

Síntesis de óxido de grafeno magnético y su reducción en un solo paso

Verónica Cedeño-Garcidueñas^{1*}, Ricardo Rangel-Segura², Armando Estrada-Córdoba¹, Omar Sánchez-Ortiz¹ y Carmen García-Castillo¹.

¹ Laboratorio de Ingeniería Ambiental, Departamento de Ciencias Ambientales, Instituto Tecnológico del Valle de Morelia, Morelia, Michoacán, México.

² Laboratorio de Cinética y Catálisis, Posgrado de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

* Autor de correspondencia: veronica.cg@vmorelia.tecnm.mx

Energías Renovables (Energía Solar. Nuevos Materiales).

Palabras clave: Óxido de grafeno magnético; Síntesis; Reducción.

Introducción. El óxido de grafeno (OG) es una material bidimensional conformado en una red hexagonal, con una amplia superficie, gran movilidad de electrones y con elasticidad longitudinal elevada, siendo por ello un candidato muy prometedor para su uso en aplicaciones electrónicas, dispositivos de almacenamiento de energía, sensores (Basu & Bhattacharyya, 2012), así como también, para su uso como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales y suelos, para la remoción de colorantes y metales pesados como el Pb^{2+} y Cu^{2+} (Lai et al., 2019; Zhao, Guan, et al., 2019; Zhao, Yang, et al., 2019). No obstante, la modificación superficial del OG está siendo estudiada para mejorar su capacidad de adsorción, así como también su posterior recuperación después de este proceso en un sistema sólido-líquido, y finalmente su reciclabilidad, es a partir de estas necesidades que surge el óxido de grafeno magnético (OGM), que es un material híbrido compuesto por OG y un material magnético como el óxido de hierro, coadyuvando a su fácil recuperación a través de un campo magnético externo, siendo además sencillo añadir grupos funcionales a la superficie, características que lo hacen un candidato excepcional para diferentes aplicaciones. (Mahdavi et al., 2021). Recientes estudios reportan que el OGM es utilizado en la adsorción de metales pesados e inclusive radionúclidos, aunado a ello se ha demostrado que no se tiene pérdida significativa en su capacidad de adsorción cuando éste es utilizado durante varios ciclos de adsorción (Lingamdinne et al., 2019). Por otro lado, existen diversos métodos para la síntesis del OGM, dentro de los más utilizados se encuentran el método de co-precipitación, el hidrotérmico y el solvotérmico. En términos simples el método de co-precipitación es cuando el material es obtenido a través de una reacción donde se forma un precipitado, siendo este el material deseado. El método hidrotérmico consiste en colocar un precursor y agua en un sistema cerrado a presión y temperaturas elevadas, en el caso del método solvotérmico puede decirse que es igual pero el solvente en este caso es orgánico, teniendo como ventajas que al modificar las condiciones del sistema se pueden modificar propiedades como el tamaño, la densidad y cristalinidad del óxido de hierro (He et al., 2021). En este trabajo se plantea la síntesis de OGM de forma solvotérmica, y la reducción del OG al mismo tiempo. La morfología y composición química del material, fue evaluada a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Electrones (EDS), mostrando la presencia superficial sobre las hojuelas de OG.

Materiales y Métodos. La síntesis del óxido de grafeno se obtuvo a través del método de Hummers modificado donde 3 g de grafito son colocados en ácido sulfúrico, los cuales son mezclados en un vaso de precipitado de 1000 mL e introducido en un baño de hielo, posteriormente se añade permanganato de potasio bajo agitación vigorosa y manteniendo una temperatura por debajo de los 20°C. Después de aproximadamente 2 horas la solución es transferida a un baño de aceite con una temperatura de 40°C y agitación constante, después se añade agua destilada poco a poco sin que la temperatura exceda los 98°C. Al cabo de 30 minutos se añade 150 mL de agua destilada y finalmente después de 15 minutos se añade H_2O_2 al 30%. Después la solución es lavada con una solución de HCl y agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (Chen et al., 2013). Una vez obtenido el pH adecuado se lleva a la estufa durante 48 horas a una

temperatura de 100°C. La síntesis solvotérmica del OG magnético se procedió de la siguiente manera, primeramente se disolvió 0.38g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua destilada, posteriormente esta solución es añadida poco a poco en polietilenglicol y se agita durante 1 h, después se añade NaOH y se agita por 10 min. Previamente en otro recipiente es colocado el OG con 15 mL de agua y 1mL de hidracina en el ultrasonido durante 4 horas. Posteriormente ambas soluciones se mezclan y se agitan por 10 min para después verter la solución en una autoclave donde la reacción se llevará a cabo a una temperatura de 200°C y durante 24h. Finalmente transcurrido este tiempo, se deja enfriar naturalmente, el material es lavado con agua destilada y metanol hasta obtener un pH neutro, y secado a una temperatura de 90°C (Cui et al., 2015; Lei et al., 2017).

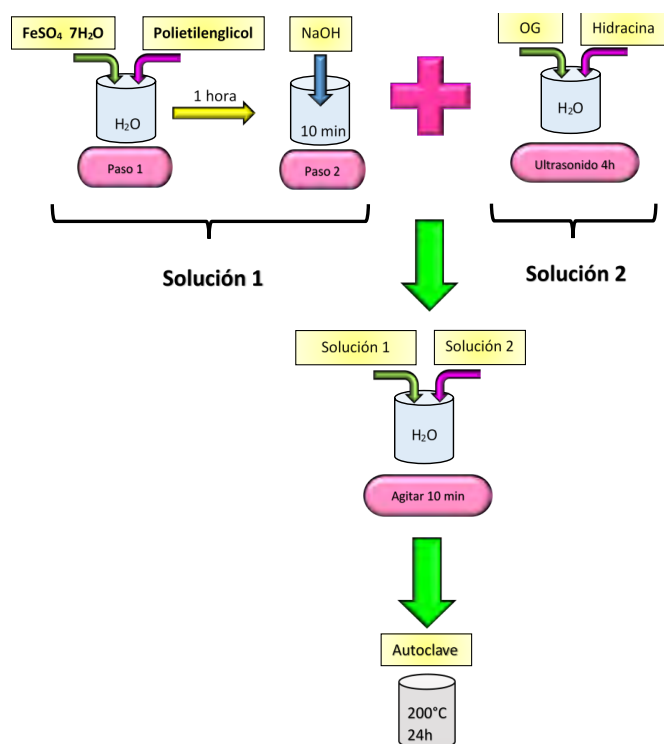


Figura 1. Metodología de síntesis de OGM.

Resultados. El material fue caracterizado mediante la técnica de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), tal como se puede observar en la Figura 1. La Figura 1 (A) muestra una micrografía del óxido de grafeno, donde se puede observar una textura afilada en los bordes de las hojuelas, lo cual es algo muy común en dicho material. En las Figura 1 (B) y Figura 1 (C) se puede observar el OG magnético, donde las hojuelas no pueden verse debido a las pequeñas partículas de apariencia esférica aglomeradas con tamaños menores a 1 μm sobre su superficie. Por otro lado, la Figura 1 (D) exhibe el mapeo del material donde se puede observar que el Hierro predomina la superficie junto con el oxígeno, lo cual es indicativo de que el material se encuentra decorando la superficie del OG. Finalmente el análisis

EDS del material, indica que el hierro (Fe) está presente con un 46.72% de contenido atómico, el oxígeno (O) con 43.43% y el carbono (C) con tan solo un 9.84%.

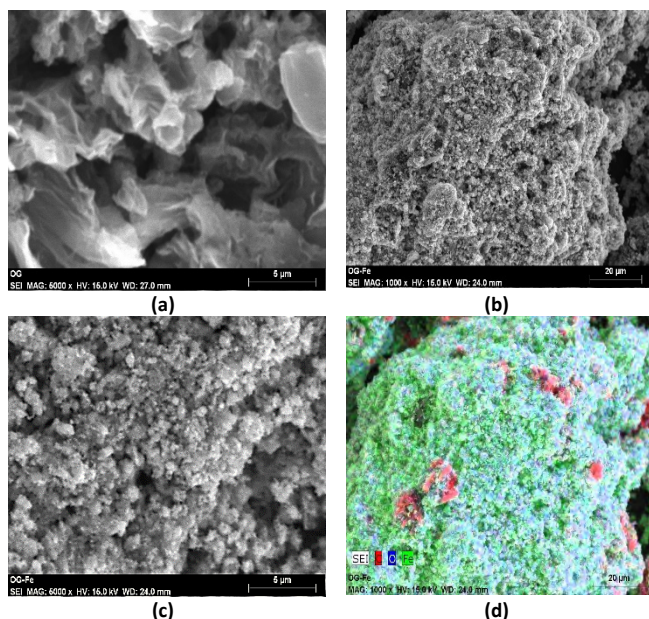


Figura 2. Micrografías de MEB. (a) OG; (b) OG magnético a 1000x; (c) OG magnético a 5000x; (d) Mapeo del OG magnético a 1000x.

Las partículas de óxido de hierro en otros trabajos también forman aglomerados siendo estos menores a 100 nm utilizando el método de co-precipitación (Wang et al., 2011) o tamaños de 5 µm (Mahdavi et al., 2021) donde se utilizó un sistema de reflujo.

Conclusiones. La recuperación de OGM de un medio presenta una gran ventaja sobre el OG, debido a que este puede ser utilizado en diferentes métodos de remediación medioambiental, no solamente con una fácil recuperación del material, sino que además la funcionalización del mismo. Así mismo, los diferentes métodos químicos que son utilizados para la síntesis de este tipo de material, son métodos que requieren de un precursor químico reductor que permita obtener la función deseada, añadido a esto el uso de procedimientos como el reflujo o las atmósferas inertes, pueden llegar a hacer el procedimiento mucho más difícil, por lo cual, nuestro método de síntesis muestra ventaja sobre ello al no requerir condiciones especiales para la obtención del material.

Bibliografía.

- Basu, S., & Bhattacharyya, P. (2012). Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 173, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.092>
- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64(1), 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- Cui, L., Wang, Y., Gao, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q., & Du, B. (2015). EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.043>
- He, Y., Yi, C., Zhang, X., Zhao, W., & Yu, D. (2021). Magnetic graphene oxide: Synthesis approaches, physicochemical characteristics, and biomedical applications. *TRAC - Trends in Analytical Chemistry*, 136. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116191>
- Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2019). Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 79, 174–199. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.023>
- Lei, W., Liu, Y., Si, X., Xu, J., Du, W., Yang, J., Zhou, T., & Lin, J. (2017). Synthesis and magnetic properties of octahedral Fe₃O₄ via a one-pot hydrothermal route. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 381(4), 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.09.018>

- Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., & Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. *Journal of Environmental Management*, 231(July 2018), 622–634. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.063>
- Mahdavi, V., Taghdosi, F., Dashtestani, F., Bahadorikhalili, S., Farimani, M. M., Ma'mani, L., & Mousavi Khaneghah, A. (2021). Aminoguanidine modified magnetic graphene oxide as a robust nanoadsorbent for efficient removal and extraction of chlorpyrifos residue from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106117. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106117>
- Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu, Q., & Wang, Z. (2011). Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.041>
- Zhao, L., Guan, X., Yu, B., Ding, N., Liu, X., Ma, Q., Yang, S., Yilihamu, A., & Yang, S. T. (2019). Carboxylated graphene oxide-chitosan spheres immobilize Cu²⁺ in soil and reduce its bioaccumulation in wheat plants. *Environment International*, 133(September), 105208. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105208>
- Zhao, L., Yang, S. T., Yilihamu, A., & Wu, D. (2019). Advances in the applications of graphene adsorbents: From water treatment to soil remediation. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 39(1), 47–76. <https://doi.org/10.1515/revic-2018-0020>