

## Adsorción y actividad fotocatalítica de OG y OG-Fe en solución acuosa de azul de metileno y lignina

Veronica Janette Cedeño-Garcidueñas <sup>1</sup>, Omar Augusto Sánchez-Ortiz <sup>1,\*</sup>, Fátima Alondra Equihua-Elías <sup>1</sup>, Luis Daniel Hernández- Martínez <sup>1</sup> y Ricardo Rangel-Segura <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio Ciencias Ambientales, Departamento de Ingenierías, Tecnológico Nacional de México/IT del Valle de Morelia, Morelia, Michoacán, México.

<sup>2</sup> Posgrado de ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

\* Autor de correspondencia: [omar.so@vmorelia.tecnm.mx](mailto:omar.so@vmorelia.tecnm.mx)

**Contaminación de agua, suelo y aire. Ponencia Virtual.**

Recibido: 22 de agosto de 2023

Aceptado: 5 de octubre de 2023

Publicado: 23 de noviembre de 2023

**Resumen:** La presencia de contaminantes químicos y orgánicos en el agua es una problemática que aqueja a la sociedad de hoy, dichos contaminantes como el azul de metileno y la lignina pueden ser persistentes, difíciles de remover. El óxido de grafeno es un material con alta área superficial, lo cual permite que tenga una alta capacidad de adsorción. En este trabajo se presenta la adsorción y proceso fotocatalítico del Óxido de Grafeno y Óxido de grafeno decorado con hierro en la degradación de azul de metileno y lignina en solución acuosa, donde el OG es sintetizado a través del Método de Hummers modificado, con una consecuente decoración de hierro mediante un método hidrotérmico. Los materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido y el seguimiento de la cinética de adsorción se hizo a través de un espectrofotómetro UV-Vis. Las micrografías muestran la morfología laminar de ambos materiales, por otro lado, el OG y OG-Fe muestra una gran capacidad de adsorción en el azul de metileno, disminuyendo su capacidad de adsorción en presencia de la lignina. Finalmente, el OG-Fe muestra actividad fotocatalítica en la solución de lignina.

**Palabras clave:** Óxido de grafeno, Hierro, Fotocatálisis, Adsorción.

## Adsorption and Photocatalytic Activity of OG and OG-Fe in Methylene Blue and Lignin in aqueous solution

**Abstract:** The presence of chemical and organic contaminants in water is a problem that afflicts today's society, such contaminants such as methylene blue and lignin can be persistent, difficult to remove. Graphene oxide is a material with a high surface area, which allows it to have a high adsorption capacity. This paper presents the adsorption and photocatalytic activity with Graphene Oxide and Iron-decorated Graphene Oxide of methylene blue and lignin in aqueous solution, where the OG is synthesized through the modified Hummers Method, with a consequent iron decoration using a hydrothermal method. The materials were characterized by scanning electron microscopy and the monitoring of adsorption kinetics was done through a UV-Vis spectrophotometer. The micrographs show the laminar morphology of both materials, on the other hand, OG and OG-Fe show a great adsorption capacity in methylene blue, decreasing its adsorption capacity in the presence of lignin. Finally, the OG-Fe shows photocatalytic activity in the lignin aqueous solution.

**Keywords:** Graphene Oxide, Iron, photocatalysis, Adsorption.

### Introducción

El tratamiento de agua puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de compuestos químicos, así como también los niveles de concentración, sin embargo, tecnologías como los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), tales como la fotocatalisis, muestra ventajas sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario de las aguas residuales (Garcés Giraldo et al., 2004). El azul de metileno es un colorante muy utilizado para el teñido de lanas, algodón y fibras sintéticas (Ávila, 2011). Por su parte, en acuicultura el Azul de Metileno se utiliza para tratar enfermedades en los peces ornamentales o para evitar mucosas en los estanques (Cedillo et al., 2001). Al mismo tiempo, este colorante también es capaz de proveer protección contra la intoxicación por nitrilos y ocasionalmente es usado como antiséptico tipo antifúngico en infecciones por protozoos en cultivo de peces (Iannacone & Alvariño, 2007). La lignina es un polímero natural ampliamente utilizado en la industria como aglutinantes, rellenos, extendedores, obtención de vainillina, materiales curtientes, dispersantes para reforzar materiales de relleno para caucho entre otros (Santos, 2007), la industria papelera contribuye significativamente a la

descarga de lignina parcialmente oxidada que influye directamente sobre el color del líquido, sin embargo, su estructura polimérica hace difícil su degradación.

La fotocatalisis heterogénea es un método eficiente para la purificación del agua y el aire (Marinas A. et al., 2001), además Ksibi M. et al., (2003) manifiestan que esta tecnología mineraliza totalmente diversos contaminantes orgánicos. Por otro lado, el OG es muy utilizado en la remoción de contaminantes, debido a su gran área superficial, posee una gran capacidad de adsorción, pero también se le considera con propiedades que pueden promover la actividad fotocatalítica en combinación con algunos otros materiales semiconductores, debido a que por sí solo sus propiedades intrínsecas, los pocos sitios activos, la baja eficiencia de los portadores generados y estrecha compatibilidad de pH y carga, que limitan en el proceso fotocatalítico (Silva J.M.P. et al., 2023).

## **Materiales y Métodos**

### *Síntesis de OG*

EL OG se obtiene a partir del método de Hummers modificado, en el cual se coloca Grafito sintético marca Sigma-Aldrich<sup>R</sup> en 70 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 98%, posteriormente se añade 9 g de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) (en un baño frío de hielo) sin que la mezcla exceda los 20°C. Posteriormente, la mezcla se lleva a un baño de aceite durante 30 minutos a 40°C. Transcurrido ese lapso, se adicionan 150 mL de agua desionizada, se agita durante 15 minutos a 95°C. Subsiguientemente, se colocan lentamente 500 mL de agua, 15 mL de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) al 30% y se agita la solución resultante durante 10 minutos. Finalmente, el material es lavado con una la solución ácido clorhídrico (HCl) al 10%. La solución resultante se dejó en reposo. Después el producto obtenido es recuperado y lavado por varios ciclos con agua destilada hasta obtener un pH cercano o total de 7. El producto obtenido es secado a 90°C durante 24 horas. Posteriormente, el producto obtenido se dispersa en agua y se somete en el ultrasonido suavemente por 2 horas para finalmente ser secado a 90°C por 12 horas.

### *Síntesis de OG-Fe*

Una muestra de OG es colocado en un recipiente con 15 mL de agua desionizada y 1 mL de etilendiamina, después esta mezcla se coloca en el ultrasonido durante 4 horas. En otro recipiente es colocado 0.328 g de Sulfato de hierro hidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) es disuelto en agua desionizada, después se vierten lentamente 22 mL de polietilenglicol (PG) en la solución, se agita durante 1 hora. Luego se añaden 1.6 g de Hidróxido de Sodio (NaOH), agitando durante otros 10 minutos. Al finalizar el tiempo de ambas soluciones, éstas se mezclan para posteriormente transferirla a una autoclave de acero inoxidable con revestido de teflón y se coloca en la estufa a una temperatura de 200 °C, durante 20 horas. Enseguida es lavado varias veces con agua desionizada y etanol procurando llegar a un pH de 7; al finalizar es secado a 80 °C durante 24 horas.

### *Caracterización de materiales*

Las imágenes fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido MEB de emisión de campo modelo Jeol JSM 7600F.

### *Prueba de Adsorción y Actividad Fotocatalítica*

En 100 mL de solución es colocado una solución de azul de metileno 40 ppm o lignina a 40 ppm, después se coloca 0.05g de material OG o OG-Fe según corresponda, agitando en obscuridad durante 40 minutos y después de este tiempo 120 minutos bajo irradiación UV. Se toman muestra cada 10 minutos y se lleva al espectrofotómetro Modelo JenWay 6715 UV/Vis a una longitud de onda de 667nm y 291 nm, para el azul de metileno y lignina respectivamente.

## **Resultados y Discusión**

En la Figura 1 se muestran las imágenes MEB en ampliación de 5000x (A) OG y (B) OG-Fe. Por consiguiente, en la Figura 1 (A) muestra que el material posee una morfología laminar; las cuales se encuentran aglomeradas mostrando regiones que poseen una morfología irregular con depresiones en forma de pliegues, con apariencia afilada. La Figura 1 (B)

exhibe láminas de OG con aglomerados sobre las superficies de estas, así como también muestra una morfología poco accidentada.

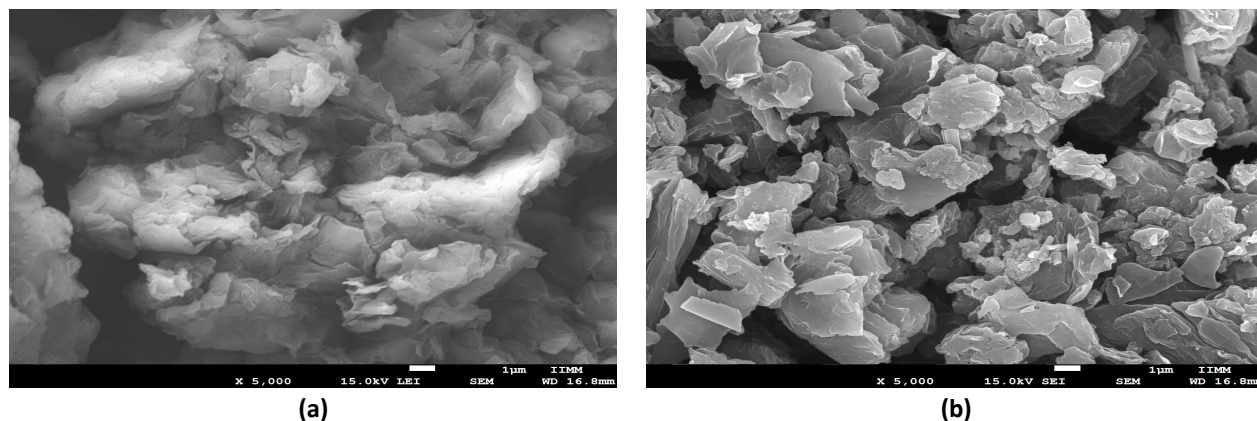


Figura 1. Micrografías de SEM a 5000x (A) OG; (B) OG-Fe

En la siguiente Figura 2, se pueden observar los porcentajes de remoción de (A) azul de metileno y (B) lignina. En el caso del Azul de metileno se muestra que tanto para el OG y el OG-Fe tienen una alta capacidad de adsorción, por lo cual, la actividad fotocatalítica no es notoria. En el caso de Figura 2 (B), se muestra que el OG adsorbe dentro de los cuarenta minutos cerca del 20% en el caso del OG y 13% para el OG-Fe, sin embargo, mientras el experimento de fotocatalisis se activa se puede observar que el OG-Fe tiene una mejor actividad fotocatalítica durante el tiempo hasta lograr una remoción a los 120 minutos el 27% de remoción de lignina, sin embargo, cabe señalar que es una molécula polimérica que hace más complicada su degradación, caso contrario el azul de metileno que es una molécula con una estructura mucho más simple.

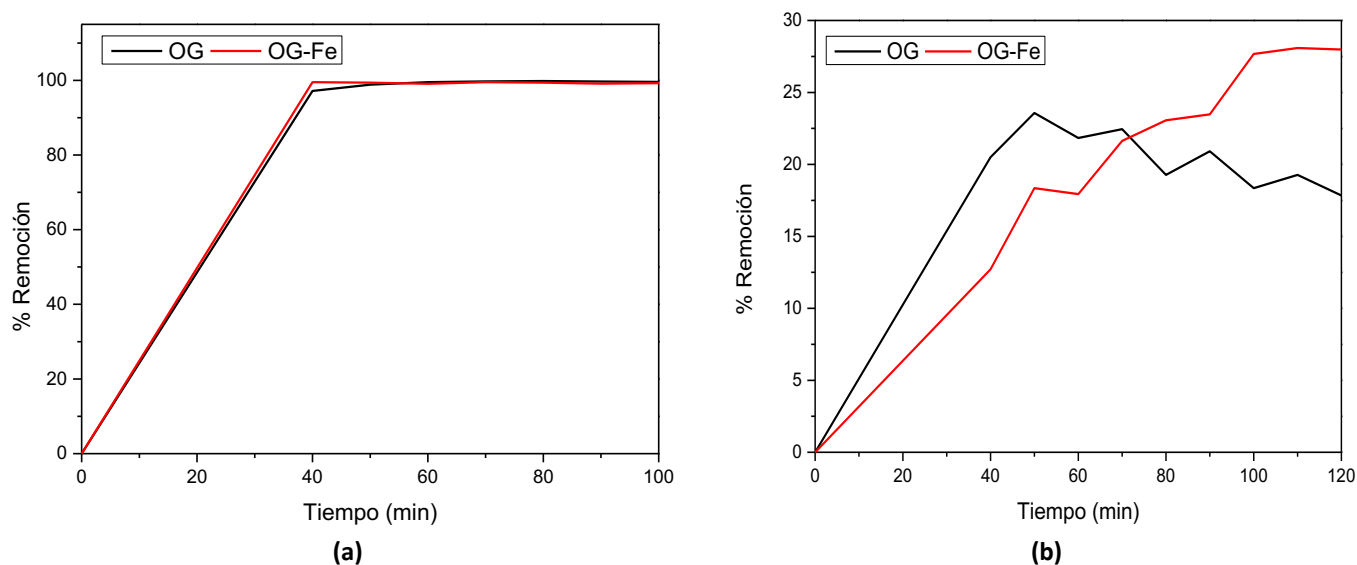


Figura 2. (A) Porcentaje de remoción de azul de metileno; (B) Porcentaje de remoción de lignina.

## Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos se permite concluir que la técnica de fotocatalisis heterogénea empleada para remover azul de metileno tiene porcentajes de remoción del 99.9% con OG, 99.3% con OG-Fe, sin embargo, la actividad fotocatalítica de los materiales no es posible observarla debido a que la remoción fue en su gran mayoría por adsorción, aunado a esto es necesario resaltar la ventaja del OG-Fe que consiste en su recuperación a través de un campo magnético. Por su parte, en lo que respecta a lignina se presentaron porcentajes de remoción del 17.8% con OG, 27.9%

con OG-Fe indicando porcentajes de remoción bajos para esta molécula polimérica, a pesar de ello en este experimento se puede observar la actividad fotocatalítica del OG-Fe.

**Agradecimientos y financiamiento:** Se agradece al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento recibido para la realización de esta investigación.

## Bibliografía

- Ávila, C. (2011). Remoción de Azul de Metileno en agua empleando bagazo de Agave Salmiana como biosorbente [Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. <https://oa.mg/work/2468211629>
- Carlos Durán-Álvarez, J., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Www.Mundonano.Unam.Mx* |, 8(14). [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)
- Carvajal, Á., Jiménez, L., Arias, V., & Valencia, A. (2013). Degradation assessment by heterogeneous photocatalysis of 3,5-dinitrosalicylic acid. *Scientia et Technica*, 18(1), 206–212. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4271557.pdf>
- Clavijo, J. (2013). Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con tio 2 /UV: caso azul de metileno. *Revista Elementos*, 3, 150–156. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5085349>
- Hernández Martínez, L. D. (2023). Remoción de azul de metileno y lignina presentes en solución acuosa a través de fotocatalisis heterogénea empleando los semiconductores OG, OG-FE, OG-FE-EDTA. Instituto Tecnológico del Valle de Morelia.
- Ksibi M., Ben Amor S., Cherif S., Elaloui E., Houas A. Y Elaloui M. 2003. Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/tio2 system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154, 211-218. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603002003167>
- Marinas A., Guillard C., Marinas J. M., Fernandez-Alba A., Angüera A. Y Herrmann JM. 2001. Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of tio2. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34, 241-252. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337301002193>
- Salamanca-Torres, A., Geissler, G., & Sánchez-Salas, J. L. (2009). Tratamiento de aguas provenientes de la industria papelera por medio de la combinación de un proceso fotooxidativo y un proceso microbiológico. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5(1), 50–57. <https://www.itson.mx/publicaciones/rlrn/Documents/v5-n1-6-tratamiento-de-aguas-provenientes-de-la-industria-papelera.pdf>
- Silva J.M.P. Andrade N. N.F., Lima A.B., Correa M., Bomio M.R.D. y Mota F.V. (2023). Investigating adsorption/photocatalysis of organic contaminants by Fe3O4-GO, Fe3O4-C3N4, and Fe3O4-GO-C3N4 heterojunctions. *Chemistry of Inorganic Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.cinorg.2023.100014>