

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“COMPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE
ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA REMOVER PLOMO DE
EFLUENTES”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO FÍSICO

ELABORADO POR:

LIZ GABRIELA POMA HUAMAN

ASESORA:

Dr. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

LIMA-PERÚ

2017

DEDICATORIA

A mi familia y maestros.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi asesora, la Dra. María Quintana por su apoyo incondicional y amplio conocimiento en el tema, sin su ayuda no hubiera podido llevar a cabo este trabajo. De igual manera a la Mg. Elena Flores. Además, agradezco a la Dra. Ana Champi quien me apoyo en la estadía y caracterizaciones en la Universidad Federal ABC, Santo André – Brasil, para culminar el trabajo de investigación

Gracias al proyecto 140-PNICP-PIAP-2015 financiado por **Innovate Perú**.

También agradecer a mis compañeros de laboratorio, que siempre me brindaron su apoyo.

Finalmente, un agradecimiento especial a mi familia por su apoyo incondicional y siempre estar conmigo.

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se estudiaron que compuestos son más óptimos como material adsorbente para el tratamiento de aguas, trabajando con ferrita y diatomita naturales. Para optimizar las propiedades de adsorción de cada uno de los materiales, se buscó adherir un compuesto derivado del carbono como el grafeno de tal forma que se pueda crear sinergias con sus propiedades excepcionales de adsorción, ya probados para la eliminación de metales pesados y contaminantes del agua. Siendo el grafeno un material investigado en los últimos años, lo cual ha permitido que sea desarrollado y utilizado para preparar estructuras compuestas con otros materiales, al mejorar sus propiedades y optimizar las características estructurales básicas, mejorando la capacidad de adsorción al ponerse en contacto con los contaminantes; facilitando la difusión de las moléculas contaminantes sobre la estructura del material a base de grafeno. Esta capacidad de las estructuras basadas en grafeno para remover contaminantes es considerada como una propiedad idónea, debido a sus excelentes cualidades para la adsorción de contaminantes del medio ambiente. Para la obtención del grafeno, primero se sintetizó óxido de grafeno (GO) obtenido por el método de Hummers Offeman y luego se redujo los grupos funcionales con irradiación ultravioleta; obteniendo óxido de grafeno reducido (rGO). Para comprobar su reducción se caracterizó con espectrometría Raman, infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX), luego de obtener rGO, se redujo el tamaño de partícula de la ferrita por molienda mecánica obteniendo 122 nm aproximadamente, mientras que para clasificar el tamaño de diatomita se usó tamices entre 0.15 y 0.6 mm de diámetro. En la preparación del material compuesto primero se dispersa el rGO por baño ultrasónico, luego bajo agitación constante se adiciona el material (ferrita o diatomita), formando los compuestos de ferrita-rGO y diatomita-rGO, proponiendo un enfoque biomimético. Se estudió la eliminación del plomo como metal pesado. Finalmente se comparó cuál de los dos materiales compuestos remueve mayor cantidad de plomo a una concentración de 50 ppm, obteniendo que el compuesto de diatomita-rGO remueve un 99% mientras que la ferrita-rGO un 97%.

Palabras claves

Óxido de grafeno reducido – metales pesados – adsorción – ferrita – diatomita

ABSTRACT

In this research work, it was studied that compounds are more optimal as adsorbent material for the treatment of waters, working with natural ferrite and diatomite. To optimize the adsorption properties of each of the materials, it was sought to adhere a carbon-derived compound such as graphene in such a way as to create synergies with its exceptional adsorption properties, already tested for the elimination of heavy metals and water pollutants. Graphene being a material investigated in recent years, which has allowed it to be developed and used to prepare structures composed of other materials, by improving their properties and optimizing the basic structural characteristics, improving the adsorption capacity on contact with pollutants; facilitating the diffusion of the contaminating molecules on the structure of the material based on graphene. This ability of graphene-based structures to remove contaminants is considered a suitable property, due to its excellent qualities for the adsorption of pollutants from the environment. To obtain graphene, graphene oxide (GO) obtained by the Hummers Offeman method was first synthesized and then the functional groups were reduced with ultraviolet irradiation; obtaining reduced graphene oxide (rGO), the sample was characterized with Raman spectrometry, Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), after obtaining rGO, the particle size of the ferrite was reduced by mechanical grinding to about 122 nm, While to classify the diatomite size sieves were used between 0.15 and 0.6 mm in diameter. In the preparation of the composite material the rGO is first dispersed by ultrasonic bath, then under constant stirring the material (ferrite or diatomite) is added, forming the ferrite-rGO and diatomite-rGO compounds, proposing a biomimetic approach. The elimination of lead as heavy metal was studied. Finally, it was compared which of the two composites removes more lead at a concentration of 50 ppm, obtaining that the compound of diatomite-rGO removes 99% while the ferrite-rGO a 97%.

Keywords

Reduced graphene oxide - heavy metals - adsorption - ferrite - diatomite

PRÓLOGO

En los últimos años, con los avances en nanociencia y la tecnología moderna, se han estudiado materiales porosos, siendo los materiales híbridos de un mayor rendimiento sustancial de adsorción y separación de los contaminantes, debido a su tamaño de poro, con gran área superficial. Los numerosos híbridos orgánicos e inorgánicos porosos se han desarrollado para la eliminación de iones metálicos pesados de las aguas residuales, como Cd, Cu, Hg y Pb.

Una de las tecnologías eficientes para la remoción de metales pesados es la adsorción donde un soluto conocido se adhiere a la superficie del adsorbente por medios físicos y químicos. El costo de los adsorbentes es un factor clave, los adsorbentes de menor costo para el uso a gran escala en el tratamiento del agua están ganando rápido impulso. Tales adsorbentes son por lo general utilizados para tratar los residuos agrícolas e industriales.

En los últimos años el grafeno y su básico derivado, el óxido de grafeno han demostrado ser un candidato adsorbente prometedor para el tratamiento de aguas residuales o purificación del agua. El grafeno puede atraer los contaminantes aromáticos, y las nanoláminas de grafeno pueden ser modificados en óxido de grafeno (GO), ya que en la superficie presenta una gran abundancia de grupos funcionales cargados negativamente que son adecuados para la interacción con contaminantes catiónicos, sin embargo; tanto el grafeno y el óxido de grafeno tienen límites como adsorbentes para varios tipos de remoción de contaminantes del medio ambiente. La falta de grupos ionizables en las superficies de las nanoláminas de grafeno, impide la interacción con los contaminantes cargados (tales como metales pesados y colorantes). Por lo tanto, para la eliminación efectiva de los diversos contaminantes ambientales en las aguas residuales, se han hecho esfuerzos en desarrollar materiales basados en el grafeno como una superficie adsorbente para disminuir los contaminantes tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos, tintes y los metales pesados. Un enfoque potencial es modificar la estructura de grafeno en nanoláminas para modular superficies hidrófilas-hidrófobas y para regular los sitios de adsorción eficaz.

En general, su estructura única con gran área superficial y poros continuos como la ferrita y la diatomita permite que su funcionalización con el grafeno sea un agente ideal para la eliminación de contaminantes del agua, con una gran capacidad de adsorción y reciclabilidad. Según el tipo de contaminante, varía el rendimiento de adsorción de los macroestructuras basadas en grafeno se puede aplicar a metales pesados, colorantes orgánicos, aceites, microcontaminantes (antibióticos de tetraciclina, fluoruro, y clorofenoles) y disolventes orgánicos.

En el presente trabajo de investigación se desarrolla nuevos materiales para el tratamiento de aguas residuales, está dividido principalmente en tres partes, la primera es una breve introducción del estudio de diversos materiales de bajo costo y de fácil acceso para el tratamiento de agua, por el método de adsorción. Encontrando que la diatomita y la ferrita son buenas opciones para la remoción de metales pesados, mejorando sus propiedades con el óxido de grafeno reducido (rGO), la segunda parte muestra el proceso de formación del material compuesto de la ferrita-rGO y diatomita-rGO, para luego ser utilizado como material adsorbente para el tratamiento del agua. Finalmente se comparó cada material usado para la descontaminación del plomo dentro del agua sintética.

ÍNDICE

CAP 1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. GENERALIDADES.....	10
1.2. PROBLEMÁTICA.....	16
1.3. OBJETIVOS.....	17
1.3.1. OBJETIVOS GENERALES.....	17
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
CAP 2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	18
2.1. ADSORCIÓN.....	18
2.2. MECANOSINTESIS.....	19
2.2.1. MOLIENDA MECÁNICA.....	20
2.2.2. ETAPAS DE LA MOLIENDA MECÁNICA.....	22
2.2.2.1. MOLINO DE ESFERAS POR AGITACIÓN.....	24
2.3. MATERIA PRIMA.....	26
2.3.1. FERRITA.....	26
2.3.2. GRAFENO.....	28
2.3.3. DIATOMITA.....	28
CAP 3. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS.....	30
3.1. ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	30
3.2. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).....	31
3.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	33
3.4. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).....	34
3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	36
CAP 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1. SINTESIS DE FERRITA POR MOLIENDA MECÁNICA.....	37
4.2. SINTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	39
4.3. SINTESIS DE LA REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	40
4.4. OBTENCIÓN DE DIATOMITA.....	40
4.5. FORMACION DEL MATERIAL COMPUESTO.....	40
4.5.1. FORMACIÓN DE LA DIATOMITA/rGO.....	40
4.5.2. FORMACIÓN DE LA FERRITA/rGO.....	41
4.6. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES CON METALES PESADOS.....	43

4.7. PURIFICACIÓN DE METALES PESADOS CON EL MATERIAL COMPUESTO.....	43
CAP 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	45
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	45
5.1.1 CARACTERIZACIÓN POR RAMAN.....	45
5.1.2. CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	45
5.1.3. CARACTERIZACIÓN POR DRX.....	46
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA DIATOMITA.....	47
5.2.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	47
5.2.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX.....	48
5.2.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB.....	48
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FERRITA.....	49
5.3.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	49
5.3.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX.....	49
5.3.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB.....	50
5.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL DIATOMITA/rGO.....	50
5.4.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	50
5.4.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX.....	51
5.4.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB.....	51
5.5. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL FERRITA/rGO.....	52
5.5.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	52
5.5.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX.....	52
5.5.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB.....	53
5.6. CARACTERIZACIÓN DE LA DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	53
5.6.1. CARACTERIZACIÓN POR AA.....	53
CAP 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	54
CONCLUSIONES.....	74
RECOMENDACIONES.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	76
ANEXOS.....	85

CAP 1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

En la actualidad uno de los problemas más álgidos es la contaminación del agua, siendo los principales contaminantes los metales pesados, que han sido descargados al medio ambiente como desechos industriales, causando grave contaminación del suelo y del agua [1]. La exposición a éstos es un alto riesgo sanitario para los seres humanos, ya que tienden a acumularse en la cadena alimentaria, debido a su alta solubilidad en los ambientes acuáticos, pudiendo ser absorbidos por los organismos vivos. Una vez que entran en la cadena alimentaria, grandes concentraciones de metales pesados pueden acumularse en el cuerpo humano. Si los metales son ingeridos más allá de la concentración permitida (Pb (II), Cr (III), Cd (II), Cu (II) y Zn (II) en soluciones acuosas) son más tóxicos y causan impactos adversos para la salud en los seres humanos (ANEXO 1) [2]. Por lo tanto, la eliminación de estos metales pesados del medio acuoso es de suma importancia para proteger la biodiversidad, los ecosistemas, la hidrósfera, y los seres humanos.

Se han investigado diversas metodologías convencionales aplicadas para la eliminación de estos metales pesados como la precipitación química [3], filtración por membrana [4], intercambio iónico [5], tratamiento biológico [6], electrodeposición [7], ultrafiltración [8], coagulación-floculación [9], flotación [10], ósmosis inversa [11] adsorción [12], etc. Si bien estos métodos son buenos, tienen desventajas, como en la precipitación que genera lodos, en el intercambio iónico donde existe poca eficiencia de la resina, en la ultrafiltración con alto costo de operación, en la ósmosis inversa con un alto uso energía, etc. [13]. En este aspecto, la adsorción se ha convertido en una de las técnicas alternativas para el tratamiento de aguas, debido a su gran superficie, alta capacidad de adsorción y reactividad superficial. La adsorción se reconoce ahora como un método efectivo y económico para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados. Además, debido a que la adsorción es a veces reversible, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado. Se han desarrollado y probado muchas variedades de adsorbentes de bajo costo para eliminar los iones de metales pesados. Sin embargo, la eficiencia de adsorción depende del tipo de adsorbentes [14].

En general, se puede suponer que un adsorbente es "de bajo costo" si requiere poco procesamiento, es de naturaleza abundante o es un subproducto o material de desecho de otra industria. Por supuesto, la capacidad de adsorción mejorada puede compensar el costo de procesamiento adicional. Sin embargo, el proceso de adsorción es un proceso el cual sirve para el tratamiento de los metales pesados del agua, con un fácil manejo y la disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes; por eso en busca de optimizar los materiales adsorbentes para sus aplicaciones en remover metales pesados, es necesario rediseñar nuevos adsorbentes [15]. Se han estudiado adsorbentes basados en sílice mesoporoso debido a su gran superficie específica, tamaño de poro bien definido, forma de poro y propiedades de superficie bien modificadas. No obstante, las desventajas principales de estos adsorbentes son sus capacidades de cargas bajas y sus interacciones relativamente débiles con los cationes metálicos, ya que los materiales requieren sitios de unión específicos para los iones de metales pesados, pero la mayoría de los materiales mesoporosos no tienen tales propiedades de superficie [16]. En consecuencia, existe una necesidad urgente de desarrollar nuevos adsorbentes con alta superficie y estructura de poro abierta para una mayor capacidad de adsorción, donde los materiales híbridos funcionalizados, muestran una gran capacidad de adsorción y especificidad para los iones metálicos. Debido a su estructura de poros abiertos y sus propiedades de superficie adecuadas, estos materiales son rápidos adsorbedores de alta capacidad. Su eficiencia de adsorción permanece alta incluso en presencia de soluciones muy diluidas de adsorbato. Además, en ambos casos los adsorbentes se pueden regenerar fácilmente mediante lavado con ácido o disolvente [17].

Un ejemplo de materiales porosos son las diatomeas, algas unicelulares microscópicas, uno de los modelos más destacados de la capacidad de la naturaleza para producir materiales de sílice porosa tridimensionales con poros ordenados, organizados en un patrón jerárquico específico. Las diatomeas pueblan prácticamente cada medio acuático (es decir, tanto marinos como de agua dulce) en la Tierra, y pueden ser fácilmente cultivadas a nivel escalable, pero una gran fuente de sílice de diatomeas está disponible en "tierra de diatomeas" como un mineral barato, formado a partir de los frústulos de diatomeas [18]. La estructura de las diatomeas de sílice actúa como armadura de protección contra el estrés mecánico y los depredadores, siendo las diatomeas estructuras porosas únicas. Esta

disposición porosa tridimensional proporciona aplicaciones en fotónica, inmuno aislamiento, catálisis, micro y nanofabricación, detección, biomedicina [19] y la purificación del agua [20].

Varias rutas de procesamiento se han explorado para llevar a cabo la modificación de las diatomitas interactuando con, semiconductores, metales, óxidos inorgánicos, carbono y materiales poliméricos para lograr nuevas propiedades (catalíticas, luminiscencia, piezoeléctricas, eléctricas y electromecánicas), mientras se mantenga la forma y estructura tridimensional de la diatomita [21]. En los últimos años, la diatomita se ha utilizado para diversas aplicaciones, tales como la purificación del agua, cerveza, filtración de vino, remediación ambiental, detección óptica, y la administración de fármacos debido a sus excelentes propiedades, que incluyen alta porosidad y área superficial ($20-100 \frac{m^2}{g}$), biocompatibilidad y bajo costo [22].

Para optimizar sus propiedades, se trabajó con diversos materiales utilizando la funcionalización superficial con las micropartículas de diatomitas porosas para crear adsorbentes muy eficientes para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas demostrando el uso de diatomita como un adsorbente para la eliminación de iones de metales pesados específicos (por ejemplo, Pb (II), Zn (II), Hg (II), Cd (II) y Cu (II)) a partir de aguas residuales [23].

Otra materia de estudio son las nanopartículas magnéticas, que tienen excelentes propiedades físicas y químicas, como superparamagnetismo, gran área superficial, fácil separación bajo campos magnéticos externos y fuerte capacidad de adsorción [24]. En los últimos años ha sido estudiado tomando en cuenta la dispersión de las nanopartículas magnéticas en hojas de grafeno, que potencialmente se convierte en un tema interesante de investigación, debido a sus nuevas y mejoradas propiedades con múltiples funcionalidades, que prometen una amplia variedad de aplicaciones en la catálisis, campos biomédicos, y eliminación de contaminantes de las aguas residuales. Los adsorbentes magnéticos con estructuras porosas poseen áreas superficiales altas. Debido a sus grandes áreas de superficie y buenas capacidades de adsorción, materiales porosos inorgánicos fueron ampliamente utilizados como adsorbentes. Entre estos materiales, la ferrita es conocida con

ventajas únicas de propiedades químicas y magnéticas estables. Hasta ahora, ha habido varios reportes sobre las aplicaciones de las ferritas y sus compuestos como adsorbentes o catalizadores en el tratamiento del agua. Las ferritas con su estructura espinela están representadas por la fórmula general MFe_2O_4 , donde M generalmente es un metal, siendo utilizada en los últimos años para remover metales pesados [24]. Las nanoesferas de magnetita (Fe_3O_4) se utiliza como adsorbentes, debido a que son potencialmente adecuados para el tratamiento del agua, ya que combinan el beneficio de la manipulación magnética con áreas superficiales altas. La magnetita, un compuesto de ferrita con una estructura de espinela cúbica, exhibe propiedades eléctricas y magnéticas, debido a la transferencia electrónica en los sitios octaédricos entre Fe^{2+} y Fe^{3+} . Es no tóxica, hidrófila, químicamente estable y magnética. Las nanoesferas huecas tienen un conjunto ordenado de “conchas” de nanopartículas individuales que encierran un volumen vacante en sus centros. Estas estructuras tienen un gran espacio interior, de baja densidad, de alta polaridad, estabilidad química y térmica, alta permeabilidad y gran superficie específica. Sus estructuras globales de tamaño micro proporcionan estabilidad mecánica [25].

En los últimos años, estos materiales magnéticos han sido ampliamente utilizados como adsorbentes para el tratamiento de contaminantes tóxicos. Por otra parte, óxidos de metales de magnetita o diversas ferritas se utilizan con frecuencia en el proceso de extracción hidrometalúrgica para la recuperación de los metales preciosos y los metales pesados. Entre los sorbentes disponibles magnéticos, la ferrita y sus materiales compuestos se utilizan ampliamente en el tratamiento de agua debido a sus ventajas únicas de la estabilidad magnética y química. Ya que se ha usado el compuesto $CoFe_2O_4$ -grafeno a partir de medios acuosos formando nanocompuestos de grafeno magnéticos preparados con una estructura “core-shell”, aplicados para la eliminación de metales pesados [26].

Por otro lado, el grafeno una de las formas alotrópicas del carbono ha desencadenado nuevos estudios desde su descubrimiento por Novoselov y Geim [27]. Como el primer material estable de dos dimensiones (2D) parecido a un panal de abejas, el grafeno posee muchas propiedades físicas y químicas superiores, tales como una alta conductividad electrónica y térmica, gran resistencia mecánica, lo cual es atractivo para numerosas aplicaciones. El auge de la nanotecnología y los avances sorprendentes en la investigación

sobre el Grafeno han proporcionado una gran promesa por su amplia aplicación en los campos de la electrónica, fotónica, materiales compuestos, generación y almacenamiento de energía, sensores y metrología, bioaplicaciones, y el medio ambiente [28].

Un derivado del grafeno es el óxido de grafeno (GO), la presencia de grupos funcionales oxigenados que contienen el GO, como los epóxidos, alcoholes, lactoles, cetonas y grupos carboxilo, pueden afectar significativamente en las interacciones de Van der Waals entre las capas de grafeno y también hacerla fuertemente hidrófilo [29], cuando se funcionaliza con otro material, conserva el carácter hidrófilo inherente de las nanoláminas de óxido de grafeno (GO). La superficie modificada de GO adsorbe 6 veces más la concentración de iones de mercurio acuosas que el GO sin modificar. El recubrimiento de gránulos adsorbentes, fácilmente utilizables en columnas de filtración, se sintetizan mediante el ensamblaje de GO acuosa sobre gránulos de arena. La arena recubierta con GO-nanoestructurado retiene al menos 5 veces más la concentración de metales pesados y colorantes orgánicos que la arena pura. Los resultados de la investigación podrían abrir vías para el desarrollo de materiales de purificación de agua de bajo costo para las economías en desarrollo. [30]

Las macroestructuras basadas en Grafeno han sido reconocidas como una de las estrategias más prometedoras para la nanotecnología y convertirse en uno de los campos de investigación más activos durante los últimos cinco años. La mayoría de las características de adsorción de materiales de grafeno se han realizado en sistemas de un solo soluto, mientras que pocos estudios han considerado adsorciones con dos solutos de diferentes adsorbatos de Grafeno [31]. Sin embargo, una mezcla compleja de iones y contaminantes orgánicos de metales pesados a menudo coexisten en los ambientes; su absorción afectaría el destino y transporte de contaminantes. Por otra parte, las interacciones con los iones de metales pesados coexistentes pueden afectar la adsorción de los contaminantes orgánicos sobre el Grafeno. Este comportamiento de adsorción puede proporcionar una mayor comprensión de la estructura y los mecanismos de los sitios de adsorción de los materiales de Grafeno. Por lo tanto, la elucidación del comportamiento de adsorción de contaminantes orgánicos e iones de metales pesados es significativo para evaluar el impacto ambiental de

los materiales de Grafeno y para el desarrollo de nuevas macroestructuras basados en Grafeno funcionales para la gestión de la contaminación. [32]

Para la formación del material compuesto, se utilizó un baño ultrasónico y luego agitación, en el caso del óxido de grafeno y la ferrita, los iones ferrosos tienden a difundirse hacia las hojas pasando a través de interacciones electrostáticas, que luego se oxidan a iones férricos por el oxígeno que contiene grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno. Depositándose las nanopartículas de goetita (α -FeOOH, óxido de hierro / hidróxido) en la superficie de óxido de grafeno mediante la hidrólisis de los iones férricos [33].

Dependiendo del material a trabajar se comparan las capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes (ANEXO 2) de metales pesados Pb (II), As (III) y As (V), conocido hasta ahora en la literatura tales como GO- $MnFe_2O_4$. Está claro que la capacidad de adsorción de nanohíbridos GO- $MnFe_2O_4$ es superior a todos los adsorbentes reportados hasta ahora para la eliminación de Pb (II), As (III) y As (V). Esta propiedad excepcional de adsorción se debe a la combinación de la naturaleza única de capas (permitiendo el área máxima de la superficie) del sistema híbrido y las buenas capacidades de adsorción tanto del Óxido de Grafeno y las nanopartículas [34].

Un material bidimensional atractivo, con propiedades físicas y químicas notables, para la formación de materiales híbridos es el grafeno y el óxido de grafeno, siendo ampliamente aplicados en este campo [35]. Los materiales de carbono son ampliamente utilizados como adsorbentes para el tratamiento avanzado de aguas residuales, se han utilizado para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos a partir de medios acuosos [36].

1.2. PROBLEMÁTICA

La rápida industrialización, de las compañías mineras, los métodos modernos de las actividades agrícolas y domésticos han dado lugar a la generación de gran cantidad de aguas residuales que contienen diversos tipos de contaminantes peligrosos. Según el Informe de las Naciones Unidas para el Desarrollo Mundial del Agua en el año 2003, unos dos millones de toneladas de desechos se vierten a los cuerpos de agua por día, incluyendo residuos industriales orgánicos e inorgánicos, así como los contaminantes microbianos, que prosperan con gran facilidad en estas aguas residuales. Entre estos, algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos no son biodegradables, y persisten en el medio ambiente por un largo tiempo. Estos contaminantes son tóxicos, representan una amenaza grave para el medio ambiente y son perjudiciales para la vida humana y animal. Contaminantes orgánicos tóxicos incluyen colorantes, pesticidas, hidrocarburos aromáticos polinucleares, bifenilos policlorados, polibromo de feniléteres, plastificantes, fenoles y residuos de medicamentos. Iones inorgánicos o metálicos tóxicos incluyendo arsénico, cadmio, selenio, mercurio, antimonio, plomo, cromo y níquel. Hoy en día, la contaminación del agua es un problema grave porque afecta a nuestras vidas y se espera que empeore en las próximas décadas y por lo tanto ha aumentado la importancia de la tecnología para descontaminar el agua.

Los metales pesados causan varias enfermedades y ponen en serio peligro el ecosistema y la salud pública con el rápido desarrollo de la industria en los últimos años. Ellos se pueden distinguir de otros contaminantes tóxicos, ya que su bioacumulación y alta toxicidad incluso a concentraciones muy bajas en el agua, por lo tanto, la eliminación de metales pesados ha atraído la atención convirtiéndose en un tema de investigación extensa. Hay diversas técnicas de tratamiento convencionales, tales como intercambio iónico, precipitación química, extracción con disolventes, y la adsorción que se han aplicado ampliamente. Entre ellos, la adsorción se considera que es el método más fácil y efectivo.

Es imprescindible el tratamiento de aguas residuales con el fin de la eliminación de contaminantes para proporcionar agua de buena calidad; puesto que, el agua potable no está disponible en muchas partes del mundo

1.3. OBJETIVOS

1.3.1 Objetivos generales

- Sinterizar materiales compuestos con óxido de grafeno reducido, utilizando diatomita y ferrita natural con capacidad de adsorción de metales pesados como el plomo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno por el método de Hummers. reducir los grupos oxigenados por irradiación UV.
- Obtener nanopartículas de ferrita por molienda mecánica.
- Comparar qué material compuesto (diatomita-rGO y ferrita-rGO) remueve la mayor cantidad de plomo.
- Analizar el material compuesto óptimo para altas concentraciones de Pb (II).

CAP 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ADSORCIÓN

La adsorción tiene una gran cantidad de investigaciones y diversas aplicaciones, desde su primera introducción en la década de 1940 con el carbón activado [37]. Algunos investigadores han modificado el grafeno, para recuperar estructuras de cohibridización sp^2 y mitigar en gran medida la agregación de nanoláminas hidrófobas, consiguiendo de esta manera mejorar la capacidad de adsorción de grafeno. Es decir, trabajando con pocas capas de las nanoláminas de grafeno ya que la monocapa es estable y muestra una alta capacidad de adsorción de contaminantes aromáticos persistentes en agua. [38]

Los adsorbentes tradicionales, tales como arcillas, óxidos metálicos nanométricos, polímeros y los híbridos a base de polímeros fueron de interés para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, estos adsorbentes clásicos tenían varios problemas tales como la eliminación de iones metálicos, la producción de lodos tóxicos, y el costo de manipulación adicional para la eliminación de lodos. Además, la mayoría de los adsorbentes solamente se aplicaron a concentraciones altas o moderadas de metales pesados, pero no a la baja. Por lo tanto, es muy urgente desarrollar nuevos adsorbentes a bajo costo, desempeño operativo simple, y una alta eficiencia de adsorción que baje la concentración sin dejar rastro, además que sean reutilizables [39]. Todo este avance abre una nueva plataforma para el uso de estas macroestructuras basadas en grafeno en la purificación del agua. Por otra parte, las macroestructuras pueden ser utilizados para absorber la contaminación del aire, incluidos los gases de efecto invernadero, es decir, el CO_2 y otros gases tóxicos, que causan daño a la salud del ser humano [40].

La adsorción se considera un método eficaz, donde una superficie sólida se expone a un gas o líquido, este fenómeno superficial que es básicamente un proceso de transferencia de masa en el que una sustancia es transferida de una fase líquida a la superficie de un sólido [41], que se unen por interacciones físicas y/o químicas. La adsorción se clasifica en adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción) dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre adsorbente y adsorbato. La sustancia que se

pega (adsorbe) en la superficie se conoce como adsorbato, y la fase de adsorción se denomina adsorbente, cuando la adsorción es ocasionada por interacciones débiles como las fuerzas de Van Der Waals y con enlaces de hidrógeno se le denomina adsorción física y cuando esta se debe a interacciones fuertes se le denomina adsorción química. Sin embargo, algunas adsorciones ocasionadas por enlaces electrostáticos e hidrofóbicos también se denominan adsorción física incluso aunque sean ocasionados por interacciones fuertes entre el adsorbente y el adsorbato.

Las fuerzas que normalmente interactúan en la adsorción incluyen a la atracción electrostática del adsorbato cargado y del adsorbente con carga superficial opuesta, los enlaces covalentes entre el adsorbato y el adsorbente, enlaces de hidrógeno y la hidratación o deshidratación de especies en el proceso de adsorción. En cada sistema la adsorción depende también de parámetros como la naturaleza del adsorbato, adsorbente y sus concentraciones, el pH de la solución, la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso, las fuerzas iónicas [2].

2.2. MECANOSÍNTESIS:

Los procesos de mecano-síntesis se basan en energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales normalmente requieren altas temperaturas. Los productos finales obtenidos mediante los procesos de mecano-síntesis son polvos ultrafinos con distribuciones anchas de tamaños de partículas, desde una micra hasta la escala nanométrica [42]. Este proceso es considerado actualmente como una técnica muy útil para el procesamiento y producción de nuevos materiales tanto metálicos como no metálicos. Hace 45 años se desarrolló esta técnica con éxito para la producción de super-aleaciones [43], a partir de estos trabajos iniciales la mecano-síntesis ha recibido mucha atención de diversos grupos de investigación básica y aplicada, además se está utilizando también para recubrimiento de materiales [44]. En nuestro caso se trabajó la reducción del tamaño de la ferrita natural, trabajando a alta energía por molienda de esferas. Aquí la energía transferida a los polvos de la muestra por las esferas durante el proceso de molienda en un molino de esferas depende de varias variables, tales como las dimensiones de la partícula, el agente dispersante, la velocidad de agitación, el tipo y el tamaño de distribución de las esferas,

proporción de las esferas con la muestra a moler, molienda en húmedo o en seco, la temperatura de la molienda, la atmósfera en el molino, el grado de llenado del tanque y el tiempo de duración de la molienda. [31]

El proceso de mecano-síntesis para el trabajo realizado corresponde a la etapa de deformación plástica en donde se generan las interfaces y una estructura tipo laminar de las partículas. En esta etapa las partículas pueden desarrollar, en algunos casos, estructuras nanométricas debido al continuo proceso de trituración y refinamiento de las mismas como se muestra en la figura N° 01.

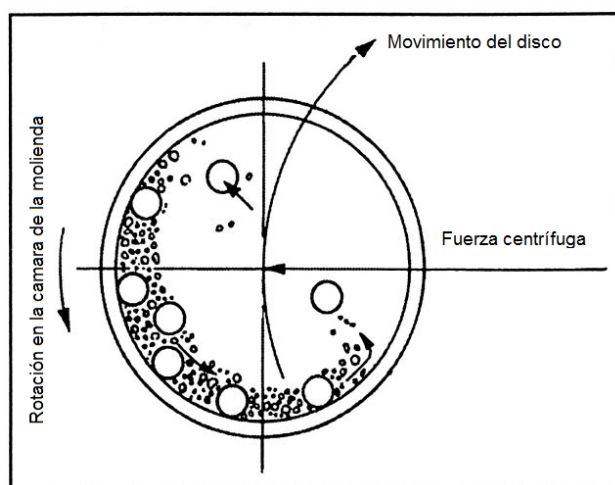


Figura N° 01. Impacto entre las esferas durante el proceso de mecano-síntesis.

2.2.1. MOLIENDA MECÁNICA

La molienda mecánica puede proporcionar el medio para incrementar la cinética de reacción, ya que durante la molienda, las continuas fracturas de las partículas producen un aumento del área de contacto entre las partículas debido a la reducción del tamaño de partícula y permite superficies limpias para entrar en contacto repetidamente. Esto origina que ocurra la reacción sin necesidad de difusión. Como consecuencia, las reacciones que necesitan de altas temperaturas pueden darse a bajas temperaturas mediante la molienda mecánica sin necesidad de aplicar temperatura exterior. Además, la alta densidad de defectos inducidos durante el proceso acelera el proceso de reacción.

Dependiendo de las condiciones de molienda, dos reacciones cinéticas pueden ser posibles:

- La reacción puede extenderse a un pequeño volumen durante cada colisión, con lo que se produce una gradual transformación.
- Si la reacción tiene una entalpía lo suficiente grande, puede ser iniciada una reacción de auto-combustión.

Para explicar el proceso de trituración se analizó para el caso de un cristal simple, siendo el módulo de Young del material (tensión / deformación) inversamente proporcional a la deformación. De la ley de Hooke la deformación de un cristal presente en la zona elástica recupera la forma original del cristal después de retirar la tensión, con el fin de romper el cristal es necesario separar las capas adyacentes de iones en el cristal y esto implica el aumento de la separación de los iones adyacentes más allá de la región elástica donde se aplica la ley de Hooke; es decir, más allá del punto B en la figura N°02 en el rango de deformación plástica. La tensión aplicada requerida para inducir este comportamiento plástico es conocida como el límite elástico o límite de elasticidad.

Un cuerpo bajo estrés almacena energía de deformación, esta energía de deformación no es uniformemente distribuida por todo el sólido, pero se concentra alrededor de los agujeros, esquinas y grietas.

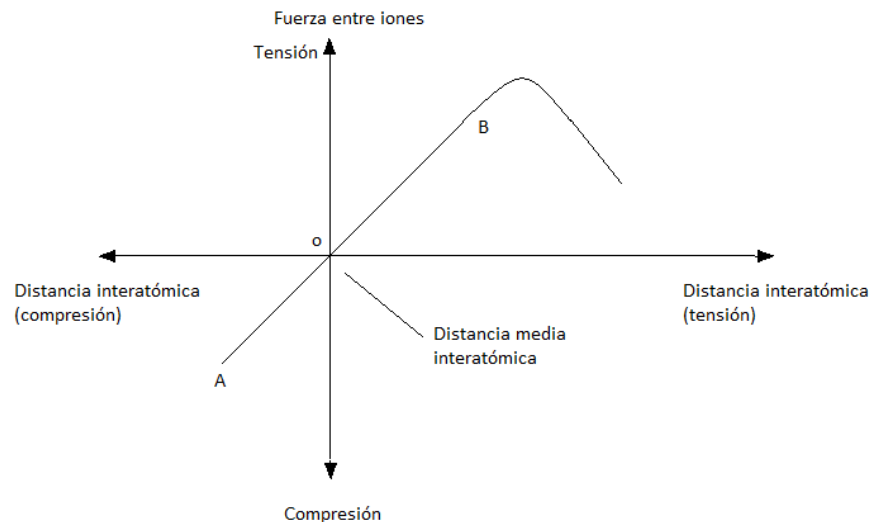


Figura N°02. Fuerzas función de la distancia a escala atómica.

Se postuló que para que una fractura produzca la propagación de grietas ha de ser promovida. La propagación de las grietas inicialmente formadas requiere que la energía de

deformación elástica debe ser por lo menos tan alta como la energía interfacial del sistema. Se señaló que la energía de fractura fue mucho mayor que la energía libre superficial.

Además de las consideraciones de energía, especialmente para la energía consumida por la deformación plástica, la forma de activación mecánica en la molienda de alta energía es importante. [45]

2.2.2. ETAPAS DE LA MOLIENDA MECÁNICA

Entre las operaciones que se producen en la molienda mecánica, como consecuencia de los continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de las esferas o cuerpos moledores, se destacan repetidas microforjas, soldaduras en frío (denominada así porque la temperatura a la que se produce es inferior a otras técnicas convencionales), proceso en el que las esferas consiguen adherir y unir diferentes partículas de polvos, y fracturas, donde las partículas de polvos se muelen, obteniéndose partículas más pequeñas. Además, puede coexistir una combinación de estos fenómenos en un sólo choque. [46]

Los choques entre partículas pueden ser esferas-polvo-esfera o esfera-polvo-pared interna del contenedor; en ambos casos el choque modifica la morfología de los polvos. Por un lado, cuando las partículas del material están siendo aplastadas, se están produciendo uniones frías, formándose partículas nuevas que están constituidas por combinación de constituyentes o de materia prima iniciales. Los constituyentes más frágiles tienden a unirse con los más dúctiles y la soldadura en frío lleva consigo la deformación plástica y la aglomeración de partículas, mientras que la fractura conlleva una reducción del tamaño de partícula. La interacción de los dos fenómenos conduce a un refinamiento y homogeneización de los constituyentes. Habitualmente, hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre los dos fenómenos, actuando cada uno sobre el otro y obteniéndose materiales de microestructura muy homogénea. La evolución particular de cada proceso depende de sus características y de los precursores (por ejemplo: precursores dúctiles y/o frágiles). [47]

Para estos equipos puede haber una diferencia en la energía de impacto o en la temperatura local justo después del impacto, lo que da lugar a los diferentes tipos de reacción de amorfización; tales como:

Tipo I: Una disminución continua del "tamaño de cristalito efectivo", que da eventualmente como resultado de la aleación amorfa.

Tipo II: Deformación plástica, debido al movimiento de los planos cristalinos por los defectos (vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento y maclas) de la aleación amorfa.

Tipo III: La formación de cristales intermetálicos, son productos obtenidos durante y posteriormente al proceso de molienda, dando como resultado la transformación de estos productos en una aleación amorfa homogénea.

Cuando se utiliza el equipo de molino vibratorio, el polvo permanece como tal en el molino durante todo el período de molienda. Consideraciones simples demuestran que la energía de impacto para estos diferentes equipos de fresado es de la misma magnitud. Sin embargo, la superficie de contacto entre una esfera y el material a moler es diferente, la superficie de contacto entre una esfera y una partícula de polvo será pequeña. Consecuentemente, en el instante del impacto, la energía de la esfera será transferida solamente a una pequeña parte de esa 'partícula de polvo'. En el molino planetario de esferas se forma una película delgada sobre las herramientas de fresado. Así, la superficie de contacto de la esfera con el material a moler será relativamente grande. Por lo tanto, la energía de la esfera se transferirá a un volumen relativamente grande en el instante de un impacto. En consecuencia, la temperatura local justo después de un golpe con una esfera será mayor en el equipo de molino vibratorio que en el molino planetario de esferas. Hasta el momento se han observado tres tipos de reacciones de amorfización. El tipo de reacción que se produce depende del equipo de fresado utilizado, que determina las condiciones locales durante la molienda, como la energía transferida por impacto, la temperatura local justo después de un impacto y el espesor laminar típico. [48]

Existen diferentes tipos de equipos de molienda de alta energía, que se utilizan para producir polvos aleados y reducción de tamaño mecánicamente; dependiendo de su

capacidad, técnica de fresado y arreglos adicionales para la refrigeración, calefacción, etc. existen los siguientes equipos: molino de vibración SPEX, molino planetario de esferas, molino comercial, molino de atrición entre otros nuevos diseños. En la presente investigación se trabajó con el molino de atrición conocido también por molino de esferas por agitación.

2.2.2.1. MOLINO DE ESFERAS POR AGITACIÓN

Un molino de esferas consiste en un tambor giratorio horizontal medio lleno con esferas pequeñas. A medida que la paleta gira dentro de la cámara las esferas chocan con las muestras; la tasa de moler aumenta con la velocidad de rotación, las esferas se ponen en movimiento por la rotación del eje central en el que se fijan los brazos secundarios, siendo fijo el cilindro. Hay un agitador dentro del cilindro que gira alrededor de su eje horizontal, los efectos combinados de la fuerza centrífuga inducida por esta rotación y gravedad hacen que las esferas suban y caigan sobre las partículas de polvo, la fuerza que actúa sobre las esferas es superior a la fuerza de gravedad. Otra parte importante del molino de esferas, consiste en una cámara horizontal con un impulsor que lleva la muestra del tanque a la cámara. Al establecer la velocidad del impulsor energizan la carga de esferas, provocando la reducción de tamaño de la muestra, debido al impacto entre las esferas y la pared de la cámara. Así la reducción de tamaño parece tener lugar por las colisiones entre las partículas y por las esferas. Un potente motor hace girar las turbinas, que a su vez agitan las esferas dentro de la cámara. [49]

Otro parámetro importante es la velocidad del agitador para la dispersión homogénea de la muestra dentro del tanque, además de la adición de surfactante para optimizar la dispersión y evitar la sedimentación de la muestra. [50]

El molino de esferas con agitador, está conformado de un eje agitador con turbinas, que acelera los elementos de molienda junto con la muestra en la cámara de molienda. Debido a las colisiones que existe entre la muestra y las esferas, implica la reducción de velocidad (colisión/desaceleración) de estos, se trasmite una parte de su energía para triturar las partículas sólidas del producto. [51] En la misma suspensión del producto y a la misma

velocidad del mecanismo agitador, la energía liberada depende únicamente de la masa de los elementos de la molienda. Si la energía liberada no fuera suficiente para la trituración de una partícula, debe usarse un elemento de molienda con un peso específico mayor.

Este tipo de molino, fue utilizado para aplicaciones en la industria química y farmacéutica; se aplicó más tarde para el polvo y metalurgia extractiva. Una moledora fue el primer molino de alta energía utilizada para la preparación de materiales de aleación mecánica. [46]

Los molinos de atrición, o molino de esferas por agitación consisten en una cámara de molienda cilíndrica con un eje de accionamiento que tiene múltiples impulsores que sobresalen de los ejes giratorios. Hay una amplia variedad de tipos de impulsores incluyendo discos planos, discos con diversas aberturas geométricas, y los anillos concéntricos. Este eje rotativo pone los medios finos, partículas y, posiblemente, un líquido en un movimiento de agitación. Los impulsores energizan las esferas, causando la reducción de tamaño de polvo a causa de impacto entre esferas, entre las esferas y las paredes del recipiente.

Se demostró que este tipo de molino puede, en algunos casos, ofrecer ciertas ventajas en comparación con otros molinos, por ejemplo, molinos de vibración. Para el compuesto ferrato de estroncio se activa en un molino de vibración y luego de una extensa “amorfización” tiene lugar a un breve fresado. Este resultado era perjudicial para el uso posterior de este material debido al deterioro de sus propiedades magnéticas. Es necesario que haya suficiente espacio entre las esferas y las partículas de polvo para moverse libremente en la cámara de molienda. El relleno depende del tipo de molino. Generalmente alrededor del 50 % del espacio se deja vacío, pero en los molinos Atrición (molienda por agitación de esferas) este valor es de 20-30 % [45].

El molino NETZSCH LMZ 05, es un equipo para moler y dispersar sólidos en líquidos. Apropia para el régimen de pasadas múltiples, trabaja según el sistema de molinos de microesferas con agitador, en el cual un eje agitador acelera los elementos de molienda en el recipiente de molienda. Gracias a la posición horizontal de la cámara, con este mecanismo agitador, se logra una activación de los elementos de molienda en todo el

contenido de la cámara (alto rendimiento y mínimo esfuerzo de la molienda, granulometría muy estrecha). Dependiendo del comportamiento térmico del producto, la cámara del molino puede refrigerarse [52].

En el tratamiento mecánico de los polvos de uno o más componentes, se han observado fenómenos asociados a la “activación mecánica” que incluyen: la reducción del tamaño de partícula/cristalito y consecuentemente un aumento de la superficie específica, la amorfización de las fases cristalinas, creación de defectos estructurales, transformaciones de fase, transiciones orden-desorden, cristalización a partir de estados amorfos y reacciones químicas que han permitido el desarrollo de fases metaestables con propiedades físicas y químicas únicas. Las ventajas de la molienda de alta energía frente a reacciones de estado sólido convencional y procesos químicos en disolución, es que se hallan en capacidad de preparar directamente polvos nanoparticulados en grandes cantidades a temperatura ambiente a partir de materias primas de bajo costo, la utilización de equipos relativamente baratos y su simplicidad. [53]

2.3. MATERIA PRIMA

2.3.1. FERRITA

La ferrita con la estructura de espinela (AB_2X_4) forman un grupo tecnológicamente importante de materiales [54], ya que presentan amplia variedad de propiedades electromagnéticas en función de la estructura y composición, conocido también como óxido ferrimagnético, teniendo como forma general $MeFe_2O_4$, donde Me es un ion metálico divalente. [55]

El ferrimagnetismo es un fenómeno de magnetización permanente que poseen algunos materiales cerámicos. Las características macroscópicas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares; la diferencia entre ellos sólo reside en el origen de los momentos magnéticos. El ferrimagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de modo que no todos los momentos magnéticos de una muestra están alineados en la misma dirección y sentido. Algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí. Sin embargo, estos momentos

magnéticos no consiguen anular por completo la magnetización. Esto se debe a que algunos materiales cerámicos poseen átomos o iones con momentos magnéticos diferentes y cuando estos momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, se produce un momento magnético neto en una dirección. Este tipo de materiales se llaman ferritas. Estas ferritas tienen baja conductibilidad y son útiles para muchas aplicaciones eléctricas y magnéticas tales como transformadores de alta frecuencia.

Las magnetizaciones de saturación de los materiales ferrimagnéticos no son tan altas como las de los ferromagnéticos. La magnetita es un material ferrimagnético de las llamadas "ferritas" u "óxidos ferrimagnéticos" [56].

Las ferritas son una gran clase de óxidos con propiedades magnéticas notables, que han sido investigadas y aplicadas durante los últimos 50 años. Sus aplicaciones abarcan una gama impresionante que se extiende desde los circuitos integrados de ondas milimétricas para manejo de potencia, simples imanes permanentes, y la grabación magnética. Estas aplicaciones se basan en las propiedades básicas de ferritas: una magnetización de saturación significativa, una alta resistividad eléctrica, las bajas pérdidas eléctricas, y una muy buena estabilidad química. Las ferritas se pueden obtener en tres sistemas cristalinos diferentes por muchos métodos, y la viabilidad para preparar un número virtualmente ilimitado de soluciones sólidas abre los medios para adaptar sus propiedades para muchas aplicaciones [57].

Recientemente, los avances de la ciencia y la ingeniería sugieren que los nanomateriales tienen la acción prometedora en el campo de la purificación del agua de una manera rentable con alta adsorción y eliminación de los metales pesados. Sin embargo, los nanomateriales magnéticos tienen una gran superficie y una alta capacidad de adsorción, además, son fácilmente separables (sin filtración y sin centrifugación) utilizando la fuerza magnética externa, demostrando sus ventajas sobre otros nanocompuestos. Entre los posibles nanomateriales magnéticos, se encuentran las ferritas de espinela inversa y sus materiales compuestos, los cuales han sido ampliamente utilizados para aplicaciones de tratamiento de agua debido a sus ventajas únicas, como gran área superficial, sus propiedades magnéticas, su rápida recuperación y la estabilidad química. Sin embargo, para sintetizar estas nanopartículas magnéticas requiere el uso de productos químicos, causando

una contaminación secundaria al medio ambiente. Por lo tanto, preparar un nanomaterial magnético eficaz y eficiente a través de una ruta verde es de gran interés para los investigadores [58]

2.3.2. GRAFENO

El grafeno fue descubierto por Novoselov y Geim [29] como el primer material estable de dos dimensiones, con una estructura similar a un panal de abejas. El grafeno posee muchas propiedades físicas y químicas superiores, tales como una alta conductividad electrónica y térmica, gran resistencia mecánica, lo cual es atractivo para numerosas aplicaciones [59], incluido el transporte cuántico electrónico, espacio de banda sintonizable, extremadamente alta movilidad, alta elasticidad, y la modulación electromecánica [60]. Convirtiéndolo en un material ideal para los estudios fundamentales, así como para potenciales aplicaciones; como dispositivos nano-electrónicos [61], descontaminante de agua [62], etc. Los resultados obtenidos por la espectroscopia Raman se pueden utilizar como un método rápido y sin ambigüedades para determinar el número de capas [63], aproximar el tamaño del cristal [64], la energía de banda prohibida [65], entre otros estudios para el grafeno.

Actualmente existen muchos métodos para obtener grafeno, pero ninguno es perfecto, ya que generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable, y los que generan altos rendimientos de producción dan lugar a grafenos con mayor número de defectos.

2.3.3. DIATOMITA

La diatomita se ha utilizado para la adsorción de diferentes metales pesados de agua y aguas residuales, ya sea en su forma natural o modificada (químicamente o térmicamente), presentando resultados muy prometedores y positivos. Recientemente, se utilizó la tierra de diatomeas en bruto y modificada, como adsorbente para remover cromo, cobre, iones de cadmio y plomo. [66]

El proceso de adsorción se puede optimizar si un gran número de grupos funcionales están presentes en la composición del material. Por esta razón, la idea es cubrir un material que tiene una alta porosidad, para ser el portador, como fue elegida la diatomita, ya que

presenta alta porosidad que contiene hasta un 80 a 90% de huecos con grupos -Si-OH libres en la superficie. [67]

La tierra de diatomeas o diatomita es un polvo y un mineral no metálico, este mineral está compuesto por rocas sedimentarias silíceas formadas por la acumulación y sedimentación de algas microscópicas unicelulares llamadas diatomeas, que son algas muy pequeñas (generalmente $<100\ \mu\text{m}$) que pueden vivir en agua salada tanto como en agua dulce dependiendo de su especie [68]. Estas algas son muy abundantes y viven en la mayoría de ecosistemas acuáticos individualmente y/o en colonias, que se depositan en los sedimentos del fondo, junto con la arcilla, cuarzo y otros minerales. La diatomita se forma durante cientos de millones de años de acumulación y la transición geológica de los minerales mixtos. La diatomita tiene características físicas y químicas especiales, a saber, una gran superficie específica y alta capacidad de adsorción. En los análisis de microscopía, se revela la presencia de poros microscópicos con numerosas cavidades finas y canales. [69] La estructura de la pared celular única de diatomeas significa que la diatomita es ampliamente utilizada en los campos de la ingeniería química, ingeniería ambiental, material de construcción, la agricultura y la filtración industrial. [70] La demanda de este recurso no renovable aumenta anualmente con un rápido desarrollo industrial. Para el uso de la diatomita es necesario eliminar la arcilla, cuarzo, minerales de óxido de metal y materia orgánica, ya que presenta estos contaminantes dependiendo del lugar de extracción. Sin embargo, la estructura microscópica especial de diatomeas hace que sea difícil de purificar la tierra de diatomeas. Hay muchos métodos para purificar la tierra de diatomeas, que incluyen clasificación en seco, húmedo, la lixiviación ácida, separación magnética, flotación caliente y calcinación. [71] en este trabajo no se realizó ningún proceso de purificación.

Además, se utilizó diatomita de la región de Piura que contiene principalmente dióxido de silicio, seguido por óxido de calcio, entre otros elementos en menor cantidad como óxidos de hierro, aluminio, potasio, sodio y manganeso (ANEXO 3). Presenta una estructura porosa, tridimensional y amorfa.

CAP 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica donde la dispersión inelástica de luz monocromática, por lo general a partir de una fuente de láser, interactúa con una muestra. Durante las mediciones Raman de la muestra (sólido, líquido o gaseoso) se irradia con una fuente de láser en el rango de la luz infrarroja o ultravioleta cercano visible. A continuación, la luz dispersada se reúne con un sistema de lentes y se envía a través de un espectrofotómetro para obtener un espectro Raman. La frecuencia de los fotones que forman la fuente de luz monocromática puede cambiar al interactuar con la materia. En este proceso la muestra absorbe los fotones entrantes y luego re-emite con la misma o a diferente frecuencia. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente y por lo tanto, es muy fuerte y se denomina dispersión de Rayleigh (elástico). El segundo proceso de dispersión es inelástica y tiene una frecuencia alterada o cambiada y es conocido como dispersión Raman. Es muy débil ($\sim 10^{-5}\%$ del haz incidente). Dos tipos diferentes de dispersión Raman se pueden distinguir, por la dispersión Stokes, donde se reduce la frecuencia de la luz dispersada y la dispersión anti-Stokes donde la frecuencia resultante de luz dispersada aumenta. Estos (Raman) cambios característicos proporcionan valiosa información sobre los cambios de vibración, de rotación y a bajas frecuencias, cambios en las muestras. [72]

El espectrómetro Raman utilizado en nuestro trabajo es un Triplo modelo T64000, Marca Horiba Jobin Yvon con un detector CCD - OPEN-3LD / R con la respuesta cuántica de aproximadamente el 40%, casi lineal entre (200-1050) nm y se enfría termoeléctricamente. Se puede realizar un microanálisis ya que contiene objetivos con focales de 10X, 50X y 100X, y con un mapeo, con una resolución de 5 nm, Micro-Raman; el láser de excitación es el Verde operando a 532 nm con una potencia máxima de 5W.

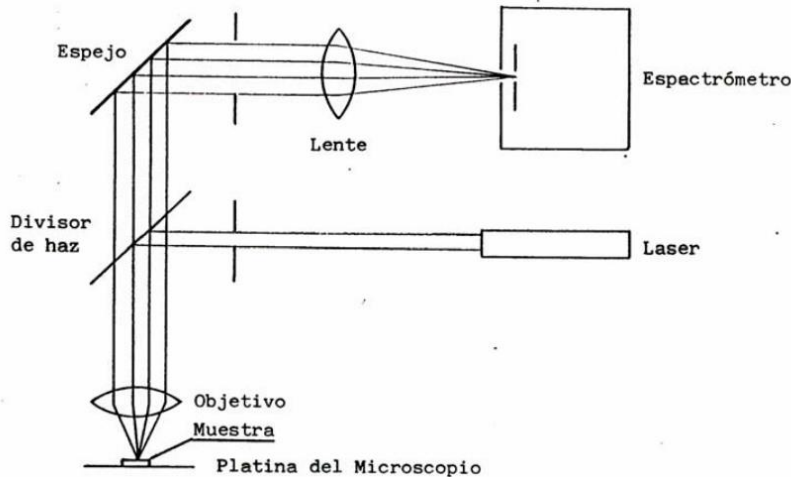


Figura N°03. Esquema del espectrómetro Raman con sistema microscópico.

En la figura N°03 se muestra un diagrama típico de un microscopio Raman, donde la fuente de iluminación Laser se dirige a un separador de haz situado en el microscopio. La radiación es enfocada en la muestra por un objetivo (x100, x50, x10), que sirve también para recoger la señal Raman de la muestra, y enviada, a través del separador de haz, al espectrómetro y, por último, al sistema de detección. [73]

3.2. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (MEB), es uno de los métodos más utilizados en la caracterización de materiales. Un haz de electrones es enfocado a una pequeña sonda y explora a través de la superficie de la muestra. El resultado es la interacción de los electrones primarios con la muestra, que se debe a la generación de electrones secundarios, recogidos para la formación de la imagen que da una impresión de tres dimensiones de la topografía de la superficie de la muestra. La resolución en un SEM está limitada por el diámetro de la sonda de electrones y el volumen de la interacción de la sonda dentro de la muestra.

De todas las formas de radiación resultante de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (< 50 eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones

retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados [74]. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

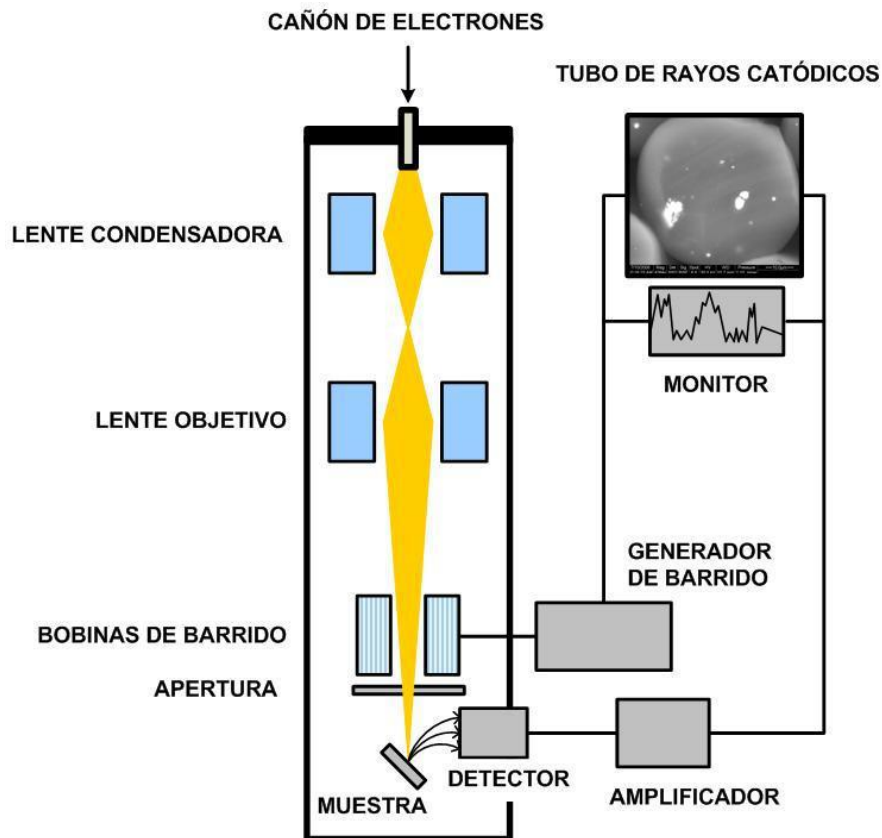


Figura N°04. Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Barrido [74].

En la figura N°04. Se muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones se suele generar por emisión termoiónica o por emisión de campo a partir de

un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada T, para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción Φ del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo. Por otra parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. [75] Se usó microscopio de barrido electrónico (MEB) Carl Zeiss EVO MA 10,

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) consiste del paso de radiación IR a través de una muestra. Una parte de la radiación IR es absorbida por la muestra, otra es transmitida a través de la muestra al no interactuar con la muestra y otra parte reflejada. Un detector se coloca de manera tal que colecte la radiación que pasa a través de la muestra. Como resultado se obtiene un espectro, creando una huella de la estructura molecular de la muestra. La interacción de la radiación IR con las moléculas producen picos que corresponden a absorciones que producen vibraciones de los enlaces atómicos en las moléculas que componen la muestra. La técnica de espectroscopia IR es una técnica de análisis cualitativo, sin embargo, es posible en algunos casos usarla para cuantificar materiales [76]. Se utilizó el equipo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) modelo IRTracer-100 modo ATR marca Shimadzu,

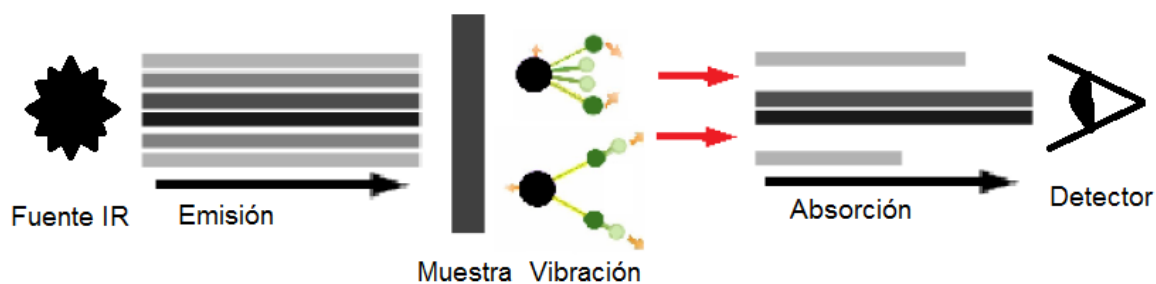


Figura N°05. Diagrama del principio de operación de la técnica de espectroscopia IR [77].

En la figura N°05 se observa como con una fuente de radiación IR emite un continuo de longitudes de onda asociadas a un número de onda, el cual al interactuar con la muestra hace vibrar moléculas y en dependencia de la molécula ocurrirá una absorción, dicha absorción es censada por el detector y con esa información se construye un espectro IR.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

La absorción atómica, se puede definir como una técnica capaz de detectar y determinar la concentración de un elemento en una muestra mediante la medición de la absorción de radiación producida por el vapor atómico a partir de la muestra a una longitud de onda que es específica y característica del elemento en consideración como la determinación de ciertos metales, análisis de aguas, suelos, toxicología, etc. Tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes. La técnica de atomización más usada es la de Absorción Atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una flama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno. [78] Se utilizó el equipo de absorción atómica modelo AA-7000 marca Shimadzu.

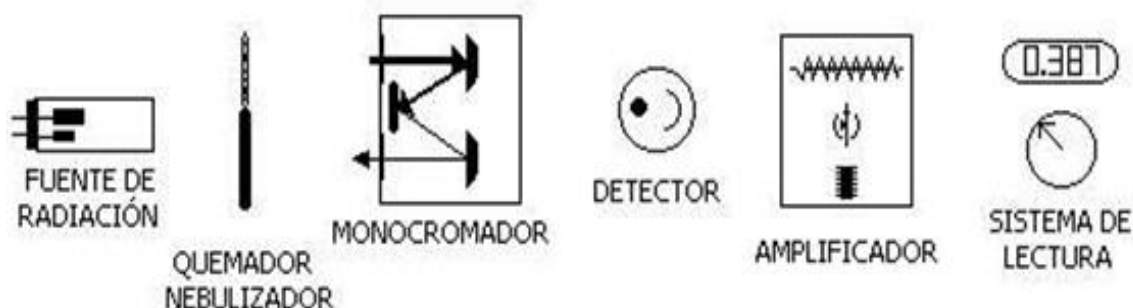


Figura N°06. Componentes del espectrofotómetro de Absorción atómica. [79]

Como se muestra en la figura N°06. El espectrofotómetro está conformado por:

- 1) Una fuente de radiación que emite una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- 2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un Quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, favorece la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separa la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran ha dicho sistema.
- 5) Un detector o transductor, capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente es convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc.

La técnica de absorción atómica en flama en forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta

señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción es el fenómeno mediante el cual una onda electromagnética se desvía de su trayectoria cuando interactúa con objetos cuyas dimensiones son comparables a su longitud de onda. Esta técnica es útil para la determinación de estructura de materiales con orden periódico [80]. Los rayos x son ondas electromagnéticas con longitud de onda del orden de 10^{-10} m, que al interactuar con los planos de átomos del material que se desea analizar son desviados (dispersados o difractados) de su trayectoria. El haz de rayos x incide sobre un cristal en forma especular, ocurriendo una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. Como podemos ver de la figura N°07, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\text{seno}(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces a la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg.

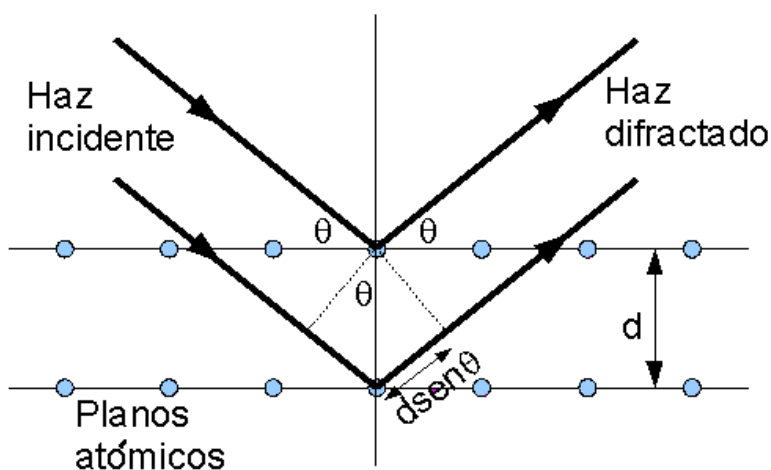


Figura N°07. Cuando los frentes de onda emergentes (tras la reflexión) están en fase, se observará intensidad reflejada, cumpliendo la ley de Bragg.

El campo eléctrico de la onda incidente hace oscilar la nube electrónica de los átomos del material con los cuales interactúa. Los electrones con cargas eléctricas, que al ser sometidos a oscilaciones forzadas de la onda incidente (movimiento acelerado), emiten radiación electromagnética de la misma frecuencia de la onda incidente, transformándose en una fuente emisora de ondas secundarias que se propaga por el material o por fuera de él. Por ser ondas generadas en planos atómicos cercanos entre sí, estas ondas emitidas guardan una relación de fase entre sí y por consiguiente pueden superponerse generando un patrón de interferencia tridimensional al cual se le conoce como difractograma.

La toma de datos de Difracción de Rayos X, se realizó en un difractómetro marca PHILIPS (PANalytical) modelo XPERT-MPD, para la preparación y montaje de las muestras se utilizó un porta muestra convencional de acero (acabado en níquel). Se trabajó bajo las siguientes condiciones; voltaje 45 kV, corriente 40 mA, muestreo $0.03^\circ 2\theta$, rango de medición $5-80^\circ 2\theta$, radiación $\text{CuK}\alpha$, tipo de barrido continuo.

CAP 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACIÓN DE NANOPARTICULAS DE FERRITA

Existen diversos métodos para obtener nanopartículas de ferrita, tanto físicos como químicos, para la síntesis se trabajó con un molino de esferas por agitación.

El molino por agitación de esferas o atrición, tiene un funcionamiento de recirculación, el cual consiste en que el producto es llevado por una bomba desde un tanque hasta el molino siendo luego devuelto al tanque. Para una óptima operación, es condición importante una agitación intensiva del producto en el tanque de formulación, ver figura N°08.

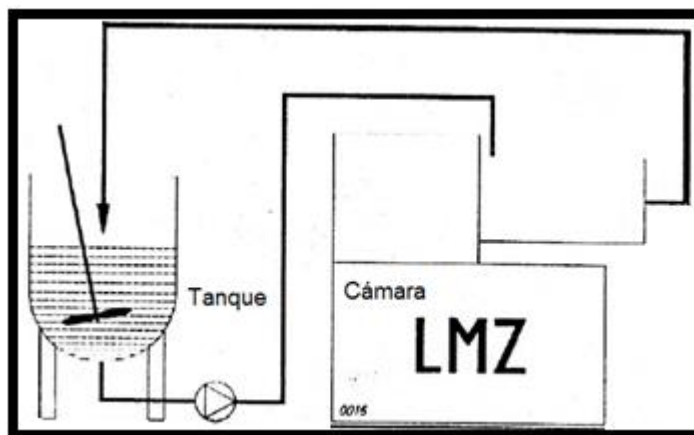


Figura N°08. Funcionamiento de recirculación.

En el presente trabajo se utilizó ferrita natural de la región Piura. Para el proceso de obtención de nanopartículas de ferrita se siguió los siguientes pasos:

- Se hizo pasar la muestra de ferrita a través de un tamiz de 355 micras.
- Se trabajó la muestra de ferrita con un molino por agitación de esferas NETZSCH LMZ 05 para un tiempo de 2 horas, se utilizó las esferas considerando la densidad y el tamaño de 3852 Kg/m^3 y 0.9 mm respectivamente, trabajando con un volumen al 70% del agua destilada para las esferas, obteniendo los siguientes datos como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados en la molienda mecánica

Agua destilada	4000 ml
Esferas (ZnO ₂)	1348.2 g
Muestra (Ferrita)	40 g

c) Luego se dejó secar la muestra a temperatura ambiente.

c) Se trabajó la muestra restante para un tiempo de dos horas, usando esferas de menor tamaño de 0.25 mm aproximadamente y 1348.2 g, utilizando los mismos parámetros mostrados en la tabla 1; finalmente se dejó secar.

4.2. SINTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO

En el presente trabajo se obtuvo óxido de grafeno por método de Hummers, modificado a condiciones de laboratorio. En el proceso de oxidación se producen iones que intercalan entre el espacio interlaminar del grafito. Para que ocurra esto se mantuvo la temperatura de reacción baja para integrar los reactivos oxidantes al grafito y evitar la reacción abrupta y rompimiento de las hojas de grafeno [81]. La primera etapa parte con 1 gramo de grafito Merck con un tamaño de 300 µm y un 98-99% de carbono, mezclado con bicarbonato de sodio, luego se adicionó bajo agitación constante ácido sulfúrico, seguidamente se adicionó permanganato de potasio lentamente, se dejó por un tiempo de 2 horas. Ocurrida la primera etapa se adicionó agua, con lo que se elevó la temperatura hasta aproximadamente 98°C por el calor de hidratación del ácido sulfúrico, manteniéndose esta temperatura durante 30 minutos; ya que esta etapa provee de oxígeno al sistema. Para finalizar la reacción de oxidación se agrega finalmente peróxido de hidrogeno ya que inactiva la acción del ion permanganato oxidándose hasta el Mn^{4+} . Para recuperar el óxido de grafeno, la solución se lava dos veces con una solución de agua, ácido clorhídrico y etanol. Siendo el ácido clorhídrico el responsable de la remoción de iones SO_4^{2-} y Mn^{4+} remanentes. Finalmente se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. [82]

4.3. SINTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Hay distintos métodos para la reducción del óxido del grafeno (ANEXO 4), dependiendo del tipo de aplicación a la cual se va a utilizar [83]. Un método fácil y accesible para la reducción de óxido de grafeno es bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV). En cuanto al fenómeno y el rendimiento de la reducción asistida por la radiación ultravioleta, se produce por un calentamiento local de las hojas de óxido de grafeno, para causar un proceso de desoxigenación térmica, formándose el grafeno. debido a la relativamente fuerte absorción de la luz ultravioleta en las hojas de óxido de grafeno [84] Tratándose, el calentamiento local dentro de las hojas de óxido de grafeno en una solución acuosa es decir dispersando en agua por un baño ultrasónico, para luego ser irradiado por la luz ultravioleta.

4.4. PREPARACIÓN DE LA DIATOMITA

En el presente trabajo se utilizó diatomita porosa, la cual se obtuvo de la región de Piura, sin ningún proceso de purificación, que contiene principalmente dióxido de silicio, seguido por óxido de calcio entre otros elementos en menor cantidad como hierro, aluminio, potasio, sodio y manganeso, presentando una estructura porosa, tridimensional y amorfa. Para la reducción de tamaño de la diatomita se “molió” en una chancadora de mandíbulas para pasar por una chancadora cónica. Luego de los procesos de reducción de tamaño esta se clasificó en tamices ASTM entre -30 y +100 (0.6 y 0.15 mm respectivamente) utilizando un rotap.

4.5. FORMACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

4.5.1. FORMACIÓN DE LA DIATOMITA/rGO

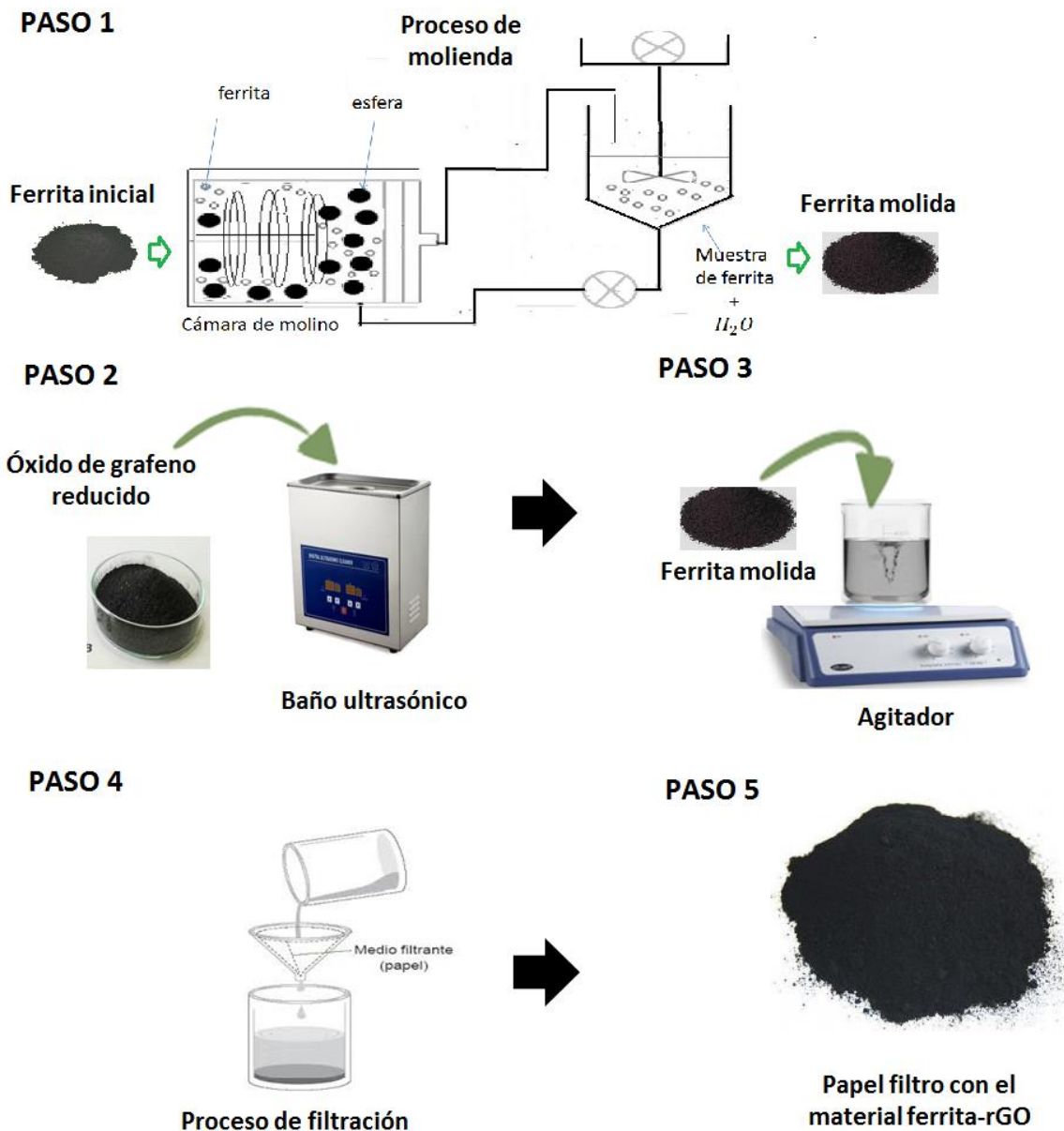
El proceso de formación del material compuesto para la diatomita con el rGO, está descrito en el esquema N°1.



ESQUEMA 1. Muestra el proceso para obtener el material compuesto a base de diatomita y óxido de grafeno reducido, muestra los siguientes pasos: 1) se dispersó con agua el óxido de grafeno reducido por baño ultrasónico, 2) luego se adicionó la diatomita al óxido de grafeno reducido dispersado en agua bajo agitación constante, 3) después se dejó decantar, para filtrar al vacío, para la obtención del material compuesto y 4) finalmente después de filtrar, se colocó sobre papel filtro sobre lunas de reloj, poniendo a secar a una temperatura de 80°C.

4.5.2. FORMACIÓN DE LA FERRITA/rGO

El proceso de formación del material compuesto para la ferrita con el rGO, está descrito en el esquema N°2.



ESQUEMA 2. Muestra el proceso para obtener el material compuesto a base de la ferrita y óxido de grafeno reducido, muestra los siguientes pasos: 1) se redujo el tamaño de partícula de la ferrita, 2) se dispersó con agua el óxido de grafeno reducido por baño ultrasónico, 3) luego se adicionó la ferrita molida al óxido de grafeno reducido dispersado en agua bajo agitación constante, 4) después se dejó decantar, para filtrar al vacío, para la obtención del material compuesto y 5) finalmente después de filtrar, se colocó sobre papel filtro sobre lunas de reloj, poniendo a secar a una temperatura de 80°C.

4.6. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES CON METALES PESADOS

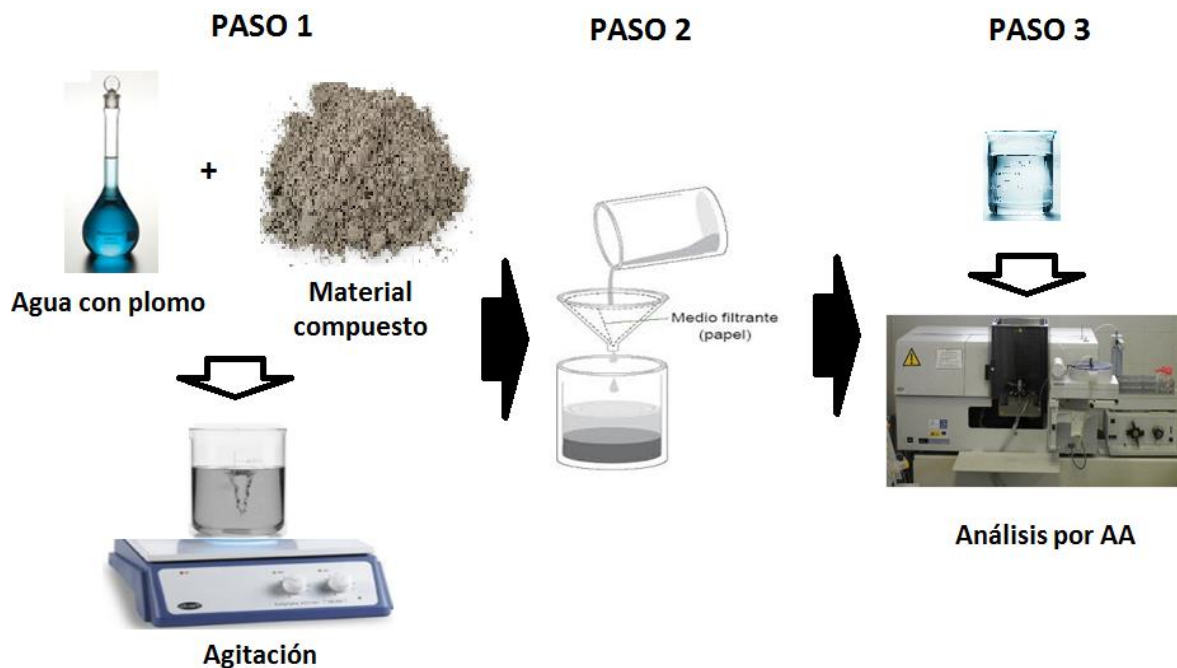
Se usó nitrato de plomo para la solución del plomo, el cual se utilizó en las pruebas de adsorción. Todos estos productos químicos se obtuvieron de Sigma Aldrich con una pureza superior al 99%. Se diluyó en agua destilada para obtener una concentración de 50 ppm y 200 ppm.

4.7. REMOCIÓN DE METALES PESADOS CON EL MATERIAL COMPUESTO

En el proceso de remoción se utilizó el mismo procedimiento para cada material compuesto (diatomita-rGO y ferrita-rGO), como se muestra a continuación:

- a. Una vez obtenido cada material compuesto, de ferrita y diatomita cada uno con óxido de grafeno reducido, se dispersó un gramo de cada material compuesto en agua.
- b. Luego para cada material se adicionó 100 ml de una solución preparada de plomo a una concentración de 50 ppm, dejando bajo agitación constante de 2 horas.
- c. Luego se filtró, con el objetivo de retener la mayor cantidad de plomo sobre el material compuesto utilizado, luego se analizó por AA.
- d. Se verificó que material compuesto retenía mayor cantidad de plomo, para luego ser analizado a una concentración de 200 ppm de plomo, repitiéndose los pasos b y c.

Para mayor detalle, se muestra el esquema 3, donde se puede apreciar el proceso de purificación.



ESQUEMA 3. Proceso de purificación, para remover plomo del agua muestra los siguientes pasos: 1) el material compuesto, se dispersó en la solución preparada de plomo, dejando bajo agitación constante. 2) Luego se filtró, con el objetivo de retener la mayor cantidad del metal pesado sobre el material compuesto utilizado; 3) finalmente se analizó por AA el agua obtenida en el precipitado después del filtrado.

CAP 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Una vez obtenido cada material (ferrita y diatomita), su compuesto con rGO y utilizarlo en el tratamiento de aguas residuales, se caracterizó obteniendo los siguientes resultados.

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

5.1.1. CARACTERIZACIÓN POR RAMAN

Se graficó los datos obtenidos por la espectroscopia Raman para los derivados de carbono como se muestra en la figura N°09. Se trabajó en la región de 1050 a 1900 cm^{-1} . Se utilizó el equipo de espectroscopia Raman Triplo modelo T64000, operando a 532 nm con una potencia de 1W.

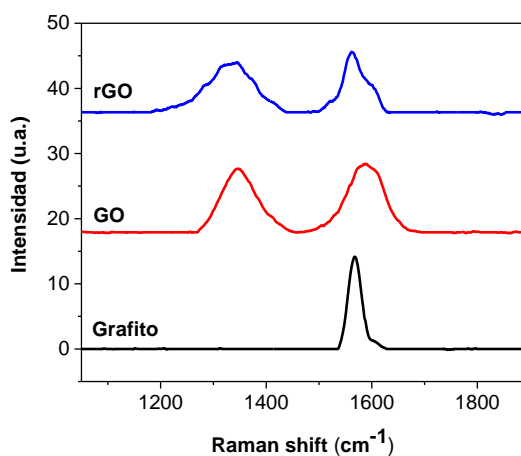


Figura N°09. Espectroscopia Raman, para el grafito, Óxido de Grafeno (GO) y Óxido de Grafeno reducido (rGO).

5.1.2. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, número de scans 20, resolución 4 cm^{-1} de 400 a 4000 cm^{-1} . En la figura N°10 se estudió para los derivados del carbono.

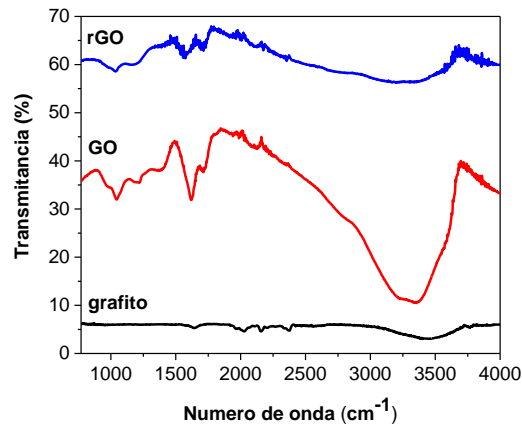


Figura N°10. Espectro FTIR-ATR de la matriz de grafito comparado con las multicapas de GO y rGO.

5.1.3. CARACTERIZACIÓN POR DRX

La Difracción de Rayos X, se trabajó con el difractómetro marca PHILIPS (PANalytical) modelo XPERT-MP. En la figura N°11 se analizó cada material en la región de 5° a 80°.

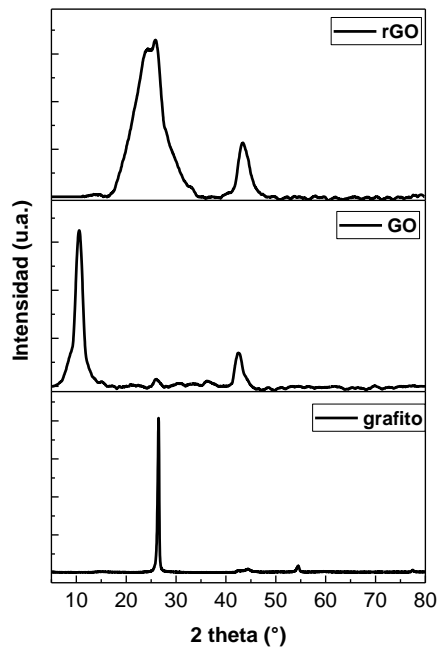


Figura N°11. Difractogramas para el grafito, Óxido de Grafeno (GO) y Óxido de Grafeno reducido (rGO).

5.2. CARACTERIZACIÓN DE DIATOMITA

5.2.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Para estudiar que compuesto presenta la diatomita se caracterizó por FTIR, tal como se muestra la figura N°12.

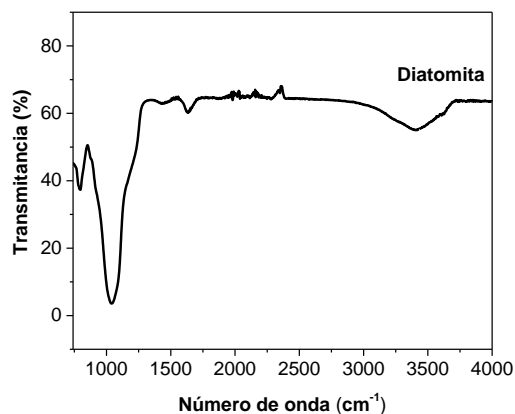


Figura N°12. Espectro FTIR-ATR de la diatomita.

5.2.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX

Se analizó la diatomita, en la figura N°13 muestra el difractograma, para un rango de 5° a 80°.

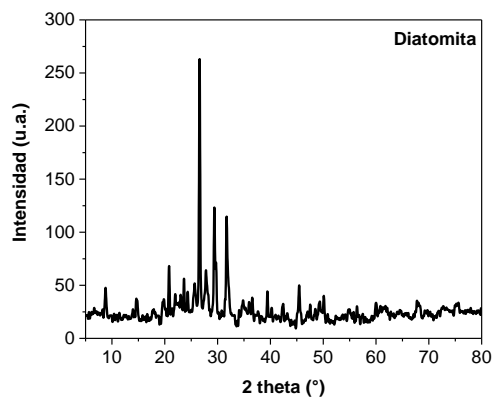


Figura N°13. Difractograma para la diatomita

5.2.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB

Para el estudio de la morfología se trabajó con el microscopio de barrido electrónico (MEB) Carl Zeiss EVO MA 10, como muestra la figura N°14 para la diatomita.

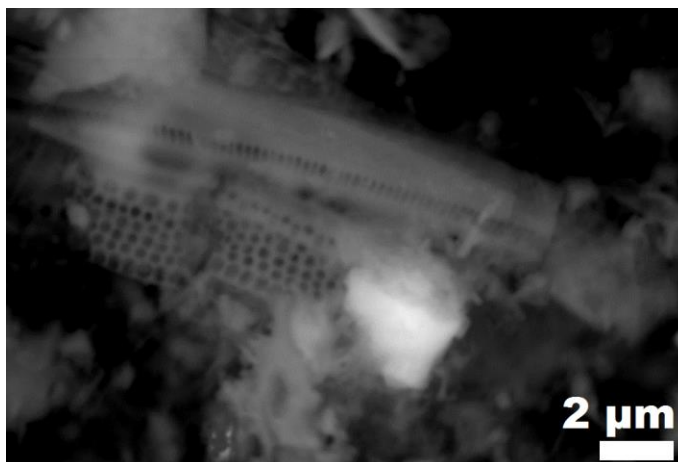


Figura N°14. Imagen MEB para la diatomita.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FERRITA

5.3.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Para la ferrita se estudió por FTIR, comparando la ferrita inicial y después del proceso de molienda, como muestra la figura N°15.

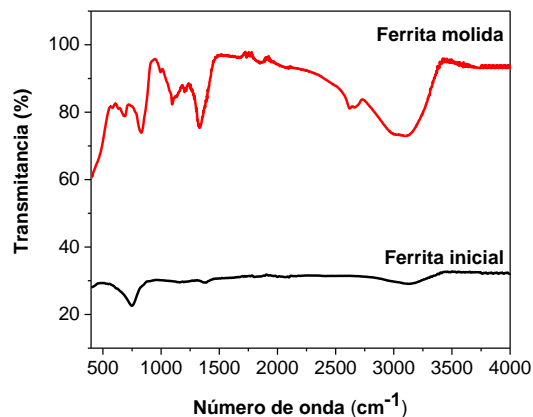


Figura N°15. Espectro FTIR-ATR comparando la ferrita inicial y ferrita molida.

5.3.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX

Se trabajó en la reducción de tamaño de la ferrita por molienda mecánica y se caracterizó por DRX.

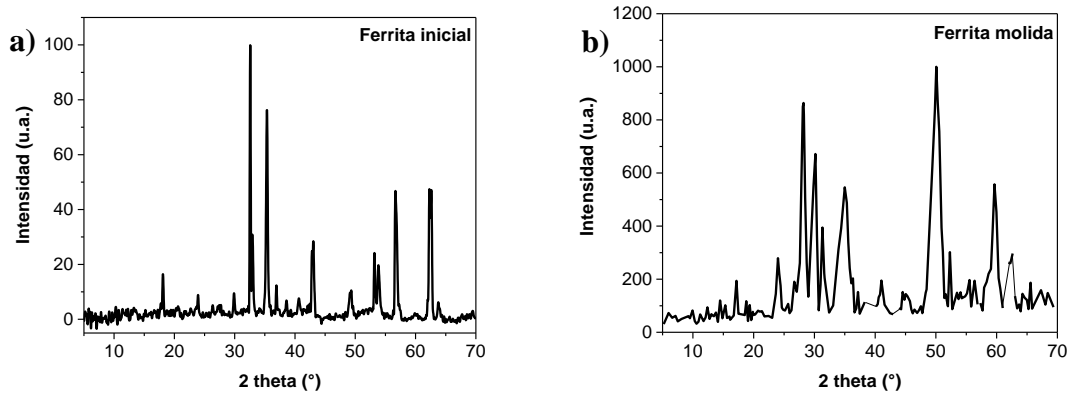


Figura N°16. Difractogramas, para la muestra inicial de ferrita comparada con la ferrita molida

5.3.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB

En la figura N°17, muestra la caracterización por MEB, comparando la morfología de las partículas de ferrita antes y después del proceso de molienda.

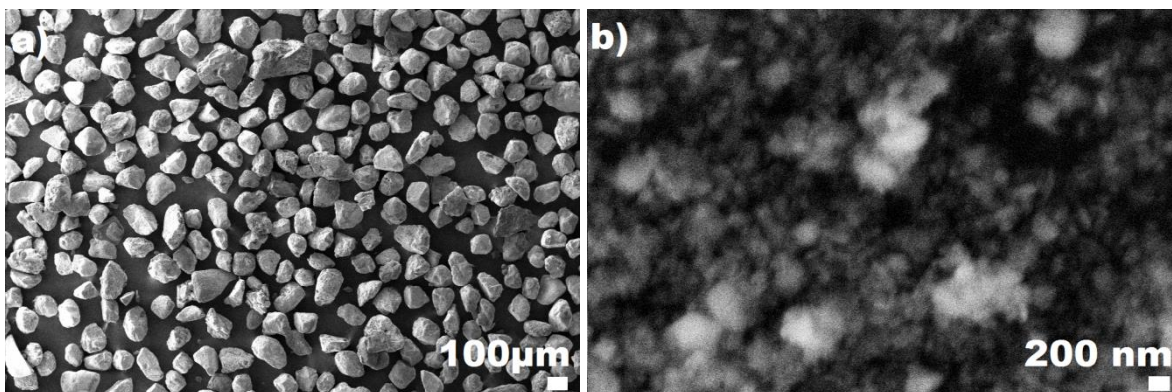


Figura N°17. Imagen MEB para a) la ferrita inicial y b) después del proceso de molienda.

5.4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DIATOMITA/rGO

5.4.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Una vez obtenido el rGO, se formó el material compuesto con diatomita como se muestra en la figura N°18.

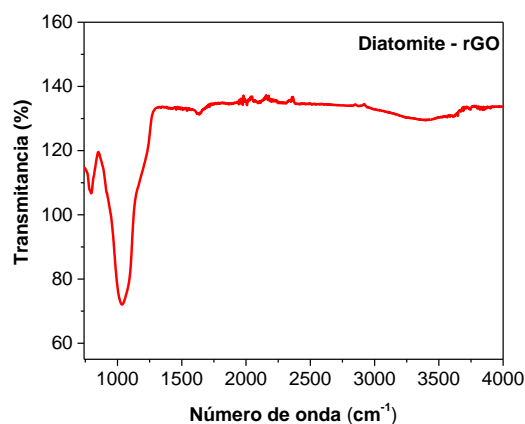


Figura N°18. Espectro FTIR-ATR para el material compuesto diatomita-rGO.

5.4.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX

Ahora analizamos para la diatomita con rGO, en la figura N°19 muestra los patrones de difracción de rayos X, para un rango de 5° a 80°.

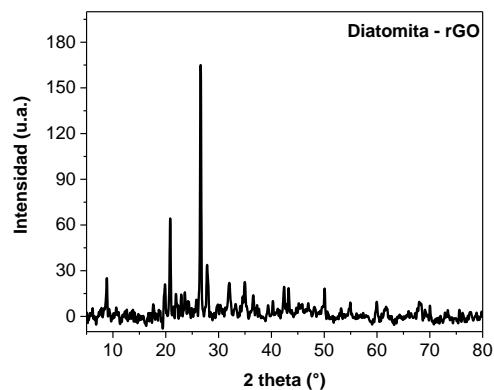


Figura N°19. Patrones DRX para el material compuesto de diatomita con rGO.

5.4.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB

Para el estudio de la morfología se caracterizó por MEB el material compuesto de diatomita-rGO.

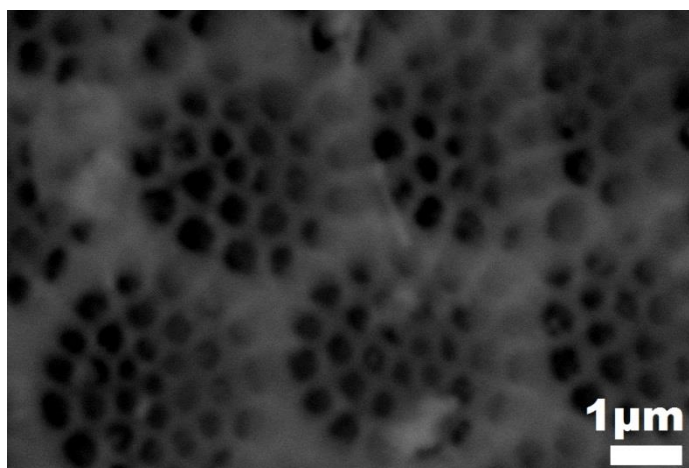


Figura N°20. Imagen MEB para el material compuesto de diatomita con rGO.

5.5. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FERRITA/rGO

5.5.1. CARACTERIZACIÓN POR FTIR

Una vez obtenido el rGO, se formó el material compuesto ferrita-rGO, se estudió por FTIR, como muestra la figura N°21.

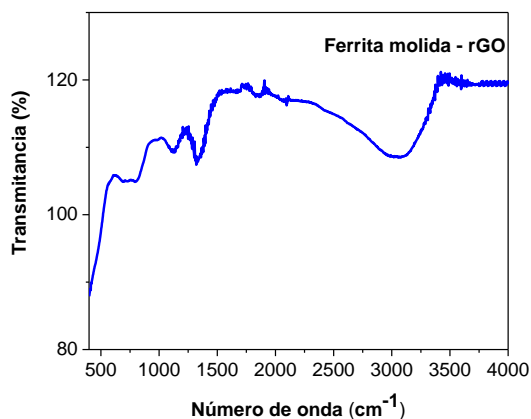


Figura N°21. Espectro FTIR-ATR para el material compuesto ferrita-rGO.

5.5.2. CARACTERIZACIÓN POR DRX

La figura N°22, muestra el estudio del material ferrita-rGO, caracterizado por la difracción de rayos X

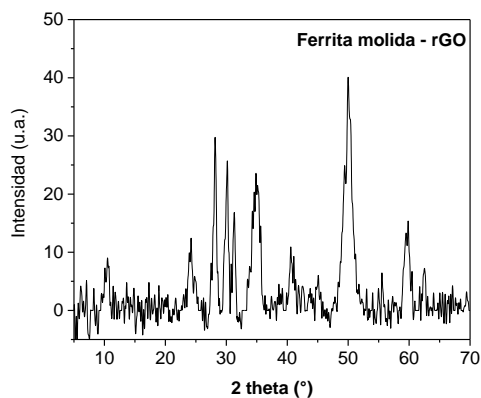


Figura N°22. Patrones DRX para el material compuesto por la ferrita molida y rGO.

5.5.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB

Se estudió la morfología del material ferrita-rGO con la caracterización MEB, como se muestra en la figura N°23.

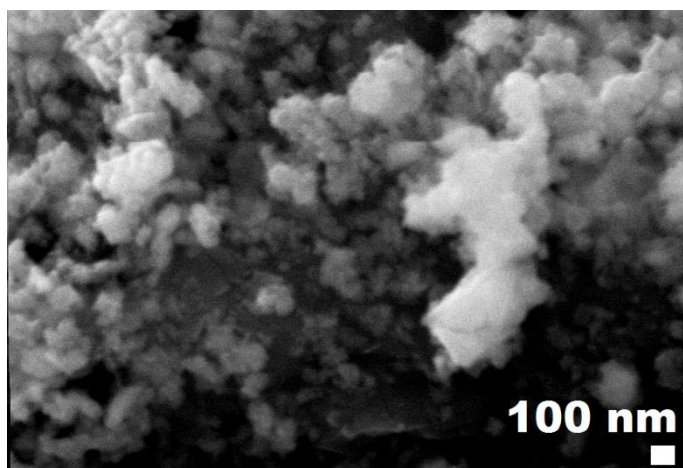


Figura N°23. Imagen MEB para el material compuesto de ferrita con rGO.

5.6. PROCESO DE LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

5.6.1. CARACTERIZACIÓN POR AA

Para el análisis del plomo después del tratamiento de purificación, se utilizó el equipo de espectroscopia de absorción atómica modelo AA-7000 marca Shimadzu.

Se trabajó con un gramo de cada material, para 100 ml de agua con plomo a una concentración inicial de 50 ppm.

Tabla 2. Estudio de la remoción del plomo dentro del agua.

Material compuesto	Concentración final de plomo (ppm)
Diatomita	0.65
Ferrita molida	4.56
Diatomita-rGO	0.21
Ferrita-rGO	1.15

CAP 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se preparó materiales compuestos, para una mayor adsorción de metales pesados, buscando la sinergia entre ellas, combinando varios factores; entre ellos, gran superficie y porosidad. Utilizando diatomita y materiales magnéticos, aplicados para la remoción de contaminantes procedentes de soluciones acuosas. La ferrita es considerada un adsorbente por su estructura tridimensional que tiene propiedades magnéticas significativas en el que los iones de metales pueden ser atrapados físicamente. Para la formación del material compuesto con ferrita, se dispersó el óxido de grafeno reducido en agua luego bajo agitación constante se adicionó la ferrita, de igual manera se trabajó para el material compuesto con diatomita, siendo comparados ambos compuestos, ya que ambos compuestos presentan una fuerte afinidad de adsorción por los iones metálicos, siendo evaluado su capacidad de adsorción.

Para la obtención del material compuesto, primero se trabajó con las matrices. En la diatomita, no se realizó ningún tratamiento de purificación; es decir, se usó con las impurezas que presenta el material; mientras que para la ferrita natural se redujo de tamaño; para luego ser adherido a la superficie del óxido de grafeno reducido. En la figura N°24 muestra la caracterización hecha por espectroscopia Raman para el grafito, óxido de grafeno y rGO, se estudió la formación del óxido de grafeno reducido, ya que se usó como matriz para la formación del material compuesto con la diatomita y ferrita, estudiando la influencia entre ellas. Se analizó la espectroscopia Raman, para evaluar el grado de desorden en materiales a base de grafeno [85], estudiando así el grado de formación de defectos generados en el proceso de oxidación del grafito, para la obtención del GO. En la figura N°24, se muestra la banda G que nos da a conocer la hibridización sp^2 para los enlaces carbono-carbono, que muestran los materiales derivados del carbono [86] como el GO y grafito. En la figura se puede apreciar un corrimiento de la banda G, ya que para el caso del grafito está en 1571 cm^{-1} y para el GO en 1585 cm^{-1} , además que presenta un incremento en ancho de la banda, esto debido a la influencia de la hibridización sp^3 , definido con la trayectoria amorfa del material [63], también se ve la presencia de la banda D en aproximadamente 1344 cm^{-1} para el caso del GO, el incremento drástico de este modo vibracional D se debe a la formación de defectos [87], surgidos por la

funcionalización de los átomos de carbono, que principalmente se generan en la frontera de los átomos de carbono, formando grupos epoxi, carboxilo y éter o sobre los átomos de la red interna creando grupos hidroxilos [88]. Mientras que para el rGO la banda G se mantiene en la posición del grafito, pero se observa la formación de la banda D'; además que el aumento de la banda se ajusta a la función de G+D' dando un incremento neto de la posición G. La superposición de las intensidades de las bandas G y D', dan lugar a un pico G aparente (Gapp), no es práctico medir la posición o intensidad del modo D'. Además, el pico D' está presente en todos los grafenos defectuosos y por lo tanto es atractivo como medida de calidad [89].

El aumento del desorden de las bandas D y D' depende del tipo de defecto y esto se refleja en las intensidades de sus picos. El óxido de grafeno reducido presenta defectos, generalmente se refiere a defectos en el grafeno como cualquier proceso que rompe la simetría de la red de nido de abeja de carbono infinito. Se pueden definir diferentes tipos de defectos tales como bordes, límites de grano, vacantes, átomos implantados y defectos asociados a un cambio de hibridación de carbono, por ejemplo de sp^2 a sp^3 . La cantidad y naturaleza de los defectos dependen fuertemente del método de producción y pueden cambiar de una muestra a otra. Tanto la cantidad como la naturaleza de los defectos pueden tener una fuerte influencia sobre las propiedades de las muestras de grafeno y pueden variar fuertemente con los métodos de producción y procesamiento del grafeno. Por otro lado, el control de la localización de defectos y su disposición en estructuras ordenadas y extendidas permite hacer la preparación de nuevos materiales a base de grafeno con propiedades novedosas [90]

En el grafito, la intensidad del pico D' es proporcional al tamaño del cristalito, y por ende a la cantidad de defectos. Por lo tanto, para el GO y rGO, que tienen densidades de defectos comparativamente altas, se espera que el pico D' sea mucho más intenso y contribuya así significativamente al pico de Gapp.

En el espectro Raman de las muestras derivadas de carbono, la banda D' se mantiene distinto de la banda G, pero las propiedades y la forma espectral del grafeno defectuoso no se aproximan estrechamente a los de GO. Ferrari y Basko predijeron que la alta densidad de defectos presente en GO y rGO produciría la banda D' cuya energía era diferente para

coincidir con la banda G a 1571 cm^{-1} . El ancho de G_{app} es mayor para la muestra de GO, lo que implica que la banda G está acompañado por un pico extra, aumentando la densidad de defectos [89].

Comparando con la banda D del rGO se puede apreciar una disminución de la banda, lo cual nos muestra la reducción de los grupos funcionales oxigenados. La cual se estudiará con mayor detalle cada enlace en el espectro FTIR.

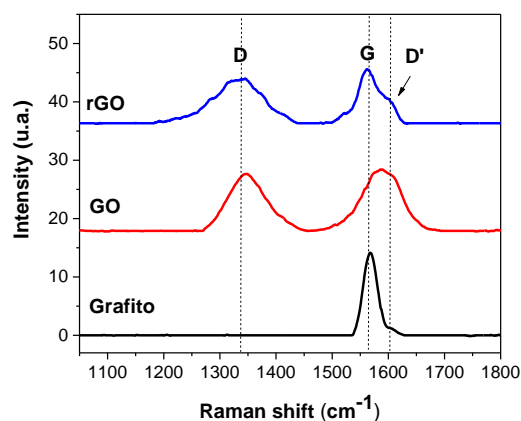


Figura N°24. Espectroscopia Raman, para el grafito, Óxido de Grafeno (GO) obtenido por el método de Hummers y Óxido de Grafeno reducido (rGO) por irradiación UV.

Para el proceso de obtención de óxido de grafeno y su reducido, primero se pasó por el proceso de oxidación del grafito que conlleva a la formación de grupos funcionales oxigenados, por lo que se decidió analizar por la espectroscopia de FTIR para comprobar si, efectivamente, existen diferencias entre la cantidad y tipo de grupos funcionales en las muestras. El espectro de los derivados de carbono se muestra en la figura N°25 presentando las bandas características de su estructura, una alrededor de 1645 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C=C, además de las bandas asociadas a la vibración del estiramiento de flexión del enlace O-H alrededor de 3400 cm^{-1} [91], para un número de onda de 1060 cm^{-1} el enlace C-O, en 1220 cm^{-1} vibración de tensión para C-OH y una banda en 1720 cm^{-1} la cual es atribuida a los enlaces C=O de los carboxilos. [92]. Los espectros obtenidos corroboran la formación de grupos funcionales oxigenados. Los espectros obtenidos para las muestras de GO se observa claramente la intensidad de las bandas asociadas a los

grupos hidroxilo y epoxi disminuyendo durante el proceso de reducción; además, el GO presenta una banda mayor a 3400 cm^{-1} correspondiente a los enlaces O-H, disminuye para el rGO en presencia de la luz ultravioleta.

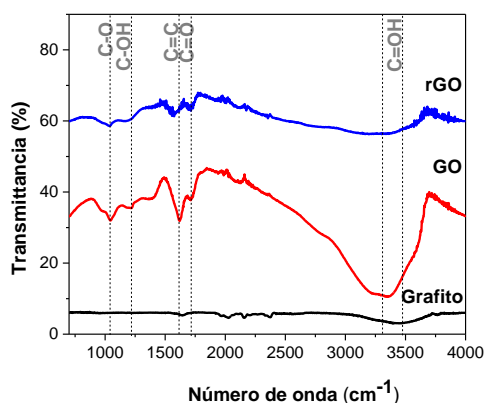


Figura N°25. Espectroscopia FTIR-ATR, para el grafito, Óxido de Grafeno (GO) obtenido por el método de Hummers y Óxido de Grafeno reducido (rGO) por irradiación UV.

En la figura N°26 se muestra la comparación de los derivados de carbono, el pico para el polvo de grafito está en 26.71° . Con el proceso de oxidación química, obtuvimos óxido de grafeno siendo el pico desplazado a 10.57° , lo que indica que el grafito se oxida completamente, en contraste con el polvo de GO el rGO produjo una nueva posición de un pico estrecho en 24.59° , lo que sugiere que el rGO se redujo correctamente disminuyendo los grupos funcionales oxigenados [93]. El pico característico de la muestra rGO es ancho, comparado con los otros espectros observados en los resultados de estudios previos, este pico se atribuye a las estructuras bidimensionales con el orden de las hojas del rGO [94]. El aumento de distancia en el GO con respecto al grafito, se debió a la introducción de un número de grupos que contienen oxígeno en el borde de cada capa, lo que aumentó la distancia entre las capas. Después de la reducción de GO, la separación sigue siendo superior a la del grafito. Esto sugiere la presencia de algunos grupos funcionales de oxígeno restantes en el grafeno preparado. A partir del ensanchamiento de picos observados, se infiere que el apilamiento de grafeno no estaba bien ordenado. [95]

El pico característico del óxido de grafeno corresponde a la distancia entre las láminas de óxido de grafeno, se calculó la distancia entre las capas de una fila ordenada de hojas de óxido de grafeno que están orientadas perpendicularmente al plano de difracción con la anchura del pico de difracción de rayos X utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, y se encontró que era 0.14 nm [96].

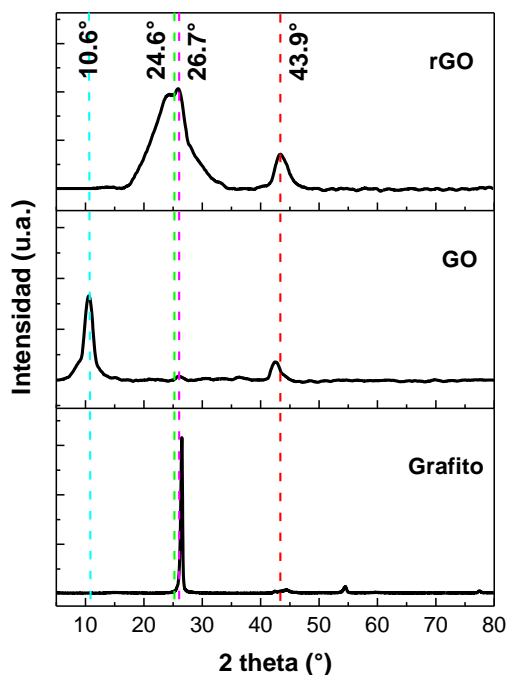


Figura N°26. Difractogramas, para el grafito, Óxido de Grafeno (GO) obtenido por el método de Hummers y Óxido de Grafeno reducido (rGO) por irradiación UV.

En la figura N°27 se muestra la comparación de las fases cristalinas de la muestra inicial de ferrita conforme se trabajó con la molienda mecánica, en la figura N°27a) se muestra los posibles elementos o compuestos presentes en el material; obteniendo ferrita de magnesio [97] en mayor proporción y un pico asociado al cerio [98]. En la figura N°25b) se comparó la ferrita después del proceso de molido, observando después del proceso de molido un ensanchamiento y desplazamiento en los picos; debido a los defectos como dislocaciones que presenta la muestra por las colisiones entre las esferas o con la pared de la cámara del molino [99]. Después del proceso de molienda, los picos de la ferrita muestran un notable cambio de intensidad como resultado de la deformación plástica y fractura para la

reducción de tamaño. En la figura N°28 se muestra un esquema de cómo se ejerce la tensión sobre la muestra, obteniendo cambios en los picos obtenidos por la difracción de rayos X. Entre ellos, se observa un cambio de posición del pico y un ensanchamiento continuo de los picos como se muestra en el difractograma, debido a una reducción continua del tamaño de la partícula, por las colisiones constantes con las esferas, producen la amorfización del material durante el proceso de molienda.

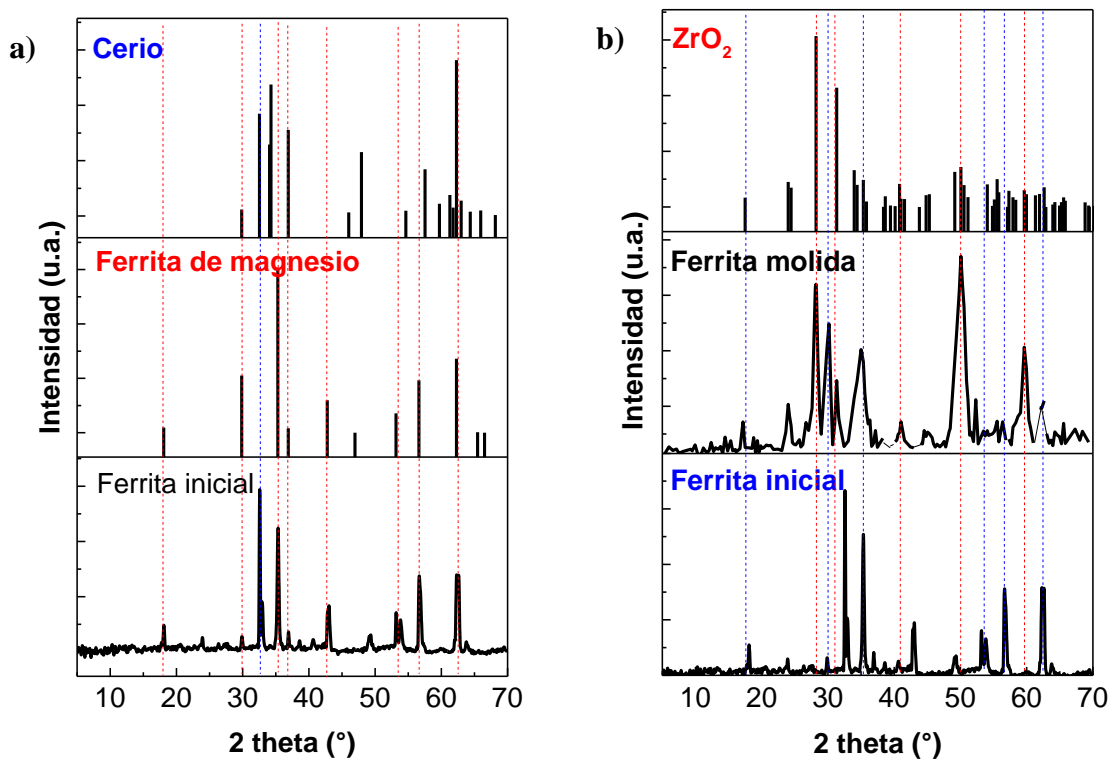


Figura N°27. Difractogramas, para a) el estudio de los posibles compuestos presentes en la ferrita inicial y b) el análisis después del proceso de molido comparado con el patrón de las esferas de dióxido de circonio.

El ensanchamiento de los picos detectado en los patrones sugiere que tanto el tamaño de grano de los polvos mezclados como el cambio en la distorsión de la red son afectados

significativamente por la molienda mecánica. Para determinar el tamaño de grano, se utilizó la ecuación general ampliada y está dado por: [100]

$$\beta^2 = \left[\frac{K\lambda}{D \cos\theta} \right]^2 + (4e \cdot \tan\theta)^2 \dots (1)$$

Donde K es el factor de scherrer $\cong 1$, θ ángulo de bragg, λ longitud de onda de rayos X $\cong 1.5418 \text{ \AA}$, e microtensión, β es el ancho a media altura (FWHM). [101]

$$\beta^2 \cdot \cos^2\theta = (4e \cdot \sin\theta)^2 + \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 \dots (2)$$

Graficamos: $\frac{\beta^2 \cdot \cos^2\theta}{\lambda^2}$ vs. $\frac{(4e \cdot \sin\theta)^2}{\lambda^2}$, siendo una línea recta con la tangente del ángulo de inclinación proporcional a e^2 y la intersección inversamente proporcional a D^2 . Obteniendo la siguiente ecuación:

$$Y = 0.0649 * X + 0.1791 * 10^{-4} (\text{\AA}^2 m^2) \dots (3)$$

Igualando:

$$e^2 = 0.0649 \rightarrow e = 0.2549 \dots (4)$$

$$\frac{1}{D^2} = 0.1791 * 10^{-4} (\text{\AA} m)^{-2} \rightarrow D = 23.6 \text{ nm} \dots (5)$$

Obteniendo el tamaño de grano aproximadamente 23.6 nm después del proceso de molido.

Una de las fases en la adherencia del ZrO_2 con la ferrita es inducida por estrés, obtenido en un corto tiempo de molienda (4h), puede ser debido a una deformación plástica severa y la elevación de la temperatura dentro de la cámara, durante el ciclo de molido. En el difractograma para la ferrita molida, parece que debido al exceso de ensanchamiento del pico causado por el aumento de la tensión de la red, el tamaño del cristalito decreciente y la extensión de la fase amorfa, es difícil encontrar los picos cristalinos.

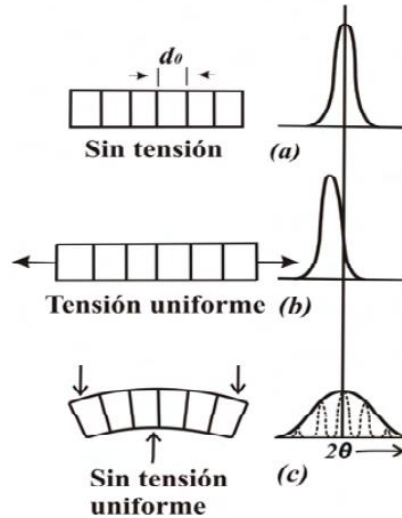


Figura N°28. Esquema de la influencia de los picos en el difractograma por la tensión.

Sin embargo en la muestra molida de ferrita apareció un pico en aproximadamente 28° , correspondiente al dióxido de zirconio [102]; la cual se utilizó para reducir el tamaño de la partícula de ferrita como se muestra figura N°27b) durante el proceso de molido se aprecia la amorfización de la muestra, ya que en estas interfaces se da por la extensa deformación mecánica y el aumento de la temperatura [103].

Durante el proceso de molido la ferrita es triturada con las esferas, lo que indica el comportamiento de amorfización depende del volumen efectivo de las esferas y de la velocidad de rotación de las paletas. Generalmente se piensa que, para un molido óptimo, la rotación de las paletas debe ajustarse para una máxima velocidad de impacto, en donde las esferas se llevan a la parte superior de las paletas antes de caer de nuevo sobre la base de la cámara donde se muele la ferrita. La amorfización por fresado se da cuando las esferas se deslizan moderadamente; en este caso, sólo las esferas exteriores cerca de la pared interna de las paletas estaban activamente en acción, mientras que no había movimiento aparente para las esferas internas. La amorfización inducida por el molino, se da principalmente por la fricción o deslizamiento entre las esferas exteriores y la pared interior de la cámara en lugar de un impacto o colisión entre las esferas y la ferrita. [104]

Como se muestra en la figura N°29 aparece el pico en 577 cm^{-1} que se atribuye a vibraciones de tensión de $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^2$ que se observan en todas las muestras de ferrita. Después del proceso de molido cambia la posición del pico de 577 cm^{-1} a 569 cm^{-1} correspondiente al Fe en los sitios tetraédricos; mientras aparece otro pico en aproximadamente 639 cm^{-1} , debido al modo de vibración de tensión asociado con la banda de absorción de metal-oxígeno. [105]

Cuando se formó el material compuesto de ferrita molida con óxido de grafeno reducido, el grupo OH se redujo, debido al proceso de agitación constante para la adherencia del óxido de grafeno reducido sobre la superficie de ferrita molida.

La presencia de las bandas asociadas a la vibración del estiramiento de flexión del enlace O-H alrededor de 3300 cm^{-1} [106] y en 1220 cm^{-1} para la vibración de tensión C-OH [107]; son atribuidas en el proceso de molido, al momento de realizar la síntesis de ferrita. Además, también se aprecia en 1305 cm^{-1} la aparición de un pico el cual es debido a la zirconia tetragonal que presenta dos bandas características localizadas aproximadamente entre 1269 y 1595 cm^{-1} [108]. Este tipo de adherencia del ZrO_2 a la ferrita se debe al uso de las esferas para la preparación de diversos materiales, gastándose cada vez más, reduciendo la tenacidad del material. Por ende, se adhiere a la superficie mediante las reacciones termodinámicas y cinéticas entre los sólidos. La magnitud de “contaminación” en la ferrita depende del tiempo, la velocidad dentro de la cámara de molido, así como la diferencia en la resistencia / dureza entre la muestra y las esferas. La molienda mecánica es una técnica de procesamiento que implica la soldadura en frío y la fractura de partículas de ferrita y en este caso también del ZrO_2 , donde se fracturan repetidamente y se sueldan en frío, de modo que se pueden obtener partículas de polvo con una estructura muy fina después de la molienda [109]; ayudando a la reducción del tamaño de partícula. A mayores intensidades de molido, la energía de impacto de las esferas será mayor, generando defectos en la muestra y por lo tanto ayudando en la amorfización.

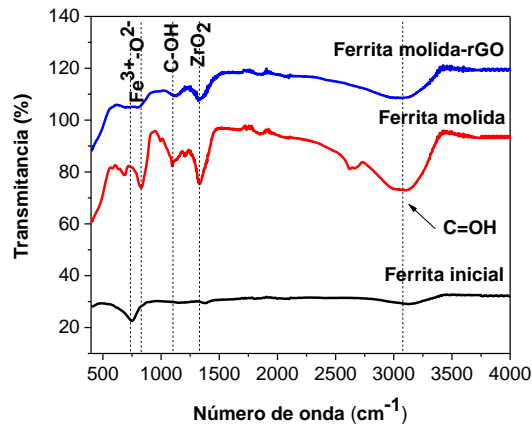


Figura N°29. Espectro FTIR-ATR comparando ferrita inicial, luego del proceso de molienda y finalmente el material compuesto ferrita molida-rGO.

También se estudió el material compuesto por la difracción de rayos X, en la figura N°30, muestra los picos característicos del rGO; además en aproximadamente 10° aparece el pico característico del GO, demostrando así, que no se redujo totalmente los grupos funcionales oxigenados, después del tratamiento por irradiación UV. La mayoría de los picos concuerdan con los patrones de difracción del ZrO_2 y en menor proporción los picos característicos de la ferrita inicial, verificando la adherencia de las esferas de ZrO_2 con la ferrita. Así mismo, en el difractograma del material compuesto se puede apreciar la presencia de los picos característicos del rGO.

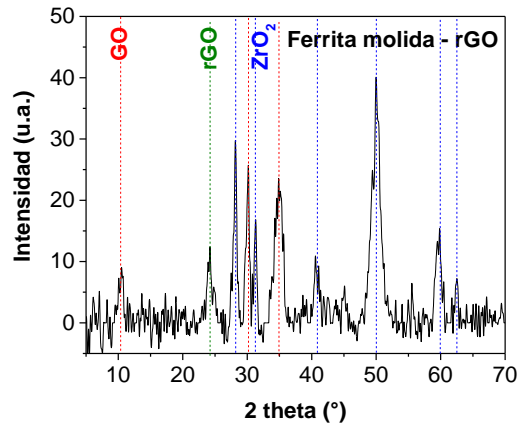


Figura N°30. Difractograma del material compuesto por ferrita molida - rGO.

La ferrita inicial que se trabajó es natural, para realizar el proceso de molido, se tamizó como se muestra en la figura N°31a) donde se observa la morfología de la ferrita, teniendo una apariencia de rocas; mientras que en la parte de b) se hizo un estudio del tamaño de partícula de la ferrita antes del proceso por molienda mecánica; para el análisis de la imagen se usó el programa *Imagej*; obteniendo el valor de 149 μm aproximadamente.

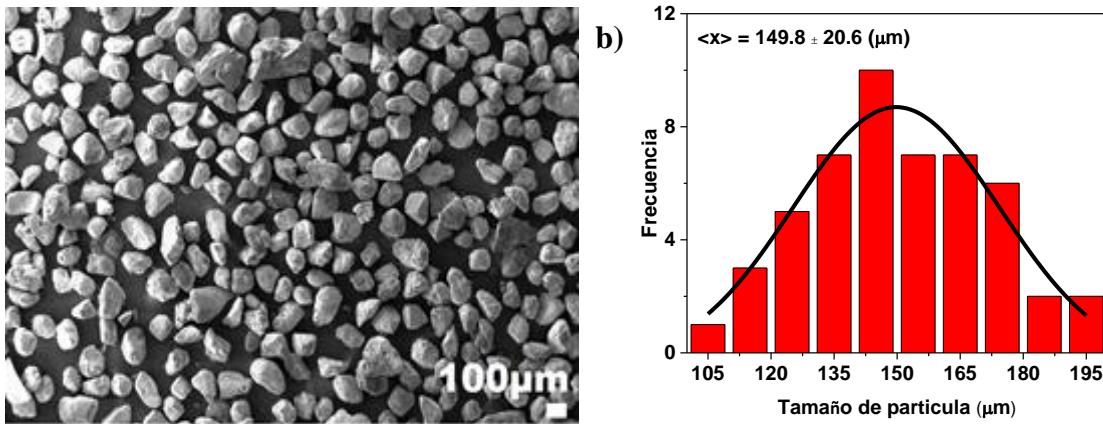


Figura N°31. a) Imagen MEB de la ferrita y b) su distribución de tamaño de la ferrita.

Las imágenes MEB se realizaron para revelar los detalles de tamaño de partícula y los cambios morfológicos después de la molienda mecánica y la formación del material

compuesto. La figura N°32a) presenta la micrografía MEB de la ferrita molida en un tiempo de 4h. Las partículas de polvo molido de ferrita son de forma irregular fina con diferentes tamaños. Es evidente la presencia de los grandes aglomerados debido a la soldadura en frío del polvo molido de ferrita con el ZrO_2 durante el proceso de molienda mecánica. Además, se puede apreciar pequeños granos correspondientes a la ferrita. Aunque la ferrita inicial era de forma irregular, los tamaños de partícula eran en su mayoría homogéneos.

Las imágenes MEB muestran la adherencia de la ferrita con ZrO_2 durante el proceso de molienda, debido a que se puede apreciar conglomeraciones, la cual se puede corroborar en el difractograma de la figura N° 27b) y espectroscopia FTIR de la figura N° 31, mostrando la presencia del ZrO_2 . Para el proceso de reducción de tamaño de la ferrita este proceso consta de tres etapas principales: soldadura en frío, fracturado y condición de estado estacionario. Como se muestra en la figura N°32a), debido a la alta energía superficial dado por el choque de las esferas sobre las partículas de ferrita se da la soldadura en frío y la aglomeración sobre los mecanismos de fracturamiento. Debido a esto se muestra las partículas de forma irregular con una amplia distribución de tamaños de partículas como se muestra en el histograma, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 122 nm aproximadamente. Para poder llegar a la escala nanométrica, se tiene que tener en cuenta los siguientes parámetros más importantes: el tamaño y cantidad de esferas, la velocidad en la cámara de molino y tiempo de molido (se debe aumentar, para mejores resultados), ya que debido a que es un proceso es de alta energía hay un desgaste por el constante uso de las esferas; por lo tanto, hay una tendencia a que se adhiera el ZrO_2 a la ferrita, por la soldadura en frío. Conforme sigan las colisiones entre las esferas y las partículas, aumenta las fracturas obteniendo que el tamaño de las partículas se reduzca significativamente. Lo que nos interesa es obtener ferrita libre de ZrO_2 , por lo que se trató de trabajar un tiempo prudente en el cual se evitara mayor presencia de las esferas dentro de la ferrita. Posteriormente, se consiguió un equilibrio entre la soldadura en frío y las tasas de fracturación; ya que después de un tiempo el tamaño de las partículas alcanza su condición de estado estacionario. [110] En la figura N°32b) muestra el material compuesto de la ferrita molida con rGO, observando múltiples tamaños de partícula; debido a que durante el proceso de formación del compuesto, primero se dispersó en agua el rGO en una baño

ultrasónico; luego bajo agitación constante se adicionó la ferrita; obteniendo en la imagen nanocompuestos de carbono que son tamaños más pequeños que la ferrita molida; es decir, que solo una parte de la ferrita se adherido a la superficie del rGO.

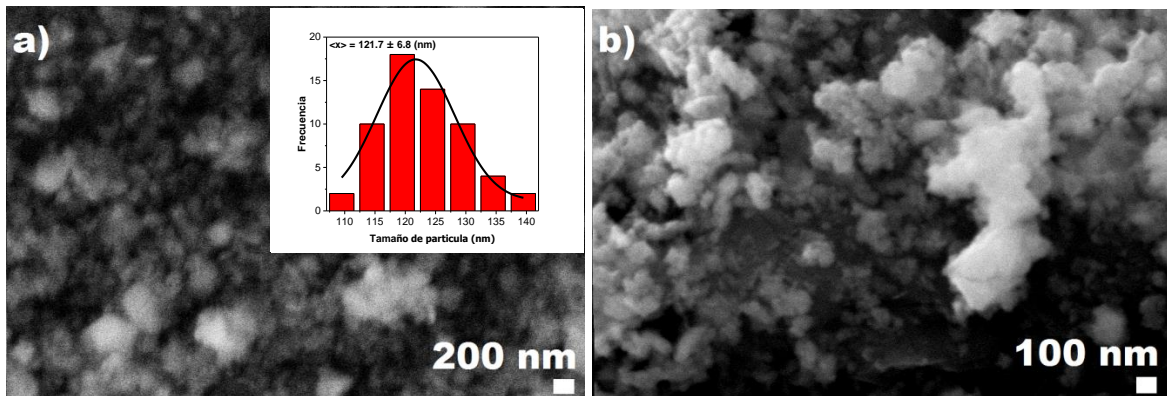


Figura N°32. Imagen MEB a) de la ferrita y b) su material compuesto con rGO.

Ahora analizaremos el otro material, que es la diatomita. En el difractograma de la figura N°33 analizar la muestra de diatomita, comparando con los patrones característicos ya establecidos de diversos materiales presentes en la diatomita, siendo uno de sus componentes principales el SiO_2 [111].

Dependiendo de la zona donde se encuentra puede presentar diferentes componentes, las diatomitas obtenidas de Perú en el departamento de Piura presentan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 y MgO [8], Se analizó el espectro obtenido por la difracción de rayos X, como se muestra en la figura N°33 para distintas componentes que presenta la diatomita, de los cuales el pico con mayor intensidad corresponde al dióxido de silicio [112] y al tetróxido de plomo, [113] y el segundo pico característico para la magnetita. [114]

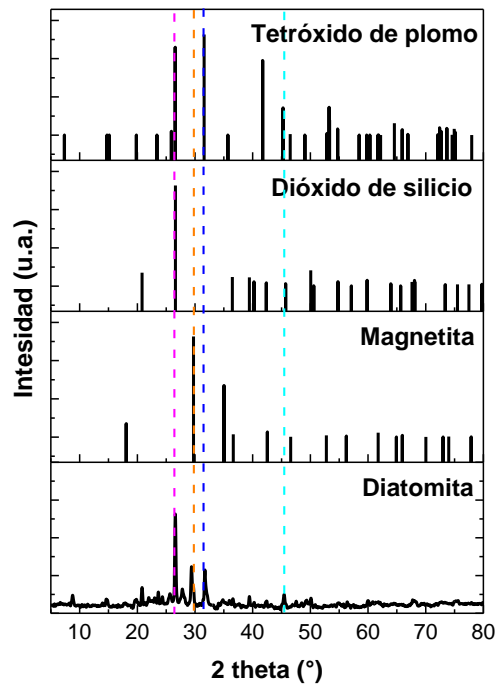


Figura N°33. Difractograma para la diatomita, comparado con los posibles compuestos dentro del material.

Una vez definidos los picos característicos en el difractograma de la diatomita y del óxido de grafeno reducido; se analizó el material compuesto por estos dos materiales como se muestra en la figura N°34, presenta los picos característicos del rGO y la diatomita, la presencia del pico de GO es debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados; y que como muestra la figura N°24 en la espectroscopia Raman no se redujo completamente la banda D en el proceso de reducción.

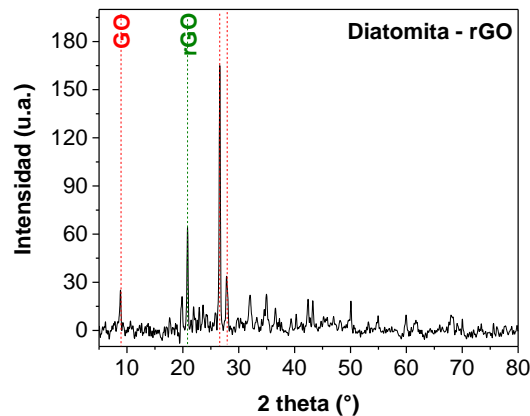


Figura N°34. Difractograma del material compuesto por diatomita-rGO.

Mientras que el figura N°35 muestra el material compuesto conformado por la diatomita con el óxido de grafeno reducido, comparada con una muestra matriz de diatomita, la presencia de silicatos es característico de la diatomita [115], ya que presenta dióxido de silicio, siendo la banda de mayor intensidad, de manera muy similar se comparó las posiciones de las bandas para los materiales compuestos de carbono, ya que el material compuesto presenta mayor cantidad de diatomita que el óxido de grafeno y rGO. Los picos característicos de la diatomita incluyen enlaces flexión Si-O-Si en 689 y 810 cm^{-1} , enlace de estiramiento O-H grupos hidroxilos unidos a la superficie en 3461 cm^{-1} , que incluye enlaces de agua y Si-O-H. El espectro FTIR tiene un fuerte pico en 1119 cm^{-1} , que es característica del C-H, que es parte de la flexión por el enlace Si – O – CH₃. El pico más débil en 1645 cm^{-1} asignado al N–H, enlace de flexión y estiramiento del grupo amina, el pico cercano de 3461 cm^{-1} para la diatomita, se atribuyó al estiramiento de N-H [116], sin embargo para la formación del material compuesto puede atribuir al enlace C=C, debido a que el material compuesto está conformado por un derivado de carbono, presentando la banda característica [117].

El espectro de FTIR para el material compuesto con el óxido de grafeno reducido presenta una reducción en el pico en 3461 cm^{-1} , debido que la diatomita presenta sílice ($SiO_2 \cdot H_2O$) que contiene una pequeña cantidad de material microcristalino, químicamente estable e inerte. La superficie de sílice contiene grupos silanol que se extienden por toda la superficie de la diatomita. Cuando se modificó la diatomita para el formar el material compuesto, el

grupo activo (grupos OH) en la superficie de la tierra de diatomeas se retiró, y la superficie adquiere cada vez más propiedades hidrofóbicas mediante la formación de grupos siloxano [118]. A través de la presencia de estos grupos siloxano, puede ser posible impregnar el óxido de grafeno reducido sobre la superficie de diatomita.

En los espectros FTIR-ATR se ve la presencia dióxido de silicio, siendo la banda de mayor intensidad, correspondiente al pico característico de la diatomita el cual incluye al enlace de flexión Si-O-Si [119]. En aproximadamente 440 y 787 cm^{-1} se pueden apreciar los picos correspondientes a la flexión de Si-O y el modo de estiramiento del Si. [120] De acuerdo a los espectros se puede corroborar que las diatomitas están compuestas mayormente de dióxido de silicio como se esperaba.

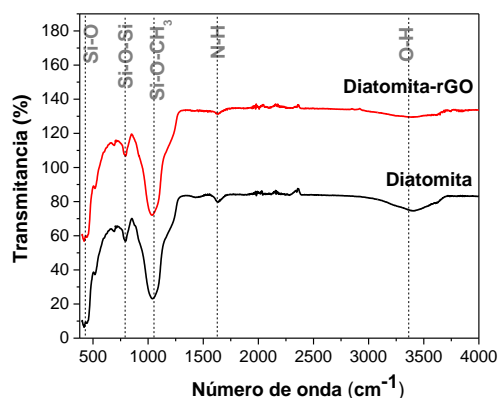


Figura N°35. Espectro FTIR-ATR para la diatomita con su material compuesto con rGO.

La estructura porosa de la diatomita se mantiene, a pesar de la adherencia con óxido de grafeno reducido como se muestra en la figura N°36; cabe señalar que hay un aumento en el tamaño de los poros, ya que la matriz de diatomita presenta un tamaño inicial de 232.6 nm ; mientras que los poros de material compuesto con óxido de grafeno reducido presentan un tamaño de 352.6 nm . La creación de los poros de la diatomita, dependiendo de la zona de donde se extrae, se da como resultado de cualquiera de las propiedades termodinámicas asociadas con el medio; se cree que la superficie de las partículas está constituida principalmente por grupos silanol, las cuales se reorganizan para estar en un equilibrio termodinámico, lo que suele dar lugar a un alisamiento de la superficie, que está afectada por factores tales como el pH y la temperatura, lo que puede explicar los cambios en la

morfología del frustulo [121]; la primera síntesis para obtener materiales macroporosos, partiendo de materiales mesoporosos utilizó carbono como plantillas duras para obtener macroporosidad [122], en el presente trabajo se usó el rGO siendo un derivado de carbono. Además, se trabajó con diatomita de diferentes tamaños entre 0.6 y 0.15 mm; por ende, se pueden encontrar poros de gran tamaño como pequeños.

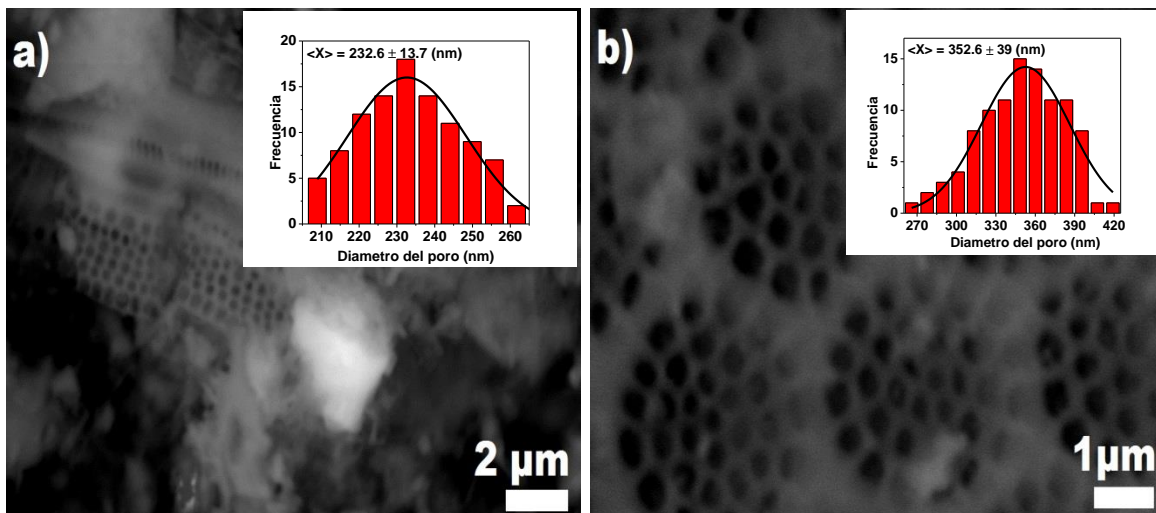


Figura N°36. Imágenes SEM con distribución de tamaño de poro a) para la diatomita, b) diatomita-rGO.

Luego de obtener los materiales compuestos (ferrita – rGO y diatomita – rGO); se preparó el agua sintética con plomo a una concentración de 50 ppm, para ser tratado con una gramo de cada material compuesto. El porcentaje de remoción del plomo se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$\% \text{ remoción} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \dots (6)$$

Donde C_0 y C_f es la concentración inicial y final respectivamente. Obteniendo la siguiente tabla.

Tabla 3. Tabla de comparación, en el estudio de la remoción del plomo a una concentración inicial de 50 ppm dentro del agua, usando un gramo de material compuesto y 100 ml de agua sintética, en el proceso de purificación

Material compuesto	Ferrita molida	Diatomita	Ferrita-rGO	Diatomita-rGO
Remoción de Pb (II) (%)	90.87	98.70	97.69	99.58

Para el proceso de adsorción del plomo, se utilizó ferrita y diatomita con rGO, basado en la existencia de grupos funcionales tipo –OH, tipo silanol, óxidos metálicos. Debido a la complejidad de la superficie, donde ocurre la interacción del material compuesto con el metal pesado; para una explicación con mayor detalle, se puede recurrir a un modelo matemático para poder medir el punto de carga cero, los científicos que investigaron este tema fueron James Davis, Robert James y James Leckie, por lo cual a este modelo se le conoce como el modelo DJL, por las siglas de sus creadores en las superficies de minerales. [123]

En el proceso de purificación del agua, el plomo queda sobre la superficie; ya que hay interacciones electrostáticas entre la superficie, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals o también llamada fisisorción.

Se ha demostrado que el óxido de grafeno reducido es un candidato prometedor como adsorbente, para el tratamiento de aguas con plomo, puesto que las nanoláminas de grafeno se modificaron para obtener óxido de grafeno (GO) con una gran abundancia de grupos funcionales oxigenados, cargadas negativamente que son adecuados para la interacción con contaminantes catiónicos.

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones, [124] estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos. En este informe de investigación se trabajó con un pH entre 5.5 a 6.5. El efecto del tamaño de partícula en la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las

partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

En el caso de la ferrita se buscó mejorar la propiedad de adsorción, ya que la relación superficie-volumen es un factor importante; al disminuir el tamaño de la partícula aumenta el área superficial; por ende, el incremento de la relación superficie-volumen. Para la reducción de tamaño de la ferrita pasó por un proceso de molienda mecánica; reduciendo el tamaño, ya que al reducir el tamaño se puede encontrar una superficie porosa [99]; sin embargo, el proceso utilizado también se encontró la adherencia del ZrO_2 , como se muestra en la tabla N°3 la ferrita molida retuvo un 90% de plomo aproximadamente. Esto se debe a que el ZrO_2 , no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial) ni interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. [125] pero mejoró la adsorción con la adherencia del rGO

Para el material compuesto de diatomita con rGO, se obtuvo un excelente resultado de aproximadamente 99% remoción del plomo; trabajando con un tamaño de poro 353 nm aproximadamente, acorde con la notación IUPAC, el tamaño del diámetro de poro mayor a 50 nm, son considerados macroporosos, logrando así una sinergia entre los dos materiales.

Como se muestra en la figura N°37, se analizó para diferentes cantidades de masa del material compuesto, con 100 ml de agua con plomo con concentraciones de 50 ppm y 200 ppm, observando así que para una concentración de 50 ppm conforme aumenta la cantidad de masa de diatomita-rGO, el cambio es muy tenue; ya que para pequeñas cantidades del material compuesto como 0.75g aproximadamente remueve casi todo el plomo, encontrando un estado de equilibrio; mientras que para una concentración de 200 ppm conforme aumenta la masa, se aprecia un cambio formando una pendiente en la figura N°37, por lo que se requiere mayor cantidad de material compuesto para poder remover casi todo el plomo del agua. Debido a que el material llegó a su punto de saturación.

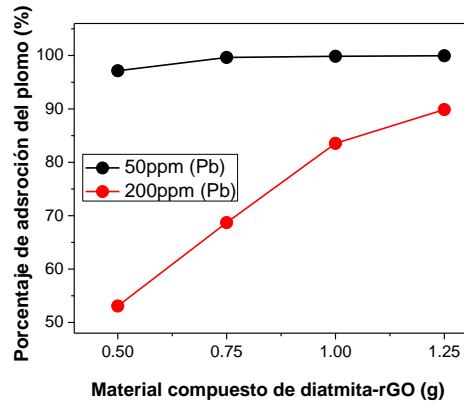


Figura N°37. Diagrama del porcentaje de absorción de plomo para concentraciones de 50 y 220 ppm tratada con diatomita-rGO para diferentes cantidades de compuesto.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar óxido de grafeno, como corroboran los espectros Raman, FTIR y DRX. Mientras que para la reducción a grafeno no se llegó a reducir completamente los grupos funcionales oxigenados.

Se obtuvo un tamaño de partícula para la ferrita de 122 nm aproximadamente, después del proceso de molienda. No se llegó a obtener nanopartículas de ferrita, debido a que solo se trabajó 4 horas de molido, debido a la adherencia del ZrO_2 ya que mientras más tiempo de molido se daba, mayor era la adherencia de las esferas con la ferrita.

Se comparó la diatomita-rGO y ferrita-rGO; siendo el material compuesto con diatomita más óptimo; mientras que el compuesto con ferrita no logró un óptimo resultado, debido a la adherencia del dióxido de circonio.

La estructura única con gran área superficial y poros continuos como la diatomita, permite una alta adsorción sin la adherencia de rGO, siendo un agente ideal para la eliminación de contaminantes en el agua con una gran capacidad de adsorción para el plomo a 50 ppm, removiendo un 99% aproximadamente; mientras que para la ferrita la adherencia de rGO mejoró la adsorción en un 7%; removiendo el 98% aproximadamente.

Se obtuvo un material altamente adsorbente, conformado por diatomita-rGO, debido que la diatomita por si sola ya presenta gran área superficial, optimizando ligeramente sus propiedades de adsorción con el rGO para el tratamiento de aguas residuales. Removiendo plomo a 200 ppm un 90% aproximadamente.

RECOMENDACIONES

Uno de los materiales trabajados fue la ferrita, es recomendable analizar su contenido específico de este material, ya que es un mineral natural; por lo cual; no se tiene la información completa de sus características de procedencia.

Para la reducción de tamaño de la ferrita se usó el molino por agitación de esferas, este requiere de esferas para la reducción de tamaño. Las esferas utilizadas se encontraban muy gastadas, por ende se favoreció la contaminación, siendo necesario comprar nuevas esferas para evitar este problema y llegar a la escala nanométrica, así optimizar la propiedad de adsorción de la ferrita.

Para la diatomita se usó de manera natural solo tamizando, obteniendo buenos resultados, para optimizar aún más la propiedad de adsorción de este material sería bueno trabajarlo a una escala nanométrica.

En este trabajo de investigación solo se trabajó con óxido de grafeno reducido (rGO) para la formación del material compuesto, más adelante también se podría reemplazar el rGO por óxido de grafeno.

En el tratamiento del agua sintética solo se usó plomo, pudiéndose trabajar con otros metales pesados como cobre, zinc, cadmio. Hg, etc. además de otros tipos de contaminantes dentro del agua.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 309–314.
- [2] T. Kurniawan, G.Chan, W.Lo, S. Babel, Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 83–98.
- [3] L. Wang, D. Vaccari, Y. Li, N. Shammass, *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, New Jersey,3 (2004) 141–198.
- [4] A. Zularisam, A. Ismail, R. Salim, Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review, *Desalination*, 194 (2006) 211-231.
- [5] F. Nachod, *ION EXCHANGE: THEORY AND APPLICATION*, Elsevier (2012) 101-112
- [6] N. Gray, *Biology of Wastewater Treatment*, World Scientific, (2004) 1057-1060
- [7] E. Igunnu, G. Chen, Produced water treatment technologies, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9 (2014) 157-177.
- [8] S. Xia. J. Nan, R. Liu, G. Li, Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China, *Desalination*, 170 (2004) 41-47.
- [9] S. Moghaddama, M. Moghaddama, M. Aramib, Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 651–657
- [10] J. Jiang, N. Grahama, C. André, G. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, *Water Research*, 36 (2002) 4064–4078.
- [11] J. Radjenović, M. Petrović, F. Venturac, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Research*, 42 (2008) 3601–3610.
- [12] I. Ali, V. Gupta, *Advances in water treatment by adsorption technology*, *Nature Protocols*, 1 (2007) 2661 - 2667.
- [13] S. Bailey, T. Olin, R. Bricka, D. Adrian, A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33 (1999) 2469-2479.
- [14] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407-418.

- [15] L. Prasanna, J. Reddy, Y. Choi, Y. Chang, J. Yang, Studies on removal of Pb(II) and Cr(III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent, *Hydrometallurgy*, (2016) 64–72.
- [16] A. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Zhao, A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions, *Chemical Communications*, (2000) 1145–1146.
- [17] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 212-216.
- [18] J. Ramirez, Diatomitas en el Perú características y aplicaciones. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico - INGEMMET.
- [19] T. Kumeria, M. Bariana, T. Altalhi, M. Kurkuri, C. Gibson, W. Yang, D. Losic, Graphene oxide decorated diatom silica particles as new nano-hybrids: towards smart natural drug microcarriers, *Journal of Materials Chemistry B*, 1(2103) 6302–6311.
- [20] A. Danil de Namor, A. El Gamouz, S. Frangiea, V. Martinez, L. Valiente, O. Webb, Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water, *Journal of Hazardous Materials*, 241–242 (2012) 14–31.
- [21] Y. Qi, J. Wang, X. Wang, J. Cheng, Z. Wen, Selective adsorption of Pb(II) from aqueous solution using porous biosilica extracted from marine diatom biomass: Properties and mechanism, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 965–977.
- [22] S. Kabiri, D. Tran, S. Azari, D. Losic, Graphene-diatom silica aerogels for efficient removal of mercury ions from water, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 11815–11823.
- [23] Y. Yu, J. Addai-Mensah, D. Losic, Functionalized diatom silica microparticles for removal of mercury ions, , 13 (2012) 015008–015018.
- [24] D. Harikishore, Reddy, S. Lee, *ferrita Chemistry Research*, 52 (2013) 15789–15800.
- [25] M. Kumari, C. Pittman, D. Mohan, Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 15 (2015) 120–132.
- [26] Y. Zhang, L. Yan, W. Xu, X. Guo, L. Cui, L. Gao, Q. Wei, B. Du; Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide, *Journal of Molecular Liquids*, 191 (2014) 177–182.
- [27] K. Novoselov, A. Geim, V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, V. Dubonos, V. Grigorieva, A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.

- [28] Y. Shen, Q. Fang, B. Chen, Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015) 67–84.
- [29] K. Zhang, V. Dwivedi, C. Chi, J. Wu, Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water, *Journal of Hazardous Materials*, 182 (2010) 162–168.
- [30] W. Gao, M. Majumder, L. Alemany, T. Narayanan, M. Ibarra, B. Pradhan, P. Ajayan, Engineered graphite oxide materials for application in water purification, *Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 1821–1826.
- [31] S. Surwade, S. Smirnov, I. Vlassioux, R. Unocic, G. Veith, S. Dai, S. Mahurin, Water desalination using nanoporous single-layer graphene, *Nature Nanotechnology*, 23 (2015).
- [32] J. Wang, B. Chen, Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials *Engineering Journal*, 281 (2015) 379–388.
- [33] S. Jang, Y. Haldorai, G. Lee, S. Hwang, Y. Han, C. Roh, Y. Huh, Porous three-dimensional graphene foam/Prussian blue composite for efficient removal of radioactive ^{137}Cs , *Scientific Reports* 5, 17510 (2015).
- [34] S. Kumar, R. Nair, P. Pillai, S. Gupta, M. Iyengar, A. Sood, Graphene Oxide– MnFe_2O_4 Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014), 17426–17436.
- [35] Y. Lei, F. Chen, Y. Luo, L. Zhang, Three-dimensional magnetic graphene oxide foam/ Fe_3O_4 nanocomposite as an efficient absorbent for Cr(VI) removal. *Journal of Materials Science*, 49 (2014) 4236–4245.
- [36] T. Saleh, V. Gupta, Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. *Advances in Colloid and Interface*, 211 (2014), 93–101.
- [37] Somasundaran, P. Hubbard, T. Arthur, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker (2004) 22-25.
- [38] Y. Shen, B. Chen, Sulfonated graphene nanosheets as a superb adsorbent for various environmental pollutants in water, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015) 7364–7372.
- [39] X. Wang, Y. Pei, M. Lu, X. Lu, X. Du, Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials, *Journal of Materials Science*, 50(2015), 2113–2121
- [40] S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204 (2014) 35–56.

- [41] M. Fuerstenau, K. Han, Principles of Mineral Processing, Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2009.
- [42] C. Koch, Y. Cho, Nanocrystals by high energy ball milling, Nanostructured Materials, 1 (1992) 207-212.
- [43] J. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical Transactions, 1(1970), 2943-2951.
- [44] T. Marinca, H. Chicinas, B. Neamt, O. Isnard, P. Pascuta, N. Lupu, G. Stoian, I. Chicinas, Mechanochemical synthesis, structural, thermal and magnetic characteristics of oleic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, 171 (2016) 336-345.
- [45] P. Balaz, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008) 103-125.
- [46] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [47] E. Baburaj, K. Hubert, Preparation of Ni powder by mechanochemical process, Journal of Alloys and Compounds, 257 (1997) 146-149.
- [48] A. Weeber, H. Bakker, Amorphization by ball milling. A review, Physica B: Condensed Matter 153 (1988) 93-135.
- [49] J. Jiang, R. Lin, S. Morup, Microstructure and gas sensitive properties of α (M: Sn and Ti) materials prepared by ball milling, Hyperfine Interactions, 113 (1998) 261-267.
- [50] A. Calka, A. Radlinski, Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying, Materials Science and Engineering, 134 (1991) 1350-1353.
- [51] Molienda. Buenos Aires, Industrias 1 (2015) 72-92.
- [52] Manual Molino Netzsch LMZ 05.
- [53] J. Carretero, M. Sainz, S. Serena, A. Caballero, Obtención de circonas estabilizadas (Ca,Mg-PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circona monoclinica mediante molienda de alta energía, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 42 (2003) 303-310.
- [54] Y. Todaka, M. Nakamura, S. Hattori, K. Tsuchiya, M. Umemoto, Synthesis of Ferrite Nanoparticles by Mechanochemical Processing Using a Ball Mill, Materials Transactions, 44 (2003) 277-284
- [55] R. Valenzuela, "Novel Applications of Ferrites," Physics Research International, 9 (2012).
- [56] V. Chakka, B. Altunçevahir, Z. Jin, Y. Li, J. Liu, Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling, Journal of Applied Physics, 99 (2006).

- [57] M. Omar, Elementary solid state physics: principles and applications, Addison-Wesley, (1993) 450.
- [58] L. Prasanna, Y. Chang, J. Yang, J. Singh, E. Choi, M. Shiratani, J. Koduru, P. Attri, Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 74–84.
- [59] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science*, 313 (2006) 951–954.
- [60] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin, Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in Biotechnology*, 29 (2011) 205-211.
- [61] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. Piner, L. Colombo, R. Ruoff, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, *Nano Letters*, 9 (2009) 4359-4363.
- [62] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, A. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401-4.
- [63] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [64] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Research*, 1 (2008) 273-291.
- [65] L. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Paniago, M. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, (2006) 88-90.
- [66] R. Abu-Zurayk, R. Al Bakain, I. Hamadneh, A. Al-Dujaili, Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *International Journal of Mineral Processing*, 140 (2015) 79–87.
- [67] J. Dobor, K. Perényi, I. Varga, M. Varga, A new carbon-diatomite earth composite adsorbent for removal of Heavy metals from aqueous solutions and a novel application idea, *Microporous and Mesoporous Materials*, 217 (2015) 63-70.
- [68] L. Dong, C. Zhang, Y. Chen, L. Cao, J. Li, L. Luo, Acicular porous mullite from diatom frustules, *Materials Letters*, 171 (2016) 108–111.
- [69] S. Ibrahim, A. Selim, Heat treatment of natural diatomite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (2012) 413–424.
- [70] M. Koyuncu, Colour removal from aqueous solution of tar-chromium green 3g dye using natural diatomite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48(2012) 485–494.

- [71] X. Yang, Z. Sun, S. Zheng, Physical purification of diatomite based on laminar-flow centrifugal separation, *Physicochemical problems of mineral processing*, 50 (2014) 705-718.
- [72] J. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press. Inc. (2012) 154-155.
- [73] J. Pastor, T. Jawhari, J. Merino, Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la microespectroscopia vibracional (Raman, FTIRy FT-Raman), *Revista Iberoamericana de Polímeros: Caracterización de materiales polímeros*, 4 (2003) 6-7.
- [74] E. Fages. Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil, tesis doctorado, Universidad Politécnica De Valencia, (2013).
- [75] P. Ramos, J. Rodríguez, Nanoestructuras de ZnO-TiO₂ preparadas por Electrospinning: Influencia de los precursores en la morfología, estructura y actividad fotocatalítica, Grado academico de maestro en ciencias con mención en física, Universidad Nacional De Ingeniería (2016).
- [76] B. Smith, *Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*, Second Edition, Taylor & Francis Group, (2011).
- [77] J. Guerrero, J. Caballero, Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales, tesis doctorado, UA, (2015).
- [78] W. Elwell, J. Gidley, *Atomic-Absorption Spectrophotometry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*, Elsevier, (2013) 3-5.
- [79] E. Rocha, *PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA*, Editorial UACH, México (2000) 123-203.
- [80] B. Cullity, S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, (2001) 402– 404.
- [81] J. Guerrero, F. Caballero, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Materials Chemistry and Physics* 153 (2015) 209–220.
- [82] D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. Alemany, W. Lu, J. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 4 (2010) 4806–4814.
- [83] S. Pei, H. Cheng, The reduction of graphene oxide, *CARBON* 50 (2012) 3210-3228.
- [84] Tianhao Ji, Yongyong Hua, Mei Sun, Nan Ma; The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation, *Carbon*, 54 (2013) 412-418.
- [85] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 473 (2009) 58-71.

- [86] S. kalyan, Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives, *Carbon*, 88 (2015) 86-112.
- [87] D. Yanga, A. Velamakannia, G. Bozoklub, S. Parka, M. Stollera, R. Pinera, S. Stankovich, I. Junga, D. Fieldd, C. Ventrice, R. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon*, 47 (2009) 145 – 152.
- [88] R. Jabari, M. Jahanshahi, A. Morad, A. Asghar, Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene, *Iranica Journal of Energy & Environment*, 4 (2013) 53-59.
- [89] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Letters* (2012).
- [90] A. King, B. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, L. Church, A. Harris, J. Raza, A. Minett, A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives, *Scientific Reports* (2015).
- [91] A. Nekahi, P. Marashi, D. Haghshenas, Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers, *Applied Surface Science*, 295 (2014) 59– 65.
- [92] E. Choi, T. Han, J. Hong, J. Kim, S. Lee, H. Kim, S. Kim, Noncovalent Functionalization of Graphene with End Functional Polymers, *Department of Materials Science and Engineering*, 20 (2010) 305-353.
- [93] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nature Communications*, 4 (2013) 1927.
- [94] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, H. Lee, One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures, *Chemical Communications*, 47 (2011) 12370–12372.
- [95] F. Johra, J. Lee, W. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 2883–2887.
- [96] D. Dikin, S. Stankovich, E. Zimney, R. Piner, G. Dommett, G. Evmenenko, S. Nguyen, R. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448 (2007) 457-460.
- [97] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1011241
- [98] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1533274
- [99] F. Prieto, E. Rivera, M. Méndez, A. Gordillo, Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecanosíntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28 (2008).
- [100] L. Dong-hua, L. Yong, Z. Da-peng, W. Yan, F. Jing-hua, W. Yu-ren, L. Zu-ming, Effect of ball milling time on microstructures and mechanical properties of mechanically-

alloyed iron-based materials, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20(2010) 831–838.

[101] E. Ermolovich, O. Ermolovich, Effects of mechanical activation on the structural changes and microstructural characteristics of the components of ferruginous quartzite beneficiation tailings, International Journal of Mining Science and Technology, 26 (2016) 1043–1049.

[102] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1010912

[103] H. Kimura, M. Kimura, F. Takada, Development of an extremely high energy ball mill for solid state amorphizing transformations, Journal of the Less-Common Metals, 140 (1988) 113-118.

[104] J. Ahn, Y. Paek, Ball milling conditions for the amorphization of $Zr_{50}Cu_{50}$, Journal of Materials Science Letters, 18 (1999) 17-19.

[105] R. Bohara, N. Thorat, H. Yadava, S. Pawar, One-step synthesis of uniform and biocompatible amine functionalized cobalt ferrite nanoparticles: a potential carrier for biomedical applications, New Journal of Chemistry, 38 (2014) 2979-2986.

[106] H. Xian, T. Peng, H. Sun, J. Wang, The Effect of Thermal Exfoliation Temperature on the Structure and supercapacitive Performance of Graphene Nanosheets, Nano Micro-Letters, 7 (2015) 17-26.

[107] C. Kiang, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 291-312.

[108] B. Reyes, C. García, Chemical anchorage of Hydroxyapatite on 316LSS using a ZrO_2 interlayer for orthopedic prosthesis applications, Surfaces and Vacuum, 25 (2012) 150-156.

[109] A. Hannora, Synthesis of lead–borate glasses using high energy ball milling (attritor), Journal of Non-Crystalline Solids, 429 (2015) 1–4.

[110] F. Alijani, R. Amini, M. Ghaffari, M. Alizadeh, A. Kemal, Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying, Materials and Design, 55 (2014) 373–380.

[111] F. Li, Y. Xing, M. Huang, K. Li, T. Yu, Y. Zhang, D. Losic., MnO_2 nanostructures with three-dimensional (3D) morphology replicated from diatoms for high-performance supercapacitors, Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 7855-7861.

[112] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1010921

[113] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1537983

[114] Crystallography Open Database, 2014, Information card for 1010369

- [115] S. Chandrasekaran, M. Sweetman, K. Kant, W. Skinner, D. Losic, T. Nann, N. Voelcker, Silicon diatom frustules as nanostructured photoelectrodes, *Chemical Communications*, 50 (2014) 10441-10444.
- [116] S. Viji, M. Anbazhagi, N. Ponpandian, D. Mangalaraj, S. Jeyanthi, P. Santhanam, A. Devi, C. Viswanathan, Diatom-Based Label-Free Optical Biosensor for Biomolecules, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 174 (2014) 1166-1173.
- [117] H. Böke, Ö. Çizer, B. İpekoğlu, E. Uğurlu, K. Şerifaki, G. Toprak, Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms, *Construction and Building Materials*, 28 (2008) 866–874.
- [118] A. Balaska, H. Meradi, A. Hamouda, T. Chouchane, R. Ayache, M. Selamette, M-H. Samar, L. Atoui, Study of the modification of the diatomite surface by chemical activation for a practical application, *Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux* (2010).
- [119] B. Shokri, M. Firouzjah, S. Hosseini, FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD, 791 (2009).
- [120] E. Lippincott, A. Valkenburg, C. Weir, E. Bunting, Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 61 (1958).
- [121] J. Parkinson, R. Gordon, Beyond micromachining: the potential of diatoms, *Trends in biotechnology*, 17 (1999) 190–196.
- [122] X. Cai, G. Zhu, W. Zhang, H. Zhao, C. Wang, S. Qiu, Y. Wei, Diatom-Templated Synthesis of Ordered Meso/Macroporous Hierarchical Materials, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2006) 3641–3645.
- [123] J. Montes de Oca, H. Alarcón, Síntesis, caracterización y Estudio de las propiedades superficiales de la ferrita de cobalto nanoparticulada, *Universidad Nacional De Ingeniería, Facultad De Ciencias, Escuela Profesional De Química* (2013).
- [124] C. Tejada, A Villabona, L. Garcés, Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials, *Tecno Lógicas*, 18 (2015) 109-123.
- [125] G. Orozco, A. Pérez, Síntesis y Caracterización de ZrO₂, (2011).

ANEXOS

ANEXO 1

Metal pesado	Toxicidad
Cr (IV), Cr (III)	Dolor de cabeza, náuseas, diarrea, vómitos, Cancerígeno para el ser humano
Zn(II)	Depresión, letargo, signos neurológicos como Convulsiones y ataxia, y aumento de la sed
Cu(II)	Daño hepático, enfermedad de Wilson, insomnio
Cd(II)	Daño renal, trastorno renal, Itai-Itai, probable carcinógeno humano
Ni(II)	Dermatitis, náuseas, asma crónica, tos, carcinógeno humano

ANEXO 2

	adsorbent	adsorption capacity (mg/g)
Pb(II)	chitosan/graphene oxide composites	76.9
	GO	328
	EDTA-GO	479
	EDTA-RGO	204
	amino-functionalized carbon nanotubes	58.3
	chitosan/alginate composite beads	60.3
	graphene nanosheets	35.5
	few layered GO	842 (293 K)
	few layered GO	1150 (313 K)
	few layered GO	1850 (333 K)
	GO/chitosan	99
	GO-gelatin/chitosan	100
	MnFe₂O₄ nanoparticles	488
	GO-MnFe₂O₄ nanohybrids	673
As(III)	magnetite (11.72 nm)	114.7
	magnetite (20 nm)	29.1
	magnetite (300 nm)	1.6
	Fe-Mn mineral material	12
	Fe-Mn composite	132.6
	functionalized graphene	138.8
	functionalized MWCNTs	109.5
	MWNT/Fe ₃ O ₄ hybrid	39
	MnFe₂O₄ nanoparticles	97
	GO-MnFe₂O₄ nanohybrids	146
As(V)	Fe-Mn composite	69.7
	Fe-Mn mineral material	6.7
	magnetite (300 nm)	1.1
	magnetite (20 nm)	11.4
	magnetite (11.72 nm)	46.5
	functionalized graphene	142
	MWNT/Fe ₃ O ₄ hybrid	53
	MnFe₂O₄ nanoparticles	136
GO-MnFe₂O₄ nanohybrid	207	

ANEXO 3

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE DIATOMITAS EN ALGUNOS YACIMIENTOS PERUANOS					
Tipo de yacimiento	LACUSTRE			MARINO	
Región	Arequipa	Ayacucho	Tacna	Piura	Ica
SiO ₂	84.89	85.78	68.00	65.50	73.80
Al ₂ O ₃	2.62	2.71	8.15	2.00	9.70
Fe ₂ O ₃	1.04	1.22	3.00	1.30	3.00
CaO	0.94	0.64	2.00	9.60	2.90
MnO	0.03	0.01	0.56	-	-
MgO	0.50	0.55	2.57	3.30	1.20
TiO ₂	-	0.14	0.31	-	-
Na ₂ O	0.92	0.26	1.38	1.90	1.80
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.33	-	-
K ₂ O	0.58	0.39	1.45	0.50	1.30
PXC	7.34	8.29	11.20	14.75	4.66

PXC: Perdida por calcinación

ANEXO 4

Reduction method	Form	C/O ratio	σ (S/cm)
Hydrazine hydrate	Powder	10.3	2
Hydrazine reduction in colloid state 150 mM NaBH ₄ solution, 2 h	Film	NA ^b	72
Hydrazine vapor	TCF	8.6	0.045
Thermal annealing at 900 °C, UHV ^a	Film	~8.8	NG
Thermal annealing at 1100 °C, UHV		~14.1	NG
Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂	TCF	NA	~10 ³
Multi-step treatment: (I) NaBH ₄ solution	TCF	NA	727
(II) Concentrated H ₂ SO ₄ 180 °C, 12 h	Powder	(I) 4.78	(I) 0.823
(III) Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂		(II) 8.57	(II) 16.6
Vitamin C		(III) >246	(III) 202
Hydrazine monohydrate	Film	12.5	77
Pyrogallol		12.5	99.6
KOH		NA	4.8
55% HI reduction	Film	NA	1.910 ⁻³
		>14.9	298