó el análisis físico químico de una muestra de efluente contaminado **Tabla 4-4.**, donde se puede observar una concentración muy alta de sólidos totales disueltos, una salinidad muy elevada y la presencia de mercurio en un 0,001mg/L. Después de un proceso de enriquecimiento con mercurio en la muestra se realizó el proceso de adsorción con OGR, como resultado se pudo observar una reducción del 50% de mercurio de la muestra, en comparación al 76.2 % de las muestras realizadas en el laboratorio. Esto se explicaría debido a la competencia de iones diferentes al mercurio por los sitios activos del material adsorbente.

Tabla 4-4 Resultados de análisis físico-químico de la muestra contaminada

PROPIEDAD	MEDIDA
pH	6
Conductividad Eléctrica	10,24 mS/cm
Sólidos Totales disueltos	5,58 g/L
Salinidad	5,8 ‰
Mercurio Total	0,001mg/L
Cromo Total	< 0,10
Cianuro Total	< 0,001

Realizado por: Núñez, A. 2019

CONCLUSIONES

- El proceso de centrifugación como alternativa sustituyente a la filtración y diálisis descritas en bibliografía, tiene un alto grado de aceptación al no encontrarse ningún porcentaje perteneciente a iones metálicos. Mediante pruebas se ha determinado que las condiciones óptimas para la reducción del óxido de grafeno con ácido ascórbico son una temperatura de 85°C y un tiempo de 30 minutos de reacción.
- Como resultado de la optimización del proceso de adsorción de Hg con OGR, se obtuvieron como mejores condiciones de trabajo un tiempo de contacto de 20 min y un pH de 6- 8 a temperatura ambiente, para una adsorción del 76.2 % de mercurio. El valor de pH nos indica que el proceso si puede aplicarse a nivel industrial puesto que las características de pH de las muestras contaminadas se encuentran en el mismo rango, de esta forma se comprueba la hipótesis planteada del efecto del pH sobre el proceso de adsorción.
- La cinética de adsorción responde a un modelo de pseudo segundo orden, puesto que la constante de velocidad disminuye con la reducción de la masa OGR debido a la disminución del número total de sitios activos, lo que indica que se necesita mayor cantidad de adsorbente. En función de la hipótesis que relaciona el efecto del tiempo debemos establecer que el porcentaje de adsorción si aumenta con el incremento del tiempo pero solamente hasta llegar al equilibrio.
- El OGR como adsorbente de Hg, presenta grandes propiedades ya que adsorbe grandes cantidades del contaminante en un corto tiempo de contacto, superando los resultados obtenidos en estudios con otros adsorbentes.

RECOMENDACIONES

- Se propone que se realice el diseño de filtros de OGR, mismos que mediante estudios se puedan adaptar a los procedimientos existentes que liberan mercurio, dando un tratamiento previo a los efluentes antes de ser vertidos y así disminuir la contaminación producida por este metal.
- Se recomienda realizar el diseño del proceso para la producción de OGR bajo las condiciones establecidas, además de realizar el análisis de otras variables del proceso como es el caso de la agitación, para obtener una mayor optimización, misma que nos permita una producción a mayor escala.
- Además se recomienda realizar estudios que permitan determinar el proceso de recuperación de mercurio una vez terminada la adsorción, la misma que podría ser mediante un proceso térmico o una desorción y determinar los ciclos de adsorción útiles del OGR.

BIBLIOGRAFÍA

- AMAP/UNEP. (2013). Technical Background Report for the Global Mercury Assessment. *Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway.*, 263. Retrieved from <http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848>
- Andjelkovic, I., Tran, H., Kabiri, S., Azari, S., Markovic, M., & Losic, D. (2015). Graphene aerogels decorated with α -FeOOH nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 7(18), 9758-9766. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01624>
- Arias, F., Beneduci, A., Chidichimo, F., Furia, E., & Straface, S. (2017). *Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. Chemosphere*, 180, 11–23. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.137
- Asasian, N. & Kaghazchi, T. (2015). Sulfurized activated carbons and their mercury adsorption/desorption behavior in aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(8), 2511–2522. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0818-x>
- Carreón, U. A. (2016). El grafeno como material revolucionario. *Entretextos*. [online] 8(24), 108-115. <http://entretextos.leon.uia.mx/num/24/PDF/ENT24-10.pdf>
- Chaparro, V., Cabanzo, R., Mejia, E. (2013). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista Colombiana de Materiales*, [online] 5, 131-139 . <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/19442/16603>
- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- Cid, H., Argüello, L., Romano, A., Flores C. y Pérez, M. (2012). Síntesis y Caracterización de Grafeno. *Centro de física aplicada y tecnología avanzada*. [online] 1-8. https://www.academia.edu/3640803/S%C3%ADntesis_y_caracterizaci%C3%B3n_de_grafeno_11
- Cui, X., Zhu, L., Wu, J., Hou, Y., Wang, P., Wang, Z., & Yang, M. (2015). A fluorescent biosensor based on carbon dots-labeled oligodeoxyribonucleotide and graphene oxide for mercury (II) detection. *Biosensors and Bioelectronics*. 63, 506–512 <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.085>

- De Silva, K., Huang, H., Joshi, R., & Yoshimura, R. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, *119*, 190-199. doi:10.1016/j.carbon.2017.04.025
- Dubey, R., Bajpai, J. & Bajpai, K. (2016). Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg (II) ions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *6*, 32–44. doi:10.1016/j.enmm.2016.06.008
- Esfandiyari, T., Nasirizadeh, N., Dehghani, M., & Ehrampoosh, M. H. (2017). Graphene oxide based carbon composite as adsorbent for Hg removal: Preparation, characterization, kinetics and isotherm studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *25*(9), 1170–1175. doi:10.1016/j.cjche.2017.02.006
- Fathy, M., Gomaa, A., Taher, F., El-Fass, M. & Kashyout, A. (2016). Optimizing the preparation parameters of GO and OGR for large-scale production. *Journal of Materials Science*, *51*(12), 5664–5675. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9869-8>
- Gao, W. (2015). The chemistry of graphene oxide. In *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. 1-147. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3
- Ghasemi, S., Hadavifar, M., Maleki, B. & Mohammadnia, E. (2019). Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs. *Journal of Water Process Engineering*, *32*, 100965. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100965
- Gong, X., Liu, G., Li, Y., Yu, D. & Teoh, W. (2016). Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chemistry of Materials*, *28*, 8082–8118. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01447>
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., & Li, Q. (2014). Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, *237*, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.014>
- Ho, Y. & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hong An Wong, C., & Pumera, M. (2012). Stripping voltammetry at chemically modified graphenes. *RSC Advances*, *2*(14), 6068–6072. <https://doi.org/10.1039/c2ra20431b>
- Husein, D. (2013). Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel. *Desalination and Water Treatment*, *51*(34-36), 6761–6769. doi:10.1080/19443994.2013.801793
- Ickecan, D., Zan, R., & Nezir, S. (2017). Eco-Friendly Synthesis and Characterization of

- Reduced Graphene Oxide. *Journal of Physics: Conference Series*, 902, 012027.
doi:10.1088/1742-6596/902/1/012027
- Ismaiel, A., Aroua, M. & Yusoff, R. (2013). Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*. 225, 306–314
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.082>
- Johari, K., Saman, N., Song, S. T., Chin, C., Kong, H., & Mat, H. (2016). Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 109, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.004>
- Khosroshahi, Z., Kharaziha, M., Karimzadeh, F., & Allafchian, A. (2018). Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *AIP Conference Proceedings*, 1920. 020009
<https://doi.org/10.1063/1.5018941>
- Kim, H., Kang, S. O., Park, S., & Park, H. S. (2015). Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1191–1196.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.033>
- Kuncoro, E. P., & Fahmi, M. Z. (2013). Removal of Hg and Pb in Aqueous Solution using Coal Fly Ash Adsorbent. *Procedia Earth and Planetary Science*, 6, 377–382.
<https://doi.org/10.1016/J.PROEPS.2013.01.049>
- Kyzas, G. Z., Travlou, N. A., & Deliyanni, E. A. (2014). The role of chitosan as nanofiller of graphite oxide for the removal of toxic mercury ions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 467–476. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.07.055
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24 (4), 1–39.
- Li, X., Zhou, H., Wu, W., Wei, S., Xu, Y., & Kuang, Y. (2015). Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.039>
- Li, Y., Li, W., Liu, Q., Meng, H., Lu, Y., & Li, C. (2018). Alkynyl carbon materials as novel and efficient sorbents for the adsorption of mercury(II) from wastewater. *Journal of Environmental Sciences (China)*. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.016>
- Liu, M., Hou, L., Xi, B., Zhao, Y., & Xia, X. (2013). Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash.

Applied Surface Science, 273, 706–716. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.116

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A. S., & Tour, J. M. (2018). Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 12(2), 2078–2078. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b0>.

Naushad, M., Ahamad, T., AlOthman, Z. A., & Al-Muhtaseb, A. H. (2019). Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg(II) metal ion from aqueous environment: Adsorption kinetics & isotherm modelling. *Journal of Molecular Liquids*. doi:10.1016/j.molliq.2019.01.090

Organización de las Naciones Unidas. (n.d.). *Convenio de Minamata sobre el Mercurio*. Retrieved from <http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/COP1version/Minamata-Convention-booklet-sp-full.pdf>

Pillay, K., Cukrowska, E. M., & Coville, N. J. (2013). Improved uptake of mercury by sulphur-containing carbon nanotubes. *Microchemical Journal*, 108, 124. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.014>

Priyadharsan, A., Vasanthakumar, V., Karthikeyan, S., Raj, V., Shanavas, S., & Anbarasan, P. M. (2017). Multi-functional properties of ternary CeO₂/SnO₂/OGR nanocomposites: Visible light driven photocatalyst and heavy metal removal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.030>

Sánchez, J., & Cameselle, C. (2017). Biosorción de mercurio (Hg²⁺) usando materiales solidos residuales como adsorbentes. *Afinidad*. [online], 74 (577), <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320727>

Shamsijazeyi, H., & Kaghazchi, T. (2014). Simultaneous activation/sulfurization method for production of sulfurized activated carbons: Characterization and Hg(II) adsorption capacity. *Water Science and Technology*, 69(3), 546–552. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.741>

Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109-123. ISSN: 0123-7799

Thakur, S., Das, G., Raul, P. K., & Karak, N. (2013). *Green One-Step Approach to Prepare Sulfur/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for Effective Mercury Ions Removal*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(15), 7636–7642. doi:10.1021/jp400221k

Veiga, M. M., Angeloci, G., Hitch, M., & Colon, P. (2014). Processing centres in artisanal gold

mining. *Journal of Cleaner Production*. 64, 535- 544.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.015>

Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., & Cui, Y. (2015). Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PLoS ONE*, 10(12).

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>

Zhang, Q. D., Piro, B., Noël, V., Reisberg, S., Serradji, N., Dong, C. Z., Mameche, M. & Pham, M. C. (2012). An electroactive conjugated oligomer for a direct electrochemical DNA sensor. *Synthetic Metals*, 162(17–18), 1496–1502.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.07.016>

Zhang, Y., Chi, H., Zhang, W., Sun, Y., Liang, Q., Gu, Y., & Jing, R. (2014). Highly Efficient Adsorption of Copper Ions by a PVP-Reduced Graphene Oxide Based On a New Adsorptions Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 6(1), 80–87.

<https://doi.org/10.1007/BF03353772>

ANEXOS

ANEXO A. Óxido de grafito



ANEXO B. Óxido de grafeno reducido



ANEXO C. Resultados del porcentaje de reducción de mercurio en función al pH.

pH	Concentración del adsorbato	Porcentaje de Reducción
2	59,4	85,2
3	78,2	80,5
4	64,2	84,0
5	75,1	81,2
6	93,7	76,6
7	96,1	76,0
8	99,7	75,1
10	76,6	80,9
11	62,7	84,3
12	71,1	82,2

ANEXO D. Resultados para la determinación de la cinética de la reacción.

Tiempo	Concentración inicial de adsorbato	Porcentaje de reducción	$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W}$	Log (Qe-Q)	t/q
0	150	0,0	0	2,27	
1	106,0	29,3	55	2,12	0,018181818
2	97,7	34,9	65,375	2,09	0,030592734
3	97,2	35,2	66	2,08	0,045454545
4	90,0	40,0	75	2,05	0,053333333
5	86,5	42,3	79,375	2,03	0,062992126
6	82,5	45,0	84,375	2,01	0,071111111
7	74,4	50,4	94,5	1,97	0,074074074
8	63,6	57,6	108	1,90	0,074074074
9	54,3	63,8	119,625	1,83	0,07523511
10	49,5	67,0	125,625	1,79	0,07960199
11	44,1	70,6	132,375	1,74	0,083097262
12	43,6	70,9	133	1,74	0,090225564
13	42,2	71,9	134,75	1,72	0,096474954
14	41,4	72,4	135,75	1,71	0,103130755
15	40,5	73,0	136,9375	1,70	0,109539023
16	39,5	73,7	138,125	1,69	0,115837104
17	38,6	74,3	139,3125	1,68	0,122027815
18	37,6	74,9	140,5	1,67	0,128113879
19	36,7	75,6	141,6875	1,66	0,134097927
20	35,7	76,2	142,875	1,65	0,139982502
	0,0	100,0	187,5	#¡NUM!	0



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**



**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 08 / 07 /2020

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Adriana María Núñez Niachimba
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Instituto de Posgrado y Educación Continua
Carrera:
Título a optar: Magister en Ingeniería Química Aplicada
f. Analista de Biblioteca responsable: Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.



08-07-2020
0115-DBRAI-UPT-2020