



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**“ADSORCIÓN DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN: INTERACCIÓN
CON SUSTRATOS GRAFÉNICOS”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

ING. ERICK GEOVANNY MULATO MIRANDA

TUTOR PRINCIPAL

**DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

COMITÉ TUTOR:

**DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. DE MÉXICO

MARZO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme sus puertas, y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnologías (ICAT) antes CCADET, donde se realizó el presente trabajo.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT, por brindarme el apoyo en la caracterización espectroscópica necesaria para el desarrollo de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el otorgamiento del apoyo económico para la obtención de grado de maestría.

Al Programa de Apoyo a los Estudiantes de Posgrado (PAEP), por la ayuda económica y la compra de materiales reactivos necesarios para la parte experimental.

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa, por recibirme en su equipo de trabajo y por otorgarme la oportunidad de realizar el proyecto y por darme inicio en el posgrado.

Al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por su enorme apoyo en la redacción de la tesis, por su calidez y humanidad otorgada y por el acompañamiento en el ICAT.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, por su apoyo y confianza brindada a lo largo de mi formación académica y profesional.

A la Dra. Selene Rubí Islas Sanchez, por su valiosa hospitalidad y orientación en el LUCE, por la amistad, paciencia y confianza brindada, así como el apoyo moral y técnico.

Finalmente, agradezco al grupo de Sustratos Nanoestructurados por su acompañamiento y apoyo, a mis amigos del Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales y de estancia en la UNAM: Luis García, Gerardo Cedillo, Ema Gladiola, Sayab Garcés, Mayra Ramos, Angela Rangel, Elia Hernández. A mis amigos y familiares.

Dedicatoria

A mi madre Elsa Miranda Contreras,
a mi tía Beatríz Miranda Contreras y a mi Familia.

JURADO ASIGNADO

-Dra. Elizabeth Chavira Martínez

-Dr. José Manuel Saniger Blesa

-Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz

-Dr. Juan Carlos Cheang Wong

-Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú

LUGAR DE DESARROLLO DEL PROYECTO

Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), Ciudad Universitaria, UNAM.

Tutor Principal:

Dr. José Manuel Saniger Blesa

Sustentante:

Ing. Erick Geovanny Mulato Miranda

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio de la cinética de reacción entre el óxido de grafeno y la tiourea, a tiempos de 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 h, obteniendo óxido de grafeno reducido (rGO-TU) con diferentes características por el efecto del tiempo de reacción. Los espectros Raman muestran que conforme aumenta el tiempo de reacción aumenta la relación de las intensidades de las bandas D y G asociadas a una reducción del GO. Adicionalmente, mediante la espectroscopía FT-IR se observa la disminución de las bandas de los grupos oxigenados, y la aparición de nuevas bandas pertenecientes a los enlaces C-S y C-N, lo que indica un grado de reacción entre los grupos amino y tiol de la tiourea con los grupos oxigenados del GO. Los diferentes rGO-TU obtenidos de la reducción química del GO, se usan como adsorbentes del colorante índigo carmín (IC) con lo que se observa y calcula su capacidad de adsorción, obteniendo que el rGO-TU con 2 h de reacción presenta la mayor capacidad de adsorción ($q_e=1,311$ mg/g), mayor que la obtenida por el GO prístino ($q_e=206$ mg/g). Adicionalmente, el rGO-TU 2h, se utilizó para realizar una cinética de adsorción del IC, donde la curva experimental se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden ($R^2=0.9873$) además de presentar un tiempo de equilibrio teórico a los 100 min de adsorción. Por otro lado, se presentan los resultados de la isoterma de adsorción obtenida con 4 puntos experimentales, a 50, 100, 200 y 400 mg/L de índigo carmín como concentraciones iniciales, realizando una comparación entre los modelos de Freundlich y Langmuir, obteniendo un mejor ajuste al modelo de Freundlich, con un valor de R^2 de 0.9949, en comparación con el modelo de Langmuir ($R^2=0.9863$). Finalmente, se presentan los experimentos de adsorción-desorción entre el rGO-TU 2h y una disolución de IC a 100 mg/L, concluyendo que el rGO-TU 2h como adsorbente de reuso presenta uso limitado.

Abstract

In the present work, a study of the reaction kinetics between graphene oxide and thiourea was carried out, at times of 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 2 h, obtaining reduced graphene oxide (rGO-TU) with different characteristics by the effect of reaction time. The Raman spectra show that as the reaction time increases, the ratio of the intensities of the D and G bands associated with a reduction in GO increases. Additionally, FT-IR spectroscopy shows the decrease in the bands of oxygenated groups, and the appearance of new bands belonging to the C-S and C-N bonds, which indicates a degree of reaction between the amino and thiol groups of thiourea with the oxygenated groups of GO. The different rGO-TU obtained from the chemical reduction of GO, are used as adsorbents for the indigo carmine dye (IC), with which its adsorption capacity is observed and calculated, obtaining that the rGO-TU with 2 h of reaction presents the highest adsorption capacity ($q_e=1,311$ mg/g), superior to that obtained by the pristine GO ($q_e=206$ mg/g). Additionally, the rGO-TU 2h was used to perform the adsorption kinetics of the IC, where the experimental curve is fitted to a pseudo-second order model ($R^2=0.9873$) in addition to presenting a theoretical equilibrium time after 100 minutes of adsorption. On the other hand, the results of the adsorption isotherm obtained with experimental points 4, 50, 100, 200 and 400 mg/L indigo carmine as initial concentrations are presented, making a comparison between the Freundlich and Langmuir models, obtaining a better fit to the Freundlich model, with an R^2 value of 0.9949, compared to the Langmuir model ($R^2=0.9863$). Finally, the adsorption-desorption experiments between rGO-TU 2h and an IC solution at 100 mg/L are presented, concluding that rGO-TU 2h as reuse adsorbent has limited use.

Tabla de contenido

Agradecimientos	1
Dedicatoria	2
Resumen	4
Abstract	5
Tabla de contenido	6
Índice de Tablas	8
Índice de Figuras	8
Nomenclatura	9
Capítulo 1. Introducción.....	10
Nanomateriales de carbono	10
Fullereno (C ₆₀).....	11
Nanotubos de Carbono (CNT)	11
Grafito	12
Grafeno.....	13
Óxido de grafeno.....	13
Óxido de grafeno reducido.....	15
Óxido de grafeno reducido térmicamente (rGO-T).....	15
Óxido de grafeno funcionalizado (fGO)	16
Procesos de adsorción	17
Interacción π - π	17
Interacción electrostática.....	18
Tiourea	19
Industria textil y aguas residuales	20
Índigo carmín	21
Problemática ambiental	22
Mecanismos para la remoción de colorantes textiles	22
Métodos químicos	23
Métodos biológicos	25
Métodos físicos	28
Justificación de la investigación.....	32
Capítulo 2. Hipótesis y objetivos	33
Hipótesis.....	33
Objetivos	34
Objetivo General	34

Objetivos específicos.....	34
Alcance de la tesis.....	34
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	34
Materiales.....	34
Adsorbente	34
Adsorbato	35
Funcionalización del óxido de grafeno	35
Pruebas de adsorción tipo Batch	36
Cinética de adsorción.	37
Isoterma de adsorción.....	38
Pruebas de adsorción-desorción	39
Técnicas de caracterización.....	39
UV-Vis	39
FT-IR.....	39
Raman	39
Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	40
Caracterización espectroscópica	40
Caracterización infrarroja de los materiales.....	40
Caracterización Raman	41
Reducción química del óxido de grafeno.....	42
Dispersión del óxido de grafeno reducido obtenido en la cinética de reacción	42
Estudio del efecto de tiempo de reducción en la estructura del óxido de grafeno	43
Pruebas sobre el efecto del tiempo de reducción del GO en la adsorción de índigo carmín.....	46
Cinética de adsorción del índigo carmín mediante rGO-TU 2h.....	48
Isoterma de adsorción del índigo carmín mediante rGO-TU 2h	49
Pruebas de adsorción-desorción	51
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....	52
Conclusión general.....	52
Conclusiones particulares.....	52
Recomendaciones.....	53
Referencias bibliográficas	53

Índice de Tablas

Tabla 1: Solubilidad de la tiourea en agua a diferentes temperaturas	19
Tabla 2: Ecuaciones de forma lineal y no lineal para los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo orden.....	38
Tabla 3: Ecuaciones de forma lineal y no lineal para los modelos de Freundlich y Langmuir.....	38
Tabla 4: Nomenclatura de los materiales experimentales	40
Tabla 5: Parámetros de correlación cinéticos de los modelos de pseudo-primer y segundo orden para la adsorción del índigo carmín con rGO-TU.....	49
Tabla 6: Parámetros de los modelos ajustados a las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich del índigo carmín sobre rGO-TU	51

Índice de Figuras

Figura 1: El grafeno es un material de construcción 2D para materiales de carbono de todas las demás dimensiones. Se puede envolver en fullerenos 0D, enrollar en nanotubos 1D o apilar en grafito 3D (Geim y Novoselov, 2007).	10
Figura 2: Presentando nanotubos (a) sillón ($n=m$), (b) zigzag ($m=0$) y (c) quirales (todos los demás n, m) (Hajiabadi et al., 2019)	12
Figura 3: Estructura del grafito.	13
Figura 4: Modelo general del óxido de grafeno (Owen y SonBinh, 2010)	14
Figura 5: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con cisteína.....	17
Figura 6: Esquema de interacciones aromáticas de dímeros de benceno: a) Forma de T (borde-cara), b) Forma de sándwich (cara-cara), c) Forma paralelo desplazado (cara-cara desplazado); R1: Desplazamiento lateral.	18
Figura 7: Tautomerismo entre tiourea e isotiourea	19
Figura 8: Estructura química de la indigotina	21
Figura 9: Estrategia metodológica (EM) que se llevó a cabo para la síntesis del óxido de grafeno reducido con tiourea (rGO-TU).....	35
Figura 10: Experimentos para las pruebas de adsorción	37
Figura 11: Espectros FT-IR del índigo carmín (Figura 11a) y la tiourea (Figura 11b) en fase sólida.	40
Figura 12: Espectro Raman del Índigo Carmín.....	41
Figura 13: Espectro Raman de la tiourea	42
Figura 14: Dispersión en medio acuoso del óxido de grafeno (14a) y del óxido de grafeno reducido con tiourea en 0.25h (14b), 0.5h (14c), 1h (14d), 1.5h (14e) y 2h (14f) a $t=0h$ (A) y a $t=24h$ (B) ...	42
Figura 15: Espectros FT-IR del a) GO y los rGO-TU a tiempo de reducción de b) 0.25 h, c) 0.5 h, d) 1 h, e) 1.5 h y f) 2 h.....	44
Figura 16: Espectros Raman del GO (a) y los rGO-TU a $t=0.25$ h (b), 0.5 h (c), 1 h (d), 1.5 h (e) y 2 h (f).....	45
Figura 17: Comportamiento del crecimiento de la relación entre las intensidades de las bandas D y G del óxido de grafeno durante la cinética de reacción.....	46
Figura 18: Capacidades de adsorción de las pruebas de adsorción del índigo carmín sobre los rGO-TU, resultados de la cinética de reacción.	47
Figura 19: Espectros Raman del rGO-TU 2h a) antes de la adsorción del índigo carmín y b) después de la adsorción del índigo carmín.....	47

Figura 20: Espectros FT-IR del rGO-TU 0.25h a) antes de adsorber el índigo carmín y b) después de adsorber el índigo carmín	48
Figura 21: Cinética de adsorción del índigo carmín sobre el rGO-TU 2h, acopladas a modelos cinéticos matemáticos de pseudo-primer orden (verde) y pseudo-segundo orden (rojo).....	49
Figura 22: Isoterma tipo “L”.....	50
Figura 23: Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich sobre datos experimentales de la adsorción del índigo carmín sobre el rGO-TU a 28°C	51
Figura 24: Eficiencias de remoción del colorante índigo carmín con concentración de 100 mg/L sobre el rGO-TU 2h durante 3 ciclos de adsorción-desorción	52

Nomenclatura

IC: Índigo Carmín

TU: Tiourea

GO: Óxido de grafeno

rGO: Óxido de grafeno reducido

rGO-TU: Óxido de grafeno reducido con tiourea

rGO-TU 0h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 0h (GO)

rGO-TU 0.25h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 0.25h

rGO-TU 0.5h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 0.5h

rGO-TU 1h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 1h

rGO-TU 1.5h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 1.5h

rGO-TU 2h: Óxido de grafeno reducido con tiourea durante 2h

rGO-T: Óxido de grafeno reducido térmicamente

fGO: Óxido de grafeno funcionalizado

q_e : Capacidad de adsorción

E_r : Eficiencia de remoción

C_e : Concentración del colorante en el equilibrio

C_t : Concentración del colorante al tiempo t

UV-VIS: Ultravioleta-Visible

FT-IR: Infrarrojo por Transformada de Fourier

Capítulo 1. Introducción

Nanomateriales de carbono

La definición de nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el intervalo de la nanoescala (es decir, entre 0.1 y 100 nanómetros). En el caso de los nanomateriales a base de carbono, como su nombre lo indica, están compuestos mayoritariamente por carbono hibridado sp^2 , en forma de una red hexagonal, y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los de forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos (Ozin y Arsenault, 2005; Ding et al., 2019 y Barnard, 2006). En cuanto a su dimensionalidad, los nanomateriales de carbono sp^2 , principalmente incluyen fullerenos de dimensión cero (0D), nanotubos de carbono unidimensionales (1D) (NTC) y grafeno bidimensional (2D), este último que forma apilación de grafito (3D) y se le considera la estructura madre de las demás formas, como se muestra en la Figura 1.

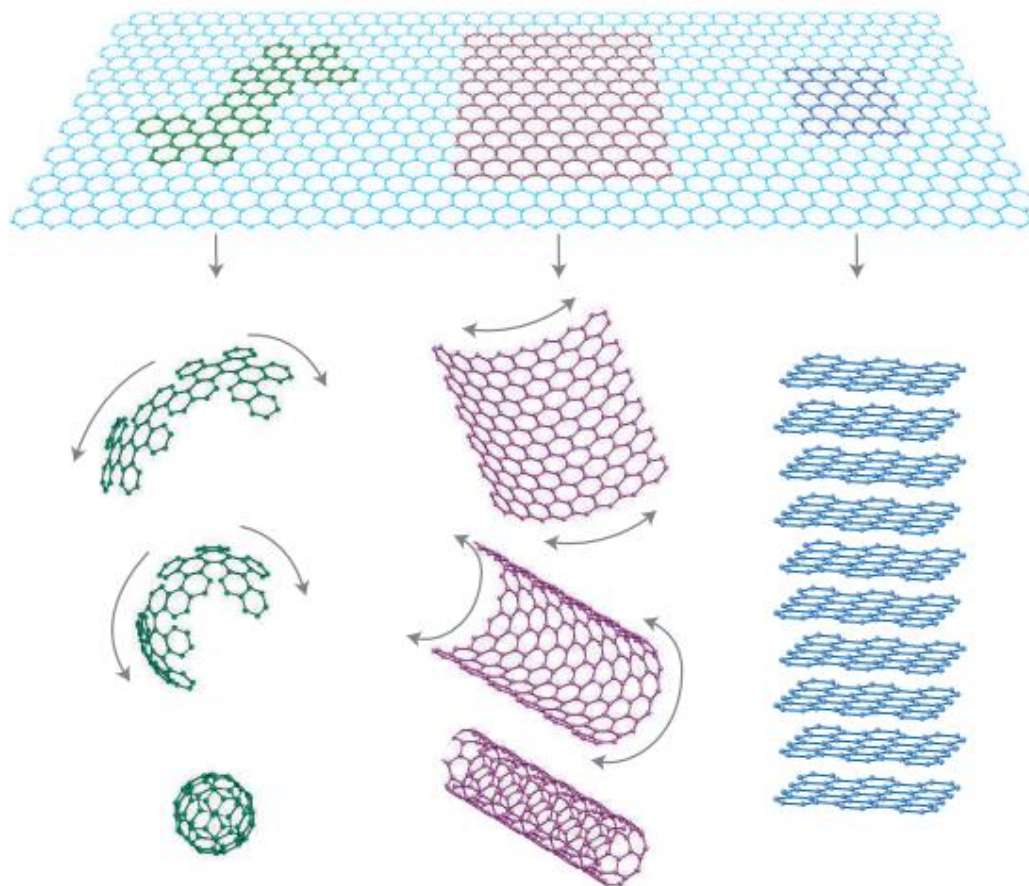


Figura 1: El grafeno es un material de construcción 2D para materiales de carbono de todas las demás dimensiones. Se puede envolver en fullerenos 0D, enrollar en nanotubos 1D o apilar en grafito 3D (Geim y Novoselov, 2007).

Además, los nanomateriales de carbono sp^2 exhiben amplias aplicaciones como lo es la creación de compositos (Stankovich et al., 2006). A continuación, se desarrollan brevemente cada una de estas formas del material.

Fullereno (C_{60})

El fullereno C_{60} , es un compuesto tridimensional con una estructura de jaula única. Su estructura cuenta con 12 pentágonos y 20 hexágonos con 60 enlaces, de los cuales, 30 son enlaces dobles conjugados (Kroto et al., 1985). Sus propiedades físicas y químicas especiales pueden deberse al estereotipo molecular único (Yan et al., 2015). La estructura espacial tridimensional y muchos enlaces dobles de C_{60} proporcionan un amplio espacio para el desarrollo de la ciencia del fullereno (Chen et al., 2018). Entre los usos que se le puede dar destacan su empleo como un superlubrificante, como aceptores de electrones en capas fotoactivas, y también como semiconductores, catalizadores, materiales para ánodos de baterías de ion Li y productos farmacéuticos como cosméticos antienvjecimientos (Chen et al., 2018 y Benn et al., 2011). Adicionalmente, las propiedades químicas del C_{60} se centran principalmente en la modificación molecular y se han hecho estudios que demuestran sus propiedades aromáticas, y un cierto efecto de adsorción en pequeñas moléculas orgánicas como los COVs (Fagan et al., 1991).

Nanotubos de Carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) son láminas de grafeno enrolladas cilíndricamente, lo que asemeja a un tubo. En algunos casos, pueden estar cerrados en los extremos con la mitad de un fullereno. Los CNT incluyen nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de pared múltiple (SWNT y MWNT, respectivamente por sus siglas en inglés) (Russier, 2011).

Como se muestra en la Figura 2, los nanotubos también pueden ser clasificados en función del ángulo de laminación o vector quiral (C_h), como la longitud y dirección del vector rodante, incluidos la estructura silla ($n=m$), el zigzag ($m=0$) y los nanotubos quirales (para todos los demás valores de n y m) (Hamada et al., 1992; Tagmatarchis, 2012). De acuerdo a $C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, donde a_1 y a_2 son vectores unitarios de células de la red de grafeno, y n y m son enteros.

En las últimas décadas, los CNT se han convertido en un material de investigación. Debido a sus exclusivas nanoestructuras unidimensionales (1D) que conforman, son diferentes a otros materiales de carbono y otros tipos de nanopartículas, presentando propiedades electrónicas y ópticas únicas, y amplias perspectivas de aplicación en varios aspectos a la nanotecnología. (Gupta et al., 2018).

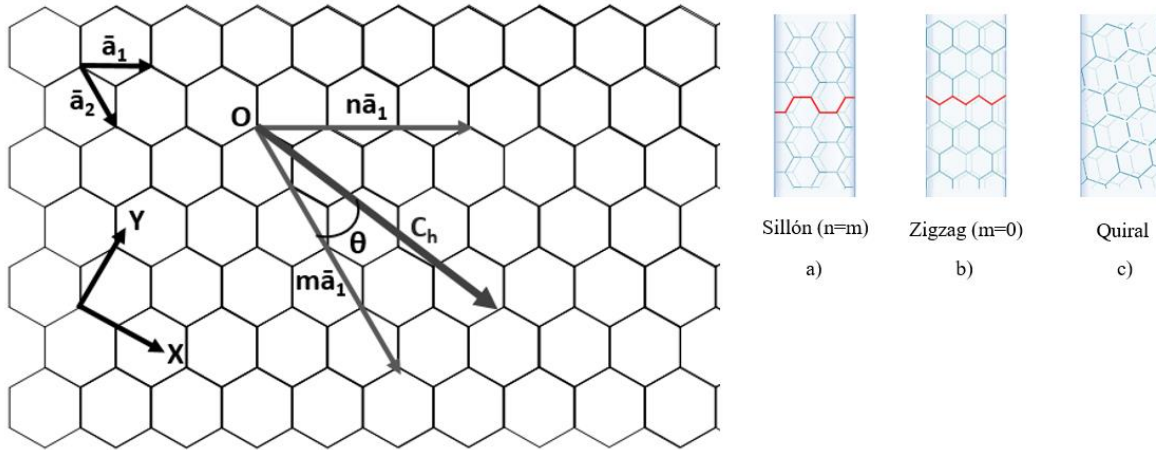


Figura 2: Presentando nanotubos (a) sillón ($n=m$), (b) zigzag ($m=0$) y (c) quirales (todos los demás n, m) (Hajiabadi et al., 2019)

Los CNT cuentan con una gran área superficial y alta reactividad, es por eso que pueden utilizarse ampliamente en los campos de energía (Luo et al.2018), biomedicina (Mehra et al., 2018; Mohajeri et al., 2019), electrónica (Zhang et al., 2015) y fotoelectricidad (Yi et al., 2018).

Además, son extremadamente hidrofóbicos, por lo que deben ser dispersados en disolventes no polares, siendo el tolueno su medio de dispersión más adecuado (Pierson, 2012).

Grafito

El grafito está compuesto por átomos de carbono, formando una red hexagonal plana basada en la hibridación sp^2 , en la cual, cada una de las láminas presenta el modelo estructural del grafeno. Estas capas de grafeno interactúan a través de un par de capas de van der Waals (Kita et al., 1979) (Figura 3), mientras que los carbonos localizados en las láminas se enlazan mediante enlaces covalentes fuertes (524 kJ/mol) (Pierson, 1993), denominados σ , y tienen una longitud de 1.42 Å. El orbital “p” no hibridado se superpone con los de los tres átomos vecinos, formándose una banda de orbitales ocupados π , conocida como banda de valencia, así como una banda de orbitales vacíos π^* , denominada banda de conducción.

Es evidente que tanto la estructura como las propiedades del grafito son una consecuencia directa de dicha hibridación del átomo de carbono. Sus propiedades eléctricas están determinadas por los electrones π deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano; y entre sus aplicaciones industriales destaca su empleo para la fabricación de electrodos, como material refractario y lubricante (Fernández, 2011).

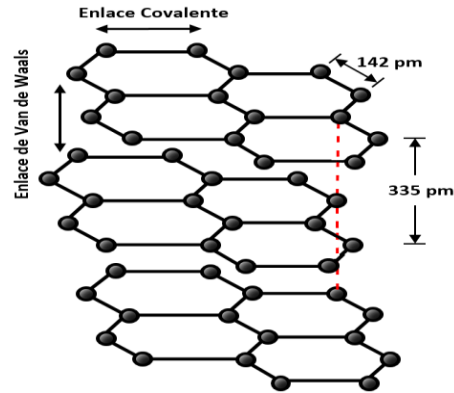


Figura 3: Estructura del grafito.

Debido a que el grafito es la forma más estable de materiales de carbono, es un material base para estudiar nuevos materiales que pueden derivar de él, como lo es el grafeno.

Grafeno

Como se mencionó anteriormente, el grafeno es similar al grafito en cuanto a estructura, sin embargo, difiere en el número de las capas, donde éste puede ser desde monocapa hasta 10 capas, para conservar su baja dimensionalidad (2D), que es necesaria para presentar unas propiedades diferentes a las de grafito (3D) (Venables et al., 1984; Li et al., 2008 y Evans et al., 2006). Este espesor teórico es de 0.335 nm (Chen et al., 2008).

Como propiedades, el grafeno tiene excelente conductividad, transparencia óptica, flexibilidad mecánica (Mohajeri et al., 2019), conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica (Novoselov et al. 2004), además, debido a sus anillos bencénicos, éste, al igual que los CNT, presenta carácter hidrofóbico. Dentro de sus aplicaciones, principalmente está presente en el área de la energía y el medio ambiente (Kamat, 2011)): celdas solares (Wang et al., 2008), almacenamiento de energía (Wang et al., 2009) y nanocompuestos (Ganguli et al., 2008)

El grafeno también tiene una gama de derivados estructurales, los cuales incluyen óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), y sus posibles derivados funcionalizados. La presencia de estos derivados amplía el ámbito de aplicación de este material (Guo et al. 2011; Yin et al., 2014; Zheng et al. 2014).

Óxido de grafeno

De manera general el óxido de grafeno (GO) se puede describir como una lámina bidimensional que contiene átomos de carbono en forma de panal de abeja (hibridación sp^2) junto con otros átomos de C

sp^3 unidos a grupos funcionales diversos, destacan por su abundancia los grupos hidroxilo, epóxidos, carbonilo y carboxilo (Salas, B. et al., 2018) como se muestra en la Figura 4.

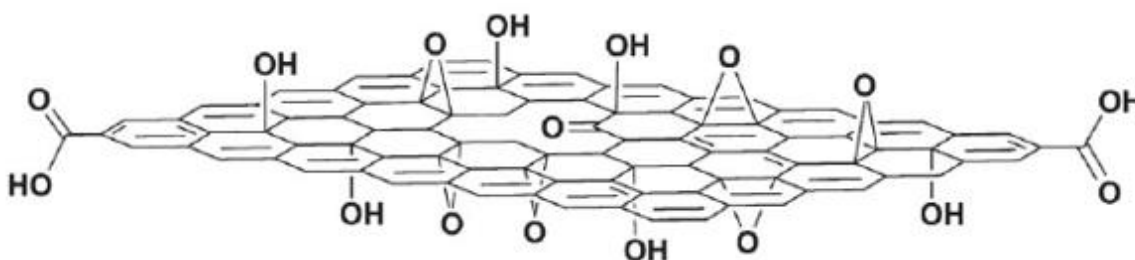


Figura 4: Modelo general del óxido de grafeno (Owen y SonBinh, 2010)

Dentro de las aplicaciones del grafeno y sus derivados, es de destacar que funcionan como buenos adsorbentes debido a su alta porosidad y gran área superficial (Bhatnagar, et al., 2006; Gregg, et al., 1982). Chowdhury, S. y Balasubramanian, R., 2014 reportaron una gran área superficial de grafeno utilizando el método BET para monocapas de 2, 630 m^2/g . Por lo tanto, el grafeno y sus derivados son buenos candidatos para la adsorción de contaminantes, además de que poseen una buena estabilidad química, una estructura plana grafitizada que permite la fuerte interacción entre la superficie y los contaminantes (Sun, et al., 2011) además de las interacciones de grupos funcionales que contienen oxígeno que le confieren una alta solubilidad en agua (Li et al, 2008).

Uno de los principales métodos usados en la síntesis de óxido de grafeno es el método de Hummers (Hummers, 1958) el cual parte de polvos de grafito, que posteriormente son oxidados por $NaNO_3$ y H_2SO_4 , para después añadir $KMnO_4$ y agua desionizada, empezando la intercalación compuesta entre las capas de carbono cargadas positivamente y los iones negativos de hidrogenosulfatos (Iwashita, 1992), sin embargo, la separación es insuficiente, por lo que la generación de grupos hidroxilo, grupos epóxido y similares en las monocapas multiplican la carga separándolas, obteniendo cerca de 0.6 nm de espesor (Lerf, et al., 1998; Mermoux, et al., 1991; Nakajima, et al., 1988). Finalmente se agrega H_2O_2 para eliminar residuos de $KMnO_4$ y un lavado del GO elimina los iones hidrogenosulfonados, permitiendo que entre las capas haya repulsión y se separen fácilmente. El óxido de grafeno en polvo resultante se somete a un proceso mecánico como lo es el ultrasonido, para poder dispersarse en medio acuoso al interactuar los grupos funcionales oxidados del GO con el agua.

Por su parte, la empresa Graphenea® exfolia el grafito usando su propio método de Hummers modificado patentado, y lo somete a un control de calidad riguroso para garantizar una alta calidad y reproducibilidad. En cambio, varios autores/artículos difieren en el uso de cantidades de reactivos, temperaturas y tiempos en las etapas del proceso al momento de sintetizar el óxido de grafeno por el mencionado método (Xiao, et al., 2016; Travlou et al., 2013; Chen et al., 2013, Satheesh et al., 2013;

Nuengmatcha, 2016), lo que tiene como consecuencia una gran variabilidad de las características del GO que se pueden observar fácilmente utilizando las técnicas de caracterización de FT-IR, Raman, XPS y TGA. Por esta razón, se decidió utilizar en este estudio el óxido de grafeno de la marca Graphenea® para reducir la variabilidad estructural y composicional del GO de partida.

Óxido de grafeno reducido

Las hojas de GO reducido (rGO) son similares al grafeno (Eda, G. et al. 2010). La propiedad más atractiva del óxido de grafeno, es que mediante la reducción se da la eliminación de los grupos que contienen oxígeno con una importante recuperación de su estructura conjugada, lo cual, es definitivamente un tema clave que afectan el comportamiento final de los materiales compuestos por rGO (Pei, S. y Cheng, H., 2012). El problema que presenta las hojas de GO después de la reducción, es que se produce una disminución de su carácter hidrofílico y presenta fuertes interacciones de Van der Waals, lo que finalmente conduce a su aglomeración y precipitación con el tiempo de forma irreversible. Para evitar la aglomeración de las hojas de rGO, la reducción del GO se puede llevar a cabo en presencia de estabilizadores (polielectrolitos o surfactantes), y así poder formar nanocompositos poliméricos con mejores propiedades.

Existen diferentes métodos de reducción, y pueden clasificarse en lo general, en reducción térmica (Becerril et al., 2008; Wang et al., 2008) y reducción química (Eda et al., 2008; Tung et al., 2008).

Óxido de grafeno reducido térmicamente (rGO-T)

El método térmico de reducción del GO, implica someterlo a altas temperaturas para reducirlo. Inicialmente, se utilizan calentamientos rápidos para exfoliarlo, logrando crear una expansión repentina de gases como el CO y el CO₂ derivados de la combustión del carbono con el oxígeno, lo que genera la presión suficiente para separar las capas, por lo que el producto podría llamarse óxido de grafeno altamente reducido (Wu et al., 2009) (McAllister et al., 2007). Algunos efectos que tiene este método, es que al momento de liberarse los gases de combustión se pierde aproximadamente en un 30 a 50% de la masa inicial del material (Kudin et al., 2008) dejando defectos en la red, con la que cambian sus propiedades fisicoquímicas superficiales.

Algunos autores han estudiado diferentes temperaturas y atmósferas de reducción, por ejemplo, Huizar, en 2014 realizó el tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 800 °C por 2 h y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y obtuvo una reducción de distancia interplanar del GO de 8.46 Å a la del rGO de 3.40 Å, similar a la del grafito (3.30 Å) ya que se eliminó el agua entre los planos de GO y permitió la unión de las capas de rGO, reduciendo su área a 327 m²/g determinada por el método BET (Huizar, A., 2014). En otro estudio realizado por Wang et al., 2008 calentaron películas delgadas

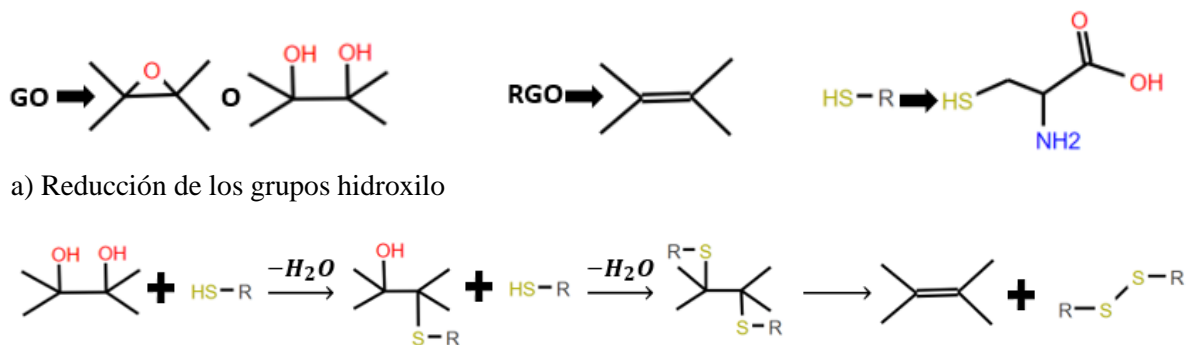
de GO para obtener rGO; los experimentos se realizaron a 500, 700 y 1, 100 °C bajo un flujo de Ar y/o H₂ obteniendo una conductividad eléctrica de 50, 100 y 500 S/cm, respectivamente (teóricamente una monocapa de grafeno tiene una conductividad eléctrica de 6, 000 S/cm (Kim et al., 2010)), la cual arroja información del grado de reducción del GO. Por último, Wu et al., 2009 reportaron que a 450 °C durante 2 h el GO puede reducirse en una atmósfera de Ar/H₂ (1:1) obteniendo una relación atómica C/O de 14.9 y una conductividad eléctrica de 1, 000 S/cm.

Óxido de grafeno funcionalizado (fGO)

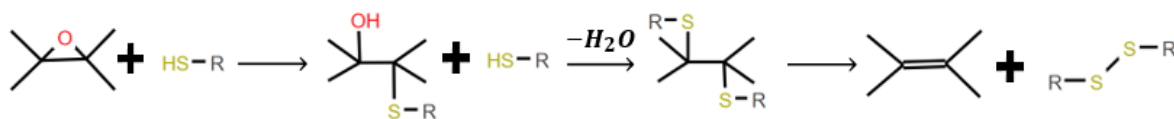
El GO es el principal precursor para obtener materiales a base de grafeno, ya que es susceptible de ser funcionalizado para facilitar su interacción superficial con otros materiales. La funcionalización permite modular las propiedades fisicoquímicas del GO de partida y por lo tanto su interacción con moléculas reactivas, lo que permite que el fGO sea utilizado en remediación de agua, catálisis, celdas fotovoltaicas, biomedicina, etc. (Ortega, 2018).

Algunos autores han reducido y funcionalizado el óxido de grafeno con Cisteína (Xiao, et al., 2016), quitosano (Travlou, et al., 2013) para adsorción de colorantes orgánicos como el índigo carmín, rojo neutro y Negro reactivo 5, obteniendo resultados de adsorción eficaces.

En el caso de la cisteína se propone que debe ser una reacción nucleófila de dos etapas S_N2, debido a que la L-cisteína es un aminoácido que contiene un grupo tiol como ramificación el cual llega a oxidarse obteniendo consecuentemente la liberación de un protón, que funciona como un nucleófilo. El protón comúnmente tiene una alta afinidad para enlazarse a grupos que contienen oxígeno, tal es el caso de los grupos hidroxilos y epóxidos presentes en el GO y así formar moléculas de H₂O como grupo saliente (Chen et al., 2011). Por último, la L-cisteína se enlaza a las hojas del rGO, sin embargo, algunas otras moléculas de cisteína llegan a oxidarse y formar la cistina, lo que lleva a la restauración de la estructura del rGO, como se propone a continuación en la Figura 5:



b) Reducción de los grupos epóxidos



c) Esquema propuesto para la reducción de GO a rGO con cisteína

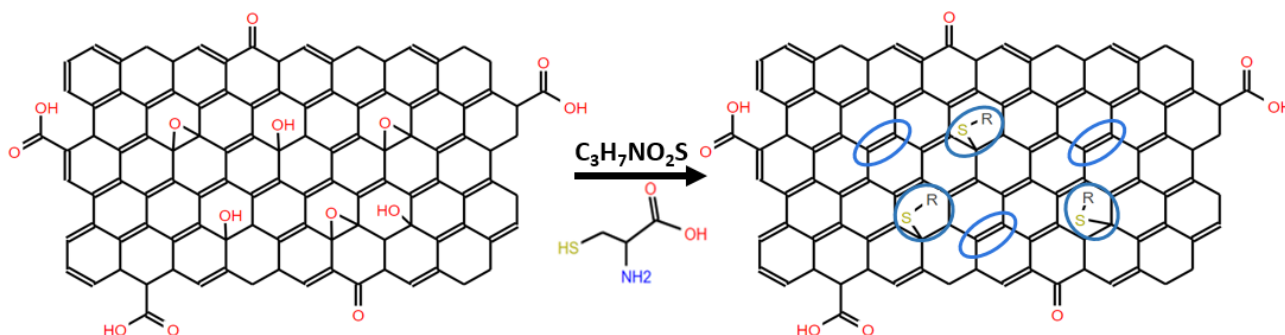


Figura 5: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con cisteína.

Procesos de adsorción

En los procesos de adsorción de colorantes, las interacciones colorante-adsorbente pueden ser de tipo van der Waals, interacciones π - π , catión-enlace π , interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, interacciones anión-catión e interacciones hidrofóbicas, por lo que el mecanismo de adsorción predominante varía para diferentes colorantes orgánicos (Wang et al., 2015). En general, las interacciones electrostáticas y π - π entre los adsorbatos y adsorbentes están presentes en la eliminación de colorantes iónicos utilizando grafeno y sus derivados (Bai et al., 2012 y Kim et al., 2015). Por esta razón, a continuación, se describen estos dos tipos de interacción.

Interacción π - π

Las interacciones no covalentes entre grupos aromáticos reciben comúnmente el nombre de interacciones π - π . Hunter y Sanders en 1990, propusieron un modelo basado en la interacción atractiva global de tipo Van der Waals, en proporción a la superficie de contacto entre dos sistemas π . Esta interacción atractiva domina la energía global de la interacción π - π , que puede ser entendida como una atracción entre la nube π cargada negativamente y un esqueleto σ adyacente cargado positivamente. En las interacciones de tipo apilamiento π - π (π - π stacking) se pueden apreciar tres formas características de conformaciones: a) el ordenamiento borde-cara o de tipo T (edge to face), b) el tipo sándwich o cara-cara (face to face) y c) cara-cara desplazado o paralelo desplazado (Kim et al., 2004; Garau, 2006 y Meyer et al., 2003), como se muestra en la Figura 6, quienes propusieron que dichas interacciones consisten en fuerzas de Van der Waals, hidrofóbicas y electrostáticas.

En el ordenamiento borde-cara se presenta una disposición perpendicular entre el centro de un anillo aromático y un hidrógeno del otro, donde la componente principal en este tipo de disposición es la atracción $\sigma-\pi$, como se representa en la Figura 6 (a) (Molina, 2016, Schalley, 2007), con una distancia de 5.025 Å entre los centros de los anillos. En el ordenamiento cara-cara desplazada, como se muestra en la Figura 6 (c), los anillos del dímero de benceno se encuentran desplazados uno del otro en forma paralela, con una separación de entre 3.4 y 3.8 Å entre los centroides de los anillos aromáticos, y con un desplazamiento R^1 de 1.6-1.8 Å. Esta última forma es la más favorable, dado que se estima que la disposición apilada desplazada es 0.5-0.75 kcal/mol más estable que la forma T. (Chipot, et al 1996; Koulocheri y Dedes, 2018). Las fuerzas de dispersión estabilizan al dímero de tipo paralelo desplazado fuertemente, mientras que la interacción electrostática estabiliza a la de tipo T (Tsuzuki, 2005).

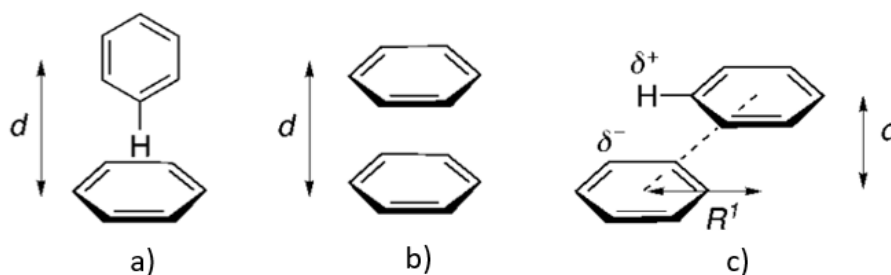


Figura 6: Esquema de interacciones aromáticas de dímeros de benceno: a) Forma de T (borde-cara), b) Forma de sándwich (cara-cara), c) Forma paralelo desplazado (cara-cara desplazado); R^1 : Desplazamiento lateral.

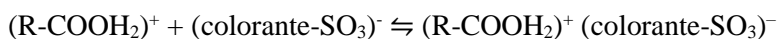
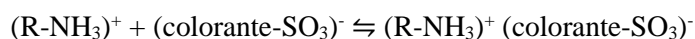
Sin embargo, estas 2 interacciones son más estables que la estructura de tipo sándwich (Figura 6 (b)), con una distancia de 3.8 Å entre los centros de los bencenos, ya que esta geometría se desfavorece debido a que las nubes de electrones π , con carga parcial negativa y momentos cuadrupolo de igual signo, tienden a ser repulsivas (Schalley, 2007, Tsuzuki, 2005).

Las interacciones $\pi-\pi$ aromáticas son elementos de reconocimiento molecular variable, ya que se espera que sean fuertes en el agua debido a la componente hidrofóbica, sin embargo, al mismo tiempo la interacción puede ser selectiva si el componente electrostático es significativo (Waters, 2002).

Interacción electrostática

La interacción electrostática, es la responsable de la atracción o repulsión entre objetos con carga eléctrica. Establece que dos cargas del mismo signo se repelen, mientras que dos cargas de signos opuestos se atraen (Jackson, 1962). Autores como Travlou et al., 2013 y Chen et al., 2013, en sus experimentos de adsorción de colorantes aniónicos con grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), como es el caso del índigo carmín (IC) y el Negro Reactivo 5 (RB5, por sus siglas en inglés), le confieren parte de la adsorción del colorante al sustrato grafénico funcionalizado con grupos amino y carboxilo en medio

ácido, mediante el mecanismo de interacciones electrostáticas, dado que la carga positiva del grupo amino ($-\text{NH}_3^+$) y carboxilo ($-\text{COOH}_2^+$) del sustrato grafénico en medio ácido interactúa con el grupo sulfonato del colorante, de acuerdo a las siguientes reacciones (Chatterjee et al., 2005):



Tiourea

La tiourea es un sólido blanco e inodoro, con fórmula química $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Su solubilidad en agua a diferentes temperaturas se muestra en la Tabla 1:

Temperatura (°C)	0	20	40	60	80	100
Solubilidad (g/100 ml)	4.9	13.7	30.7	70.9	138	233

Tabla 1: Solubilidad de la tiourea en agua a diferentes temperaturas

La tiourea, no tiene un punto de fusión específico, ya que se convierte relativamente rápido a rodanida de amonio o tiocianato de amonio (NH_4SCN) a partir de 135 °C.

La tiourea es un componente químicamente interesante, el cual tiene 3 grupos funcionales: amino, imino y tiol. Esto resulta del tautomerismo entre tiourea e isotiourea, como se ilustra en la Figura 7:

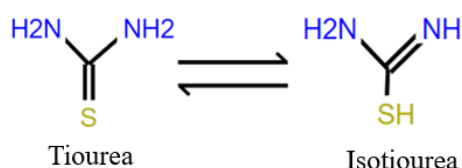
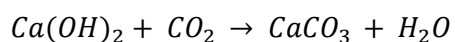
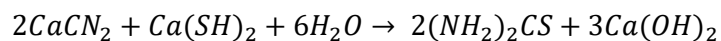
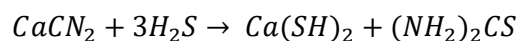


Figura 7: Tautomerismo entre tiourea e isotiourea

Respecto a su estructura, el grupo tiol es más reactivo que el grupo amino o imino, ya que al ser el azufre de mayor tamaño que el nitrógeno, los electrones del azufre son más polarizables y, por lo tanto, están menos retenidos por el núcleo que los del nitrógeno. Así pues, el grupo tiol presenta mayor nucleofilicidad que los otros 2 grupos (Cabildo, 2008).

Este producto se considera económico, de acuerdo a varias páginas que lo comercian. Su síntesis se puede lograr, en medio acuoso y con flujo de dióxido de carbono, a partir de cianamida de calcio y ácido sulfhídrico como precursor de azufre, obteniendo como productos la tiourea e hidróxido de calcio, éste último reacciona con dióxido de carbono para formar carbonato de calcio y agua, como se muestra en las siguientes reacciones. Con este método se puede lograr una alta pureza ($\geq 99\%$) del producto.



Sus usos más importantes son como material de partida para formar heterociclos que contienen nitrógeno y azufre y para la síntesis de dióxido de tiourea, además de reaccionar con los aldehídos (Mertschenk et al., 2000). La principal aplicación de la tiourea es en el procesado textil, como agente de limpieza de la maquinaria de teñir, para el blanqueo de algodón y cuero y como material de partida para ciertos colorantes y medicamentos (Enciclopedia Británica, 2015). También, se usa para producir y modificar productos textiles y auxiliares de tintura (Gentochema BV, 2018), debido a que este agente químico es muy agresivo para las fibras textiles, puesto que en pH ácido puede romper grupos cromóforos, modificando los colorantes, y en pH cercano a 0 causa la hidrólisis ácida tanto de fibras proteicas como celulósicas (Tímár-Balászy y Eastop, 1998).

Industria textil y aguas residuales

En la industria textil se consume una alta cantidad de agua potable y subterránea para sus procesos de teñido. El volumen, la composición y las características de los efluentes de sus aguas residuales dependen principalmente del proceso y la maquinaria utilizada por la empresa (Verma et al., 2012). Además, es una de las industrias más contaminantes en todos los sectores industriales a causa de la descarga masiva de aguas que contienen altas concentraciones de colorantes, que van de 5 a 1, 500 mg/L (Sen y Demirer, 2003; Christie, 2007; Nguyen y Juang, 2013; Jafari, et. al., 2014). Aunque los colorantes constituyen solo una pequeña proporción de la contaminación del agua, son visibles incluso en pequeñas cantidades debido al color que proporcionan a los efluentes (Huber, et al., 2012).

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a su estructura química, puesto que toda molécula de colorante tiene un grupo cromóforo, el cual es el responsable del color, y grupos auxiliares llamados auxocromos, los cuales, por su carácter ácido o básico, permiten la fijación del colorante al sustrato, además de que refuerzan el color que confiere el primer grupo a la molécula. Los grupos cromóforos más importantes son los azo, antraquinona, nitro, metino y arilmetano; mientras que en los auxocromos se encuentran los grupos amino, carboxilo, sulfónico e hidroxilo (Drumond et al., 2013). Los colorantes azo son los más utilizados, representando el 60% del total de colorantes orgánicos producidos en el mundo (Solís et al., 2012).

También se pueden clasificar según su forma de aplicación, dividiéndose principalmente en directos, dispersos, ácidos, premetalizados, básicos, catiónicos, reactivos, sulfurosos y tina. Justamente, el

colorante índigo carmín pertenece a este último grupo, el cual, en el proceso de teñido, permanece sin fijarse entre el 5 y el 20% (O'Neill et al., 1999), porcentaje que acaba en el efluente. En la coloración de fibras de celulosa, este tipo de tintes junto con los tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial (alrededor del 31%). El índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120, 000 toneladas de tintes tina usadas anualmente (Božič et al., 2008; Roessler et al., 2002) debido a la venta anual de 10^9 piezas de jeans azules (UEIC, 1997).

Índigo carmín

El índigo carmín (IUPAC 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico) es conocido popularmente como Índigo tinsulfonato, Azul ácido 74 o indigotina (Mittal et al., 2006), es un colorante sintético púrpura en forma de polvo cristalino oscuro, de naturaleza aniónica; se considera un derivado soluble en agua del colorante azul índigo disulfonato, su principal aplicación industrial es el teñido de los jeans azules (Tikhomirova et al., 2018; Zollinger, 1991) con fórmula y peso molecular $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ y 466.36 g/mol, respectivamente; tiene un alto punto de fusión (390-392 °C), es insoluble en agua, alcohol o éter a concentraciones mayores de 10 g/L, debido a su gran fuerza de cohesión intermolecular causada por los puentes de hidrógeno, y es soluble en cloroformo, nitrobenzeno, o ácido sulfúrico concentrado (Zollinger, 1991). Su estructura molecular se presenta en la Figura 8:

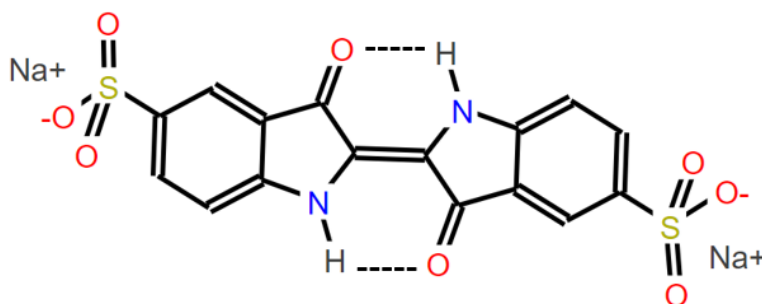


Figura 8: Estructura química de la indigotina

La molécula del índigo carmín (indigotina) cuenta con fracciones aniónicas llamados grupos sulfónicos (Huachil et al., 2014), éstos se pueden perder gracias al radical hidroxilo del medio ($\bullet OH$), liberando iones sulfato (SO_4)⁻² (Bernal et al., 2013) que corroen las líneas de desecho en plantas de aguas residuales y tienen un efecto nocivo en el ambiente por su toxicidad, además de que se agrava con la formación del sulfuro de hidrógeno (H_2S) tóxico formado anaeróbicamente a partir de los depósitos de sulfato presentes en las aguas residuales. (Božič et al., 2008 y Kulandainathan et al., 2007)

El tratamiento del agua residual textil con contenido de tintes, específicamente con índigo carmín, es uno de los más difíciles debido a que el tinte es de origen sintético y tiene una estructura molecular aromática compleja, la cual es estable y difícil de biodegradar (Kim et al., 2004; Tantak y Chaudhari, 2006). Por lo anteriormente descrito, este colorante se utilizará como molécula de estudio para el presente trabajo.

Problemática ambiental

La contaminación por colorantes, es considerada como uno de los problemas ambientales más graves (Yao et al., 2019), ya que algunos colorantes y subproductos son carcinógenos y mutágenos y deterioran estéticamente los cuerpos de agua, impactando negativamente en la flora y la fauna (Manu et al., 2003). Dicho impacto se genera debido a que el cambio de color en el agua, impide considerablemente la penetración de la luz, afectando a las plantas y los animales (Supaka et al. 2004; Toor et al. 2006), siendo una concentración de colorante <1 mg/L la que afecta dicha estética (Drumond et al., 2013). Por otro lado, este tipo de aguas no pueden ser decoloradas eficientemente por métodos tradicionales, debido a las estructuras aromáticas complejas altamente estables de los colorantes, que resisten atmósferas degradantes (Mahmoodi et al., 2011). Para atacar el problema de la eliminación de colorantes en el agua, se considera el proceso de adsorción, el cual es un método simple y económico (Forgacs, et al., 2004), en comparación con otros métodos que se tratan a continuación.

Mecanismos para la remoción de colorantes textiles

Como se mencionó anteriormente, la contaminación del agua la puede ocasionar el color, y éste, en las aguas residuales, es la primera evidencia de dicha contaminación. Estos residuos provocan la disminución del oxígeno disuelto y la limitación de la penetración de la luz, lo cual afecta los procesos fotosintéticos de los acuíferos (Somasekhara et al., 2017), por ello, se deben de eliminar estos contaminantes de las aguas mediante tecnologías adecuadas.

El método de tratamiento depende del tamaño de la industria, del tipo de residuos y del grado de tratamiento necesario (Robinson et al., 2001). Específicamente, para la eliminación de colorantes de las aguas residuales, existen tres principales categorías: métodos físicos, químicos y biológicos, los cuales tienen sus propias limitaciones técnicas y económicas. Puede considerarse que estos procesos aplicados de manera individual pueden no alcanzar a degradar o mineralizar completamente las moléculas que aportan color (Hincapié et al., 2018), especialmente los métodos químicos y biológicos, debido a que los colorantes están diseñados para resistir la descomposición con el tiempo, la exposición a la luz solar, el agua, el jabón y el agente oxidante, lo que hace que no puedan

eliminarse fácilmente a consecuencia de su estructura compleja y orígenes sintéticos (Wang et al., 2008). A continuación, se describen en específico estos tres métodos.

Métodos químicos

Son los procesos que implican la alteración de la composición del colorante, son muy eficaces en su remoción.

De acuerdo con las revisiones de Robinson y Eren, dentro del grupo de procesos de tratamiento químicos, que en la actualidad se utilizan más para el tratamiento de efluentes contaminados con sustancias colorantes, se destacan los sistemas de oxidación y mineralización avanzada, que presentan algunas técnicas de oxidación química como: los procesos de ozonización, Fenton, electrocoagulación, coagulación/floculación, ultrasonido, fotocátalisis (ultravioleta), oxidantes convencionales (peróxido de hidrógeno), entre otras tecnologías (Robinson et al., 2001 y Eren, 2012). Entre este grupo de tecnologías, la fotocátalisis y el tratamiento Fenton/UV, presentan porcentajes de remoción de color cercanos al 100% (Barrios-Ziolo et al., 2015), los cuáles se describen a continuación.

Fotocátalisis

La fotocátalisis consiste en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato. Si éste es un semiconductor de banda ancha sensible a la luz, donde se originan fotoreacciones simultáneas de óxido-reducción en diferentes zonas de la región interfacial, ya sea líquido-sólido o gas-sólido, se denomina a la tecnología fotocátalisis heterogénea (Rincon, 2001; Di Paola, 2003; Esplugas, 2002). Esta tecnología se aplica cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, cuando los contaminantes no son biodegradables, o bien, cuando se requiere degradar mezclas complejas, pues se aprovecha su característica de escasa o nula selectividad.

La fotocátalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos. (Herrmann, 1999; Alberici, 1997) y, por lo general, se distinguen cinco pasos durante el proceso de tratamiento de aguas:

- Transferencia de contaminantes a la superficie del fotocatalizador;
- Adsorción de contaminantes en la superficie;
- Activación fotónica y descomposición de moléculas adsorbidas;
- Desorción del producto de reacción;

-Eliminación de productos de reacción de la superficie del fotocatalizador.

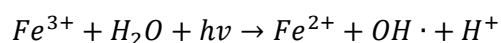
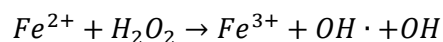
Sin embargo, se han realizado estudios sobre este tipo de tratamiento de efluentes de aguas residuales a escala de laboratorio y piloto, donde en muchos casos, no se logra la mineralización completa de los contaminantes, pudiéndose obtener en algunos casos subproductos más tóxicos. En tales casos, el análisis químico convencional, que permite detectar y cuantificar compuestos objetivo y sus subproductos, es limitado, ya que no es capaz de evaluar la posible toxicidad de los compuestos formados, ni su posible efecto sinérgico. Por esta razón, es necesaria una evaluación de toxicidad cuando las aguas residuales se tratan mediante fotocátalisis, especialmente si la mineralización completa de contaminantes no es un objetivo (Rueda et al, 2020).

El fotocatalizador puede estar en forma de suspensión para aumentar el área de acción o inmovilizado sobre algún soporte para evitar una posterior etapa de separación y adicionalmente para permitir su reutilización (Malato et al., 2009). Por otro lado, el fotocatalizador usado puede aportar a la toxicidad al final del proceso. Por ejemplo, se ha reportado que el uso de ZnO como fotocatalizador puede generar concentraciones de Zn^{+2} altas como producto en las aguas tratadas, en comparación con el uso del fotocatalizador Ti^{+4} , obteniendo concentraciones de 186 ± 8 mg/L y 6.1 ± 1.3 mg/L, respectivamente. (Vela et al., 2018).

Proceso Fenton/UV

Es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo, debido al reactivo Fenton, el cual consta en la adición de sales de hierro (ya sea sal ferrosa o férrica), que actúan como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, resultando uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH de 3 a 5). Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En este proceso el reactivo de Fe(II) se oxida a Fe(III), descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo.

La tasa a la cual estos radicales hidroxilo se forman, pueden incrementarse mediante el uso de la radiación UV (Proceso foto-Fenton o Fenton/UV), debido a la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo, estableciéndose un ciclo en el reactivo de Fenton (como se muestra en las ecuaciones), lo que permite incrementar la velocidad de degradación de los contaminantes. Adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV (Hincapié et al., 2011 y Quiroz et al. 2011).



Este tipo de métodos puede alcanzar la mineralización completa (transformación hasta CO₂ y H₂O) del contaminante. Mientras que con las tecnologías convencionales no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica, generando la formación de compuestos que incluso pueden llegar a tener mayor toxicidad que el contaminante inicial. Sin embargo, el proceso foto-Fenton presenta la desventaja de que requiere la adición continua y estequiometría de Fe (II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe.

Como se comentó, este tipo de procesos presenta la desventaja del riesgo de generar subproductos más tóxicos, incluso por parte del catalizador, además de que actúan efectivamente en concentraciones de contaminantes orgánicos bajas o moderadas, como decenas de mg/L. Asimismo, se caracterizan por ser costosos, por ende, las industrias optan por utilizar otros métodos (ASTM, 1991).

Métodos biológicos

La biorremediación, es un proceso donde los desechos químicos son transformados mediante procesos biológicos en compuestos inofensivos o menos peligrosos, reduciendo su toxicidad (Cohen et al., 2002). Dentro de este tipo de método se encuentran procesos como la bioabsorción, la biodegradación (aerobia o anaerobia) y métodos enzimáticos, en los cuales pueden usarse cultivos mixtos, organismos aislados o enzimas aisladas (Kandelbauer & Guebitz 2005).

Bioabsorción

La bioabsorción, es el proceso mediante el cual se produce la acumulación de sustancias químicas por la biomasa microbiana, la cual puede estar viva o muerta. Durante el proceso se ven involucradas una fase sólida, llamada bioabsorbente, y una fase líquida o disolvente (comúnmente agua), esta última, contiene las especies disueltas que son bioabsorbidas. De acuerdo a la afinidad del bioabsorbente por el sorbato, estos se entrelazan por diferentes mecanismos hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el enlazado al sólido. Durante este proceso, la decoloración se alcanza por la saturación y posterior bioabsorción del colorante sobre las células, ocurriendo esto, con o sin biodegradación del contaminante. El uso de la biomasa inerte tiene ventajas especialmente si las aguas a tratar tienen un alto contenido tóxico. (Tenorio, 2006 y Robinson et al., 2001).

Dentro de los organismos utilizados en estas técnicas de remoción se utilizan bacterias y hongos, ya que han presentado una considerable capacidad para remover colorantes. Por ejemplo, Chen et al., 1999 han reportado la decoloración de una disolución del colorante azo (rojo RBN), utilizando una cepa de *Proteus mirabilis*, que fue aislada de lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales, alcanzando un porcentaje de decoloración de 13 a 17 %, debido al proceso de bioabsorción

de estas células bacterianas. Además de las bacterias, se puede lograr la eliminación del color mediante bioadsorción usando células de hongos; un estudio de Noronha, J. en 2018, logró una decoloración del verde malaquita usando una cepa de hongo filamentoso *Aspergillus ustus*, obteniendo una remoción por encima del 95% de colorante.

Este tipo de adsorción se logra debido a que las paredes celulares fúngicas contienen gran cantidad de polisacáridos y proteínas. Estos biopolímeros ofrecen muchos grupos funcionales como carboxilo, hidroxilo, sulfato, fosfato y grupos amino, los cuales pueden unirse a otros iones (Bayramoglu et al., 2005). En cuanto a los grupos bacterianos, es conocido que muchos poseen la capacidad de producir exopolisacáridos durante la formación de biopelículas, los cuales, junto con compuestos con estructura celular como ácidos nucleicos y proteínas, le permiten adquirir la propiedad a la biopelícula de tener diferentes cargas, concediéndole así afinidad a diferentes compuestos dependiendo de la carga o grupos funcionales que estos posean (Nazar, 2007).

Es gracias a estos diferentes compuestos constituyentes de las membranas celulares (o a las biopelículas que los recubren) que el proceso de bioadsorción puede facilitarse o aumentarse dependiendo de los radicales que conformen los colorantes. Sin embargo, estos métodos no se han aplicado al tratamiento de aguas residuales en gran escala, debido a los problemas asociados con el manejo de la biomasa residual que se obtiene después de la bioadsorción (Kuhad et al. 2004).

Biodegradación

Este tipo de procesos se subdividen acorde al tipo de aceptor final de electrones, de esta manera se presentan procesos biológicos aerobios y anaerobios (Barrios-Ziolo et al., 2015), en los cuales se utilizan hongos y bacterias para la decoloración y mineralización de los colorantes. Durante estos tratamientos bióticos, los contaminantes son metabolizados por los microorganismos por reacciones bioquímicas redox, aunque también ocurren reacciones de hidroxilación, hidrólisis, deshalogenación y desalquilación (Pant y Adholeya, 2007).

El proceso aerobio es aquel que ocurre en presencia de oxígeno. Los tratamientos aerobios de mayor importancia que se encuentran en la literatura, se basan en sistemas de lodos activados y el uso de hongos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Pleurotus sajorcaju*, entre otros (Chagas y Durrant, 2001; Chu y Chen, 2001 y Ghoreishi y Haghghi, 2003). Por otro lado, Senan y colaboradores en el 2003, lograron degradar una mezcla de colorantes azo en un reactor de lecho empacado con laterita granular, utilizando un consorcio de *Pseudomonas Putida*, donde obtuvieron remociones entre 80 y 90% al mayor tiempo de residencia, trabajando con concentraciones de 25 a 100 mg/L.

En el proceso anaerobio no existe oxígeno presente o consumido, es decir, ocurre una fermentación donde una porción de los compuestos orgánicos (ricos en energía) se oxida, mientras que el resto (o dióxido de carbono) son usados como aceptores de electrones. Dicha transferencia libera pequeñas cantidades de energía química para usarse en el crecimiento de los organismos anaerobios (González, 2006). La biorremediación anaeróbica también permite decolorar compuestos azo y otros colorantes solubles en agua, donde se ve implicada una reacción de oxidación-reducción con hidrógeno en lugar de oxígeno molecular libre en sistemas aeróbicos (Robinson et al., 2001). En algunas investigaciones con consorcios microbianos anaerobios, se ha obtenido la completa mineralización de colorantes de tipo azo (Nigam et al. 1996; González-Gutiérrez et al. 2008).

En cuanto a tiempo, en general, se ha observado que los tratamientos anaerobios pueden alcanzar una remoción de color y DQO (Demanda Química de Oxígeno) entre el 80 y 100% en periodos de 2 a 58 días (Manu et al., 2003 y Méndez-Paz et al., 2005), además, pueden remover hasta el 90% de colorantes como el azul índigo, con concentración en el influente de 100 mg/L, durante 5 días de operación (Ay et al., 2009 y Chagas y Durrant, 2001).

Por otra parte, algunos colorantes no pueden ser degradados totalmente bajo condiciones aeróbicas, por lo cual es necesario emplear métodos combinados anaerobios-aerobios; un ejemplo de esto son los colorantes tipo azo, dado que son reducidos por métodos anaeróbicos resultando una producción de aminas aromáticas, las cuales sólo pueden ser degradadas bajo condiciones aeróbicas, por lo cual son necesarios los dos sistemas. De no producirse una degradación completa estas aminas aromáticas pueden causar un daño superior al de los colorantes por sí mismos, puesto que se ha reportado que poseen propiedades carcinógenas o pueden crear mutaciones en los núcleos de células intestinales de animales (Raffi et al., 1990). Una desventaja adicional es que estos tipos de procesos necesitan de áreas muy grandes de terreno, y despiden olores desagradables, limitando su localización a ciertas distancias de las comunidades o centros urbanas (Crombet, 2016).

Métodos enzimáticos

Las células vivas se consideran como un reactor de decoloración en miniatura en donde, su metabolismo celular, puede causar la transformación bioquímica del colorante. Estas, pueden estar presentes en hongos que pueden degradarlos, por medio de la producción de enzimas de tipo ligninolíticas extracelulares; algunas de las enzimas que participan en la degradación son lacasas, peroxidasas, manganeso-peroxidasas, monooxigenasas y dioxigenasas, entre otras (Kandelbauer & Guebitz 2005; Singh et al., 2015 y Tuomela y Hatakka, 2011), las 2 primeras generalmente son producidas por hongos degradadores de lignina y son usadas para la degradación de compuestos xenobióticos (Harvey y Thurston 2001). Existen numerosos reportes de la degradación de colorantes

azo, trifenilmetano y antraquinona utilizando la lacasa de los hongos *Pyricularia oryzae*, *Trametes hirsuta*, *Pycnoporous sanguineus* y *Sclerotium rolfsii* (Muralikrishna y Renganathan 1995; Abadulla et al. 2000; Pointing y Vrijmoed, 2000 y Ryan et al. 2003). Por otro lado, de entre los diferentes tipos de hongos, *Phanerochaete chrysosporium* y *Bjerkandera adusta* son microorganismos eficaces para degradar colorantes reactivos de los efluentes textiles, removiendo más del 75% de dicho contaminante, considerándose como buenos modelos de remediación (Knapp et al., 1995 y Osorio et al., 2011).

La actividad metabólica de los microorganismos puede ser optimizada con la adición de co-sustratos o fuentes de carbono y energías secundarias, para acelerar la asimilación del colorante (fuente de energía objetivo). Durante el proceso biológico se evalúan la influencia de factores como el modo operacional del reactor (batch, feedbatch o continuo), de variables como la temperatura del medio, el pH, la concentración inicial de colorante y la concentración de enzimas, además de la presencia de oxígeno en el sistema (Barrios-Ziolo et al., 2015).

Los tratamientos biológicos han sido considerados como métodos amigables con el medio ambiente, y efectivos para el tratamiento de decoloración y degradación de colorantes en aguas residuales industriales altamente contaminadas, y cuentan con ventajas como su baja producción de lodos y competitividad en cuanto a costos (Garzón, 2009); sin embargo, la necesidad de grandes áreas, los altos tiempos de residencia y de aclimatación, así como el carácter recalcitrante de algunos colorantes, son la gran limitante para su implementación (Hincapié et al., 2018)

Métodos físicos

Otro grupo de tecnologías apropiadas para la remoción de color, en particular de pigmentos, corresponde a los procesos físicos para el tratamiento de efluentes, entre los más importantes destacan los sistemas de filtración por membranas, las resinas de intercambio iónico y procesos de adsorción. Algunos de los materiales adsorbentes reportados en la literatura con mejores porcentajes de remoción de color, se encuentran desde residuos agroindustriales de bajo costo como palma de aceite, viruta, aserrín, bagazo de caña, bambú, cascarilla de arroz, algas, hojas de pino, tallos de canola y quitosano, entre otros, hasta minerales como lignito, magnetita, bentonita y carbón activado, este último el más usado. Estos materiales pueden ser selectivos y óptimos para un grupo particular de colorantes (Barrios-Ziolo et al., 2015).

El método de filtración por membrana consiste en forzar el paso del líquido a filtrar a través de una membrana colocada sobre un soporte sólido, y tiene la capacidad de aclarar y concentrar el colorante, además, su aplicación más prometedora es la recuperación de productos químicos de aguas residuales,

como es el caso de los colorantes costosos del efluente (Mishra y Tripathy, 1993; Xu et al., 1999 y AWWA, 1998).

Algunas de sus ventajas son la resistencia a la temperatura, soportan un ambiente químico adverso y al ataque microbiano, mientras que sus desventajas que incluyen al residuo concentrado que queda después de la separación, plantea problemas de eliminación, el alto costo de capital, el posible taponamiento del filtro, el reemplazo y durabilidad de la membrana. Este método de filtración, es adecuado para el reciclaje de agua dentro de una planta de colorante textil si el efluente contiene una baja concentración de colorantes, pero no puede reducir el contenido de sólido disuelto, lo que hace que se fuerce a un pretratamiento para alargar la vida útil de las membranas y que la reutilización del agua sea una tarea difícil (Nieto, 2015 y Robinson et al., 2001). Además, su reutilización está a favor de aspectos medio ambientales, económicos y de gestión industrial que pueden verse afectados (Koyuncu y Topacik, 2003).

Por otro lado, el método por intercambio iónico, es un proceso que se da principalmente en materiales llamados resinas de intercambio iónico, las cuáles se constituyen, en su gran mayoría, por polímeros orgánicos sintéticos con estructura reticulada, formando gránulos porosos y portadores de carga. Las cargas provienen de grupos ácidos y básicos, como los grupos sulfonato y las aminas cuaternarias, y son neutralizadas por especies intercambiables, provenientes de los efluentes, en el proceso de intercambio iónico (contraiones), mediante una dinámica de adsorción física (Assis et al., 2018), en presencia de disolventes orgánicos, hasta que los sitios de intercambio disponibles estén saturados. Así, los colorantes catiónicos y aniónicos pueden eliminarse de los efluentes que contienen colorantes de este tipo.

Sin embargo, este tipo de método no se utiliza ampliamente para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, debido a que los intercambiadores iónicos no pueden trabajar con una amplia gama de colorantes (Slokar y Le Marechal, 1998). Las ventajas de este método incluyen la no pérdida de adsorbente en la regeneración, la recuperación del disolvente después del uso y la eliminación de colorantes solubles. Una desventaja importante es el costo, puesto que los disolventes orgánicos son caros, y este método no es muy efectivo para los tintes dispersos (Mishra y Tripathy, 1993).

Además, el material usado, al ser un polímero sintético y de difícil degradación en el medio ambiente, se debe de incinerar, a recomendación del fabricante (Baird, 2002). De no ser así, la resina contribuye a la contaminación por microplásticos en los ecosistemas, principalmente en el acuático (Gregory, 2009).

Y, por último, se encuentra el método de adsorción. Este proceso consiste en poner en contacto un fluido, ya sea líquido o gas, con un sólido. Así, uno o más componentes del fluido (fase adsorbida o adsorbato) se atraerán hacia la superficie del sólido (adsorbente) (Ríos et al., 2013). La adsorción, a diferencia del intercambio iónico, es un fenómeno superficial, en el cual las especies disueltas que se adsorben se unen a la superficie del material a través de fuerzas de atracción (Tubert y Talanquer, 1997), y se concentran en la superficie sólida por medio de una adsorción física (fisisorción) o por una reacción química (quimisorción).

La fisisorción, es un proceso rápido causado por el mecanismo de unión no específica, tal como las fuerzas de Van der Waals, por ejemplo, la interacción electrostática. Aquí, las moléculas no comparten ni se transfieren electrones, es decir, tanto las moléculas de adsorbato como las de adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón, el proceso es reversible, o sea, el adsorbato se desorbe conforme la concentración de la disolución disminuye, incluso a la misma temperatura. El proceso de fisisorción, es exotérmico, con un calor de adsorción que es típicamente menor a 83 kJ/mol y es el mecanismo más común para el tratamiento del agua. (Nieto, 2015 y García, 2014).

Por su parte, la quimisorción es más específica, debido a que se produce una reacción química que implica la transferencia de electrones entre el adsorbente (a través de sus centros activos) y el adsorbato, formando un enlace químico entre ambos, dando lugar a la creación de un nuevo material. Además, es un proceso activado, esto es, que la temperatura favorece su aumento. El calor de adsorción para la quimisorción está típicamente entre los 83 y 420 kJ/mol. Este proceso no es generalmente reversible, y si llega a serlo, la desorción se acompaña de un cambio químico en el adsorbato, ya que este se une químicamente a la superficie (Nieto, 2015 y García, 2014).

Durante los procesos de adsorción son necesarios tres pasos: 1) contacto del fluido (adsorbato) con el adsorbente sólido, 2) separación del fluido no adsorbido por el adsorbente, y 3) regeneración del adsorbente removiendo el adsorbato, o cambiando el adsorbente usado por un material nuevo (Granger, 1950).

El proceso de adsorción, es afectado por las condiciones del medio (pH y temperatura), las características moleculares de los colorantes (grupos funcionales constitutivos), la concentración inicial del colorante, la interacción colorante/adsorbente, el tamaño de partícula y el tiempo de contacto, entre otras (Kumar et al., 1998; Momenzadeh et al., 2011 y Cai et al., 2009). Esta interacción, generalmente electrostática, puede ser mejorada al realizarle un pretratamiento a los materiales adsorbentes, utilizando agentes químicos modificadores (Wang et al., 2011; Janoš et al.,

2009 y Sun et al., 2011), los cuales actúan a nivel superficial causando la protonación o desprotonación de las moléculas expuestas del adsorbente.

Una cualidad de este proceso, es que no altera la composición original del agua y no genera residuos contaminantes, en comparación con otros procesos como la cloración, ozonificación, coagulación, floculación o la precipitación química (Mora, 2010). Además, se ha encontrado que es superior a otros procesos debido a las ventajas que presenta, como son su bajo costo inicial, su diseño simple, sus necesidades moderadas de espacio, su fácil operación y automatización, su eficacia para trabajar a concentraciones bajas de contaminante, su flexibilidad frente a variaciones de caudal y de concentración, así como la alta calidad del agua (eficiencia) después del tratamiento sin necesitar de un post tratamiento. Por otro lado, debido a su insensibilidad a sustancias tóxicas, algunos adsorbentes son baratos y su disponibilidad es muy variada, así como su posibilidad de regenerarlos, y de recuperar sustancias retenidas, sin afectarlas químicamente, y evitando la generación de nuevos compuestos más reactivos y tóxicos que el original (Wawrzkievicz y Hubicki, 2009; Ai et al., 2011; Textos científicos, 2006; Nieto, 2015 y Valladares et al., 2017).

Por lo anteriormente mencionado, numerosos estudios se enfocan en la utilización de diferentes adsorbentes en efluentes que contienen colorantes, donde la mayoría están basados en el empleo de carbón activado (Wawrzkievicz y Hubicki, 2009) para mejorar el sabor y reducir la oportunidad de formación de compuestos tóxicos en la etapa de cloración. Sin embargo, después de su saturación, el carbón agotado es, por lo general, eliminado para su regeneración y, por lo tanto, son deseables periodos largos entre regeneraciones (McCabe et al., 2001). Además, los altos costos de producción del carbón activado, hacen que su uso sea limitado. Por esto, muchos investigadores tratan de buscar materiales alternativos, que no sean tan costosos y al mismo tiempo tengan una eficiencia de adsorción razonable.

Algunos de los factores que afectan la adsorción del adsorbato son su tamaño (volumen, masa o peso molecular), los grupos funcionales presentes en su estructura química, su solubilidad, la relación hidrofobicidad/hidrofiliidad, la afinidad relativa entre la disolución y el adsorbente, y su reactividad (Fomina y Gadd, 2014). También se deben de considerar aspectos y propiedades del adsorbente, como son la densidad de las partículas del material (tamaño de partícula), el área superficial, la porosidad, la presencia o ausencia de sitios específicos de adsorción, las propiedades físico-químicas de la superficie del adsorbente y el pH de la superficie del material (Valladares et al., 2017 y Mourão et al, 2006).

En el caso de tener un área superficial del adsorbente, puesto que el proceso de adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor cantidad de adsorbato retendrá (García, 2014), no sin antes tener en cuenta su naturaleza química, ya que sus propiedades químicas superficiales influyen en los enlaces que se forman entre este y el adsorbato (Walker, 1988).

Otro aspecto a considerar es el pH, ya que este afecta al adsorbente y al adsorbato. Por una parte, cuando los iones OH^- y H^+ se adsorben fuertemente sobre su superficie, compiten con la retención del adsorbato. Por otro lado, el pH determina el grado de disociación del adsorbato, variando la forma en la que se presenta en la fase líquida, sin embargo, este fenómeno no afecta por igual a todos los sistemas adsorbato-adsorbente, por lo que se debe de determinar experimentalmente (Costa et al., 1988). En la adsorción de cationes y de aniones, el valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1.5 y 4 (Tejada et al., 2015)

Adicionalmente, la temperatura es un factor importante a considerar; dado que la adsorción es generalmente, un fenómeno exotérmico, un aumento en la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, pese a esto, algunos autores han observado que, en algunos casos, como en la adsorción de fenoles sobre carbones muy microporosos o la adsorción de índigo carmín sobre óxido de grafeno reducido con cisteína, se produce el fenómeno contrario (Seidel et al., 1985 y Xiao et al., 2016).

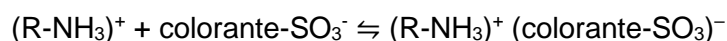
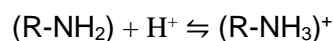
En cuanto al adsorbato, su solubilidad, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a considerar durante el proceso de adsorción. Así, cuanto mayor sea la solubilidad del mismo, menor será el grado de adsorción (regla de Lundelius) (Lundelius, 1920). También, la presencia de grupos funcionales es de gran importancia ya que pueden interactuar con otros grupos del adsorbente, logrando una adsorción específica. Por otro lado, la carga superficial de algunos adsorbentes puede determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato (Bean et al., 1964).

Justificación de la investigación

Los colorantes orgánicos son contaminantes que generalmente se encuentran en el agua, y por esta razón afectan a la vida acuática y la salud humana; un proceso de bajo costo y de sencilla operación en la descontaminación del agua para eliminar estos compuestos, es la adsorción. Un material muy usado recientemente en investigaciones de adsorción es el grafeno y sus derivados, debido a que presenta una gran área superficial ($\approx 2,600 \text{ m}^2/\text{g}$) y con él se pueden crear compositos afines para

dotarlo de características específicas para dicho proceso. El óxido de grafeno, que es un compuesto del grafeno, se conforma de anillos aromáticos de carbono sp^2 y de grupos oxigenados unidos a carbonos sp^3 ; la reducción de los grupos oxigenados puede ocurrir por la sustitución del grupo oxigenado por una molécula externa como la tiourea ($SC(NH_2)_2$), lo que produce un cambio en sus propiedades superficiales confiriéndole grupos amino (rGO-TU), aumentando la aromaticidad y la carga positiva superficial cuando el rGO-TU se encuentra en medio ácido.

Por lo anteriormente mencionado, en este proyecto se usará óxido de grafeno (GO) funcionalizado y reducido con tiourea (rGO-TU) para aumentar su aromaticidad ($C sp^2$) y agregándole grupos amino en su estructura que, en un ambiente ácido, le conferirá una carga superficial positiva. Los cambios superficiales inducidos favorecerán los mecanismos de adsorción de interacción π - π y electrostática, respectivamente. El primer mecanismo interactúa con los anillos aromáticos del índigo carmín (IC). Mientras que el segundo mecanismo interactúa con sus grupos sulfonato aniónicos ($R-SO_3^-$), como se muestra en las siguientes reacciones:



Por lo que con estos dos mecanismos se puede aumentar la capacidad de adsorción del IC sobre el rGO-TU, creando un material eficiente para la depuración de aguas contaminadas con el mencionado colorante.

Capítulo 2. Hipótesis y objetivos

Hipótesis

La estructura del óxido de grafeno (GO) formada por dominios aromáticos y grupos oxigenados, y su reducción mediante tiourea (rGO-TU) sustituyendo algunos grupos oxigenados por grupos amino, le proporciona a la estructura un aumento de aromaticidad ($C sp^2$) y la funcionalidad de los grupos amino ($R-NH_2$) provenientes de la molécula reductora, lo que favorece su interacción con el índigo carmín (IC), a través de sus dos anillos aromáticos y dos grupos sulfonato cargados negativamente ($R-SO_3^-$). Teniendo en cuenta dichas características del adsorbente (rGO-TU) y adsorbato (IC) se pueden llevar a cabo los dos mecanismos de adsorción comunes: Interacción π - π entre la aromaticidad del rGO-TU y los anillos aromáticos del IC, y la interacción electrostática entre los grupos amino del rGO-TU, en medio ácido ($R-NH_3^+$), y el grupo sulfonato del IC. Entonces, considerando dichos mecanismos de adsorción es posible aumentar la capacidad de adsorción del rGO-TU sobre el IC en comparación con el GO no funcionalizado.

Objetivos

Objetivo General

Mejorar la adsorción del índigo carmín mediante un sustrato grafénico reducido y funcionalizado con grupos amino usando la tiourea.

Objetivos específicos

- Reducir óxido de grafeno con tiourea (rGO-TU) mediante una cinética de reacción y realizar su caracterización espectroscópica utilizando las técnicas FT-IR y Raman.
- Caracterizar espectroscópicamente el índigo carmín (IC) y la tiourea (TU) mediante las técnicas FT-IR y Raman.
- Desarrollar la metodología de adsorción del índigo carmín (IC) sobre GO y rGO-TU utilizando las siguientes variables experimentales: cinética de adsorción e isothermas de adsorción
- Evaluar la efectividad del GO y rGO-TU como adsorbentes del IC
- Evaluar la reutilización del rGO-TU como adsorbente mediante ciclos de adsorción-desorción con el IC

Alcance de la tesis

Sintetizar un compuesto de grafeno funcionalizado con grupos amino, eficaz para la adsorción del colorante índigo carmín.

Capítulo 3. Materiales y métodos

Materiales

Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada. El hidróxido de sodio CAS 1310-73-2 (NaOH) y el ácido clorhídrico CAS 7647-01-0 (HCl, 37%) son de grado analítico.

Adsorbente

Los materiales adsorbentes que se utilizaron en este trabajo fueron el óxido de grafeno de la compañía Graphenea®; éste también se usó para la síntesis del óxido de grafeno reducido con tiourea (rGO-TU). El reactivo tiourea utilizado con número de CAS 62-56-6 de grado analítico, posee una pureza del 99.85%, de la marca Meyer, adquirido por AG Química.

Adsorbato

El índigo carmín (Figura 8) con número de CAS 860-22-0 de la marca Meyer de grado analítico (95% de pureza), y proporcionado por AG Química, fungió como la molécula problema para este mismo proyecto. Posee una fórmula molecular $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, y con un peso de 466.37 g/mol. La λ_{max} de absorción en el visible es de 610 nm.

Funcionalización del óxido de grafeno

A continuación, en la Figura 9 se muestra la estrategia metodológica (EM) que se realizó para el presente trabajo:

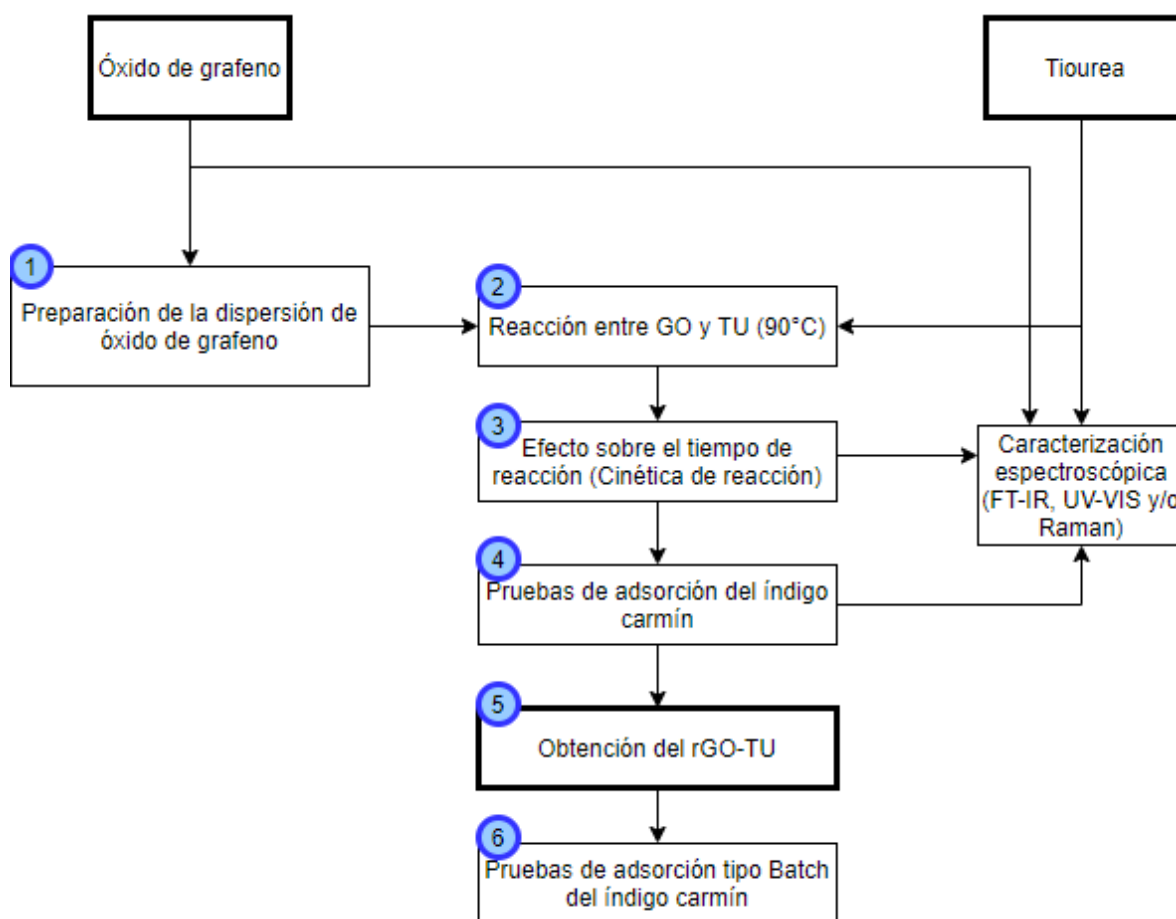


Figura 9: Estrategia metodológica (EM) que se llevó a cabo para la síntesis del óxido de grafeno reducido con tiourea (rGO-TU)

En esta primera etapa del proyecto una disolución acuosa de GO de concentración de 0.66 mg/L se sometió a un proceso de dispersión mediante baño ultrasónico con el uso de un Bransonic modelo M1800 (con potencia de 90W y frecuencia de 40 KHz), durante una hora (1). Al término de este proceso, se obtuvo una dispersión de GO estable que se transpasó a un matraz de bola de fondo plano

manteniéndolo bajo agitación constante y a una temperatura de 90°C, fijando un pH de 7.5. Finalmente, bajo estas condiciones se agregó la tiourea (2) para posteriormente funcionalizar el GO, variando el tiempo de reacción (3).

En este punto (3), se realizó una cinética de reacción, tomando alícuotas a los tiempos $t=0$, 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 h. Las alícuotas se mantuvieron en enfriamiento para frenar la reacción a cada tiempo.

Para la obtención del rGO-TU en polvo del punto 2, se recurrió a un proceso de separación por centrifugación para hacer lavados con agua desionizada e isopropanol, el cual consistió en poner la muestra en tubos Eppendorf de 2 ml y someterlos a 20,000 rpm por 30 minutos en una centrifugadora HERMLE modelo Z 36 HK; acabado el tiempo, se removió el sobrenadante con una pipeta Pasteur y se añadió agua desionizada, continuando el proceso de lavado hasta alcanzar un pH neutro y continuar con 2 lavados adicionales de isopropanol. Al término de estos últimos lavados, el precipitado se removió a un vial de vidrio de 40 ml para que el isopropanol residual se volatilizara a temperatura ambiente.

Una vez obtenido el rGO-TU seco, se realizó una caracterización espectroscópica mediante las técnicas de FT-IR y Raman, en conjunto con la tiourea y el GO.

Para elegir el tiempo óptimo de reducción, se procedió a realizar experimentos de adsorción del índigo carmín (4), en donde a una disolución de 25 ml de este colorante, con una concentración propuesta de 500 mg/L, se le añadió 5 mg de los polvos de rGO-TU (de acuerdo con resultados de Xiao et al., 2016), por separado, bajo agitación continua, y tiempo de contacto de 24 h. Una vez terminado el tiempo de contacto, se centrifugó una muestra para poder medir el sobrenadante en el equipo de UV-VIS y calcular la capacidad de adsorción de los diferentes rGO-TU, con la ayuda de una curva de calibración preestablecida.

El rGO-TU que presentó mayor capacidad de adsorción del IC, (5) fue elegido para los siguientes experimentos de adsorción del colorante IC (6), produciendo más masa del adsorbente mediante un proceso de filtración y lavado con agua desionizada e isopropanol. El rGO-TU con isopropanol residual se dejó en un horno de secado Ecoshel modelo 9030 a 60°C por 24 horas y así obtener una fase en polvo del adsorbente.

Pruebas de adsorción tipo Batch

Para las pruebas de adsorción, se realizaron experimentos donde se pretendió conocer las cinéticas e isothermas de adsorción, y las pruebas de ciclos de adsorción-desorción, como se muestra en la Figura

10. Cabe mencionar que todos los experimentos se hicieron a pH de 2 (para su ajuste se usaron disoluciones de NaOH 0.1 M y HCl 3 M) y se emplearon 5 mg de adsorbente en cada prueba.

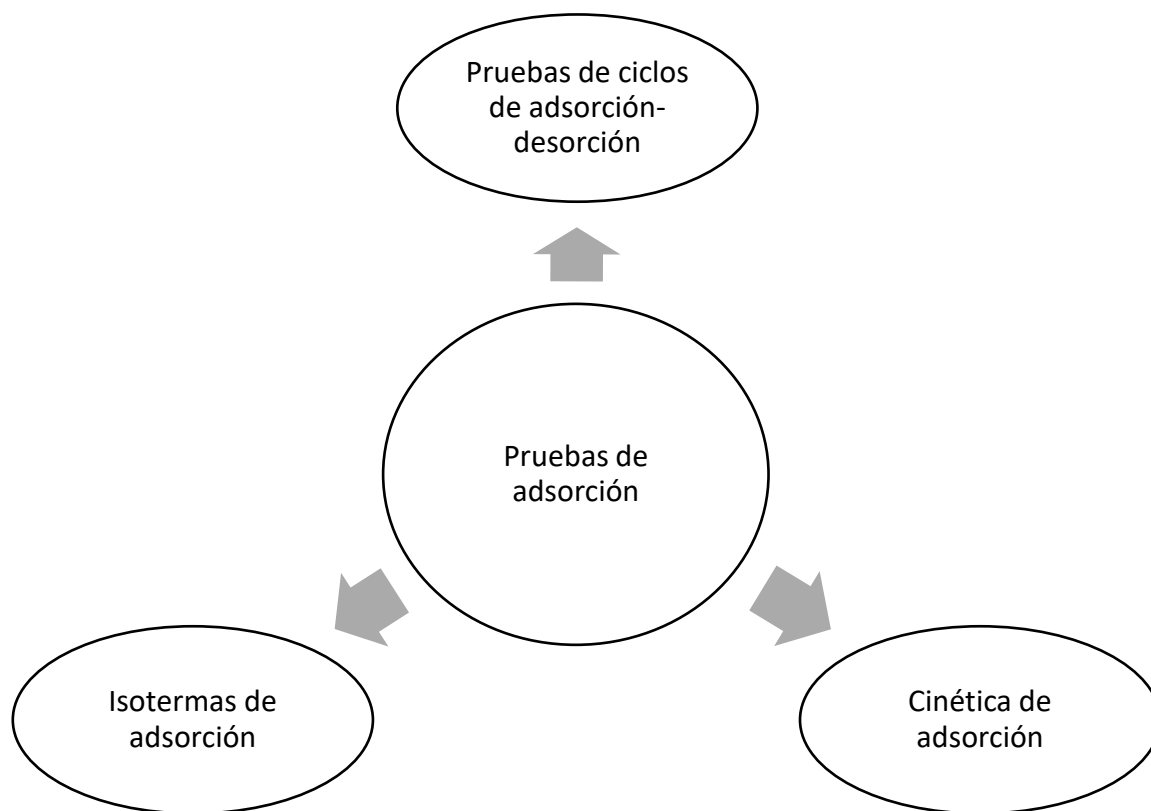


Figura 10: Experimentos para las pruebas de adsorción

Para estas pruebas, previamente se construyó una curva de calibración con disoluciones del índigo carmín, mediante la lectura con un espectrómetro de UV-VIS. Esto para el cálculo de la concentración, la eficiencia de remoción y la capacidad de adsorción del colorante en los diferentes experimentos, mediante la fórmula:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

donde q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del colorante en el equilibrio, C_0 y C_e son las concentraciones del colorante iniciales y en el equilibrio (mg/L), respectivamente; V es el volumen de la disolución del colorante (L) y m es la masa del adsorbente usada (g).

Cinética de adsorción.

Para obtener el tiempo de equilibrio, se procedió a experimentar con una disolución de colorante de 25 ml, con concentración inicial de 400 mg/L, a la cual se le añadió el adsorbente, manteniéndose en

agitación a 240 rpm aproximadamente y a temperatura ambiente. Durante la agitación, se extrajeron alícuotas a tiempos de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150 y 180 min, las cuales se filtraron por medio de un filtro de celulosa para evitar el contacto adsorbente-adsorbato regresando el volumen del colorante y la masa de rGO atrapada en el filtro. Las muestras se analizaron en el espectrómetro de UV-VIS. En este caso, sólo se tomó una muestra por punto temporal. Además, la concentración transitoria (q_t) del colorante se analizó mediante modelos de ecuaciones de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. A continuación, se muestran las ecuaciones en su forma lineal y no lineal en la Tabla 2.

	Forma Lineal	Forma No lineal
Pseudo-primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 q_e t} \right)$

Tabla 2: Ecuaciones de forma lineal y no lineal para los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

Aquí, q_e y q_t son la cantidad de colorante adsorbida sobre el adsorbente (mg/g) en el equilibrio y a tiempo t (min), respectivamente; k_1 (min^{-1}) y k_2 (g/mg/min) son constantes de velocidad.

Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción se fijó a temperatura de 28°C, con variación de concentraciones de colorante de 50, 100, 200 y 400 mg/L. Los 25 ml de muestra se mantuvieron al pH de 2, con agitación de 240 rpm hasta alcanzar el tiempo de equilibrio de los experimentos anteriores, donde el tiempo cero es cuando se agrega la masa de adsorbente. Al llegar al equilibrio, se filtraron las muestras para su posterior lectura de concentración final. Para obtener los datos, estos se ajustaron a los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, puesto que se obtiene con este graficado un punto de vista muy importante para predecir y comparar el rendimiento de adsorción del adsorbente. Dichos modelos se muestran a continuación, en su forma lineal y no lineal en la Tabla 3:

	Forma Lineal	Forma No lineal
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$

Tabla 3: Ecuaciones de forma lineal y no lineal para los modelos de Freundlich y Langmuir.

Donde, q_m es la capacidad máxima de colorante adsorbida por unidad de peso de adsorbente (mg/g) para formar una monocapa completa que cubra la superficie en el estado de equilibrio de la

concentración del colorante (mg/L). La cantidad de colorante adsorbido por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio es q_e (mg/g), K_L es la constante de Langmuir asociada con la energía de unión o afinidad superficial por el colorante (L/mg); y K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n (adimensional) son constantes empíricas de Freundlich, que representan la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente.

Pruebas de adsorción-desorción

En las pruebas de adsorción se utilizaron 25 ml de una disolución de índigo carmín con concentración de 100 mg/L. La masa del adsorbente rGO-TU 2h fue de 5 mg. Se repitieron 3 ciclos de adsorción-desorción para la misma masa de adsorbente, donde cada ciclo tuvo un tiempo de contacto de 24 hrs. Al término de las 24 hrs, se procedió a recuperar el rGO-TU 2h mediante un proceso de filtración con filtros de celulosa, además se le hicieron lavados con 10 mL de disolución de NaOH 0.1M, retirando las moléculas de índigo carmín posibles. Posteriormente, el rGO-TU se lavó con un poco de isopropanol para poder evaporarlo en el horno de secado a 60°C por 2 horas y obtener el adsorbente listo para el siguiente ciclo, repitiendo el mismo proceso hasta llegar al tercer ciclo. Se calculó la eficiencia de remoción para obtener resultados.

Técnicas de caracterización

UV-Vis

El espectro de absorción de UV-VIS fue obtenido en un espectrofotómetro CARY 5000, UV-Vis-NIR, USA, a temperatura ambiente, usando 2 ml de muestra aproximadamente en una celda de cuarzo. Esta técnica se usó para observar la reducción del GO y obtener la concentración de muestras de colorante mediante una curva de calibración preestablecida.

FT-IR

El espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de las muestras se colectó de un espectrómetro Nicolet Nexus 670 FT-IR, USA. Los espectros fueron grabados desde 4000 hasta 525 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , corregidos en una línea base y convertidos a modo transmisión a temperatura ambiente usando la técnica de ATR con un cristal de diamante. Los espectros fueron utilizados para conocer la composición química del GO, rGO-TU, tiourea e índigo carmín.

Raman

El espectro Raman fue recolectado en un espectrómetro Raman WITec Alpha300RA, con una excitación de 514.5 nm., usado para observar las características estructurales del GO y rGO-TU, y la estructura química del IC y la TU, además del análisis del sistema sustrato grafénico/IC.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En el análisis de resultados se debe contemplar la nomenclatura de la Tabla 4, en lo que respecta a los materiales usados y obtenidos.

Material	Nomenclatura
Índigo Carmín	IC
Tiourea	TU
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reducido con tiourea	rGO-TU
Óxido de grafeno reducido con tiourea, de 0.25 a 2h	rGO-TU t (t=0.25, 0.5, 1, 1.5, 2h)

Tabla 4: Nomenclatura de los materiales experimentales

Caracterización espectroscópica

Caracterización infrarroja de los materiales

La caracterización por espectroscopía FT-IR del IC (Figura 11a) muestra unas bandas características de los grupos sulfonato (bandas de estiramiento S-O y S=O), que se sitúan en la región de entre los 1100 y 1300 cm^{-1} (El Gaini et al., 2007) mientras que las bandas más anchas que están entre los 3300-3500 cm^{-1} corresponden a los enlaces N-C y N-H. Además, la banda a 1615 cm^{-1} es atribuida a los enlaces etilénicos C=C y, por su parte, la banda de 1474 cm^{-1} pertenece al enlace C=C del anillo aromático (Maruyama et al., 2016).

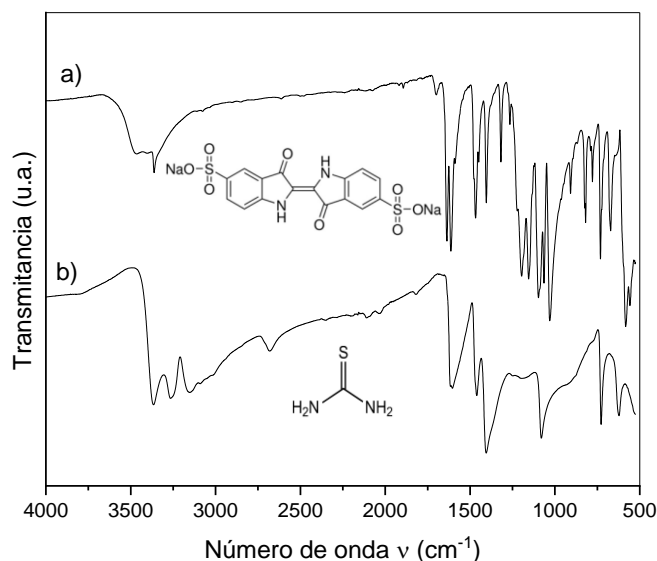


Figura 11: Espectros FT-IR del índigo carmín (Figura 11a) y la tiourea (Figura 11b) en fase sólida.

En el espectro por FT-IR de la tiourea (Figura 11b), se puede destacar la presencia de las bandas pertenecientes a los grupos $-\text{NH}_2$ trautoméricos a 3371 cm^{-1} , 3260 cm^{-1} y 3156 cm^{-1} . El pico a 2684 cm^{-1} y el pico pequeño a 2100 cm^{-1} pueden indicar una estructura similar a la de amonio e iminio. Un pico agudo a 1585 cm^{-1} se muestra debido a la vibración de estiramiento asimétrico de tioamida

(C=S), mientras que las vibraciones simétricas de este enlace pueden ubicarse a 1449 cm^{-1} . Asimismo, la banda a 1088 cm^{-1} se refiere al enlace C-S, mientras que los enlaces N-C-N y C-N de los grupos amino se muestran en la banda 746 cm^{-1} y 627 cm^{-1} , respectivamente (Ragamathunnisa et al, 2013).

Caracterización Raman

En lo que respecta a la caracterización Raman, el IC (Figura 12) muestra una banda media fuerte a 1630 cm^{-1} que corresponde a los modos de estiramiento de los enlaces C=C y C=O de los anillos de la pirrolidona, y a los modos de flexión C-H en el plano de los anillos de fenilo (Peica y Kiefer, 2007). La banda a 1297 cm^{-1} , pertenece al estiramiento simétrico del exofofo $-\text{SO}_3$, mientras que la banda a 622 cm^{-1} pertenece al doblamiento de este mismo. Por otra parte, las bandas a 554 cm^{-1} y 575 cm^{-1} , le corresponden a los enlaces C=C-CO-C y C-NH-C del cromóforo, respectivamente. La banda a 1350 cm^{-1} corresponde a los modos de flexión de los enlaces C-H y N-H y a las contribuciones de estiramiento de los O-S-O (Vandenabeele et al., 2005 y Muchall, 2001). En la banda a 1701 cm^{-1} , se encuentra el enlace C=O, sitio donde ocurre la reducción del IC al perder el oxígeno de dicho enlace. Por último, en la banda más intensa a 1577 cm^{-1} se presenta el enlace C=C de los anillos aromáticos.

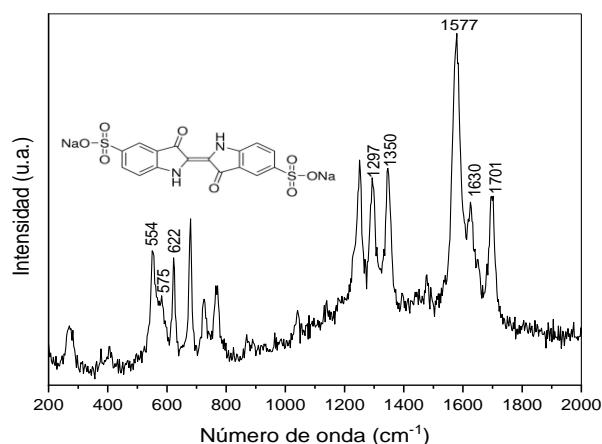


Figura 12: Espectro Raman del Índigo Carmín

En la Figura 13 se muestra el espectro Raman de la tiourea, donde se encuentran los enlaces C=S y C-S del grupo tiol a 1100 y 739 cm^{-1} , respectivamente. La banda que se encuentra a 481 cm^{-1} pertenece a los enlaces C-N, mientras que las bandas en la región que van desde los 2800 a los 3700 cm^{-1} pertenecen a los estiramientos de los enlaces del grupo amino $-\text{NH}_2$ (Youn et al., 2014).

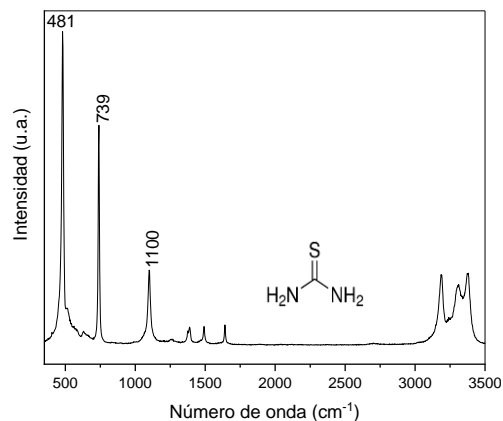


Figura 13: Espectro Raman de la tiourea

Reducción química del óxido de grafeno

Dispersión del óxido de grafeno reducido obtenido en la cinética de reacción

La exfoliación en medios acuosos del GO es una característica importante, puesto que refleja qué tan dispersable es en dicho medio. Esta exfoliación es provocada por su naturaleza hidrofílica que le confieren los grupos oxigenados presentes en la superficie de las hojas de grafeno oxidado, y se logró mediante una sonicación que ayudó a obtener suspensiones coloidales homogéneas, estables y claras en el caso del GO (Figura 14a). Al someterlo a una reducción química con la tiourea, éste cambia de aspecto durante el tiempo de reacción, adquiriendo una intensidad de color oscuro conforme pasa el tiempo, como se muestran en las figuras 14b a 14f.

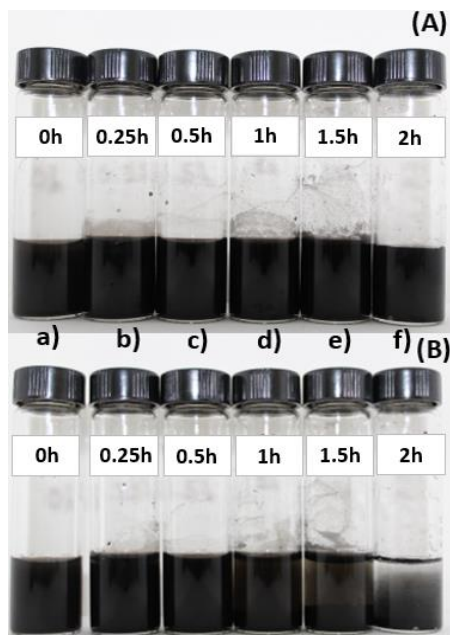


Figura 14: Dispersión en medio acuoso del óxido de grafeno (14a) y del óxido de grafeno reducido con tiourea en 0.25h (14b), 0.5h (14c), 1h (14d), 1.5h (14e) y 2h (14f) a $t=0h$ (A) y a $t=24h$ (B)

Otra diferencia importante es la hidrofobicidad, que va alcanzando debido a la remoción de grupos oxigenados de la estructura del GO que reaccionaron con la tiourea por el mecanismo de sustitución nucleofílica, provocando el apilamiento π - π de las nanohojas con grupos aromáticos resultantes y permitiendo aglomeraciones reflejadas visiblemente que se precipitan con mayor facilidad, como se muestra en la Figura 14f.

Estudio del efecto de tiempo de reducción en la estructura del óxido de grafeno

En la Figura 15 se muestran los espectros FT-IR del GO y los rGO-TU obtenidos a los diferentes tiempos de reducción. Entre los grupos oxigenados en el GO (Figura 15a), se encuentran los modos de estiramiento O-H, que se encuentran unidos al carbono como (-C-OH) que se localizan como una banda de vibración amplia entre 3700 a 3400 cm^{-1} , y la deformación C-O-H (1410 cm^{-1}), que están adjuntos a los carbonos o representan agua adsorbida. Otros modos vibracionales son el (-C=O) (1726 cm^{-1}), el modo vibracional del -C-OH perteneciente a los grupos carboxilo (-COOH) (1380 cm^{-1}), el enlace C-O-C de los grupos epoxi localizados a 1044 cm^{-1} , y las vibraciones del esqueleto de los dominios gráfiticos no oxidados a 1610 cm^{-1} (Lee et al., 2010; Satheesh y Jayavel, 2013; Si y Samulski, 2008, Travlou et al, 2013).

Por otro lado, los espectros FT-IR de los rGO-TU presentan cambios significativos respecto al GO conforme aumenta el tiempo de reducción. En primer lugar, se observa la aparición de una banda a 1590 cm^{-1} a partir de un tiempo de reducción de 0.25 horas (Figura 15b), asociado a la formación del enlace -NH₂ de la amida II (N-H) (Sabzevari et al., 2018 y Travlou et al., 2013), las cuales se propone que reaccionaron con los grupos epoxi y los grupos hidroxilo. La anterior aseveración se fortalece debido a que las bandas pertenecientes a estos 2 grupos oxigenados van disminuyendo al mismo tiempo. Sin embargo, la banda de los grupos amino también va decreciendo; lo que insinúa que las moléculas de la tiourea van reduciendo el óxido de grafeno por medio de una sustitución nucleofílica de segundo orden, por lo que las moléculas residuales de tiourea se liberan de la estructura del GO. Finalmente, este mecanismo causa la regeneración de los dobles enlaces C=C en la estructura gráfitica y genera vacancias, como se discutirá en el análisis Raman.

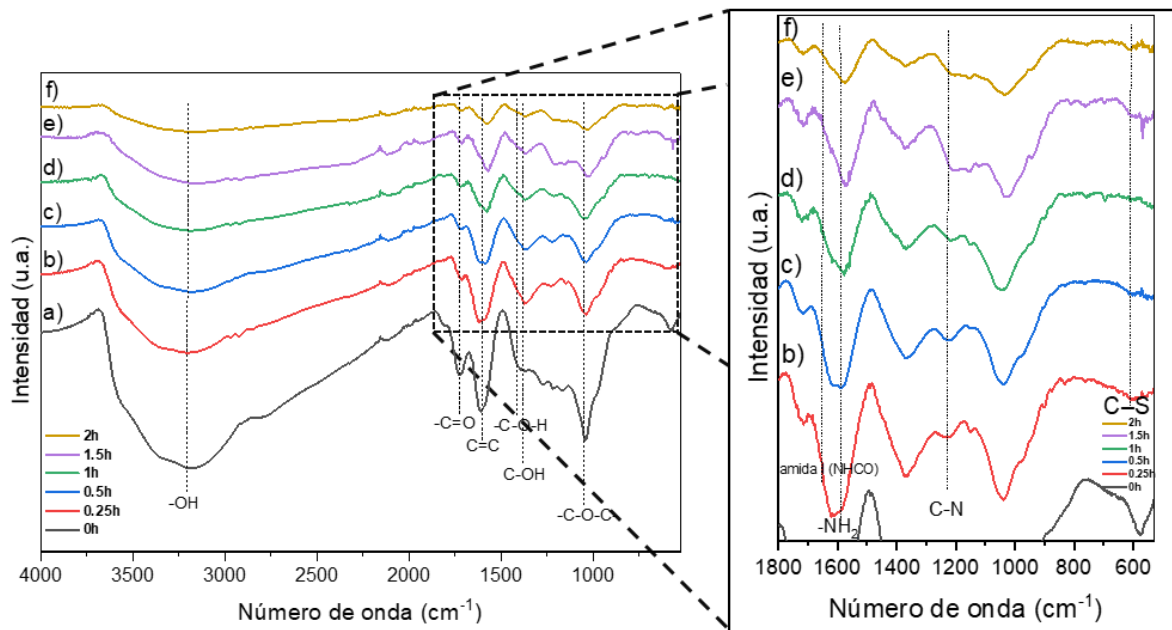


Figura 15: Espectros FT-IR del a) GO y los rGO-TU a tiempo de reducción de b) 0.25 h, c) 0.5 h, d) 1 h, e) 1.5 h y f) 2 h.

Mediante las pruebas de reducción con tiourea en función del tiempo, se puede observar que la banda de los grupos hidroxilo -OH pertenecientes a los grupos carboxilos disminuye durante la reducción, mientras que paralelamente aparece una banda a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ asociada al enlace NHCO que corresponde a la formación de la amida I (Sabzevari et al., 2018). Esto demuestra que las aminas pertenecientes a la tiourea dieron paso a la formación de grupos amidas al reaccionar con los grupos carboxilos del GO. Otra banda que se puede observar, aunque sutilmente, es la correspondiente a la formación del enlace C-S ubicada a $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$ (Cao et al, 2020), que demuestra la unión de la tiourea mediante el grupo tiol a la estructura del GO, ya sea al reaccionar con grupos -OH o epoxi. Esta intensidad baja de la banda del -C-S-R se debe a que la tiourea presenta tautomerismo (Figura 7), donde la forma de tiourea (con 2 grupos amino y un enlace C=S) es más estable en disolución acuosa que en su forma de isotiourea (Erben, 2012), esta última presenta una estructura con un grupo tiol S-H , que es más reactivo que el grupo C=S . Por otro lado, también se observan bandas relativamente más intensas del enlace C-N (1250 cm^{-1} y 1632 cm^{-1}) (Alizadeth y Ahmadian, 2015 y Lee et al, 2015), lo que supone que la tiourea se quimisorbió, mayormente, en la estructura del GO por medio de la interacción de sus grupos amino.

La reducción del GO con tiourea, se confirma con la tendencia que se observa en los espectros Raman (Figura 16), donde se muestran las bandas D (modo de respiración de carbon sp^2) y G (grafito, sp^2 carbonizado) (Worsley et al., 2007 y Kudin et al., 2008) localizadas a 1356 y 1600 cm^{-1} ,

respectivamente. En el caso de los rGO-TU las bandas D se localizan a menor energía, en el intervalo de 1346-1350 cm^{-1} , al igual que las bandas G se localizan también a menor energía, entre 1581-1588 cm^{-1} , esto debido a la “autocuración” gráfica, como lo mencionan Kudin et al., 2008. Por otro lado, las relaciones de las intensidades de estas 2 bandas I_D/I_G , permiten calcular la relación de los defectos en la estructura (Bi et al., 2019), obteniendo para las muestras GO, rGO-TU 0.25 h, rGO-TU 0.5 h, rGO-TU 1 h, rGO-TU 1.5 h y rGO-TU 2 h relaciones de 0.88, 1.017, 1.039, 1.052, 1.062 y 1.077, respectivamente. El aumento de la relación de intensidades en las muestras fortalece la propuesta de que en los rGO-TU se obtienen más defectos en la red, asociados a las posibles vacancias o carbonos sp^3 provocados por el ataque nucleofílico por parte de la tiourea. Además, la red de carbono sp^2 conjugado se restablece después de la reducción química del GO, como lo explica Satheesh y Jayavel, 2013.

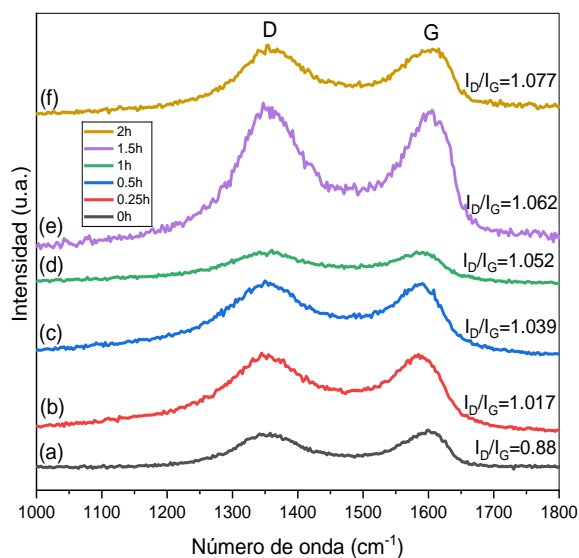


Figura 16: Espectros Raman del GO (a) y los rGO-TU a $t=0.25$ h (b), 0.5 h (c), 1 h (d), 1.5 h (e) y 2 h (f)

Para visualizar mejor la evolución de la relación I_D/I_G en la cinética de reacción de reducción por tiourea se muestra la Figura 17, donde se observa el comportamiento de reducción por tiourea asociado a una ecuación logarítmica con un factor de correlación R^2 de 0.9857, propuesto para predecir la relación de los defectos en la red a tiempos de reducción más tardíos.

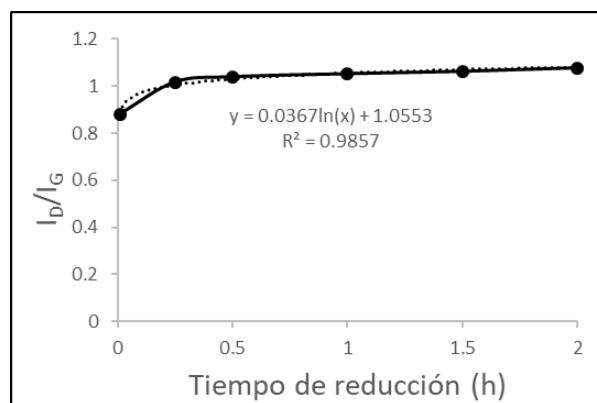


Figura 17: Comportamiento del crecimiento de la relación entre las intensidades de las bandas D y G del óxido de grafeno durante la cinética de reacción.

Pruebas sobre el efecto del tiempo de reducción del GO en la adsorción de índigo carmín

En la Figura 18, se muestran las capacidades de adsorción que se logran mediante el uso del GO y los rGO-TU obtenidos a partir de la cinética de reacción a tiempos de 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 hrs, al adsorber el colorante índigo carmín de una disolución de 500 ppm a pH de 2, en un volumen de 25 mL con tiempo de contacto de 24 h. EL GO presentó una capacidad de adsorción al equilibrio definida como q_e de 206.72 mg/g, valor semejante a la obtenida por Xiao et al., 2016 (277 mg/g). Esta q_e puede deberse en parte a que las nanoláminas del GO contienen un bajo grado de estructura conjugada, lugares donde se adsorbe el colorante, en presencia de una mayoría de grupos funcionales. A medida que avanza la reacción de reducción, se va recuperando la estructura conjugada, como se mostró en los espectros Raman y FT-IR, lo que genera un aumento en las capacidades de adsorción (rGO-TU a 0.25h=681.76 mg/g, 0.5h=913.73 mg/g, 1h=1, 115.31 mg/g, 1.5h=1, 186.56 mg/g y a 2h=1, 311.48 mg/g). Además, en la Figura 19 se muestra el espectro Raman del rGO-TU 2h antes y después de adsorber el IC, observando que la banda G a 1603 cm^{-1} del rGO-TU 2h presenta un cambio, posicionándose a 1584 cm^{-1} después de adsorber el colorante, lo cual, como menciona Das et al., 2008, explica que las moléculas adsorbidas pueden actuar como donantes o aceptores de electrones, modificando la estructura electrónica del rGO-TU y da lugar a cambios significativos en los espectros Raman a través de interacciones π - π . Los donantes de electrones causan un cambio a frecuencias más bajas de la banda G, por lo tanto, el índigo carmín actúa como donador de electrones a las capas de rGO-TU.

Por otra parte, para resaltar la capacidad de interacción electrostática, se tomo como referencia el rGO-TU reducido durante 0.25h donde la banda de las aminas estuvo más intensa. En la Figura 20 se muestra el espectro FT-IR del rGO-TU 0.25h antes y después de la adsorción del colorante, donde la

banda a 1590 cm^{-1} perteneciente a los grupos amino, muestra una pequeña disminución en su intensidad, esto explica que la adsorción por interacción electrostática no fue muy efectiva en comparación con los resultados de los experimentos realizados por Travlou et al., 2013 al adsorber el colorante Negro Reactivo 5 con grupos sulfonato (R-SO_3^-) mediante óxido de grafeno funcionalizado con quitosano y grupos amino (R-NH_2). Mediante este sustento, se puede inferir que el mecanismo de adsorción del índigo carmín sobre los rGO-TU se rige en su mayoría por el apilamiento π - π entre los anillos aromáticos de la estructura gráfica de los rGO-TU y los anillos aromáticos del colorante índigo carmín. Tomando esto en consideración, el rGO-TU 2h se optó como el adecuado para proseguir con las pruebas que implican la cinética de adsorción, la isoterma de adsorción y las pruebas de adsorción-desorción.

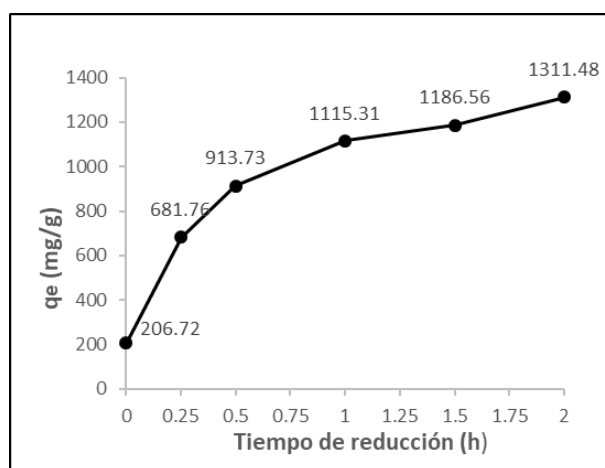


Figura 18: Capacidades de adsorción de las pruebas de adsorción del índigo carmín sobre los rGO-TU, resultados de la cinética de reacción.

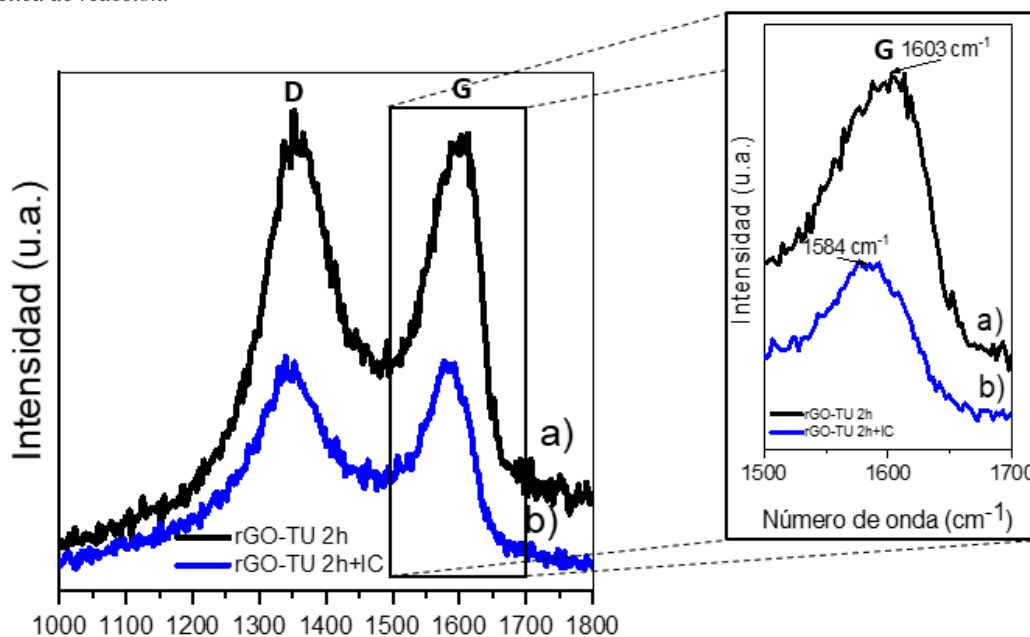


Figura 19: Espectros Raman del rGO-TU 2h a) antes de la adsorción del índigo carmín y b) después de la adsorción del índigo carmín

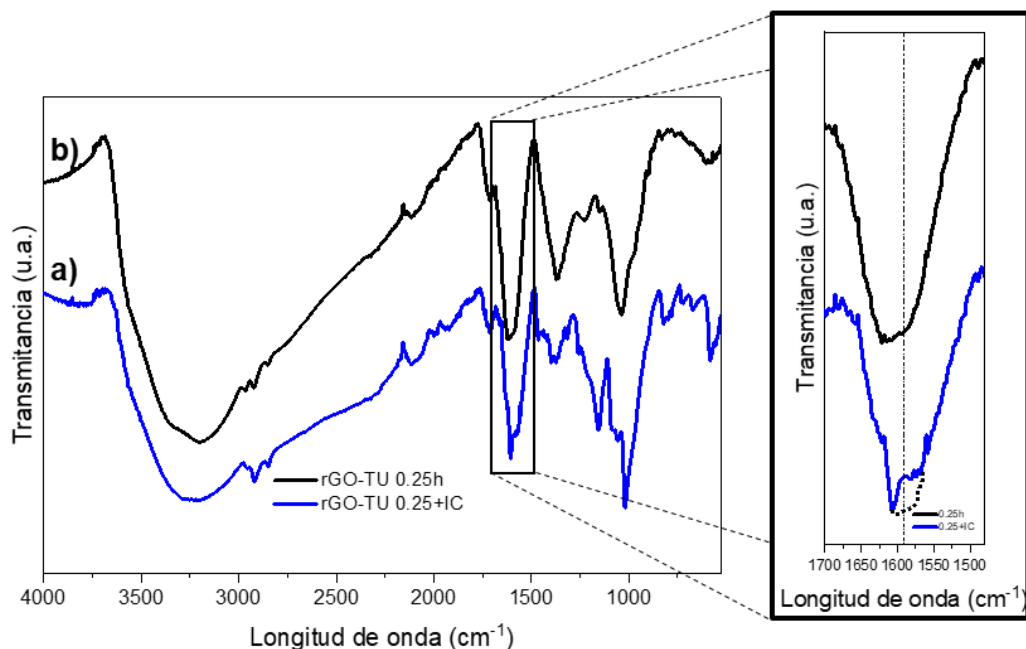


Figura 20: Espectros FT-IR del rGO-TU 0.25h a) antes de adsorber el índigo carmín y b) después de adsorber el índigo carmín

Cinética de adsorción del índigo carmín mediante rGO-TU 2h

Parte fundamental del proceso de adsorción es su cinética, la cual define la velocidad de adsorción y el mecanismo en cuanto a las etapas del transporte del adsorbato desde la disolución hasta el sitio activo del adsorbente (Atkins, 1999). En la Figura 21 se muestra la cinética de adsorción del IC sobre el rGO-TU 2h, donde se observa que el tiempo de equilibrio fue a los 100 min aproximadamente. Además, se puede observar que la cinética de adsorción experimental se ajusta mejor a un modelo de pseudo-segundo orden, obteniendo un factor de correlación R^2 de 0.9873. Por otro lado, el modelo de pseudo-primer orden obtuvo un valor de R^2 de 0.399. De acuerdo con Moreno et al, 2011, para comparar los valores de q_e experimentales contra los teóricos se deben deducir los valores de K_1 , en el caso del modelo de pseudo-primer orden, a partir de la pendiente y el intercepto se encontró que para este experimento existe gran diferencia entre los valores de q_e teórica (91.98 mg/g) y q_e experimental (400 mg/g), por lo que la cinética de pseudo primer orden no describe este sistema. Los parámetros de los modelos cinéticos se presentan en la Tabla 5.

Con estos datos se asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción, que limita la velocidad al compartir o intercambiar electrones entre el adsorbente y el adsorbato (Ho et al., 1999 y Yan et al., 2015), y no la transferencia de masa como lo dicta el modelo de pseudo-primer orden (Kamari et al., 2009 y Wan Ngah et al., 2012). En otras palabras, la velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles. Por otro lado, teóricamente al minuto 45 se presenta un porcentaje del 91.9% del total de la capacidad de adsorción al equilibrio, cuestión beneficiosa para contemplar al momento de un diseño futuro.

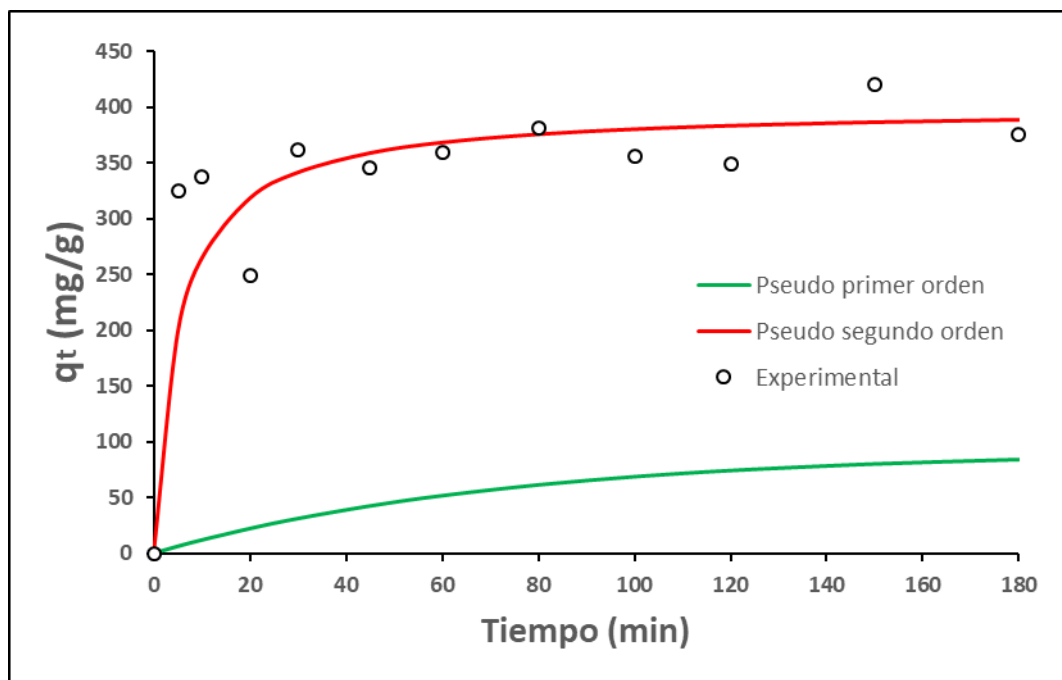


Figura 21: Cinética de adsorción del índigo carmín sobre el rGO-TU 2h, acopladas a modelos cinéticos matemáticos de pseudo-primer orden (verde) y pseudo-segundo orden (rojo).

Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg*min)	q_e (mg/g)	R^2
0.013818	91.98	0.399	0.000488281	400	0.9873

Tabla 5: Parámetros de correlación cinéticos de los modelos de pseudo-primer y segundo orden para la adsorción del índigo carmín con rGO-TU

Isoterma de adsorción del índigo carmín mediante rGO-TU 2h

Otro aspecto a considerar es la información que arrojan las isotermas de adsorción para determinar la distribución del adsorbente y el adsorbato en el sistema sólido-líquido. En la Figura 23 se muestran las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para el colorante índigo carmín, adsorbido sobre

el rGO-TU, y en la Tabla 6, se muestran sus respectivos parámetros que se discuten a continuación. Inicialmente, el comportamiento que conforman los 4 puntos experimentales en la gráfica, puede referirse a una curva normal (o tipo L), como se muestra el ejemplo en la Figura 22, donde los sitios vacíos se vuelven más difíciles de encontrar debido a la cobertura progresiva de la superficie con el aumento de la concentración (Giles et al., 1974), comportamiento similar al de la curva de la cinética de adsorción.

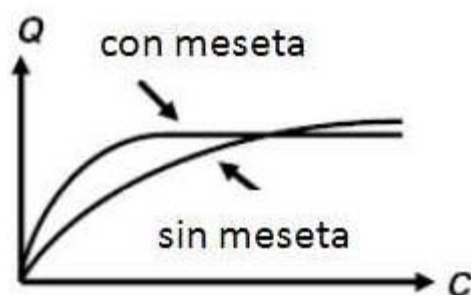


Figura 22: Isoterma tipo "L"

Al ajustarse los puntos experimentales a la isoterma de Langmuir, arroja una capacidad de adsorción máxima ($q_m=1,666.6$ mg/g) y una constante de Langmuir K_L de 0.002, con la cual se puede calcular el parámetro R_L ($R_L=1/(1+K_L C_0)$) que indica cuán favorecida se encuentra la adsorción (Hall et al., 1966), y sugiere un criterio en el cual, cuando se obtiene un valor entre 0 y 1 indica que la adsorción es favorable. Así, para las diferentes concentraciones iniciales de este experimento, R_L oscila entre valores de 0.91 y 0.57. Sin embargo, los datos experimentales se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich, ya que se obtiene un factor de correlación R^2 mayor (0.9949) en comparación al R^2 resultante en la isoterma de Langmuir (0.9863).

Este ajuste a la isoterma de Freundlich sugiere una descripción de sistemas de adsorción heterogéneas que implica un tipo de adsorción multicapa (Freundlich, 1957). Además, este modelo supone que los distintos sitios activos tienen distintas afinidades (Oliveira et al., 2008), en el caso del rGO-TU 2h, son los anillos aromáticos y los grupos amino protonados de su estructura, donde el índigo carmín tiene mayor afinidad por los anillos aromáticos de acuerdo con los resultados de los espectros infrarrojos y del efecto sobre el tiempo de reducción del rGO-TU en la adsorción del colorante. Durante el proceso de adsorción, la molécula del colorante opta por interactuar primeramente con los anillos aromáticos del rGO-TU (sitios con mayor afinidad), y posteriormente se adsorbe electrostáticamente al interactuar con los grupos amino (sitios de menor afinidad), generando la formación de una multicapa (Castellar, 2013).

El valor de la constante de Freundlich K_F fue de $5.501(\text{mg/g}) (\text{mg/L})^{-1/n}$, mientras que para el factor de heterogeneidad n (adimensional) obtuvo un valor de 1.174 que, de acuerdo con Wan Ngah et al., 2012, está en un valor entre 1 y 10, resultando ser un proceso de adsorción favorable.

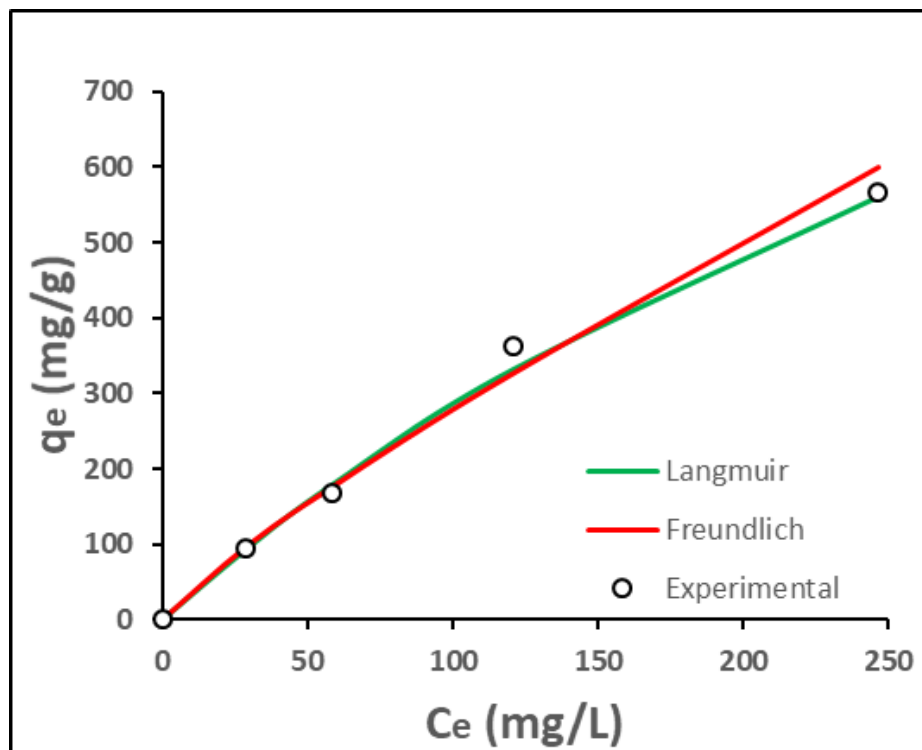


Figura 23: Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich sobre datos experimentales de la adsorción del índigo carmín sobre el rGO-TU a 28°C

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2	$K_F((\text{mg/g}) (\text{mg/L})^{-1/n})$	n (adim)	R^2
1666.6	0.002	0.9863	5.501	1.174	0.9949

Tabla 6: Parámetros de los modelos ajustados a las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich del índigo carmín sobre rGO-TU

Algunos autores como Xiao et al., 2016 y Travlou 2013 obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 1,005.7 mg/g y 425 mg/g. En el primer caso, se trabajó con un óxido de grafeno reducido mediante cisteína, adsorbiendo el colorante índigo carmín; en el segundo caso, se funcionalizó óxido de grafeno con grupos amino provenientes de quitosano, adsorbiendo el colorante aniónico Negro Reactivo 5, con datos de una isoterma a 65°C

Pruebas de adsorción-desorción

Para saber qué tan favorable es la reutilización del rGO-TU como adsorbente, se realizaron pruebas de 3 ciclos de adsorción-desorción del IC, obteniendo para el primer, segundo y tercer ciclo

eficiencias de remoción del 48.4, 22.6 y 25.2 %, respectivamente (Figura 24). Esto indica que para el segundo y tercer ciclo sólo quedaría alrededor del 50% de eficiencia de remoción respecto al primer ciclo, donde el rGO-TU 2h estaba 100% libre de moléculas de índigo carmín adsorbidas en sus sitios activos. Se concluye que, por lo menos, para una disolución con concentración de índigo carmín de 100 mg/L el rGO-TU 2h no tendría un reuso eficientemente alto.

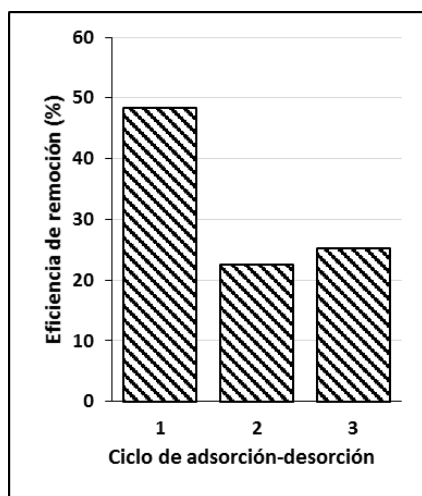


Figura 24: Eficiencias de remoción del colorante índigo carmín con concentración de 100 mg/L sobre el rGO-TU 2h durante 3 ciclos de adsorción-desorción

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

Conclusión general

La reacción del óxido de grafeno con tiourea en las condiciones descritas en este trabajo permitió obtener un óxido de grafeno reducido y funcionalizado con grupos amino que se encuentran protonados a un pH 2, y que incrementa la cantidad de índigo carmin adsorbida en un 53% con relación a la obtenida para el óxido de grafeno no funcionalizado. Este incremento importante de la capacidad de adsorción del rGO-TU se asocia con el incremento de la extensión de los dominios aromáticos y la presencia de carga superficial positiva debida a los grupos amino protonados, lo que favorece fuertemente las interacciones π - π entre los anillos aromáticos del rGO y el índigo carmín y las interacciones electrostáticas entre los grupos sulfónicos de éste y los grupos amino protonados del rGO-TU

Conclusiones particulares

-El óxido de grafeno se redujo usando a la tiourea como agente reductor, lo que se comprobó al caracterizar por espectroscopía FT-IR y Raman observando bandas pertenecientes a enlaces C-N y

C-S de los grupos amino y tiol de la tiourea, además del incremento en la relación de intensidades I_D/I_G del espectro Raman para los rGO-TU.

-Se logró caracterizar espectroscópicamente por FT-IR y Raman al índigo carmín y tiourea, donde los espectros muestran las bandas características de sus enlaces y de esta manera se pudieron comparar con los espectros del rGO-TU.

-El rGO-TU 2h fue el material con mayor capacidad de adsorción q_e en las pruebas de adsorción, con un valor de 1,311.48 mg/g. Asimismo, durante sus pruebas de la cinética de adsorción, este se ajustó más al modelo de pseudo-segundo orden ($R^2=0.9873$), mientras que para la prueba de isoterma de adsorción se ajustó al modelo de Freundlich ($R^2=0.9949$).

-En las pruebas de adsorción-desorción del adsorbente rGO-TU 2h, frente al índigo carmín como adsorbato, presentó ciclos de adsorción-desorción, por lo que no se considera un material reutilizable.

Recomendaciones

-En general, para las pruebas experimentales se recomienda realizar análisis por triplicados.

-Realizar experimentos para estudiar el efecto de la masa de tiourea en la reducción del GO

-Medir la carga superficial del rGO con grupos amino a pH ácido mediante la técnica de potencial Z

Referencias bibliográficas

Abadulla, E., Tzanov, T., Costa, S., Robra, K. H., Cavaco-Paulo, A., & Gubitz, G. M. (2000). Decolourization and detoxification of textile dyes with a Laccase from *Trametes hirsuta*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), 3357–3362. doi: 10.1128/aem.66.8.3357-3362.2000

Ai, L., Zhang, C., & Meng, L. (2011). Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal Synthesized Mg–Al Layered Double Hydroxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(11), 4217–4225. doi: 10.1021/jc200743u

Alberici, R. M., Jardim, W. F. & Nogueira, R. F. P. (1997). Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Technology for Remediation of VOC Contaminated Environments. *Ciencia e cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*. Vol 49 (1/2), 14-24.

Alizadeh, T., & Ahmadian, F. (2015). Thiourea-treated graphene aerogel as a highly selective gas sensor for sensing of trace level of ammonia. *Analytica Chimica Acta*, 897, 87–95. doi: 10.1016/j.aca.2015.09.031

American Society for Testing and Materials (1991). *Manual de Aguas para Usos Industriales*. México. Editorial Limusa

Assis, M. C.; Pastre, I. A. & Silva, M. A. (2018). Recovery of polifunctional resins for water purification: adsorption studies with methylene blue and methyl orange. *Revista del laboratorio tecnológico del Uruguay*, 17, 47–56. doi: 10.26461/17.05

Atkins, P. (1999). *Química física*. Sexta edición, Oxford University Press, Londres, 857-864.

AWWA, American Water Works Association (1998). Tratamiento del agua por procesos de membranas: principios procesos y aplicaciones. McGraw-Hill. 1.^a ed. Madrid, España. p. 864.

Ay, F., Catalkaya, E. C., & Kargi, F. (2009). A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 230–236. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.027

Bai, S., Shen, X., Zhong, X., Liu, Y., Zhu, G., Xu, X., & Chen, K. (2012). One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. *Carbon*, 50(6), 2337–2346. doi: 10.1016/j.carbon.2012.01.057

Baird, C. (2002). *Química ambiental*. 2.^a ed. Porto Alegre: Bookman. Barcelona, España. Cap. 7. pp. 622. ISBN 85-363-0002-7

Barnard, A. S. (2006). Nanohazards: Knowledge is our first defence. *Nature Materials*, 5(4), 245–248. doi: v10.1038/nmat1615

Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona Gallo, S. A. (2015). Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. *DYNA*, 82(191), 118–126. doi: 10.15446/dyna.v82n191.42924

Bayramoglu, G., Gelik, G., Yalcin, E., Yilmaz, M. & Arica, Y. (2005). Modification of surface properties of *Lentinus Sajor-Caju* mycelia by physical and chemical methods: Evaluation of their Cr⁺⁶ removal efficiencies from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*. 119(1-3), 219-229. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.022

Bean, E. L., Campbell, S. J. & Anspach, F. R. (1964). Zeta Potential Measurements in the control of Coagulation Chemical Doses. *Journal-American Water Works Association*, 56(2), 214-227. doi: 10.1002/j.1551-8833.1964.tb01202.x

Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, RM, Bao, Z. & Chen, Y. (2008). Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2(3), 463–470. doi: 10.1021/nn700375n

Benn, T. M., Westerhoff, P., & Herckes, P. (2011). Detection of fullerenes (C₆₀ and C₇₀) in commercial cosmetics. *Environmental Pollution*, 159(5), 1334–1342. doi: 10.1016/j.envpol.2011.01.018

Bernal, M., Romero, R., Roa, G., Barrera-Díaz, C., Torres-Blancas, T., & Natividad, R. (2013). Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1–7. doi: 10.1155/2013/918025

Bhatnagar A. & Minocha A. K. (2006). Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water (review). *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 203-217.

Bi, C.-C., Ke, X.-X., Chen, X., Weerasooriya, R., Hong, Z.-Y., Wang, L.-C., & Wu, Y.-C. (2019). Assembling Reduced Graphene Oxide with Sulfur/Nitrogen- “Hooks” for Electrochemical Determination of Hg(II). *Analytica Chimica Acta*. doi: 10.1016/j.aca.2019.11.062

Božič, M., & Kokol, V. (2008). Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*, 76(2), 299–309. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.05.041

Božič, M. & Kokol, V. (2008). Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*, 76, 299-309.

Bünger, H. (1990). *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial chemistry*. *Chemie Ingenieur Technik*, 62(6), 524–524. doi: 10.1002/cite.330620626

Cabildo Miranda, Ma. del Pilar. (2008). *Química Orgánica*. Madrid, España: Editorial UNED.

- Cai, J., Cui, L., Wang, Y., & Liu, C. (2009). Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 534–538. doi: 10.1016/s1001-0742(08)62304-9
- Cao, Y., Wang, P., Fan, J., & Yu, H. (2020). Covalently functionalized graphene by thiourea for enhancing H₂-evolution performance of TiO₂ photocatalyst. *Ceramics International*. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.173
- Castellar Ortega, Gray C., y Cardozo Arrieta, Beatriz M., y Suarez Guerrero, Jhon F., & Vega Taboada, Javier E. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *PROSPECTIVA*, 11 (1), 66-75. doi: <https://doi.org/10.15665/rp.v11i1.28>
- Chagas, E. P., & Durrant, L. R. (2001). Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. *Enzyme and Microbial Technology*, 29(8-9), 473–477. doi: 10.1016/s0141-0229(01)00405-7
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., Das, A. R., & Guha, A. K. (2005). Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (1), 30–35. doi: 10.1016/j.jcis.2005.02.055
- Chen, D., Li, L., & Guo, L. (2011). An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid, *Nanotechnology*, 22, (325601), 7. doi: 10.1088/0957-4484/22/32/325601
- Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3(4), 206–209. doi: 10.1038/nnano.2008.58
- Chen, K. C., Huang, W. T., Wu, J. Y. & Houn, J-Y (1999). Microbial decolorization of azo dyes by *Proteus mirabilis*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 23: 686-690. doi: 10.1038/sj.jim.2900689
- Chen, M., Zhou, S., Zhu, Y., Sun, Y., Zeng, G., Yang, C., Xu, P., Yan, M., Liu, Z. & Zhang, W. (2018). Toxicity of carbon nanomaterials to plants, animals and microbes: Recent progress from 2015-present. *Chemosphere*, 206, 255–264. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.020
- Chen, Y.; Chen, L.; Bai, H. & Li, L. (2013). Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 1992-2001. doi: 10.1039/c2ta00406b
- Chipot, C., Jaffe, R., Maigret, B., Pearlman, D. A., & Kollman, P. A. (1996). Benzene Dimer: A Good Model for π - π Interactions in Proteins? A Comparison between the Benzene and the Toluene Dimers in the Gas Phase and in an Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45), 11217–11224. doi: 10.1021/ja9613791
- Chowdhury, S., & Balasubramanian, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 35–56. doi: 10.1016/j.cis.2013.12.005.
- Christie, R. M. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. Editorial Woodhead Publishing Limited. Cambridge, Inglaterra. pp. 256.
- Chu, H. & Chen, K. (2002). Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37(6), 595–600. doi: 10.1016/s0032-9592(01)00234-5
- Chua, C. K., Ambrosi, A., & Pumera, M. (2012). Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 11054. doi: 10.1039/c2jm16054d
- Cohen, L. Persky, Y. & Hadar, R. (2002). Biotechnological applications and potential of wood-degrading mushrooms of the genus *Pleurotus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58(5), 582–594. doi: 10.1007/s00253-002-0930-y

Costa, E., Calleja, G., & Marijuán, L. (1988). Comparative Adsorption of Phenol, P-Nitrophenol and P-Hydroxybenzoic Acid on Activated Carbon. *Adsorption Science & Technology*, 5(3), 213–228. doi: 10.1177/026361748800500304

Crombet Grillet, S., Abalos Rodríguez, A., Rodríguez Pérez, S., & Pérez Pompa, N. (2016). Evaluación del tratamiento anaerobio de las aguas residuales de una comunidad universitaria. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 18(1), 49-56. doi: 10.15446/rev.colomb.biote.v18n1.57715

Das, B., Voggu, R., Rout, CS & Rao, CNR (2008). Cambios en la estructura electrónica y propiedades del grafeno inducidos por transferencia de carga molecular. *Comunicaciones químicas*, (41), 5155. doi: 10.1039/b808955h

Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., & Savinov, E. (2003). Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1-3), 207–214. doi: 10.1016/s1010-6030(02)00390-8

Ding, Y., Zeng, M., & Fu, L. (2019). Low-temperature synthesis of sp² carbon nanomaterials. *Science Bulletin*. doi: 10.1016/j.scib.2019.10.009

Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V., & de Oliveir, D. P. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. doi: 10.5772/53659

Eda G & Chhowalla M. (2010). Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced Materials*, 22(22), 2392–2415. doi: 10.1002/adma.200903689

Eda, G., G. Fanchini, & M. Chhowalla. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, 3(5), 270-274. doi: 10.1038/nnano.2008.83

El Gaini, L.; Lakraimi, M.; Sebbar, E.; Meghea, A.; Bakasse, M. (2007). Adsorption of Indigo Carmine Dye by Mg-Al-CO₃ Calcined Layered Double Hydroxides (), 1–5. doi:10.1109/ictomw.2007.4446927

Enciclopedia Británica (2015). Thiourea. *Encyclopædia Britannica*. Inc. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/thiourea>

Erben, M (2012). Acetil tioureas. Propiedades estructurales y conformacionales del compuesto modelo CH₃C(O)NHC(S)NHCH₃. *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales; Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Buenos Aires*; 64(12), 93-105

Eren, Z. (2012). Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104, 127–141. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.03.028

Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36(4), 1034–1042. doi: 10.1016/s0043-1354(01)00301-3

Evans, J. W., Thiel, P. A., & Bartelt, M. C. (2006). Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surface Science Reports*, 61(1-2), 1–128. doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.004

Fagan, P. J., Calabrese, J. C., & Malone, B. (1991). The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the Characterization of a Platinum Derivative. *Science*, 252(5009), 1160–1161. doi: 10.1126/science.252.5009.1160

Fernández, P. (2011). Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno (Tesis de Doctorado). Universidad de Oviedo, España. Recuperado de: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/34323/1/TESIS-Pablo%20Solis.pdf>

Figuerola, D., Moreno, A & Hormaza, A. (2014). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 14, No. 26 pp. 105-120

Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.102

Forgacs, E.; Cserháti, T. & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001

Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57U(1), doi: 10.1515/zpch-1907-5723

Ganguli, S., Roy, A. K., & Anderson, D. P. (2008). Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon*, 46(5), 806–817. doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.008

Garau, C. (2006). Estudio teórico de las interacciones entre aniones y sistemas pi (Tesis de Doctorado). Universitat de les Illes Balears, España. Recuperado de: <http://ibdigital.uib.es/greenstone/collect/tesisUIB/index/assoc/TDX-0920/106-1138.dir/TDX-0920106-113827.pdf>

García, N. (2014), Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales (Tesis de Doctorado). Universidad de Oviedo, España. Recuperado de: https://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf

García, J. (2014). Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono (Tesis de Licenciatura). Pontificia Universidad Javeriana, Colombia. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/a2c5/7fac3612afe7d65a9e3460fb00656209cb2b.pdf>

Garzón, R. (2009). Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana Webber var azul (Tesis de licenciatura). Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia. Recuperado de: <https://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis217.pdf>

Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. doi: 10.1038/nmat1849

Gentochema, B. V. (2018). Tiourea. Países Bajos, Holanda. Disponible en: <https://www.gentochema.nl/es/thiourea/>

Ghoreishi, S. M., & Haghghi, R. (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 95(1-3), 163–169. doi: 10.1016/s1385-8947(03)00100-1

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

González, L. (2006). Estudio de la degradación de un colorante azo rojo reactivo en un biorreactor anaerobio de flujo ascendente (Tesis de Doctorado). Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, México. Recuperado de: <http://www.iqcelaya.itc.mx/~richart/TesisDoctorado/2006%20Gonz%C3%A1lez%20Guti%C3%A9rrez.pdf>

González-Gutiérrez, L. V., González-Alatorre, G., & Escamilla-Silva, E. M. (2008). Proposed pathways for the reduction of a reactive azo dye in an anaerobic fixed bed reactor. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25(3), 415–426. doi: 10.1007/s11274-008-9906-0

Granger, G (1950). *Unit operations*. Nueva York, EUA. Editorial Wiley. pp 611.

Gregg S. J., Sing K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 86(10), 957–957. doi: 10.1002 / bbpc.19820861019

Gregory, M. R. (2009). Environmental implications of plastic debris in marine settings-entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2013–2025. doi: 10.1098/rstb.2008.0265

Guo, C. X., Guai, G. H., & Li, C. M. (2011). Graphene Based Materials: Enhancing Solar Energy Harvesting. *Advanced Energy Materials*, 1(3), 448–452. doi: 10.1002/aenm.201100119

Gupta, S., Murthy, C. N., & Prabha, C. R. (2018). Recent advances in carbon nanotube based electrochemical biosensors. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 687–703. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.038

Muchall, M. H. (2001). *ARKIVOC* (Gainesville, FL, U.S.), 12, 82 – 86

Hajiabadi, S. H., Aghaei, H., Kalateh-Aghamohammadi, M., & Shorgasthi, M. (2019). An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 106783. doi: 10.1016/j.petrol.2019.106783

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223. doi: 10.1021/i160018a011

Hamada, N., Sawada, S., & Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10), 1579–1581. doi: 10.1103/physrevlett.68.1579

Harvey, P. & Thurston, C. (2001). *The biochemistry of ligninolytic fungi*. En *Fungi in Bioremediation* (Editor Gadd GM) Cambridge University Press. 27-51. doi: 10.1017/CBO9780511541780

Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. doi: 10.1016/s0920-5861(99)00107-8

Hincapié Mejía, G., Cardona Cuervo, S., & Ríos, L. A. (2018). Absorption thermodynamic study of azoic dye with by means of a lignocellulosic waste in aqueous medium. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97–118. doi: 10.14482/inde.36.1.10941

Hincapié-Mejía, G. M., Ocampo, D., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2011). Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, 22(2), 33–42. doi: 10.4067/s0718-07642011000200005

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. doi: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5

Hu, C., & Hu, S. (2009). Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems. *Journal of Sensors*, 2009(187615), 1–40. doi: 10.1155/2009/187615

Huachi, Laura; Macas, Ángela & Méndez, Gabriela (2014). Biodegradación de los fenoles presentes en el extracto de guarango (*Caesalpinia spinosa*) y en los colorantes índigo carmín, naranja II y rojo fenol a través de *Trametes versicolor* y *Aspergillus niger*. *La Granja. Revista de Ciencias de la Vida*, 20(2). pp. 39-35.

Universidad Politécnica Salesiana Cuenca, Ecuador. ISSN: 1390-3799. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=4760/476047265004>

Huber, P., & Carré, B. (2012). Decolorization of process waters in deinking mills and similar applications: A review. *Bioresources*, 7(1), 1366–1382.

Huizar, A. (2014). Estudio de las propiedades magnéticas y microestructura de nanocompuestos de nanopartículas metálicas y óxido de grafeno reducido térmicamente (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/3990/1/1080253631.pdf>

Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80 (6), 1339.

Hunter, C. A., & Sanders, J. K. M. (1990). The nature of π - π interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112(14), 5525–5534. doi: 10.1021/ja00170a016

Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J. & Urch, C.J. (2001). Aromatic interactions. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 2(5), 651–669. doi: 10.1039/b008495f

Iwashita, N., & Inagaki, M. (1992). Intercalation of Sulfuric Acid into Graphite. Followed by Potential Measurement. *Nippon Kagaku Kaishi*, (12), 1412–1422. doi: 10.1246/nikkashi.1992.1412

Jackson, J.D. (1962). *Classical Electrodynamics*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney.

Jafari, N., Soudi, M. R., & Kasa-Kermanshahi, R. (2014). Biodegradation perspectives of azo dyes by yeasts (Review). *Microbiology*, 83(5), 484–497. doi: 10.1134/s0026261714050130

Janoš, P., Coskun, S., Pilařová, V., & Rejnek, J. (2009). Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology*, 100(3), 1450–1453. doi: 10.1016/j.biortech.2008.06.069

Kamari, A., Ngah, W. S. W., Chong, M. Y., & Cheah, M. L. (2009). Sorption of acid dyes onto GLA and H₂SO₄ cross-linked chitosan beads. *Desalination*, 249(3), 1180–1189. doi: 10.1016/j.desal.2009.04.010

Kamat, P. V. (2011). Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 242–251. doi: 10.1021/jz101639v

Kandelbauer, A. & Guebitz, GM (2005). Bioremediation for the decolorization of textile dyes: A Review. *Environmental Chemistry*, 16, 269–288. doi: 10.1007/s10643-005-26531-7_26

Kim, D., Tarakeshwar, P., & Kim, K. S. (2004). Theoretical Investigations of Anion- π Interactions: The Role of Anions and the Nature of π Systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(7), 1250–1258. doi: 10.1021/jp037631a

Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. doi: 10.1021/ma100572e

Kim, H., Kang, S.-O., Park, S., & Park, H. S. (2015). Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1191–1196. doi: 10.1016/j.jiec.2014.05.033

Kim, T.; Lee, Y.; Yang, J.; Lee, B.; Park, C. & Kim, S., (2004). Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi. *Desalination*, 168, 287- 293. doi: 10.1016/j.desal.2004.07.011

Kita, Y., Watanabe, N., & Fujii, Y. (1979). Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride. *Journal of the American Chemical Society*, 101(14), 3832–3841. doi: 10.1021/ja00508a020

- Knapp, J. S., Newby, P. S., & Reece, L. P. (1995). Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(7), 664–668. doi: 10.1016/0141-0229(94)00112-5
- Koulocheri, A. Stavroula & Dedes, G. Nick. (2018). Interactions and Geometry of Aromatic Side Chains in Globular Proteins. *CPQ Medicine*, 3(1), 01-19.
- Koyuncu, I., & Topacik, D. (2003). Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures. *Separation and Purification Technology*, 33(3), 283–294. doi: 10.1016/s1383-5866(03)00088-1
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042), 162-163
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36–41. doi: 10.1021/nl071822y
- Kuhad, R. C., Sood, N., Tripathi, K. K., Singh, A., & Ward, O. P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, 185–213. doi: 10.1016/s0065-2164(04)56006-9
- Kulandainathan, M.A.; Patil, K.; Muthukumaran, A., & Chavan, R.B. (2007). Review of the process development aspects of electrochemical dyeing: its impact and commercial applications. *Coloration Technology*, 123, 143-151. doi: 10.1111/j.1478-4408.2007.00082.x
- Kumar, M. N., Sridhari, T. R., Bhavani, K. D. & Dutta, P. K. (1998). Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage* 40: 24-34.
- Lee, D. W., De Los Santos V., L., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante D., A., Cole, J. M., & Barnes, C. H. W. (2010). The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(17), 5723–5728. doi: 10.1021/jp1002275
- Lee, W. S. V., Leng, M., Li, M., Huang, X. L., & Xue, J. M. (2015). Sulphur-functionalized graphene towards high performance supercapacitor. *Nano Energy*, 12, 250–257. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.030>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482. doi: 10.1021/jp9731821
- Li, D., Müller, M.B, Gilje, S., Kaner, R.B, y Wallace, G.G (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105. doi: 10.1038/nnano.2007.451
- Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., & Dai, H. (2008). Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, 319(5867), 1229–1232. doi: 10.1126/science.1150878
- Liu, F., Chung, S., Oh, G., & Seo, T. S. (2012). Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2), 922–927. doi: 10.1021/am201590z
- Lundelius, E. F. (1920). Adsorption and solubility. *Kolloid-Zeitschrift* 26:145–151.
- Luo, Q., Ma, H., Hou, Q., Li, Y., Ren, J., Dai, X., Yao, Z., Zhou, Y., Xiang, H. D., He, H., Wang, N., Jiang, K., Lin, H., Zhang, H & Guo, Z. (2018). All-Carbon-Electrode-Based Endurable Flexible Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 28(11), 1706777. doi: 10.1002/adfm.201706777
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268(1-3), 117–125. doi: 10.1016/j.desal.2010.10.007

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018

Manu, B., & Chaudhari, S. (2003). Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochemistry*, 38(8), 1213–1221. doi: 10.1016/s0032-9592(02)00291-1

Maruyama, S. A., Tavares, S. R., Leitão, A. A., & Wypych, F. (2016). Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment. *Dyes and Pigments*, 128, 158–164. doi: 10.1016/j.dyepig.2016.01.022

McAllister, M.J., Li, J.-L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., & Aksay, I.A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396–4404. doi: 10.1021/cm0630800

McCabe, W. L., Smith J., & Harriott P. (2001). *Unit Operations in Chemical Engineering*. Editorial McGraw Hill Interamericana. Ciudad de México, México.

Mehra, N. K., Jain, A. K., & Nahar, M. (2018). Carbon nanomaterials in oncology: an expanding horizon. *Drug Discovery Today*, 23(5), 1016–1025. doi: 10.1016/j.drudis.2017.09.013

Méndez-Paz, D., Omil, F., & Lema, J. M. (2005). Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 36(2-3), 264–272. doi: 10.1016/j.enzmictec.2004.08.039

Mermoux, M., Chabre, Y., & Rousseau, A. (1991). FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. *Carbon*, 29(3), 469–474. doi: 10.1016/0008-6223(91)90216-6

Mertschenk, B., Beck, F. & Bauer, W. (2000). Tiourea y derivados de tiourea. *Enciclopedia de Ullmann de química industrial*. doi: 10.1002 / 14356007.a26_803

Meyer, E. A., Castellano, R. K., & Diederich, F. (2003). Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(11), 1210–1250. doi: 10.1002/anie.200390319

Mishra, G. & Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage* 40(1), 35-38.

Mittal, A., Mittal, J., & Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 591–602. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.047.

Mohajeri, M., Behnam, B., & Sahebkar, A. (2018). Biomedical applications of carbon nanomaterials: Drug and gene delivery potentials. *Journal of Cellular Physiology*. doi: 10.1002/jcp.26899

Molina, E. (2016). *Diseño y caracterización de nanopartículas constituidas por fármacos tricíclicos y polímeros solubles en agua estabilizadas por interacciones aromáticas (Tesis de Licenciatura)*. Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile. Recuperado de: <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2016/fcm722d/doc/fcm722d.pdf>

Momenzadeh, H., Tehrani-Bagha, A. R., Khosravi, A., Gharanjig, K., & Holmberg, K. (2011). Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination*, 271(1-3), 225–230. doi: 10.1016/j.desal.2010.12.036

Mora, M. (2010). *Remoción de colorantes de disoluciones acuosas por adsorción mediante el uso de adsorbentes producidos a partir de leña de mezquite (Tesis de Maestría)*. Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/2200/1/1080224645.pdf>

Moreno, J.; Giraldo, L., & González, J. (2011). Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isothermas y cinéticas de adsorción. *Afinidad*, LXVIII, N° 45. 201. 291-292 p. ISSN 0001-9704. Consultado en noviembre, 2020.

Mourão, P. A. M., Carrott, P. J. M., & Ribeiro Carrott, M. M. L. (2006). Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, 44(12), 2422–2429. doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.015

Muralikrishna, C. & Renganathan, V. (1995). Phenolic azo dye oxidation by laccase from *Pyricularia oryzae*. *Applied and Environmental Microbiology*. 61(12), 4374-4377.

Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988). A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357–361. doi: 10.1016/0008-6223(88)90227-8

Nazar, J. (2007). Biofilms bacterianos. *Revista de otorrinolaringología y Cirugía de Cabeza y Cuello*. 67:61-72. doi: 10.4067/S0718-48162007000100011

Nguyen, T. A., & Juang, R.-S. (2013). Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 219, 109–117. doi: 10.1016/j.cej.2012.12.102

Nieto, M. A. (2015). Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una arcilla tipo montmorillonita (Tesis de Licenciatura). Instituto Politécnico Nacional, México. Disponible en: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/17404/25-1-16748.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochemistry*, 31(5), 435–442. doi: 10.1016/0032-9592(95)00085-2

Noronha, J. (2018). Aplicación de hongos filamentosos para la remoción simultánea de metales y colorantes (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/16156/1/1080290196.pdf>

Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669. doi: 10.1126/science.1102896

Nuengmatcha, P., Mahachai, R., & Chanthai, S. (2016). Adsorption Capacity of The As-Synthetic Graphene Oxide for The Removal of Alizarin Red S Dye from Aqueous Solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(3), 1399–1410. doi: 10.13005/ojc/320314

O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., & Delée, W. (1999). Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74(11), 1009–1018. doi: 10.1002/(sici)1097-4660(199911)74:11<1009::aid-jctb153>3.0.co;2-n

Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M., & Rocha, S. D. F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 507–512. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>

Ortega, R. (2018). Síntesis y reducción de óxido de grafeno y su aplicación en nanoestructuras. *Avance y perspectiva*. 4(2), Cinvestav. Recuperado de: <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/sintesis-y-reduccion-de-oxido-de-grafeno-y-su-aplicacion-en-nanoestructuras/>

Osorio, J., Vidal, A., & Quintero, J. C. (2011). Decoloración de aguas residuales textiles utilizando el hongo ligninolítico anamorfo R1 de *Bjerkandera sp.* *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 57, 85–93.

Owen C. C. & SonBinh T. N. (2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. 6(6), 711–723. doi:10.1002/sml.200901934

Ozin, G. A. & Arsenault, A. C. (2005). Nanochemistry: A chemical approach to nanomaterials. Editorial Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido. ISBN-10 085404664X. p. 594.

Pant, D. & Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. Bioresource Technology, 98(12), 2321–2334. doi: 10.1016/j.biortech.2006.09.027

Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. Carbon, 50(9), 3210–3228. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010

Peica, N., & Kiefer, W. (2007). Characterization of indigo carmine with surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids and island films, and theoretical calculations. Journal of Raman Spectroscopy, 39(1), 47–60. doi:10.1002/jrs.1813

Pierson H. O. (1993). Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications. Editorial William Andrew Publishing/Noyes, New Jersey, USA. pp. 419

Pierson, H.O. (2012). Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications. Editorial Elsevier Science. pp. 338

Pointing, S. B. & Vrijmoed, L. L. P. (2000). Decolourization of azo and triphenyl methane dyes by *Pycnoporus sanguineus* producing laccase as the sole phenoloxidase. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 16(3), 317–318. doi: 10.1023/a:1008959600680

Quiroz, A. M., Bandala, R. E. & Martínez, H. C. (2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. Pesticides - Formulations, Effects, Fate.

Rafii, F., Franklin, W. & Cerniglia, C. (1990). Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora. Applied and environmental microbiology, 56(7), 2146-2151

Ragamathunnisa, M., Jasmine, V., Padmavathy, R. & Radha, N. (2013). Spectroscopic study on Thiourea and Thiosemicarbazide in Nonaqueous media. Journal of Applied Physics, 4(1), 05-08.

Rincón, A. G., Pulgarin, C., Adler, N., & Peringer, P. (2001). Interaction between *E. coli* inactivation and DBP-precursors — dihydroxybenzene isomers — in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 139(2-3), 233–241. doi: 10.1016/s1010-6030(01)00374-4

Ríos, N., Carranza, R. de J., García, R., Aquino, B., García, B. & Mendizábal, E. (2013). Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 14(5), 257-263.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247–255. doi: 10.1016/s0960-8524(00)00080-8

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247–255. doi: 10.1016/s0960-8524(00)00080-8

Roessler, A., & Jin, X. (2003). State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. Dyes and Pigments, 59(3), 223–235. doi: 10.1016/s0143-7208(03)00108-6

Roessler, A.; Crettenand, D.; Dossenbach, O.; Marte, W. & Rys Paul. (2002). Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochim Acta*, 47, 1989-1995.

Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P., & Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 120694. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120694

Russier, J., Ménard-Moyon, C., Venturelli, E., Gravel, E., Marcolongo, G., Meneghetti, M., Doris, E. & Bianco, A. (2011). Oxidative biodegradation of single- and multi-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 3(3), 893–896. doi: 10.1039/c0nr00779j

Ryan, S., Schnitzhofer, W., Tzanov, T., Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. (2003). An acid-stable laccase from *Sclerotium rolfsii* with potential for wool dye decolourization. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(6), 766–774. doi: 10.1016/s0141-0229(03)00162-5

Sabzevari, M., Cree, D. E., & Wilson, L. D. (2018). Graphene Oxide–Chitosan Composite Material for Treatment of a Model Dye Effluent. *ACS Omega*, 3(10), 13045–13054. doi:10.1021/acsomega.8b01871

Salas, B.; Reséndiz, L.; Cabrea, V. & Gómez, M. (2018). Óxido de grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones. Instituto Politécnico Nacional, México. Recuperado de: <http://www.boletin.upiita.ipn.mx/index.php/ciencia/771-cyt-numero-67/1545-oxido-de-grafeno-sintesis-propiedades-y-aplicaciones>

Satheesh, K., & Jayavel, R. (2013). Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. *Materials Letters*, 113, 5–8. doi: 10.1016/j.matlet.2013.09.044

Schalley, C. A. (2007). Introduction. In *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*. Editorial WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Universidad de Berlín, Alemania. ISBN: 978-3-527-31505-5. pp. 1–16. Disponible en: http://www.oxkst.ru/download/Schalley_C_Analytical_methods_in_supramolecular_chemistry.pdf

Seidel, A., Tzscheuschler, E., Radeke, K.-H., & Gelbin, D. (1985). Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons. *Chemical Engineering Science*, 40(2), 215–222. doi: 10.1016/0009-2509(85)80061-0

Sen, S. & Demirer, G., (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*. 37, 1868- 1878. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00577-8

Senan, R. C., Shaffiqu, T. S., Roy, J. J., & Abraham, T. E. (2003). Aerobic degradation of a mixture of azo dyes in a packed bed reactor having bacteria-coated *Laterite Pebbles*. *Biotechnology Progress*, 19(2), 647–651. doi: 10.1021/bp020103g

Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679–1682. doi: 10.1021/nl080604h

Singh, R. L., Singh, P. K., & Singh, R. P. (2015). Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes-A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 21–31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.027>

Slokar, Y. M., & Majcen Le Marechal, A. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–356. doi: 10.1016/s0143-7208(97)00075-2

Solís, M., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N., & Flores, M. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 47(12), 1723–1748. doi: 10.1016/j.procbio.2012.08.014

Somasekhara Reddy, M. C., Nirmala, V., & Ashwini, C. (2017). Bengal Gram Seed Husk as an adsorbent for the removal of dye from aqueous solutions–Batch studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2554–S2566. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.09.029

- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286. doi: 10.1038/nature04969
- Sun, H., Cao, L., & Lu, L. (2011). Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Research*, 4(6), 550–562. doi: 10.1007/s12274-011-0111-3
- Sun, X.-F., Wang, S.-G., Cheng, W., Fan, M., Tian, B.-H., Gao, B.-Y., & Li, X.-M. (2011). Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 27–33. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.028
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M., & Strehaiano, P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system. *Chemical Engineering Journal*, 99(2), 169–176. doi: 10.1016/j.cej.2003.09.010
- Tagmatarchis, N. (2012). *Advances in carbon nanomaterials: Science and applications*. Editorial CRC Press. Singapore. ISBN 9789814267878. pp. 400
- Tantak, N., & Chaudhari, S. (2006). Degradation of azo dyes by sequential Fenton’s oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 698–705. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.049
- Tejada, T. C., Villabona, O. A. & Garcés, J. L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico, *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Tenorio, G. (2006). *Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna (Tesis Doctoral)*. Universidad de Granada, España. Disponible en: <https://hera.ugr.es/tesisugr/16476736.pdf>
- Textos Científicos (2006). *Carbón activo: El carbón activo como adsorbente*. Disponible en: <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo>. Consultado en octubre, 2019.
- Tikhomirova, T. I., Ramazanov, G. R., & Apyari, V. V. (2018). Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects. *Microchemical Journal*, 143, 305–311. doi: 10.1016/j.microc.2018.08.022
- Tímár-Balászy, Ágnes & Eastop, Dinah, (1998). *Chemical Principles of Textile Conservation*, Oxford, Volumen Butterworth Heinemann, Series in conservation and Museology. Editorial Butterworth-Heinemann, Londres. ISBN-10 0750626208. pp. 245
- Toor, R. K., Savage, G. P., & Heeb, A. (2006). Influence of different types of fertilisers on the major antioxidant components of tomatoes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(1), 20–27. doi: 10.1016/j.jfca.2005.03.003
- Travlou, N. A., Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Deliyanni, E. A. (2013). Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent. *Langmuir*, 29(5), 1657–1668. doi: 10.1021/la304696y
- Tsuzuki, S. (2005). Interactions with aromatic rings. Structure and bonding. In *Intermolecular Forces and Clusters*. Editorial Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 115. 149–193. doi: 10.1007/b135618
- Tubert, Iván & Talanquer, Vicente. (1997), Sobre adsorción. Parar saber, experimentar y simular, *Educación química.*, 8(4), 186-190.
- Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y., & Kaner, R. B. (2008). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, 4(1), 25–29. doi: 10.1038/nnano.2008.329
- Tuomela, M. & Hatakka, A. (2011). Oxidative fungal enzymes for bioremediation. *Comprehensive Biotechnology*, 183–196. doi: 10.1016/b978-0-08-088504-9.00370-6

Valladares, -C. M., Valerio, C. C., De la Cruz B. P., & Melgoza, A. R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55–73. doi: 10.22395/rium.v16n31a3

Vandenabeele, P., Bodé, S., Alonso, A., & Moens, L. (2005). Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico. *Spectrochimica acta part a-molecular and biomolecular spectroscopy*, 61(10), 2349–2356

Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., & Navarro, S. (2018). Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-018-1716-9

Venables, J. A., Spiller, G. D. T., & Hanbucken, M. (1984). Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4), 399–459. doi: 10.1088/0034-4885/47/4/002

Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012

Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J., & Davis, A. (1988). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12), 1615–1623. doi: 10.1016/0016-2361(88)90204-9

Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Utilization of chitosan–zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 209, 46–53. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.116

Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L., Zhang, J., Aksay, I. & Liu, J. (2009). Self-Assembled TiO₂–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *ACS Nano*, 3(4), 907–914. doi: 10.1021/nl900150y

Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wu, Y., Liu, Y., Jiang, Q., & Gu, S. (2015). Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 221, 41–59. doi: 10.1016/j.cis.2015.04.005

Wang, L., Zhang, J., & Wang, A. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1-3), 47–53. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.02.019

Wang, L.-G., & Yan, G.-B. (2011). Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274(1-3), 81–90. doi: 10.1016/j.desal.2011.01.082

Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8(1), 323–327. doi: 10.1021/nl072838r

Waters, M. L. (2002). Aromatic interactions in model systems. *Current Opinion in Chemical Biology*, 6(6), 736–741. doi: 10.1016/s1367-5931(02)00359-9

Wawrzekiewicz, M. & Hubicki, Z. (2009). Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 502–509. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.021

Worsley, K. A., Ramesh, P., Mandal, S. K., Niyogi, S., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2007). Soluble graphene derived from graphite fluoride. *Chemical Physics Letters*, 445(1-3), 51–56. doi: 10.1016/j.cplett.2007.07.059

Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., Tang, D., Yu, B., Jiang, C., & Cheng, H.-M. (2009). Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. *ACS Nano*, 3(2), 411–417. doi: 10.1021/nn900020u

Xiao, J.; Lv, W.; Xie, Z.; Tan, Y.; Song, Y & Zheng, Q. (2016). Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via π - π interactions. *Journal of Materials Chemistry A*. 4, 12126. doi: 10.1039/c6ta04119a

Xu, Y., Lebrun, R. E., Gallo, P. J., & Blond, P. (1999). Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. *separation science and technology*, 34(13), 2501–2519. doi: 10.1081/ss-100100787

Yan, J., Huang, Y., Miao, Y.-E., Tjiu, W. W., & Liu, T. (2015). Polydopamine-coated electrospun poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 730–739. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.040>

Yan, W., Seifermann, S. M., Pierrat, P., & Bräse, S. (2015). Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13(1), 25–54. doi: 10.1039/c4ob01663g

Yao, T., Qiao, L., & Du, K. (2019). High tough and highly porous graphene/carbon nanotubes hybrid beads enhanced by carbonized polyacrylonitrile for efficient dyes adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109716. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109716

Yi, H., Huang, D., Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Cheng, M., Ye, S., Song, B., Ren, X & Guo, X. (2018). Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 408–424. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.068

Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., & Zhang, H. (2013). Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. *Advanced Energy Materials*, 4(1), 1300574. doi: 10.1002/aenm.201300574

Youn, D. H., Jang, J.-W., Kim, J. Y., Jang, J. S., Choi, S. H., & Lee, J. S. (2014). Fabrication of graphene-based electrode in less than a minute through hybrid microwave annealing. *Scientific Reports*, 4(1). doi: 10.1038/srep05492

Zhang, Y., Bai, W., Cheng, X., Ren, J., Weng, W., Chen, P., Fang, X., Zhang, Z & Peng, H. (2014). Flexible and Stretchable Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors Based on Electrically Conducting Carbon Nanotube Fiber Springs. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(52), 14564–14568. doi: 10.1002/anie.201409366

Zheng, Q., Li, Z., Yang, J., & Kim, J.-K. (2014). Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*, 64, 200–247. doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.004

Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Syntheses Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Nueva York: VCH.