



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“DECORACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO CON NANOPARTÍCULAS
DE $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN
AGUAS CONTAMINADAS POR Pb^{2+} Y Cu^{2+} ”.

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. LUIS GERARDO GARCÍA VELÁZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Morelia, Michoacán, México; abril, 2022

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLA	IX
GLOSARIO DE TÉRMINOS	X
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT.....	XII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 HIPÓTESIS	5
1.5 METAS CIENTÍFICAS	5
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	6
2.1 Nanoescala.....	6
2.1.1 Nanomateriales.....	6
2.1.2 Propiedades en los nanomateriales.....	7
2.1.3 Clasificación de las nanoestructuras en función de su dimensión.....	7
2.2 Nanoestructuras de carbono.....	8
2.2.1 Grafeno.....	9
2.2.2 Óxido de grafeno.....	9
2.2.3 Híbridos de GO	11
2.3 Nanopartículas metálicas	12
2.3.1 Nanopartículas para el tratamiento de aguas.	13
2.4 Adsorción.....	14
2.5 Toxicidad de los metales pesados catiónicos.....	15
2.6 Procedimientos de síntesis y preparación de materiales nanométricos: Óxido de grafeno y NPs de magnetita.	16
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26

3.1 Materiales.....	26
3.2 Síntesis de óxido de grafeno	27
3.3 Exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno (GO)	27
3.4 Síntesis de GO-NpsFe ₃ O ₄	27
3.5 Preparación del nanocompuesto GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	28
3.6 Evaluación de adsorción de Pb (II) y Cu (II) en solución acuosa mediante nanocompuestos.....	28
3.6.1 Preparación de las soluciones de Pb ⁺² y Cu ⁺²	29
3.6.2 Experimentos de equilibrio	29
3.6.3 Isotermas de adsorción	29
3.6.3.1 Calculo de la capacidad de adsorción	30
3.6.3.2 Modelos de isotermas de adsorción	30
3.6.3.3 Modelos isotérmicos de Langmuir.....	31
3.6.3.4 Modelos isotérmicos de Freundlich	31
3.7 Caracterización	32
3.7.1 Microscopía electrónica de barrido	32
3.7.2 Difracción de rayos X.....	32
3.7.3 Espectroscopía de Infrarrojo	33
3.7.4 Espectroscopía de adsorción atómica.....	33
3.7.5 Espectroscopía de UV-vis	33
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1 Caracterización del grafito precursor.....	34
4.1.1 Caracterización mediante MEB	34
4.1.2 Difracción de rayos X.....	35
4.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	35
4.2 Obtención de óxido de grafeno (GO)	36
4.2.1 Cambio de color en la oxidación del grafito.	36
4.2.2 Difracción de rayos X.....	38
4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	40
4.2.4 Espectroscopía de UV-Vis del GO.....	42

4.3 Caracterización del nanocompuesto GO-Fe ₃ O ₄	43
4.3.1 Difracción de rayos X.....	43
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido	44
4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....	46
4.3.4 Espectroscopía de UV-vis	47
4.4 Caracterización del compuesto GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	48
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido	48
4.4.2 Difracción de rayos X.....	50
4.4.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada por Fourier	51
4.4.4 Espectroscopía UV-vis de GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	52
4.5 Pruebas de remoción de Cu (II)	52
4.5.1 Curva de calibración de adsorción de Cu (II).....	53
4.5.2 Efecto de la dosis del adsorbente en remoción de Cu (II).....	53
4.5.3 Efecto del tiempo de adsorción	56
4.6 Pruebas de remoción de Pb (II).....	57
4.6.1 Curva de calibración de adsorción de Pb (II)	58
4.6.2 Efecto de dosis del adsorbente en remoción de Pb (II)	58
4.6.3 Efecto del tiempo de adsorción	61
4.7 Isotermas de adsorción.....	62
4.7.1 Isoterma de Langmuir en Cu (II).....	62
4.7.2 Isoterma de Freundlich en Cu (II)	65
4.7.3 Isoterma de Langmuir en Pb (II)	67
4.7.4 Isoterma de Freundlich en Pb (II).....	69
CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	71
5.1 Obtención de óxido de grafito	71
5.2 Obtención de GO-Fe ₃ O ₄	71
5.3 Obtención de GO-Fe ₃ O ₄ /Ag	72
5.4 Pruebas de remoción de metales pesados	73
5.4.1 Pruebas de remoción de Cu ²⁺	73
5.4.2 Pruebas de remoción de Pb ²⁺	73

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	79
6.1 Actividades propuesta como trabajo futuro	80
Anexo 1	81
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Clasificación dimensional de nanomateriales. (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D y (d) 3D [60].....	8
Figura 2.2.	Imagen MET de (a) rGO y (b) Fe ₃ O ₄ /rGO [101].....	17
Figura 2.3.	a) Adsorción de cinco plaguicidas de triazina en nanohíbrido Fe ₃ O ₄ /rGO, b) rendimiento máximo de adsorción y c) estudio de reutilización para la adsorción de ametrina [102].....	18
Figura 2.4.	Patrones DRX de (a) grafito y GO; (b) NPs de Fe ₃ O ₄ y el nanohíbrido Fe ₃ O ₄ /GO, (c) espectros de FTIR de GO, NPs Fe ₃ O ₄ y el nanohíbrido Fe ₃ O ₄ /GO [103]	19
Figura 2.5.	Parámetros de las isotermas de la sorción de CBB en MGO y TMGO [104].....	20
Figura 2.6.	Espectroscopía de UV-vis para la eliminación de iones Cr ³⁺ mediante a) GO, b) GO- Fe ₃ O ₄ en agua, c) eliminación de iones Cr ³⁺ por GO y d) GO-Fe ₃ O ₄ en solución tampón, (pH=2) [105].....	22
Figura 2.7.	Espectros Raman de los híbridos de GO, NPs Fe ₃ O ₄ y Fe ₃ O ₄ -GO que tienen una relación en peso de NPs de Fe ₃ O ₄ a GO de 3: 1, 5: 1, 9: 1 y 20:1 [106].....	23
Figura 2.8.	Eficiencia de remoción de metales pesados de MGO a) efecto del pH y b) efecto de la dosis de MGO (C ₀ =60 mg/L ⁻¹ , V=100 ml, temperatura a 298 K) [107].....	25
Figura 3.1.	Esquema experimental realizado en este trabajo.....	26
Figura 4.1.	Imágenes de MEB del grafito comercial a diferentes ampliaciones; a) 10000 X, b) 20000 X y c) análisis químico mediante EDS.....	34
Figura 4.2.	Patrones de difracción de rayos-X de C.....	35
Figura 4.3.	Espectros de FT-IR del C.....	36
Figura 4.4.	Cambio de coloración del oxido de grafito, a) adición de KMnO ₄ , b) oxidación después de 12 h y c) baño en frio usando una mezcla de H ₂ O y H ₂ O ₂ al 3%.....	37
Figura 4.5.	Imágenes de MEB correspondientes al GO, a) 5000 X, b) 40000 X, y c) análisis químico EDS.....	38
Figura 4.6.	Patrones de difracción de rayos-X de GO.....	39
Figura 4.7.	Espectros de FT-IR, a) grafito y b) GO.....	41

Figura 4.8.	Espectros de UV-vis; a) C y b) GO.....	42
Figura 4.9.	Difractograma de rayos X de GO-Fe ₃ O ₄	43
Figura 4.10.	Imágenes de MEB del nanocompuesto GO-NPsFe ₃ O ₄ a ampliificaciones de a) 40000X, b) 100000X y c) análisis químico EDS.....	45
Figura 4.11.	Distribución de tamaño de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄	46
Figura 4.12.	Espectro FT-IR de a) nanocompuesto GO-NPs Fe ₃ O ₄ y b) GO.....	47
Figura 4.13.	Espectro de UV-vis de a) GO y b) GO-Fe ₃ O ₄	48
Figura 4.14.	Imágenes de MEB del nanocompuesto GO-Fe ₃ O ₄ /Ag a diferentes ampliificaciones a) 40000X y b) 100000X.....	49
Figura 4.15.	Mapeo elemental del nanohíbrido a-b) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag y c) análisis puntual EDS.....	49
Figura 4.16.	Difractograma de rayos X del nanocompuesto GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	50
Figura 4.17.	Espectro de FT-IR del nanocompuesto GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	51
Figura 4.18.	Espectro de los nanoadsorbentes: a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	52
Figura 4.19.	Curva de calibración de Cu (II) mediante EAA.....	53
Figura 4.20.	Efecto de la cantidad de absorbente GO en remoción de Cu (II), concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto 120 min.....	54
Figura 4.21.	Efecto de la cantidad de absorbente GO-Fe ₃ O ₄ en remoción de Cu (II), en concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto de 120 min.....	55
Figura 4.22.	Efecto de la cantidad de absorbente GO-Fe ₃ O ₄ /Ag en remoción de Cu (II), concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto 120 min.....	55
Figura 4.23.	Efecto del tiempo de contacto a la concentración inicial de 50 mg/L, pH= 6 y dosis de 0.01 g en: a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO- Fe ₃ O ₄ Ag.....	57
Figura 4.24.	Curva de calibración de adsorción de Pb (II).....	58
Figura 4.25.	Prueba de remoción de Pb (II) usando GO en el tiempo de contacto de 120 min.....	59
Figura 4.26.	Prueba de remoción de Pb (II) usando GO-Fe ₃ O ₄ en un tiempo de contacto de 120 min.....	60
Figura 4.27.	Prueba de remoción de Pb (II) usando GO-Fe ₃ O ₄ /Ag en un tiempo de contacto de 120 min.....	60

Figura 4.28.	Efecto del tiempo en adsorción de Pb (II) a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	61
Figura 4.29.	Isotermas linealizado del Cu ²⁺ mediante el modelo de Langmuir, a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	64
Figura 4.30.	Isotermas de Freundlich linealizadas para el Cu ²⁺ utilizando los adsorbentes, a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	66
Figura 4.31.	Isotermas de linealizado del Pb ²⁺ mediante el modelo de Langmuir, a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	68
Figura 4.32.	Isotermas de linealizado del Pb ²⁺ mediante el modelo de Freundlich, a) GO, b) GO-Fe ₃ O ₄ y c) GO-Fe ₃ O ₄ /Ag.....	70

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 4.1	Asignación de bandas de absorción IR características de GO.....	41
Tabla 4.2	Constantes de linealización mediante el modelo de Langmuir en la remoción de Cu ²⁺	64
Tabla 4.3	Constantes de linealización mediante el modelo de Freundlich en la remoción de Cu ²⁺	66
Tabla 4.4	Coefficientes de isotermas de Langmuir en la remoción de Pb ²⁺	68
Tabla 4.5	Constantes de linealización del modelo de Freundlich en Pb ²⁺	70
Tabla 5.1	Comparativa de nanocompuestos adsorbentes de contaminantes en agua....	76

GLOSARIO DE TÉRMINOS

NPs Ag	Nanopartículas de plata
NPs Fe₃O₄	Nanopartículas de óxido de hierro
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Energía dispersiva de rayos X
FCC	Cúbica centrada en las caras
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
MEB	Microscopía electrónica de barrido
METB	Microscopía electrónica de transmisión por barrido
NPs	Nanopartículas
rGO	Óxido de grafeno reducido
SPR	Resonancia del plasmón superficial
UV-Vis	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible
CNTs	Nanotubos de carbono
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
EAA	Espectrofotometría de absorción atómica
BET	Brunauer-Emmett-Taller
Q_{max}	Capacidad máxima de adsorción
CBB	Tinte azul brillante de Coomassie

RESUMEN

Recientemente, el óxido de grafeno (GO) y sus derivados decorados con nanopartículas de plata (NPsAg) y óxido de hierro (NPsFe₃O₄), son de gran interés en el área medioambiental, ya que pueden aplicarse como agentes removedores de metales pesados, a través de un proceso de adsorción. En esta investigación, se preparó el compuesto GO-NPsFe₃O₄/Ag mediante síntesis química *in situ*, empleando el método de Marcano y Col. para el GO y su depositación de NPsAg y NPsFe₃O₄ mediante un método de coprecipitación con NaBH₄ como agente reductor. Se midió, la capacidad de remoción de los metales pesados Pb²⁺ y Cu²⁺ de los nanomateriales. La caracterización morfológica, estructural y química de GO, GO-NPsFe₃O₄ y GO-NPsFe₃O₄/Ag se realizó por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y de infrarrojo (FT-IR). Mediante DRX se demostró, la presencia de las fases de Fe₃O₄ y Ag en la superficie del GO. Las observaciones de MEB confirmaron la presencia de NPsFe₃O₄ de 25 nm y NPsAg de 75 nm en GO, mostrando una morfología esférica. Por otra parte, los resultados de espectroscopía FT-IR mostraron una disminución de los grupos funcionales oxigenados del GO indicativo de una nucleación en la superficie de las NPs. Mediante espectrofotometría de adsorción atómica se determinó la cantidad de metales Pb²⁺ y Cu²⁺ removidos en agua, en el que se estudiaron los efectos de la dosis del absorbente y el tiempo de contacto, obteniéndose como resultado un 100% de remoción Pb²⁺ mediante el nanocompuesto GO-NPsFe₃O₄/Ag y un 9 % para el Cu²⁺ en 2 horas de contacto. Las isotermas en la remoción de Cu²⁺ se ajustó al modelo propuesto por Langmuir, prediciendo una adsorción favorable en forma de monocapa mediante una quimisorción. Las capacidades de adsorción máxima de (Q_{max}) fueron de GO=25.44 mg/g, GO-Fe₃O₄=49.02 mg/g y GO-Fe₃O₄/Ag=17.43 mg/g. La isoterma que fue mejor representada para la adsorción de Pb²⁺ fue ajustada al modelo de Langmuir, la predicción de adsorción fue por monocapa que está relacionada a una quimisorción. La capacidad de adsorción de (Q_{max}) calculada fue 30.60, 46.13 y 77.34 mg/g para GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag, respectivamente.

Palabras claves: Nanohibrido, eliminación, metales pesados, coprecipitación, modelo.

ABSTRACT

Recently, graphene oxide (GO) and its derivatives decorated with silver nanoparticles (NPsAg) and iron oxide (NPsFe₃O₄), are of great interest in the environmental area, since they can be applied as heavy metal removal agents, through an adsorption process. In this research, the GO-NPsFe₃O₄/Ag composite was prepared by in situ chemical synthesis, using the Marcano et Al. method for GO and its deposit of NPsAg and NPs Fe₃O₄ using a coprecipitation method with NaBH₄ as a reducing agent. The removal capacity of the heavy metals Pb²⁺ and Cu²⁺ was measured from the nanomaterials. The morphological, structural, and chemical characterization of GO, GO-NPsFe₃O₄, and GO-NPsFe₃O₄/Ag was performed using the techniques of scanning electron microscopy (MEB), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible (UV-Vis), and infrared spectroscopy (FT-IR). Through DRX, the presence of the phases of Fe₃O₄ and Ag in GO was demonstrated. MEB observations confirmed the presence of 25 nm NPs Fe₃O₄ and 75 nm NPsAg on Go surface, showing a spherical morphology. On the other hand, FT-IR spectroscopy results showed a decrease in the oxygenated functional groups of the GO indicative of nucleation on the surface of the NPs. Employing atomic adsorption spectrophotometry, the amount of Pb²⁺ and Cu²⁺ metals removed in water was determined, in which the effects of the absorbent dose and the contact time were studied, obtaining, as a result, a 100% removal Pb²⁺ by the nanocomposite GO-NPs Fe₃O₄/Ag and 9% for the Cu²⁺ in 2 hours of contact. The isotherms in the removal of Cu²⁺ fit the model proposed by Langmuir, predicting favorable adsorption in the form of a monolayer through chemisorption. The maximum adsorption capacities (Q_{max}) were GO=25.44 mg/g, GO-Fe₃O₄=49.02 mg/g and GO-Fe₃O₄/Ag=17.43 mg/g. The isotherm that was best represented for Pb²⁺ adsorption was fitted to the Langmuir model, adsorption prediction was by monolayer, which is related to chemisorption. The calculated adsorption capacity (Q_{max}) was 30.60 mg/g, 46.13 mg/g, and 77.34 mg/g for GO, GO-Fe₃O₄, and GO-Fe₃O₄/Ag, respectively.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El agua es un elemento fundamental en la vida humana, sin embargo, ha sido contaminada por varias fuentes, lo que se ha convertido en una preocupación mundial [1]. Las aguas contienen diferentes tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos, es decir, iones aniónicos y catiónicos entre los que encontramos los iones de metales pesados que causan efectos tóxicos en nuestro ecosistema y salud [2, 3]. La aplicación de técnicas convencionales de depuración de aguas residuales de uso frecuente se limita a la eliminación de metales pesados a niveles traza [4, 5].

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes de la biósfera de mayor preocupación mundial, debido a su capacidad para concentrarse y acumularse en la cadena alimentaria, su persistencia ambiental y su toxicidad crónica [5, 6]. Entre los metales pesados, el cobre y el plomo se consideran comúnmente tóxicos para las plantas y los humanos cuando se presenta en altas concentraciones [7]. El plomo tiene un efecto nocivo sobre la salud humana, incluidos los sistemas renal, reproductivo, nervioso central y hematopoyético a través del aumento del estrés oxidativo [8-11]. Su toxicidad aparecen si se absorben más de 0.5 mg por día, la dosis letal por ingestión es desconocida [12]. En cambio, cuando la concentración de Cu^{2+} en el cuerpo supera los 2 mg/L, puede provocar diversas enfermedades, como malestar gastrointestinal, daño renal, hepático e incluso cáncer [13].

Por lo tanto, existen demandas urgentes de nuevas tecnologías para reutilizar/reciclar las aguas residuales generadas mediante la remediación y el tratamiento, considerando los puntos vitales como la reciclabilidad, la reutilización, el costo y la sostenibilidad. Existe varios procesos físicos y químicos disponibles en la descontaminación del agua para los iones metálicos, como adsorción, intercambio iónico, precipitación química, coagulación, filtración por membrana, etc [14, 15]. Curiosamente, la técnica de adsorción es considerada como la más eficaz para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, ya que se considera un proceso seguro, limpio, eficiente y técnicamente viable [16]. Algunos materiales adsorbentes convencionales presentan inconvenientes, como baja eficiencia de separación, selectividad, difícil recuperación y poca durabilidad del material, que restringen seriamente su aplicación a largo plazo [17-19]. Durante la última década la nanotecnología, principalmente los nanomateriales se han convertido en un área

de investigación en rápido crecimiento, debida a la gran área superficial, energía libre, el pequeño tamaño, sitios activos y la reactividad [20]. Básicamente la utilización y preparación de nuevos nanomateriales para la remediación de metales en el agua, le confieren propiedades únicas que no se pueden encontrar en materiales a granel [21]. Existen varios tipos de nanomateriales que pueden capturar metales pesados en las aguas residuales, mediante la tecnología de adsorción en su superficie esta relación área superficial-volumen de los nanomateriales mejora en gran medida su eficiencia de adsorción. Además, la modificación de la superficie es una herramienta poderosa que mejora el rendimiento del material al impartir los grupos funcionales requeridos en la superficie del material sin comprometer el rendimiento [16].

Las NPsFe₃O₄ presentan las siguientes características como son, tamaño de partícula nanométrico, área superficial alta, sitios altamente activos que mejoran la capacidad de eliminación de contaminantes [22-25]. Recientemente, el grafeno, una capa atómica única de átomos de carbono con hibridación sp² unidos covalentemente en una red en forma de panal, ha surgido como un "material maravilloso" con numerosas aplicaciones potenciales [26]. El grafeno decorado con óxido metálico representa un nuevo tipo de nanoestructura híbrida, que podría mostrar buenas propiedades físicas y químicas, mejorando el rendimiento para diversas aplicaciones incluyendo lo ambiental [27, 28]. El sinergismo mediante la combinación de diferentes materiales es la clave para el desarrollo exitoso de nuevos materiales con propiedades y efectividad mejoradas [29, 30]. El método común de producción de óxido de grafeno (GO) implica una oxidación excesiva del grafito, seguido de su exfoliación del producto obtenido para formar GO [31].

Las aplicaciones en los procesos de purificación de agua, presenta varias ventajas naturales como alta adsorción debido a la gran superficie, diversas funcionalidades, facilidad de preparación, bajo costo de tratamiento y de tiempo de recuperación [32, 33]. Debido a la carga superficial negativa del GO se facilita la remoción de iones [28]. El oxígeno que se encuentra en los grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epoxy en la superficie de GO, ayuda a absorber los iones de metales pesados y mejora la capacidad para eliminar los contaminantes del agua [34, 35].

Los métodos químicos proporcionan una producción a gran escala y de bajo costo de materiales híbridos basados en grafeno [36, 37]. La gran superficie y la estabilidad impulsaron a sintetizar

GO-NPsFe₃O₄ para eliminar contaminantes. En primer lugar en este trabajo, se preparó GO utilizando el método modificado de Hummer [37]. Posteriormente, se prepararon NPsFe₃O₄ y NPsAg mediante el crecimiento *in situ* en las hojas de GO, lo que restringe la agregación y apilamiento de las mismas para lograr una propiedad de adsorción superior. Además, se estudió la capacidad de adsorción de contaminantes en agua y poder proponer una alternativa de su potencial como nanoadsorbente.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Realizar la decoración de óxido de grafeno (GO) con nanopartículas de Fe₃O₄-Ag para la remoción de los metales pesados Pb²⁺ y Cu²⁺ de aguas contaminadas.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar óxido de grafeno por el método de Hummers modificado por Marcano y Col [38].
- b) Caracterizar química y estructuralmente el GO, mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).
- c) Conjuntar la hibridación de GO-Fe₃O₄/Ag mediante síntesis por reducción química *in situ*.
- d) Caracterización química-estructural mediante MEB, DRX, FT-IR y UV-Vis los nanomateriales híbridos.
- e) Realizar pruebas de remoción de metales (Pb²⁺ y Cu²⁺) por EAA (Espectrofotometría de Absorción Atómica) para la determinación de concentraciones de metales pesados removidos en el agua mediante la adsorción de los nanocompuestos GO-Fe₃O₄/Ag.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se enfocó en estudiar el comportamiento de adsorción de metales pesados mediante el nanocompuesto GO-Fe₃O₄/Ag, utilizando nanopartículas de Ag y Fe₃O₄. Debido a los recientes cambios químicos en el agua por contaminación de metales pesados en ríos, lagos y otros

cuerpos de agua, se ha convertido en un problema relacionado con las actividades antropogénicas. Es importante mencionar que las nanopartículas ofrecen mayor área superficial en comparación a las micropartículas, que indica una mayor superficie en contacto con el grafeno mejorando la sinergia de ambos materiales en la remoción de los metales.

La contaminación del agua potable (aguas superficiales o subterráneas) puede provocar intoxicación por metales pesados. Por lo tanto, la contaminación del agua requiere métodos efectivos para mantener la salud pública a fin de lograr los objetivos de remediación de la industria y cumplir con las regulaciones gubernamentales. La adsorción es un método ampliamente utilizado para la eliminación de metales pesados en el agua debido a sus propiedades ecológicas y razones económicas [39]. Hasta la fecha, se ha estudiado una amplia variedad de adsorbentes en varios campos de investigación, como el carbón activado, mineral de arcilla y nanotubos de carbono [40-42].

La eliminación de metales pesados y otros contaminantes de desechos industriales se considera un proceso muy complejo para su saneamiento [43]. Sin embargo, todavía hay avances continuos en tecnologías de procesamiento como la nanotecnología, como el uso de grafeno modificado, donde varios estudios han demostrado que el grafeno tiene un gran potencial. En el campo medioambiental, el grafeno es el adsorbente preferido para herbicidas, aniones inorgánicos y colorantes orgánicos [44-46]. Al mismo tiempo, puede obtenerse por exfoliación oxidativa del polvo de grafito, presentando grupos funcionales carbonilo y carboxilo ubicados en el borde de la hoja [47]. Los grupos de oxígeno se pueden combinar con metales pesados, especialmente metales multivalentes, mediante coordinación e interacción electrostática [48]. La viabilidad del uso de materiales adsorbentes naturales como el GO utilizadas como moldes moleculares (panel hexagonal), recubiertas de NPsFe_3O_4 para la remoción de metales pesados en efluentes de aguas residuales, constituye la motivación de este trabajo. Se espera que el GO deposite sustancias inorgánicas cerca de las NPsFe_3O_4 debido a su alta capacidad de adsorción e intercambio iónico, y que mejore con su presencia, generando sitios locales de atrapamiento y migración de electrones, por la combinación sinérgica de los materiales aumentando la capacidad de adsorción [49].

Por lo tanto, los nanocompuestos podrán utilizarse como adsorbentes prometedores para eliminar metales pesados en ambientes acuáticos debido a su gran área de superficie específica, hidrofilia y alta densidad de carga negativa [50, 51]. Se debe recalcar que la remoción de metales pesados es un proceso complicado cuando se trata de efluentes que contienen una química compleja, por lo que en algunos casos los procesos deben ser muy selectivos a fin de que no exista saturación del adsorbente por otros contaminantes.

1.4 HIPÓTESIS

Dadas las propiedades del GO como, área superficial, sitios activos, potencial de reducción y grupos funcionales en su superficie (OH, C-O y COOH), su recubrimiento mediante NPsFe₃O₄ y NPsAg, las cuales combinarán propiedades importantes como alta conductividad electrónica y magnética, se conjuntarán en un material híbrido exhibiendo efectos sinérgicos, para proporcionar la facilidad de transferir electrones, confiriéndose la capacidad de adsorción de iones metálicos Cu²⁺ y Pb²⁺ contaminantes del agua.

1.5 METAS CIENTÍFICAS

- Obtener NPsFe₃O₄ de un tamaño inferior a 30 nm depositadas en el óxido de grafeno.
- Obtener una eficiencia de adsorción de 90% de iones de Cu²⁺ y Pb²⁺ en agua mediante el uso de nanocompuesto de GO-Fe₃O₄/Ag.

CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

A continuación, se presentan los conceptos básicos sobre nanomateriales, propiedades y alótropos del carbono, así como una descripción de varios artículos relacionados con este tema de investigación, en el cual, se sintetizará el nanocompuesto GO-NPsFe₃O₄/NPsAg. Se contemplan también en esta revisión los artículos relacionados con los binarios GO-NPsFe₃O₄ y GO-NPsAg.

2.1 Nanoescala

Los gases, líquidos y sólidos pueden exhibir propiedades físicas, químicas y biológicas inusuales en la nanoescala, que son diferentes de las propiedades de los materiales de escala primitiva y los átomos y moléculas individuales. Cuando el tamaño del material se reduce de un tamaño mayor, el rendimiento inicial sigue siendo el mismo, pero luego habrá un pequeño cambio, hasta que el tamaño final sea inferior a 100 nm, su rendimiento cambiará drásticamente en sus propiedades [52]. Algunos materiales, pueden convertirse a extremadamente resistentes cuando se encuentran en la nanoescala, tal es el caso de los tubos de carbón nanoescalares, con un tamaño de 1/100,000 veces el diámetro de un cabello humano y son increíblemente fuertes. Actualmente están siendo utilizados para hacer bicicletas, bates de beisbol y algunas partes de automóviles. Algunos científicos piensan la posibilidad de combinar nanotubos de carbón con plásticos para realizar compuestos que fueran más ligeros y más resistentes que el acero [53].

2.1.1 Nanomateriales

La nanotecnología ha tenido un desarrollo vertiginoso en los últimos años debido a que describe la creación y la explotación de materiales con características estructurales controladas, con al menos una dimensión en el rango nanométrico. La nanotecnología presenta un enorme potencial de aplicaciones en diferentes áreas científicas y tecnológicas; por ello, uno de sus objetivos es la obtención de nanopartículas de diversos elementos metálicos y no-metálicos, con formas y tamaños diferentes. El término nanomaterial incluye partículas naturales o sintéticas con al menos de una dimensión menor a 100 nanómetros (nm) [54]; mientras que las nanopartículas incluyen al menos dos de sus dimensiones entre 1 y 100 nm [55]. Los nanomateriales son sintetizados y modificados

con el fin de mejorar su desempeño en procesos tecnológicos e industrializados y la composición del material difiere de acuerdo a su potencial uso.

2.1.2 Propiedades en los nanomateriales

Las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras son muy diferentes de las moléculas y los materiales macroscópicos que tienen la misma composición química. Estas diferencias están relacionadas con la estructura espacial y las formas, con los cambios de fase, las energías, la estructura electrónica, la reactividad química y las propiedades catalíticas de sistemas grandes y finitos, y con sus arreglos [56]. El control sobre el tamaño y la forma cuando son nanopartículas aisladas es interesante por su organización, especialmente aquellos que son capaces de autoensamblarse en arreglos bien ordenados, estas organizaciones pueden exhibir propiedades muy diferentes de aquellas individuales [57].

2.1.3 Clasificación de las nanoestructuras en función de su dimensión

Los nanomateriales se presentan en una amplia variedad de formas: esférica, cilíndrica, elipsoidal y tubular. El poder controlar la morfología es muy importante cuando se buscan unas propiedades concretas, sobre todo en aplicaciones ópticas y en la fabricación de dispositivos magnéticos. Las dimensiones de los nanomateriales son muy variables e influye en sus propiedades. Según sus dimensiones, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro grandes grupos como se muestra en la figura 2.1, que representa un esquema de la clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.

- Cero dimensional (0D): Son materiales con sus tres dimensiones menores de 100 nm. Son lo que llamamos nanopartículas. Entre ellas encontramos los fullerenos, partículas coloidales, puntos cuánticos, nanoclusters, algunos virus y proteínas, átomos y moléculas, nanopartículas de Au y Ag.
- Unidimensionales (1D): Son materiales con dos de sus dimensiones menores de 100 nm. Entre ellos encontramos nanocables, nanotubos, nanofibras, nanoantenas, fibras poliméricas.

- Bidimensionales (2D): Son materiales con una de sus dimensiones menor de 100 nm. Son monocapas, nanorecubrimientos, superficies con espesor menor de 100 nm.
- Tridimensionales (3D): Son los materiales integrados por alguna de las anteriores categorías en alguna de sus dimensiones, como lo son materiales nanoestructurados, policristales, nanobolas, nanobobinas [58, 59].

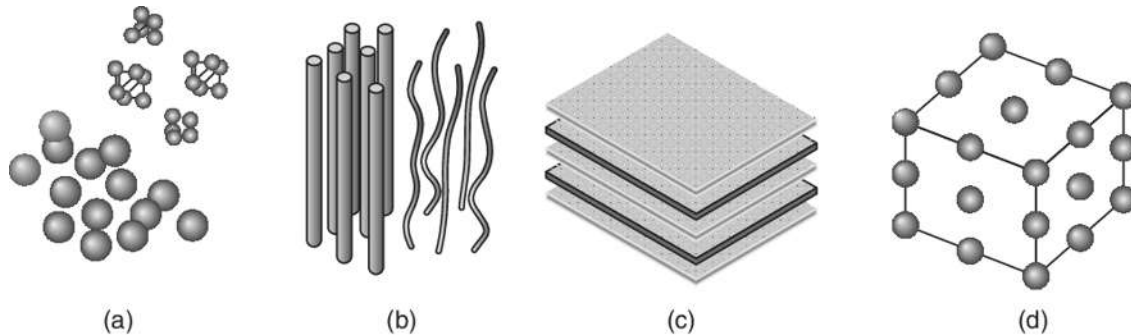


Figura 2.1. Clasificación dimensional de nanomateriales. (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D y (d) 3D [60].

2.2 Nanoestructuras de carbono

El carbono es una de las sustancias más abundantes en la tierra y se puede encontrar en la naturaleza en tres formas elementales: grafito, diamante y carbono. La producción de carbono para aplicaciones tecnológicas es de aproximadamente 9 gigatoneladas / año, que es una de las más grandes en comparación con otros elementos [61].

Los alótropos de carbono obedecen a diversos arreglos espaciales de sus órbitas en los tipos de hibridación. Las formas alotrópicas más importantes de carbono son el diamante (híbrido sp^3) y el grafito (sp^2). Estos alótropos han producido diferentes nanoestructuras, debido a las características de hibridación, atrayendo cada vez más interés científico en los últimos años, pero también por la sensibilidad de estas a las interferencias durante el proceso de síntesis. Las nanoestructuras de carbono son: nanodiamantes, fullerenos, nanoionones o fullerenos concéntricos, nanotubos de carbono (NTC), nanotubos de carbono de paredes múltiples (NTCM) y grafeno [62].

2.2.1 Grafeno

El grafeno es el más novedoso de los nanomateriales derivados del carbono. Está formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , dando lugar a una estructura hexagonal plana o de panal de abeja como comúnmente se define a la estructura del grafeno. Esta estructura 2D, de espesor monoatómico es la que determina su excelente relación superficie/volumen, mostrando muchas propiedades únicas, como un módulo de Young alto (~ 1 TPa), el efecto de pasillo cuántico, alta movilidad del portador a temperatura ambiente ($\sim 10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), gran área de superficie específica ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), buena transparencia óptica ($\sim 97.7\%$) y excelente conductividad térmica ($3000 - 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). El grafeno es un semimetálico con una pequeña superposición entre la valencia y las bandas de conducción (material Zero-band-gap). Es el elemento estructural básico de muchos otros alótopos de carbono, como grafito, diamante, carbón, nanotubos de carbono y fullerenos [63]. Hoy en día, el grafeno ha atraído mucha atención de la comunidad científica; porque muestra un buen potencial para su uso en muchas áreas emergentes, incluidos los composites [64].

Después del descubrimiento del grafeno por Novoselov y Geim (Premio Nobel de Física 2010), el interés por este material creció exponencialmente. La aplicación y desarrollo de este, formando materiales híbridos, depende del entendimiento de los conceptos fundamentales de los materiales 2D. En la actualidad la importancia del grafeno impacta muchos campos de la industria, de tal forma que las empresas dedicadas a este material crecen día con día, incluyendo los componentes electrónicos transparentes de alta flexibilidad, hasta componentes de alto rendimiento y procesamiento. La tendencia es hacia los nuevos materiales ultraligeros, ultradelgados y muy eficientes que constituyen una nueva generación impulsada por el grafeno para tecnologías futuras. Sin embargo, un desafío es su síntesis a gran escala a un costo relativamente bajo [65].

2.2.2 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) a menudo se considera un precursor de producción de grafeno. La mayor diferencia entre el grafeno y el óxido de grafeno es sin duda la presencia de varios grupos funcionales, que se introducen mediante una fuerte oxidación del grafito en escamas.

Curiosamente, GO fue considerado durante mucho tiempo como un material grafitico [66]. No fue hasta el descubrimiento de una sola hoja de grafeno a través de la división micromecánica antes de que se reexaminara la pregunta sobre este material y se estableciera que la dispersión en agua consiste en partículas de óxido de grafeno [67]. El óxido de grafeno es una forma de grafeno que se puede producir más fácilmente y más barato que el grafeno de una sola capa.

El proceso de oxidación típicamente forma grupos epoxi, carboxilo e hidroxilo en la estructura grafitica, cambiando la hibridación de los átomos de carbono en reacción de sp^2 a sp^3 . Como resultado de esta transformación, el sistema π deslocalizado se interrumpe y la conductividad se pierde efectivamente. Estos restos, que están presentes fuera de la base plana, aumentan la distancia entre las capas de grafito de ~ 0.35 a ~ 0.68 nm en el óxido de grafito. El aumento de la distancia entre capas junto con un fuerte carácter hidrófilo y polar permite que las moléculas de agua penetren en la estructura y, por lo tanto, aumente aún más la distancia entre las capas. Por último, el óxido de grafito se puede dispersar fácilmente en agua y exfoliarse mediante ultrasonido [68]. Por otro lado, la oxidación del grafeno da como resultado cambios notables en sus propiedades, si bien tiene la mayoría de las propiedades asociadas con el grafeno, no es grafeno, en realidad es una capa de grafeno unida con oxígeno. Sin la estructura de panal puro, el óxido de grafeno es inferior a todas las demás iteraciones del grafeno, en términos de resistencia y conductividad [26].

El óxido de grafeno es hidrófilo y también se disuelve fácilmente en agua. Tiene muchas propiedades únicas como, absorber agua y alcoholes en grandes cantidades, similar a las arcillas que se hinchan cuando se agrega agua [69]. Sin embargo, el óxido de grafeno también tiene algunos aspectos positivos, la combinación con el oxígeno, solubilidad en agua y el costo de producción es mucho menor. Como el derivado más importante del grafeno, el óxido de grafeno (GO) es un adsorbente eficiente de los metales pesados en el medio acuoso debido a sus grupos funcionales ricos en oxígeno, su enorme superficie específica y su fuerte hidrofiliidad [70].

Sin embargo, algunas propiedades del GO limitan su remoción de metales pesados en ambientes acuosos. Primero, debido al enlace en el plano π - π , causan que las hojas de grafeno se agreguen fácilmente, por lo tanto, cuando se agrega GO, el área de superficie se reducirá y la capacidad de adsorción de metales pesados se verá obstaculizada. En segundo lugar, el GO es difícil de separar

de la fase acuosa debido a su pequeño tamaño de partícula y baja gravedad específica, por lo que la centrifugación o filtración a alta velocidad son métodos para separar de la fase acuosa. [71]. Por lo tanto, esta propiedad limita la aplicación en la remediación de la contaminación acuosa. El pH de GO es <2 , y como resultado, GO muestra carga negativa en agua natural y tiene baja capacidad de adsorber aniones [72]. Para superar las desventajas anteriores y mejorar la capacidad de adsorción, se han injertado en GO una variedad de materiales.

2.2.3 Híbridos de GO

Los nanomateriales híbridos se definen como la combinación intencional de al menos un nanomaterial y uno o más materiales atómicos o nanométricos, cada uno de los cuales se complementa entre sí para tener propiedades nuevas y mejoradas [73]. La unión de los materiales constituyentes del nanomaterial híbrido puede ser mediante enlaces covalentes o no covalentes [74]. El estudio de los híbridos de GO se divide en dos áreas, la primera relacionada con híbridos poliméricos, en donde el grafeno es la carga de una matriz polimérica. La segunda, corresponde al uso del GO como matriz en el cual se depositan diferentes tipos de nanopartículas, consistiendo principalmente en nanopartículas de óxidos metálicos, monometales y materiales cerámicos [75]. La interacción entre los dos componentes, es determinante para las propiedades y el desempeño de los híbridos. Cabe resaltar, que la modificación del GO está favorecida por la existencia de numerosos grupos que contienen oxígeno situados en su superficie y en los bordes de las láminas [76].

Los materiales híbridos formados por materiales inorgánicos y grafeno más importantes son los que combinan el material de carbono bidimensional con nanopartículas (NPs), ya sean metálicas o óxidos, la preparación de NPs metálicas ha cobrado gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones están fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas, ya que permiten tener una elevada relación entre el área superficial y el volumen. Es por esto que se han desarrollado distintas técnicas de preparación de NPs que permiten controlar sus características morfológicas, empleando métodos sencillos y baratos [77].

Los métodos sintéticos para preparar híbridos de GO, se pueden dividir en métodos *ex situ* e *in situ*. En el caso del método *ex situ*, la síntesis de nanopartículas se realizó de forma independiente para la posterior deposición de estas nanopartículas sobre GO. En general, en este tipo de síntesis, las nanopartículas se obtienen químicamente, luego se dispersan en óxido de grafeno y finalmente en óxido de grafeno reducido químicamente. El método *in situ* implica la preparación simultánea de nanopartículas y GO, a menudo utilizando sales metálicas como precursores, disolviéndolas en una solución acuosa de óxido de grafeno y, finalmente, realizando una reducción química o térmica, donde ambos componentes (GO y sales metálicas) se reducen. De esta forma se obtuvo una mezcla de óxido de grafeno altamente reducido con nanopartículas [78].

El método en general se realiza en poco tiempo, un factor del cual depende de la cantidad y la especie de los reactivos que se estén utilizando y el disolvente, generando así la oxidación o reducción de los reactivos de manera casi instantánea [79].

2.3 Nanopartículas metálicas

Dentro de las nanoestructuras metálicas, las más comunes y más utilizadas hasta la fecha son las nanopartículas, debido a la relativa facilidad con la que se obtienen y a la posibilidad de controlar su tamaño y forma. Una nanopartícula está definida como la unidad más pequeña que aún puede comportarse como una unidad completa en términos de propiedades y transporte [80]. A medida que se aproximan al intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y superficie se hacen más evidentes. Esto tiene implicaciones que pueden manifestarse en sus propiedades magnéticas, conducción electrónica, temperatura de fusión o en la reactividad química, entre otras. Es posible controlar dichas propiedades selectivamente por la modificación de su tamaño, su morfología y su composición. Estas partículas tienen propiedades mejoradas o completamente diferentes de las de su materia de origen, lo que abre la posibilidad de diseñar sistemas con unas propiedades específicas [81].

Las partículas de óxidos metálicos como NiO, SnO₂, ZnO y TiO₂ ofrecen una actividad electrocatalítica muy buena, además de poseer una elevada área superficial, baja toxicidad,

biocompatibilidad y estabilidad química. Un tipo de partícula especial de óxido metálico son las nanopartículas de ferrita (Fe_3O_4), que poseen la propiedad de ser magnéticas [82].

2.3.1 Nanopartículas para el tratamiento de aguas.

La nanotecnología tiene un gran potencial para avanzar en el tratamiento de aguas residuales, en la mejora de la eficiencia de los procesos. Los avances recientes en nanotecnología ofrecen oportunidades para desarrollar sistemas de tratamiento de agua de próxima generación, no solo superar los principales desafíos que enfrentan las tecnologías existentes, sino también proporcionar nuevas capacidades que podrían permitir la utilización económica de fuentes de agua no convencionales [83].

Entre la prometedora clase de nanoagentes de remediación, el hierro quizás ha recibido la mayor atención y se ha demostrado que degrada eficazmente un amplio espectro de contaminantes del agua, como hidrocarburos halogenados, compuestos nitroaromáticos, colorantes azoicos, perclorato, nitrato, cromo hexavalente y varios iones de metales pesados [84-86].

Los mecanismos de eliminación específicos involucrados en el tratamiento de la contaminación por metales pesados con nanopartículas de hierro dependen del potencial redox estándar (E^0) del contaminante metálico [87]. Los metales que tienen un E^0 que es más negativo o similar al Fe^0 (por ejemplo, Cd y Zn) se eliminan simplemente por adsorción a la cubierta de óxido de hierro. Los metales con E^0 mucho más positivos que Fe^0 (p. Ej., Cr, As, Cu, y Se) se eliminan preferentemente mediante reducción y precipitación. Los metales con E^0 ligeramente más positivo que Fe^0 (p. Ej., Pb y Ni) pueden eliminarse tanto por reducción como por adsorción [8].

Las partículas bimetálicas están compuestas de un metal corrosivo como el hierro junto a un metal noble como la plata (Ag) o cobre (Cu). El metal noble es un catalizador y aumenta la velocidad de reducción por el flujo de electrones entre las partículas, dicho proceso que se acelera en el estado nano. Se han propuesto nanometales para su uso en la remediación de una variedad de contaminantes, incluidos los metales pesados. La transformación, la solubilidad, la movilidad y, en consecuencia, la toxicidad de los metales pesados en el medio ambiente se rige por reacciones redox, reacciones de precipitación / disolución y fenómenos de adsorción / desorción [88].

Las estrategias de tratamiento de agua para la eliminación de contaminantes metálicos generalmente implican la manipulación de estos mecanismos para controlar la disponibilidad y la toxicidad de los contaminantes metálicos para la biota. La solubilidad, movilidad y toxicidad de los metales de interés ambiental dependen en gran medida de sus estados de oxidación. Por ejemplo, en su estado de oxidación más alto, el cromo (Cr^{6+}) es muy tóxico, mientras que Cr^{3+} es un nutriente esencial, es relativamente no reactivo, pero puede ser tóxico en grandes dosis. Dada la fuerte dependencia de la movilidad y la toxicidad de Cr en su estado redox, las tecnologías de remediación que reducen Cr^{6+} , con una reducción de Fe^0 , son de gran interés [89].

La oxidación y la coprecipitación por óxidos de hierro son los otros posibles mecanismos de reacción que dependen de las condiciones geoquímicas predominantes, como el pH, la concentración inicial y la especiación de metales contaminantes. Un grupo de metales (es decir, Pd, Pt, Ni, Cu) que exhiben propiedades catalíticas, si están presentes en formas oxidadas en solución, puede reducirse mediante NPs Fe para crear nanopartículas bimetálicas (Fe^0/M^0) mejorando la velocidad de reacción de los contaminantes [8]. De ahí el amplio margen de mecanismos de reducción cuando las nanopartículas que se combinan en este trabajo con el GO como intercambiadores iónicos y la posibilidad del éxito del mismo.

2.4 Adsorción

Se han utilizado diversos métodos para la separación eficiente de metales pesados, por ejemplo, intercambio iónico, nanofiltración, eliminación de disolventes, precipitación de material, adsorción y electroquímica [90], [91], [92], [93], [94]. Entre estos métodos disponibles, la tecnología de adsorción es el método más probable y utilizado debido a su simplicidad, mayor eficiencia y bajo precio [95]. Varias fuentes de adsorción se han utilizado para eliminar metales del medio acuoso, p. ej., carbón activado y arcillas, sin embargo, estos materiales han reducido la adsorción de metales pesados debido a su reducido volumen de poros y sistema de poros inadecuado [96, 97].

Los procesos de adsorción son utilizados en el tratamiento de agua potable para la eliminación de compuestos que causan color, olor y sabor, orgánicos sintéticos y subproductos de los procesos de desinfección. En este proceso, las moléculas del adsorbato son atraídas y conglomeradas en la

superficie del adsorbente [98]. Esta acumulación puede tener lugar como resultado de reacciones químicas (adsorción química) o atracción física (adsorción física). La adsorción física es un proceso causado por mecanismos, como las fuerzas de Van Der Waals y la fase gaseosa, similar a la condensación de vapor o la precipitación líquida. Esta adsorción es reversible, es decir, el adsorbente se puede desorber de acuerdo con el cambio del gradiente de concentración de la solución. El calor de la adsorción física oscila entre 4 y 40 kJ/mol. La quimisorción es más generadora de calor, porque hay una reacción química que involucra la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, puede ocurrir un enlace químico con la superficie. El calor de la quimisorción puede alcanzar 200 kJ/mol, es generalmente irreversible porque el adsorbato se une químicamente a la superficie del adsorbente y, si ocurre la desorción, el adsorbente se convierte químicamente. [99].

Este es uno de los métodos eficientes y económicos para eliminar el metal pesado del agua y funciona bien cuando la concentración del metal pesado es baja en agua. El proceso de diseño y operación es flexible para el mecanismo de adsorción. Además, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado [43].

2.5 Toxicidad de los metales pesados catiónicos

La contaminación por metales pesados se ha convertido en el principal problema ambiental, amenazando el medio ambiente y la salud. Los metales pesados pueden aumentar su concentración y provocar intoxicación debido a que no son perecederos y no pueden metabolizarse o descomponerse. Además, pueden ingresar fácilmente a la cadena alimentaria y tener consecuencias crónicas nocivas con un crecimiento lento en los organismos vivos. Según los parámetros de agua potable de la organización mundial de la salud, se establecen los límites máximos permisibles para los iones Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} siendo respectivamente, 2, 0.003 y 0.01 mg/L.

La presencia de Pb (II) en el sistema acuoso es una gran amenaza para la humanidad y el ecosistema debido a su alta toxicidad. Por lo tanto, la remoción de iones Pb (II) del sistema acuoso de aguas residuales es esencial para disminuir las amenazas tóxicas. Un proceso de adsorción depende en gran medida del área de superficie y el tamaño de los poros de los adsorbentes, mientras que la

adsorción de iones metálicos se basa en la adsorción química en sitios de adsorción específicos, es decir, la capacidad de adsorción de un adsorbente aumenta con el aumento de sus grupos funcionales.

Actualmente, existen trabajos respectivos con procesos de adsorción de contaminantes en el agua con los híbridos de nanopartículas de Fe_3O_4 con GO, y su posterior separación magnética para la limpieza de aguas contaminadas, presentándose a continuación una revisión de los mismos.

2.6 Procedimientos de síntesis y preparación de materiales nanométricos: Óxido de grafeno y NPs de magnetita.

Vuonghoan y Col. [100] en 2016, elaboraron óxido de grafeno reducido (rGO) modificado por óxido de hierro magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$) para la aplicación en la eliminación de metales pesados, se sintetizaron mediante un proceso sencillo de un solo paso, las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y medición magnética. Los resultados muestran que el rGO obtenido contiene una pequeña porción de grafito inicial y rGO. Se comparó la superficie del rGO con el grafito inicial mostrando una superficie más alta. La morfología $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ se compone de partículas de óxido de hierro de nanoóxidos esféricos muy finos a nivel nanométrico.

En la figura 2.2a observaron las morfologías de rGO mediante TEM, mostrando una morfología apilada y arrugada, revelando deformaciones debido al proceso de exfoliación y apilamiento. En la figura 2.2b se observaron partículas de Fe_3O_4 con un tamaño medio de 20 nm bien dispersas sobre las hojas de rGO, sin embargo, fue difícil obtener partículas de Fe_3O_4 monodispersas debido al magnetismo inherente. El nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ exhibió propiedades superparamagnéticas a temperatura ambiente y una magnetización de saturación de 59 emu g^{-1} . La adsorción de As (V), Ni (II) y Pb (II) en el $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ se ajustó al modelo cinético de pseudo-segundo orden y obedeció a los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que indica heterogeneidad de superficie y adsorción de monocapa, la adsorción de Langmuir fue de 58.48 mg/g para As (V), 65.79 mg/g para Pb (II) y 76.34 mg/g para Ni (II). El nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ exhibió un excelente desempeño de

adsorción para iones de metales pesados, lo que indica que es un adsorbente potencial para fuentes de agua contaminadas.

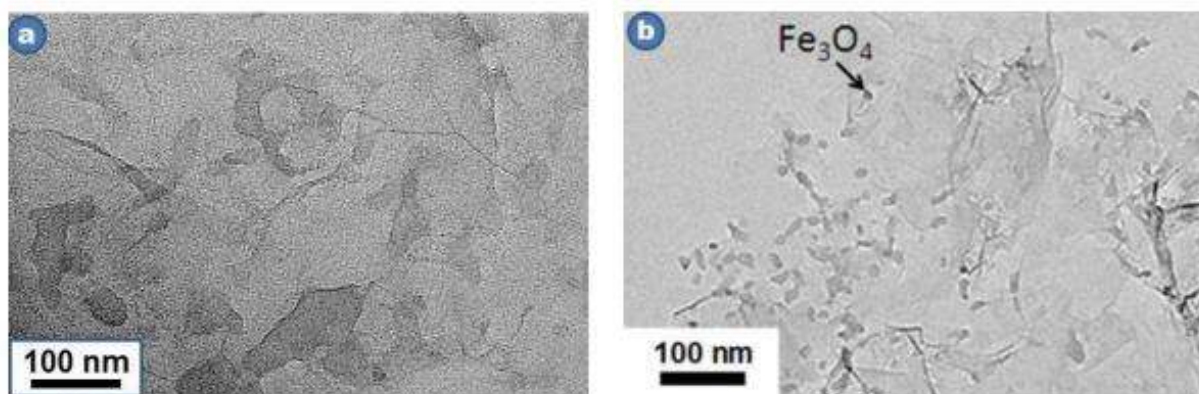


Figura 2.2. Imagen TEM de (a) rGO y (b) Fe₃O₄/rGO [100].

Boruah y Col. [101] en 2017, estudiaron el nanohíbrido de Fe₃O₄/rGO, magnéticamente recuperable para la eliminación eficiente de plaguicidas de triazina entre los que encontramos sus derivados: ametrina, prometrina, simazina, simeton y atrazina todos en solución acuosa, investigaron el fenómeno de adsorción y efecto de iones específicos, la interacción electrostática entre los pesticidas y el nanocompuesto Fe₃O₄/rGO, se analizó mediante el análisis de potencial zeta, que está fuertemente relacionado con la capacidad de adsorción del adsorbente. Los resultados demostraron parámetros cinéticos de adsorción siguiendo el modelo lineal de pseudo-segundo orden. Los estudios de isotermas de adsorción mostraron que la capacidad máxima fue de 54.8 mg g⁻¹ a un pH 5, que se potencia en presencia de diferentes iones en suspensión como Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ y SO₄²⁻, alcanzando un máximo de eficiencia de 63.7 mg g⁻¹ en agua de mar.

El parámetro termodinámico muestra que el proceso de adsorción es de fisisorción y espontaneidad. El mecanismo del proceso de adsorción fue establecido por el análisis de espectroscopía FT-IR. Se observó una adsorción eficiente de plaguicidas del 93.61%, debido a las interacciones electrostáticas hidrofóbicas y π - π del compuesto hacia la conjugación heterocíclica de moléculas de los plaguicidas. Además, el nanocompuesto de Fe₃O₄/rGO se separó fácil y rápidamente de un medio acuoso utilizando el imán externo para su reutilización y se observó una eficiencia de adsorción del 88.66% hasta después de siete ciclos.

Como se muestra en la figura 2.3 a y b la capacidad de adsorción del nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ para los diferentes contaminantes alcanzó un equilibrio de adsorción de estos plaguicidas a los 70 min y se encontró que las eficiencias de adsorción eran del 93.61, 91.34, 88.55, 81.22 y 75.24% para ametrina, prometrina simazina, simeton y atrazina, respectivamente a pH 5 y 25°C. También se estudió la reutilización del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ después de la adsorción de los pesticidas ametrínicos mediante una técnica de separación magnética, que evita la pérdida del material como en la filtración o centrifugación. En la figura 2.3c se muestra el material compuesto lavado repetidamente y secado en un horno de aire caliente a 80 °C durante 5 h. Una vez recuperado el material, se reutilizó como adsorbente para la adsorción del plaguicida ametrínico sin ningún tratamiento adicional. Como resultado de la reutilización hasta siete veces del material, no se distinguió una pérdida significativa de su capacidad de adsorción. En resumen, demostraron una ruta viable, económica y ecológica para la eliminación de cinco plaguicidas de triazina diferentes del medio acuoso utilizando nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$.

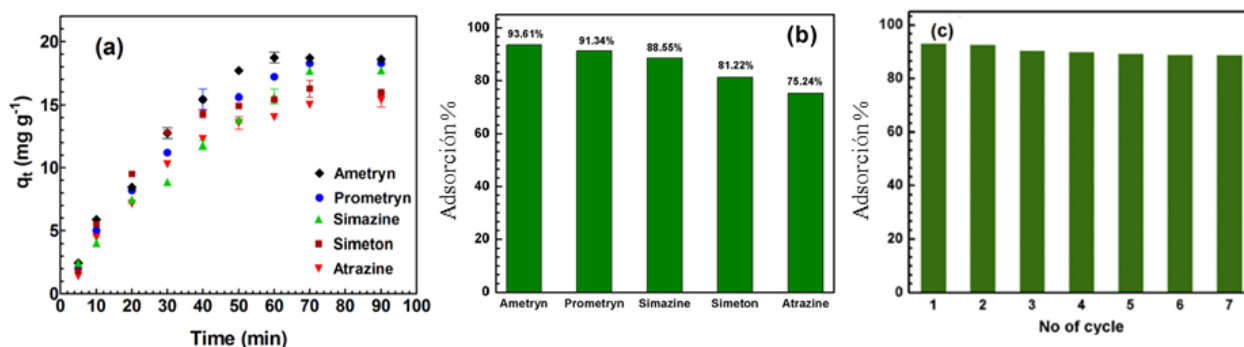


Figura 2.3. a) Adsorción de cinco plaguicidas de triazina en nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, b) rendimiento máximo de adsorción y c) estudio de reutilización para la adsorción de ametrina [101].

Thya y Col. [102] en 2020, fabricaron un nanohíbrido de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, para la eliminación de iones de plomo del agua, que se preparó mediante un método *in situ*. Se encontró que la relación adecuada de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ fue de 2:1. Las condiciones de adsorción del Pb^{2+} se estudiaron utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM) con diseño BoxBehnken. En el modelo RSM, se investigaron los efectos interactivos de las variables críticas, incluidas el tiempo de contacto, concentración inicial y el pH sobre la capacidad de adsorción.

Los patrones de DRX de grafito, GO, NPsFe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ se presentan en la figura 2.4 a y b. En el caso del GO, el pico de difracción ubicado en $2\Theta=12.5^\circ$ (0.8 nm) mostró la formación de grupos que contienen oxígeno en la superficie de las hojas de grafeno. En las NPsFe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, se asignaron los planos (220), (311), (400), (511) y (440), mostrando una desaparición del pico GO indicando que las NPsFe_3O_4 se insertaron entre las hojas de GO, aumentando la distancia entre capas de las hojas de GO. La figura 2.4c mostró que el espectro FTIR de GO contenía picos de grupos que contienen oxígeno en: 3391, 1734, 1628, 1351 y 1098 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento del hidroxilo (OH), carbonilo (C = O), carboxílico (COOH), epóxido (-O-) y alcoxi (COC). Los espectros FTIR de NPsFe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ mostraron fuertes fluctuaciones a 583 cm^{-1} correspondientes al enlace Fe-O en sitios tetraédricos y octaédricos. La disminución en la intensidad de las oscilaciones en 1725 y 1599 cm^{-1} de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ presenta la decoración de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} asociados con posiciones de alta electronegatividad en la superficie GO (grupos OH, C=O y COOH).

Los resultados de FT-IR, DRX y MET mostraron que las NPsFe_3O_4 tienen un tamaño que varió de 10 a 15 nm depositadas en la superficie del GO. La capacidad de adsorción de Pb^{2+} se determinó en 150.69 mg/g durante el tiempo de 50 min con una concentración inicial de 380 ppm y un pH de 6.7. Los resultados obtenidos demostraron un gran potencial para aplicar los nanohíbridos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ con características de adsorción bien definidas para el tratamiento de metales pesados en solución.

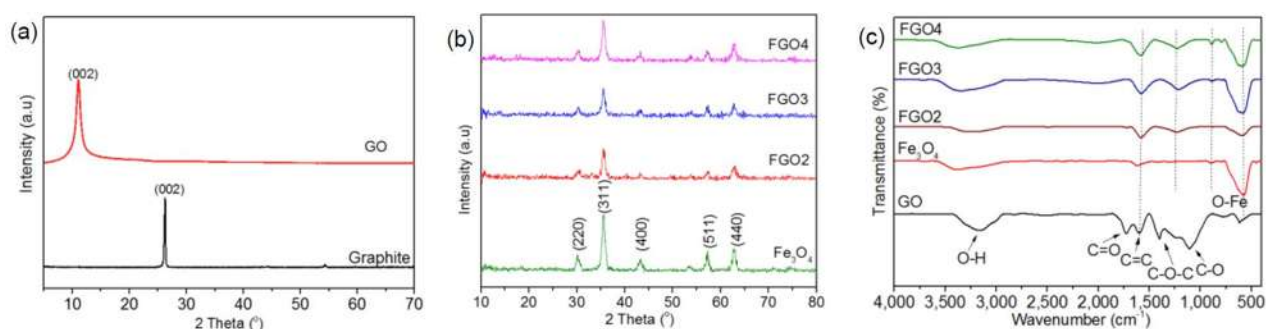


Figura 2.4. Patrones DRX de (a) grafito y GO; (b) NPs de Fe_3O_4 y el nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, (c) espectros de FTIR de GO, NPsFe_3O_4 y el nanohíbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ [102].

Sun y Col. [103] en 2020, elaboraron GO/Fe₃O₄ modificado con tiourea (TMGO), se utilizó para absorber tinte azul brillante de Coomassie (CBB) en solución acuosa. El adsorbente preparado se caracterizó por DRX y FT-IR, magnetómetro de muestra vibrante (VMS), microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (MEB), un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) con una espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) e Brunauer-Emmett-Taller (BET). El nanohíbrido TMGO mostró una respuesta magnética con alta dispersabilidad, con una adsorción que alcanzó una capacidad máxima de 294.4 mg•g⁻¹ a un pH de 2 más allá de la concentración inicial del CBB a 90 mg•L⁻¹ y desorbiéndose fácilmente de TMGO con etanol, lo que permite reciclar el tinte. Presentó una excelente reutilización y manteniendo propiedades de absorción/desorción después de 7 veces reciclado, proporcionando una estrategia para reciclar eficazmente el adsorbente y recuperar el tinte de CBB y tintes orgánicos con grupo SO₃⁻.

En la figura 2.5 los autores Sun y Col. se representaron los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich que predijeron las capacidades de adsorción, indicando que el proceso de adsorción es una capa molecular única y una capa multimolecular. Se encontró, que las capacidades máximas de adsorción para MGO (óxido de grafeno magnético) y TMGO eran 138.122 y 438.597 mg•g⁻¹, respectivamente. Comparado con MGO, TMGO presenta un excelente rendimiento de adsorción. El equilibrio de adsorción fue de 20 minutos, donde el mecanismo de absorción se estableció como quimisorción con un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

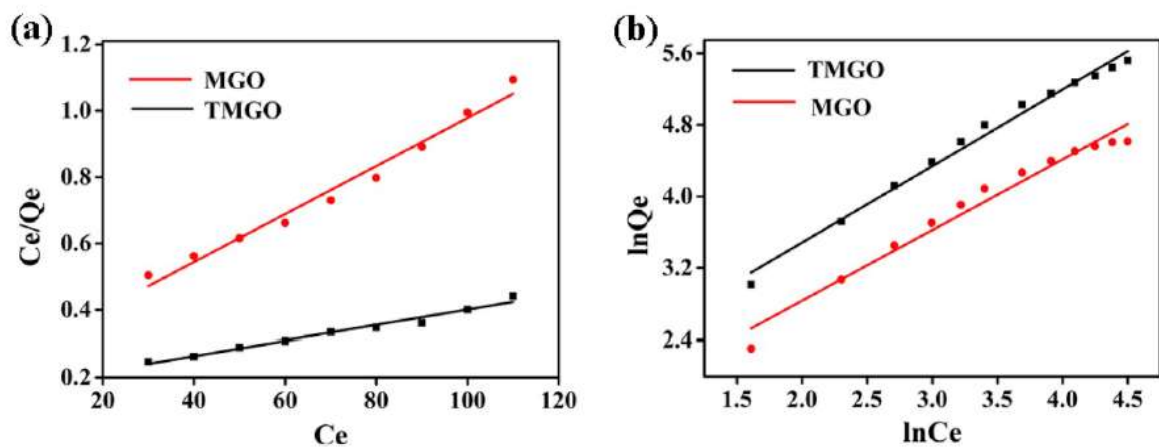


Figura 2.5. Parámetros de las isothermas de la sorción de CBB en MGO y TMGO [103].

El-Shafai y Col. [104] en 2020, obtuvieron puntos cuánticos nanosféricos de magnetita decorados en nano hojas de GO ($\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$) presentando propiedades electroquímicas para aplicaciones en la eliminación de metales pesados, pesticidas y uso en celdas solares, se estudió $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$ mediante voltamperometría cíclica, voltaje de corriente (I-V) y análisis de fotoluminiscencia (PL). El nanohíbrido se caracterizó mediante el uso de diferentes técnicas como MET, DRX y potencial Zeta. El $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$ presentó propiedades ópticas y alta eficiencia debido a la carga de NP de óxido metálico en la alta superficie específica del GO que mejoran la transferencia de carga entre los óxidos metálicos y moléculas orgánicas.

La transferencia de carga fotoinducida se detectó con una eficiencia de degradación del tinte de Rosa de Bengala en un período corto que se apoyó en el proceso de disparo mediante espectroscopía UV-Vis. También, presentó propiedades adsorbentes para eliminar tanto el insecticida Lambda como de iones de metales pesados como Cr (III) en una solución acuosa describiéndose mediante el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

La figura 2.6 mostraron la capacidad de adsorción de iones metálicos por GO y $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$ a diferentes pH (2-6) para iones de metales pesados. De acuerdo a los resultados, la mayor eficiencia de remoción de Cr (III) en agua después de diez horas es 52% y 17% para GO y $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$, respectivamente. En el valor de pH 2 después de tres horas fue de 42% y 31% para GO y $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$, respectivamente, la actividad fotocatalítica de este compuesto se reveló con una clara evidencia de la eliminación de iones de cromo del agua.

Yoo y Col. [105] en 2020, fabricaron un híbrido de nanopartícula de magnetita-óxido de grafeno ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$) a través de un proceso de un solo paso asistido por ultrasonido en solución acuosa donde las nanopartículas se unía a la región hidrofóbica en óxido de grafito (GO multicapa) y exfoliado al mismo tiempo, durante la hibridación los grupos funcionales que contienen oxígeno no se consumieron o redujeron en GO, lo que llevó a que este híbrido exhibiera buena solubilidad en agua y alta capacidad de adsorción para iones de metales pesados. Los datos se ajustaron bien al modelo de Langmuir, donde la capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) del híbrido Fe_3O_4 -GO (9:1) para Pb (II) fue de 107.56 mg/g, en el caso de Au (III), Q_{max} fue de 144.15 mg/g, ellos

concluyendo que este método puede ser útil para hibridar varias nanopartículas con GO. Después de la adsorción, el híbrido se recogió instantáneamente utilizando un imán.

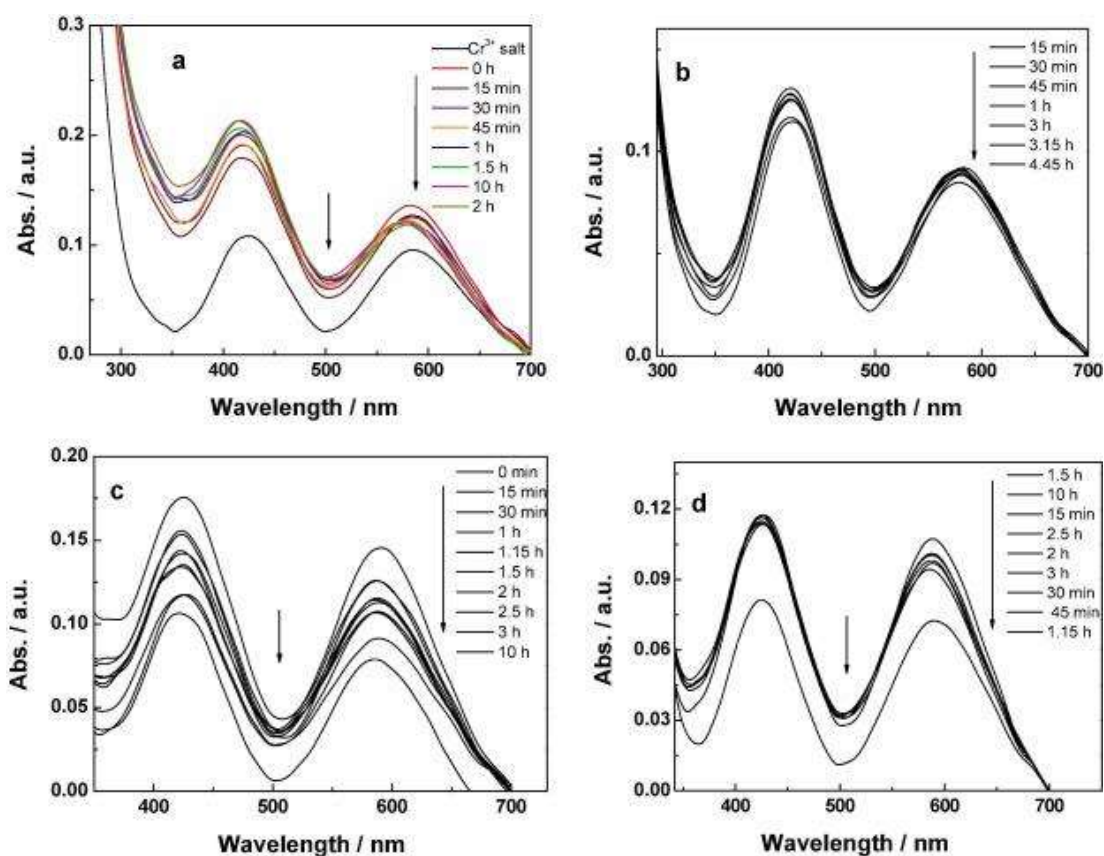


Figura 2.6. Espectroscopía de UV-vis para la eliminación de iones Cr^{3+} mediante a) GO, b) GO- Fe_3O_4 en agua, c) eliminación de iones Cr^{3+} por GO y d) GO- Fe_3O_4 en solución tampón, (pH=2) [104].

En los espectros Raman en la figura 2.7, dos picos GO fuertes en 1586 y 1342 cm^{-1} se asignaron como la banda G (asociada con la vibración de los átomos de carbono sp^2 en una red hexagonal grafitica 2D) y la banda D (relacionada con las vibraciones de los átomos de carbono sp^3 de defectos y desorden), respectivamente. El espectro Raman de NPsFe_3O_4 muestra un pico amplio y fuerte centrado en 662 cm^{-1} , como una característica de la magnetita, que es el tramo simétrico de átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O. Además, las bandas en 218 , 285 , 395 , 491 y 606 cm^{-1} corresponden a los modos de hematita, respectivamente.

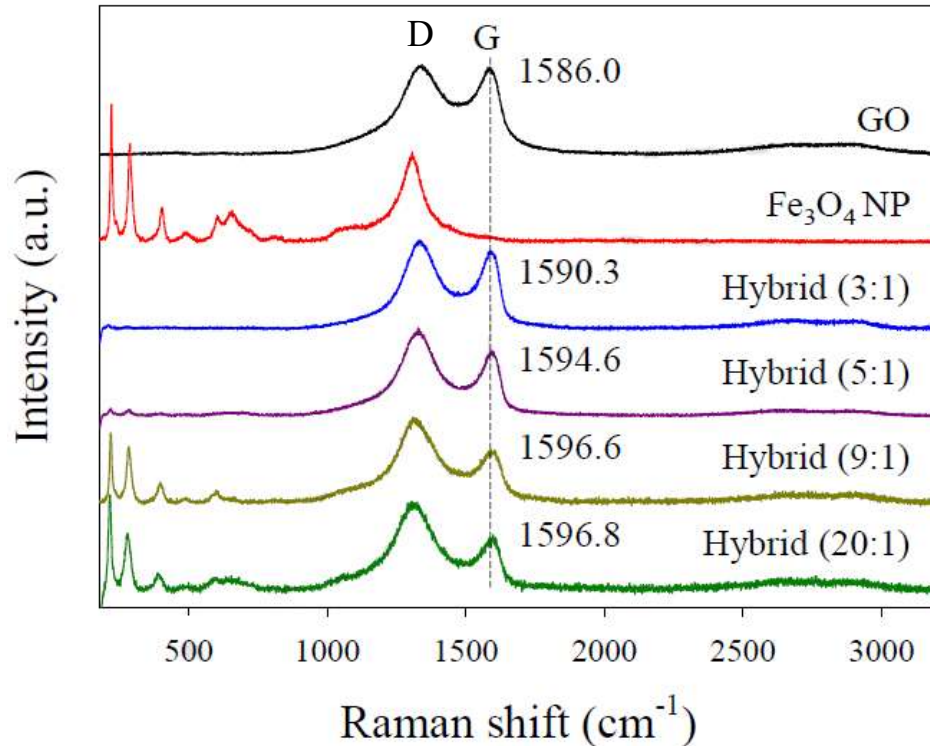


Figura 2.7. Espectros Raman de los híbridos de GO, NPsFe₃O₄ y Fe₃O₄-GO que tienen una relación en peso de NPs de Fe₃O₄ a GO de 3: 1, 5: 1, 9: 1 y 20:1 [105].

La presencia de picos de hematita junto con la magnetita en el espectro se describe mediante la metaestabilidad de los nanocristales de magnetita en relación con la oxidación inducida por láser durante las mediciones Raman. A medida que aumentaba la cantidad de NPsFe₃O₄, el pico G del híbrido se desplazaba gradualmente de 1586 a 1596 cm⁻¹. Esto es indicativo de la transferencia de carga entre las nanopartículas y el dominio grafitico. Por lo tanto, Yoo y Col. concluyeron que NPsFe₃O₄ se unieron al dominio grafitico a través de una interacción hidrofóbica no específica asistida por ultrasonido.

Farooq y Col. [106] en 2020, estudiaron un método sencillo, rápido y fácil para la síntesis de óxido de grafeno magnético (MGO) mediante la obtención en la superficie de GO con partículas de hierro (Fe³⁺). La caracterización de MGO se realizó mediante UV-VIS, FT-IR, MEB, DRX y VSM, se estudió la eliminación eficiente de iones de metales pesados como Pb⁺², Cr⁺³, Cu⁺², Zn⁺² y Ni⁺² utilizando espectroscopía de absorción atómica (EAA). El rendimiento de adsorción de MGO se

evaluó investigando el efecto de diferentes parámetros como pH, temperatura, tiempo de contacto y dosis de adsorbente. Las capacidades máximas de adsorción de Pb^{2+} fue 200 mg/g a pH 5, para Cr (III) y Cu (II) 24.330 mg/g y 62.893 mg/g a pH 6 respectivamente, para Zn (II) fue de 63.694 mg/g a pH 7 y Ni (II) 51.020 mg/g a pH 8. Los procesos de adsorción fueron espontáneos y endotérmicos, siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir y el modelo cinético de pseudo-segundo orden. También, se estudió la acción de MGO contra la actividad microbiana de E-Coli, Yersina Ruckeri y Antobacter Agglomerans. Los resultados demostraron que MGO es un adsorbente y desinfectante competente para el agua potable.

Como se muestra en la figura 2.8a se investigó el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de MGO, donde la máxima eficiencia de remoción se obtuvo: 89.612% para Pb^{+2} a pH 5, 92.03% para Cr^{+3} a pH 6, 92.43% para Cu^{+2} a pH 6, 90.38% para Zn^{+2} a pH 7 y 92.23% para Ni^{+2} a pH 8. El efecto del pH para cada metal podría describirse sobre la base del tamaño iónico y la quelación. A pH alto, la desprotonación de MGO mejoró la quelación entre MGO y el ión de metal pesado como se observó para Cr^{+3} , Cu^{+2} y Ni^{+2} .

El efecto de la dosis de MGO sobre el rendimiento de adsorción de iones de metales pesados se estudió mediante cantidades variables de MGO que van desde 0.002 g/L a 0.016 g/L como se muestra en la figura 2.9b, la capacidad de adsorción de iones metálicos disminuyó al aumentar la dosis de adsorbente. Esto podría deberse al aumento de la superficie del adsorbente y a la disponibilidad de más sitios de adsorción. La adsorción aumentó ligeramente con el aumento adicional de la dosis de adsorbente, lo que podría deberse a la saturación de los sitios de adsorción. Los autores lograron una mayor eficiencia de eliminación de 99.97 %, 97.78 %, 96.651 %, 91.88 %, y 95.28 % para Pb^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Ni^{+2} , respectivamente, con la dosis propuesta de MGO.

En este capítulo, se presentaron los diferentes materiales sintetizados y modificados a base de GO- Fe_3O_4 , para la remoción en agua de algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los estudios mostraron resultados similares, por ejemplo, la técnica de FT-IR mostró los grupos funcionales característicos, carbonilo, hidroxilo, epoxi y carboxilos presentes en la superficie de GO. Mientras que la DRX ilustró el desplazamiento hacia la izquierda en 12° , del pico principal del grafito, sin embargo, se apreciaron diferencias en las morfologías observadas por MEB de las nanopartículas

y su distribución sobre las láminas de GO. Particularmente, en la cuestión sobre la remoción de los metales Pb y Cu, los cuales son investigados en el presente trabajo, se observó una buena adsorción alrededor del 92 %, por parte de los distintos materiales modificados.

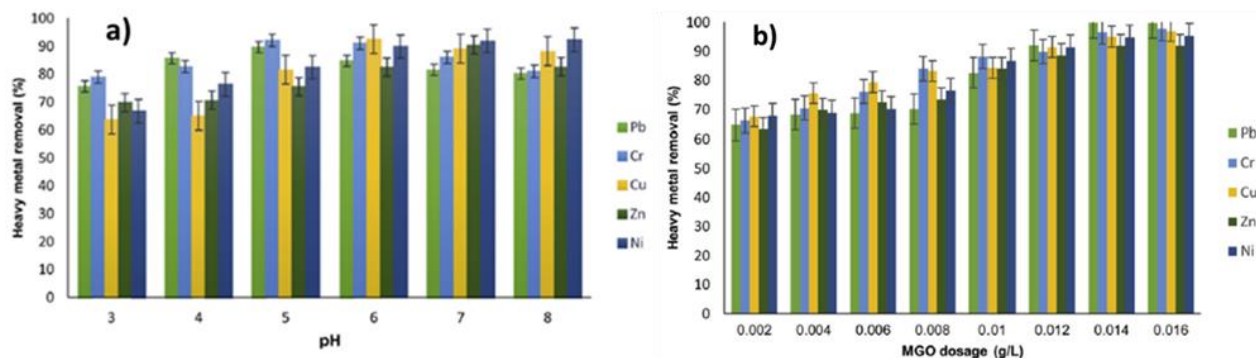


Figura 2.8. Eficiencia de remoción de metales pesados de MGO a) efecto del pH y b) efecto de la dosis de MGO ($C_0=60 \text{ mg L}^{-1}$, $V=100 \text{ mL}$, temperatura a 298 K) [106].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la síntesis de óxido de grafeno y la preparación de las pruebas de remoción de metales pesados, entre ellos el Pb^{2+} y Cu^{2+} , basados en nanopartículas de óxido de hierro y plata ancladas sobre las capas de grafeno, mediante un método de síntesis por precipitación química, el método de Hummers es actualmente el principal método para la preparación de GO, y el grafito es comúnmente elegido como material de partida debido a su disponibilidad y bajo coste. También se indica el procedimiento de remoción de estos materiales, realizado a partir de las soluciones estándar.

En la figura 3.1 se muestra el esquema de la metodología experimental que se realizó.

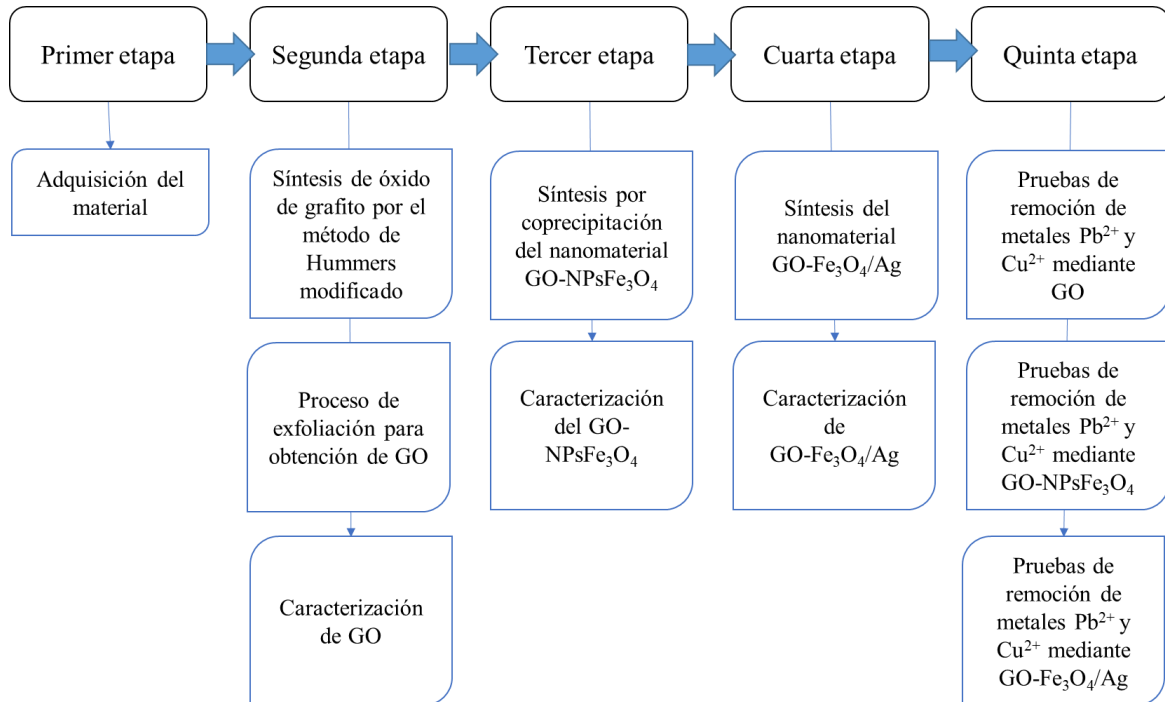


Figura 3.1. Esquema experimental realizado en este trabajo.

3.1 Materiales

Los productos químicos utilizados son los siguientes: ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99% de pureza), $NaBH_4$ (96% de pureza) y polivinilpirrolidona (PVP), polvo de grafito, permanganato de potasio ($KMnO_4$),

Cloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%), ácido fosfórico (H_2PO_4), ácido clorhídrico (HCl), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Todos los productos químicos son de calidad analítica y se adquirieron de Sigma-Aldrich y E-Mayer.

3.2 Síntesis de óxido de grafeno

La síntesis de los nanocompuestos se realizó en distintas etapas, para lo cual primero se preparó el óxido de grafito mediante el método de Hummers modificado por Marcano y Col [38]. En una síntesis típica, se añadió 1 g de polvo de grafito a 36 ml de H_2SO_4 y 4 ml de H_2PO_4 concentrado bajo agitación magnética y luego se agregó gradualmente 1.8 g de KMnO_4 bajo agitación durante 12 h a una temperatura de 50°C . Consecutivamente, para su enfriamiento, se agregó a la mezcla resultante, 40 ml de agua desionizada congelada y 3 ml de H_2O_2 , una vez agregada el color de la mezcla cambió de marrón a amarillo claro. Posteriormente, la mezcla resultante se lavó con una solución acuosa de HCl al 30% para eliminar los iones metálicos, seguido de agua destilada para eliminar el ácido, se centrifugó a 4000 rpm por 4 h y se desechó el sobrenadante, el sólido obtenido se lavó con etanol (20 ml) en centrifugación a 4000 rpm por 4 h y se retiró el sobrenadante (se repitió 2 veces este proceso). El sólido resultante de color marrón negro se separó mediante filtración en papel Whatman del número 42 y se lavó con éter (20 ml) posteriormente se pasó a filtración al vacío. Una vez filtrado, se retiró de la membrana y se desprendió el óxido de grafito mediante agua desionizada hasta retirarlo y se secó a 60°C durante 12 h.

3.3 Exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno (GO)

Para el proceso de exfoliación, se preparó óxido de grafito con una concentración de 4 mg / ml y luego se sometió a un tratamiento de ultrasonido durante 1 hora para el posterior anclaje de nanopartículas de Fe_3O_4 y Ag.

3.4 Síntesis de GO-Nps Fe_3O_4

El nanocompuesto GO- Fe_3O_4 se preparó por co-precipitando de las sales férricas y ferrosas pre-hidrolizadas en presencia de GO. Una suspensión acuosa de la solución GO (4 mg/ml) se preparó

mediante ultrasonido durante 60 minutos. La solución precursora (10 ml) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a (0.05 mol) y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol) se mezclaron bajo agitación durante 30 min, posteriormente la solución de GO se le agregó junto con las dos sales mezcladas bajo agitación constante durante 1 h hasta alcanzar una homogenización. Subsiguientemente, el NaBH_4 se agregó continuamente a la mezcla hasta obtener una suspensión negra y se envejeció durante 10 min. El precipitado negro resultante se separó mediante centrifugación y se lavó 2 veces con agua desionizada y 2 veces con etanol, después se prosiguió a su secado a 60 °C durante 24 h para su uso posterior.

3.5 Preparación del nanocompuesto GO- Fe_3O_4 /Ag

El nanocompuesto ternario GO- Fe_3O_4 /Ag, fue sintetizado por un método de co-precipitación a reflujo simple *in-situ*. En un procedimiento típico, se agregaron 4 mg/ml de polvos de GO- Fe_3O_4 en agua desionizada y luego se dispersaron durante 30 min en agitación magnética. Por otro lado, 5 mM de AgNO_3 se prepararon por separado. Posteriormente, 10 ml de solución de Ag se agregó a la suspensión de GO- Fe_3O_4 bajo agitación magnética constante. Después de 30 minutos de agitación, se vertieron en la mezcla anterior 10 ml de solución acuosa de NaBH_4 (5 mM) como agente reductor y el proceso continuó durante 15 min. Finalmente, el nanocompuesto precipitado GO- Fe_3O_4 /Ag se lavó con agua destilada y etanol para su posterior secado a 60 °C durante 12 h.

3.6 Evaluación de adsorción de Pb (II) y Cu (II) en solución acuosa mediante nanocompuestos.

Las pruebas de adsorción se realizaron utilizando las 3 estructuras de GO obtenidas previamente (GO, GO-NPs Fe_3O_4 y GO- Fe_3O_4 /Ag), se seleccionaron metales pesados como Pb^{+2} y Cu^{+2} como contaminantes objetivo para su estudio. Se realizaron experimentos cinéticos e isotermos en las condiciones óptimas de adsorción, es decir, tiempo de contacto (10-120 min) y dosis de adsorbente (0.002 a 0.01 g) a temperatura ambiente (25 °C), manteniendo los matraces sellados para minimizar el cambio de concentración de iones metálicos debido a la evaporación del agua. Las soluciones se analizaron mediante EAA para determinar la concentración de iones metálicos durante el tiempo de equilibrio.

3.6.1 Preparación de las soluciones de Pb^{+2} y Cu^{+2}

Para el estudio del efecto de adsorción que tiene el óxido de grafeno magnético sobre la remoción de Pb^{+2} y Cu^{+2} se prepararon soluciones de diferentes concentraciones (10, 25, 50, 75, 100 mg/L), se partió de una solución concentrada de 500 mg/L de cada ion metálico.

Partiendo de esta solución concentrada se hicieron los cálculos para las disoluciones de acuerdo a la siguiente formula:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde:

- C_1 = es la concentración inicial de la solución
- V_1 = volumen de la concentración inicial
- C_2 = es la concentración final
- V_2 = volumen de la concentración final

Una vez calculado el volumen que se necesita se toma una alícuota de la solución concentrada y se procedió a realizar las soluciones a diferentes concentraciones aforando con agua desionizada.

3.6.2 Experimentos de equilibrio

Las pruebas de adsorción se realizaron en un vaso de precipitado con agitación magnética a 120 rpm, el volumen utilizado fue de 250 ml de soluciones de Pb^{+2} y Cu^{+2} en las distintas concentraciones mencionadas anteriormente en el punto (3.6.1). Para la experimentación se varió la masa de cada absorbente de 0.002 a 0.010 g. Para monitorear la capacidad de adsorción del compuesto, se tomó una primera muestra de 10 ml a tiempo cero, subsecuentemente cada 25 min hasta llegar a 120 min.

3.6.3 Isotermas de adsorción

El estudio de isotermas se llevó a cabo variando la concentración inicial de los iones metálicos Pb (II) y Cu (II). Se tomaron diferentes concentraciones de solución de iones metálicos con pH 6 en

un matraz de 10 mL que se colocó en agitación. Se añadieron al matraz 0.01 g de GO, GO-Fe₃O₄, y GO-Fe₃O₄/Ag. Durante el experimento, se tomaron pequeñas muestras de las mezclas para su análisis a intervalos predeterminados y luego se centrifugaron durante 10 min para separar el sobrenadante y el adsorbente. Posteriormente, se determinó mediante EAA la concentración de iones metálicos en el sobrenadante transparente a diferentes intervalos de tiempo.

3.6.3.1 Cálculo de la capacidad de adsorción

Las soluciones de los nanoadsorbentes se analizará mediante EAA, para determinar la concentración de iones metálicos en el tiempo de equilibrio. La cantidad de iones metálicos adsorbidos en el adsorbente en el tiempo de equilibrio, Q_e , se calcula de la siguiente manera:

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde: C_o es la concentración inicial (mg/L) de iones metálicos, C_e es las concentraciones de metal en solución después de la adsorción(mg/L), V es el volumen de solución (mL) y m es el peso (mg) del adsorbente.

La eficiencia de eliminación de Pb²⁺ y Cu²⁺ se calculará utilizando la siguiente ecuación [39]:

$$E = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde E es la eficiencia de eliminación bajo adsorción en equilibrio.

3.6.3.2 Modelos de isotermas de adsorción

El comportamiento interactivo entre el adsorbato y los adsorbentes se describe fundamentalmente por isoterma de adsorción y es importante para investigar los mecanismos de sorción. La isoterma asume que los sitios superficiales adsorbentes tienen un espectro de diferentes energías de unión. Estas isotermas son útiles para estimar la cantidad total de adsorbente necesaria para adsorber una cantidad requerida de adsorbato de la solución. Existen varias ecuaciones de isoterma para el análisis de los datos obtenidos, donde se analizaron basándose en modelos de isotermas de

adsorción establecidos en el cual se utilizaron modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich para describir el comportamiento del proceso de adsorción que implica la interacción de la especie adsorbente.

3.6.3.3 Modelos isotérmicos de Langmuir

El modelo de isoterma de adsorción más simplista es la expresión de Langmuir, donde se supone que todos los sitios de adsorción poseen la misma afinidad por el adsorbato y que no son posibles interacciones entre los adsorbatos. El modelo de Langmuir asume una superficie homogénea y solo una absorción monocapa, por lo que la adsorción solo puede ocurrir en un número finito de ubicaciones. Además, no hay transmigración del adsorbato, entalpía constante y energía de activación. Puede expresarse mediante la siguiente ecuación de Langmuir:

$$Q_e = \frac{(Q_{max} * b * C_e)}{(1 + b * C_e)} \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

donde Q_e es la concentración de metal adsorbido, Q_{max} es la absorción específica máxima, C_e es la concentración residual de metal en la solución y b es la relación entre las tasas de adsorción y desorción. Esta ecuación 3.5 puede ser linealizada lo que permite calcular b y Q_{max} con datos empíricos del experimento isotérmico.

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{b * Q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad \text{(Ecuación 3.5)}$$

Una gráfica entre C_e^{-1} y Q_e^{-1} puede producir una línea recta, a partir de la cual se puede calcular la capacidad máxima de adsorción a partir de la intersección.

3.6.3.4 Modelos isotérmicos de Freundlich

Los modelos isotérmicos de Freundlich, fueron introducido por primera vez en 1906, se puede aplicar a la adsorción multicapa en superficies heterogéneas con una distribución no uniforme del calor de adsorción basándose en el supuesto de que los sitios de adsorción se distribuyen exponencialmente con respecto a su entalpía de adsorción. Aquí, la fase superficial adsorbente se

considera como multicapa. La adsorción favorable del modelo de adsorción se puede determinar a partir de la isoterma de Freundlich que se expresa en la ecuación 3.6:

$$Q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

con Q_e como la cantidad adsorbida, n como la intensidad de adsorción, K_f como la constante de Freundlich y C_e es la concentración residual del metal en la solución. Linealmente, la ecuación se expresa 3.7:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Donde, K_f es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción. El término $1/n$ es función de la fuerza de adsorción; un valor de <1 indica adsorción normal y > 1 indica adsorción cooperativa. Cuanto menor es el valor de n , mayor es la heterogeneidad de adsorción en el sistema, y " n " en el rango de 1 a 10 generalmente indica un proceso de adsorción favorable.

3.7 Caracterización

3.7.1 Microscopía electrónica de barrido

Este tipo de caracterización se utilizó para determinar el tamaño y forma de las partículas y de los nanocompuestos obtenidas utilizando un equipo JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM. Los análisis químicos se realizaron por espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las muestras se prepararon sobre un porta-muestras que es conductor de la electricidad (Cu), empleando una cinta de carbono conductora como soporte de los materiales.

3.7.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X, se utilizó para identificar los sólidos presentes usando el difractómetro Bruker modelo D8 Advance a 40 kV y 40 mA, empleando radiación $\text{Cu K}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$, los patrones se generaron bajo el rango angular $2\Theta=10-90^\circ$, con

una velocidad de muestreo de 0.6 seg/paso. Mediante esta técnica también se estima el tamaño de cristal a través de la ecuación de Debye-Scherrer's y la ley de Bragg (ecuación 3.8).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta_{hkl}} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

d = Distancia interplanar del cristal, en nm

Θ = Ángulo de difracción

λ = Longitud de onda de los rayos X, en nm

3.7.3 Espectroscopía de Infrarrojo

La técnica de espectroscopía infrarroja se empleó para identificar la presencia de determinados grupos funcionales de los materiales. Las muestras se prepararon por el método de la pastilla usando bromuro de potasio para obtener pastillas traslúcidas. Se utilizó un equipo Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca: Bruker, modelo Tensor 27. No. Serie T27 0680 04 dentro de un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.7.4 Espectroscopía de adsorción atómica

Los metales pesados en agua se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica mediante un equipo Perkin Elmer (3100) utilizando la norma NMX-AA-051-SCFI-2001. Los elementos que se determinaran son Cu^{2+} y Pb^{2+} , el método se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada bajo la ley de Beer-Lambert.

3.7.5 Espectroscopía de UV-vis

Se utilizó un espectrofotómetro Velab VE-5100UV para la medición de los compuestos, utilizando un barrido en el número de onda de 200 a 800 nm, mediante esta técnica se verificó la formación de GO y las NPs depositadas en GO, ya que estas NPs exhiben resonancia de plasmón superficial, característica típica de estos nanosólidos.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se mostrará la caracterización de los materiales obtenidos a través de la síntesis del óxido de grafeno, así como su decoración con nanopartículas de Fe_3O_4 y Ag, también se presenta la evaluación de la capacidad de adsorción de los iones Pb^{2+} y Cu^{2+} por parte de los nanocompuestos ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$) y su comparación con GO, a diferentes parámetros como la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto entre los mismos.

4.1 Caracterización del grafito precursor

4.1.1 Caracterización mediante MEB

Los resultados de MEB muestran las características morfológicas del grafito prístino. El C exhibe una estructura plana de capas apiladas como se observan en las figuras 4.1a) y b), que permiten apreciar la integridad estructural, así como el espesor del grafito precursor. Se puede observar en las imágenes un tamaño de partícula menor a 1 micra y una constitución homogénea en su estructura que presenta una cierta transparencia, considerando los bordes de las partículas que aparecen por debajo.

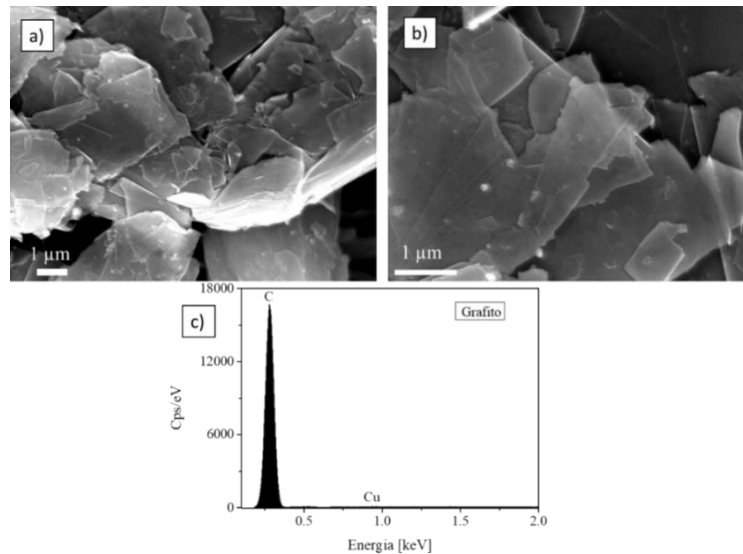


Figura 4.1. Imágenes de MEB del grafito comercial a diferentes ampliaciones; a) 10000 X, b) 20000 X y c) análisis químico mediante EDS.

El correspondiente análisis químico del grafito efectuado por medio de EDS es representado en la figura 4.1c), en donde se observan los elementos C y Cu, provenientes tanto del grafito comercial como del porta muestras utilizado. Esto sugiere un alto grado de pureza para su utilización en la síntesis del GO.

4.1.2 Difracción de rayos X

La figura 4.2 presenta las mediciones de DRX para investigar la estructura cristalina de la muestra a través de su difractograma, el cual presenta un pico característico cercano a 26.4° que corresponde al plano (002) con un espaciado $d = 0.346$ nm de la estructura hexagonal del grafito indexada con la tarjeta [01-089-8487], que también muestran las reflexiones de los sus planos (004) y (101).

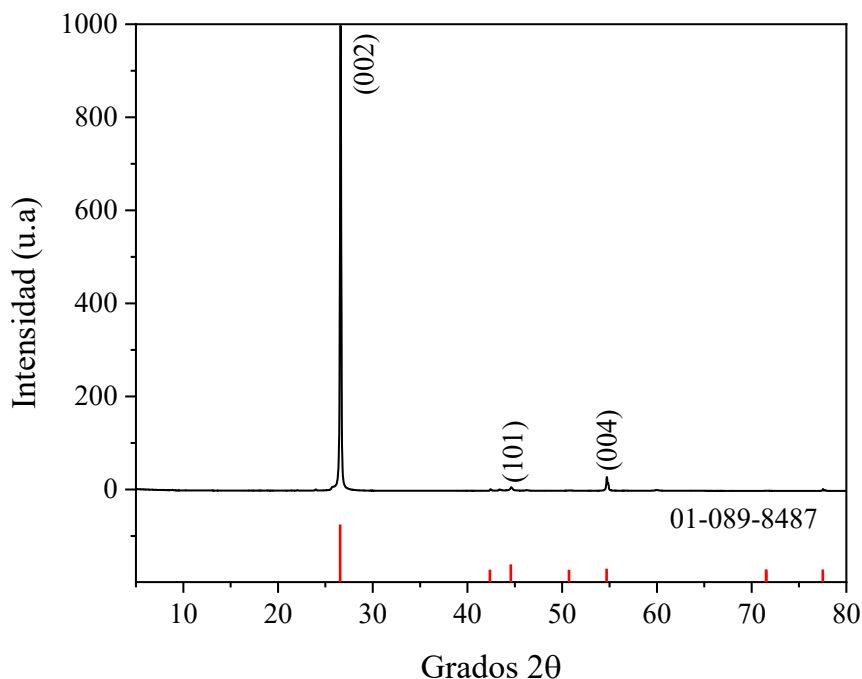


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X de C.

4.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de FT-IR se emplea para caracterizar los grupos funcionales de oxígeno presentes en carbón grafito, que se determinan mediante el análisis del espectro obtenido. La capacidad de

adsorción en la superficie de los materiales depende de la reactividad química de estos grupos. La figura 4.3 presenta el espectro del grafito, cuyas bandas OH y C=C corresponden al agua fisisorbida presente en la muestra y al carbón precursor, respectivamente.

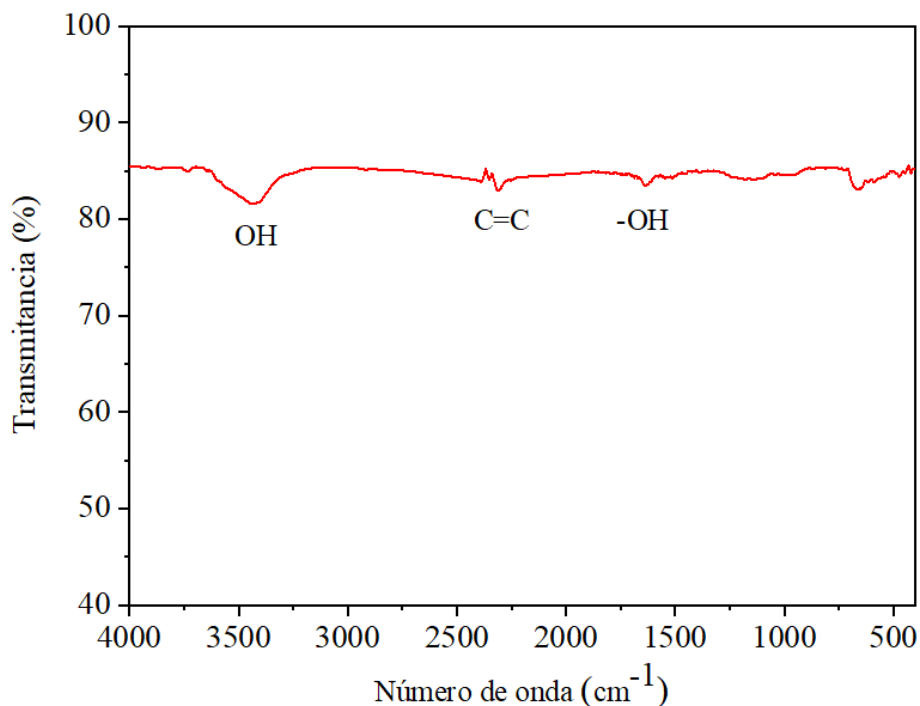


Figura 4.3. Espectros de FT-IR del C.

4.2 Obtención de óxido de grafeno (GO)

4.2.1 Cambio de color en la oxidación del grafito.

En la síntesis del material ocurren procesos durante la oxidación de grafito, que se pueden observar a simple vista siendo uno de ellos el cambio de color, la adición H_2SO_4 y H_3PO_4 al grafito precursor produce un ligero cambio de color negro; como se observa en la figura 4.4 a y b, la adicción de KMnO_4 origina el característico color verdoso que se transforma a marrón debido al consumo del agente oxidante (MnO_3^+ , Mn_2O_7) después de 12 h de reacción, mientras que en la figura 4.4 c, muestra el cambio a amarillo, a causa del baño de enfriamiento, dicho color es referente a los grupos de oxígeno presentes.

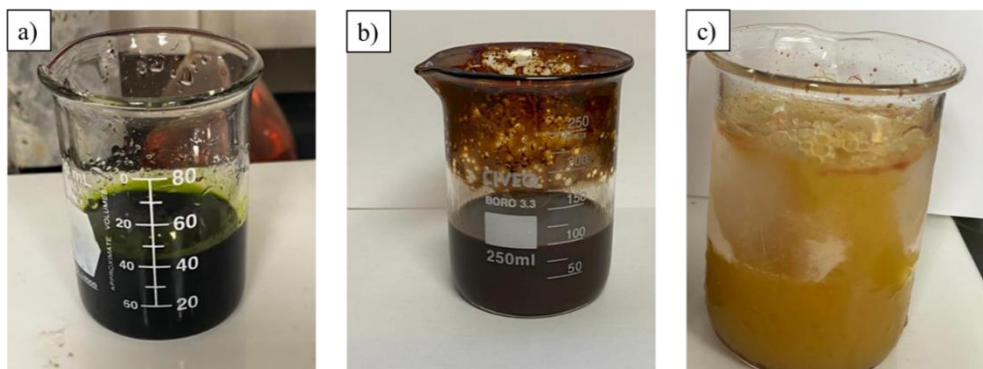
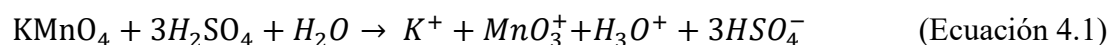


Figura 4.4. Cambio de coloración del óxido de grafito, a) adición de KMnO_4 , b) oxidación después de 12 h y c) baño en frío usando una mezcla de H_2O y H_2O_2 al 3%.

Aunque, el KMnO_4 es un oxidante comúnmente utilizado, la especie activa es el heptóxido de dimanganeso. Esta especie se forma a partir de la reacción 4.1- 4.2 [107].



4.2.2 Caracterización mediante MEB

La morfología de la superficie del GO se examinó mediante análisis MEB. Las figuras 4.5 a y b presentan las imágenes, en donde se observa una estructura de escamas de capas onduladas y dobladas, conteniendo una gran área superficial característica. Los bordes de las hojas exfoliadas se arrugan debido al proceso de oxidación, revelando una deformación atribuida al proceso de exfoliación y apilamiento. Esto muestra que la hoja se exfolia con éxito, a partir de grafito el cual consta de capas de grafeno apiladas. Además, dada la interacción π - π de la muestra, se puede observar una estructura rugosa típica y transparente. La figura 4.5b representa una amplificación de una zona doblada de la muestra en la figura 4.5a, donde el espesor del GO puede apreciarse claramente. De forma ideal, uno esperaría una sola capa, aunque la imagen corresponde a varias capas con un espesor nanométrico.

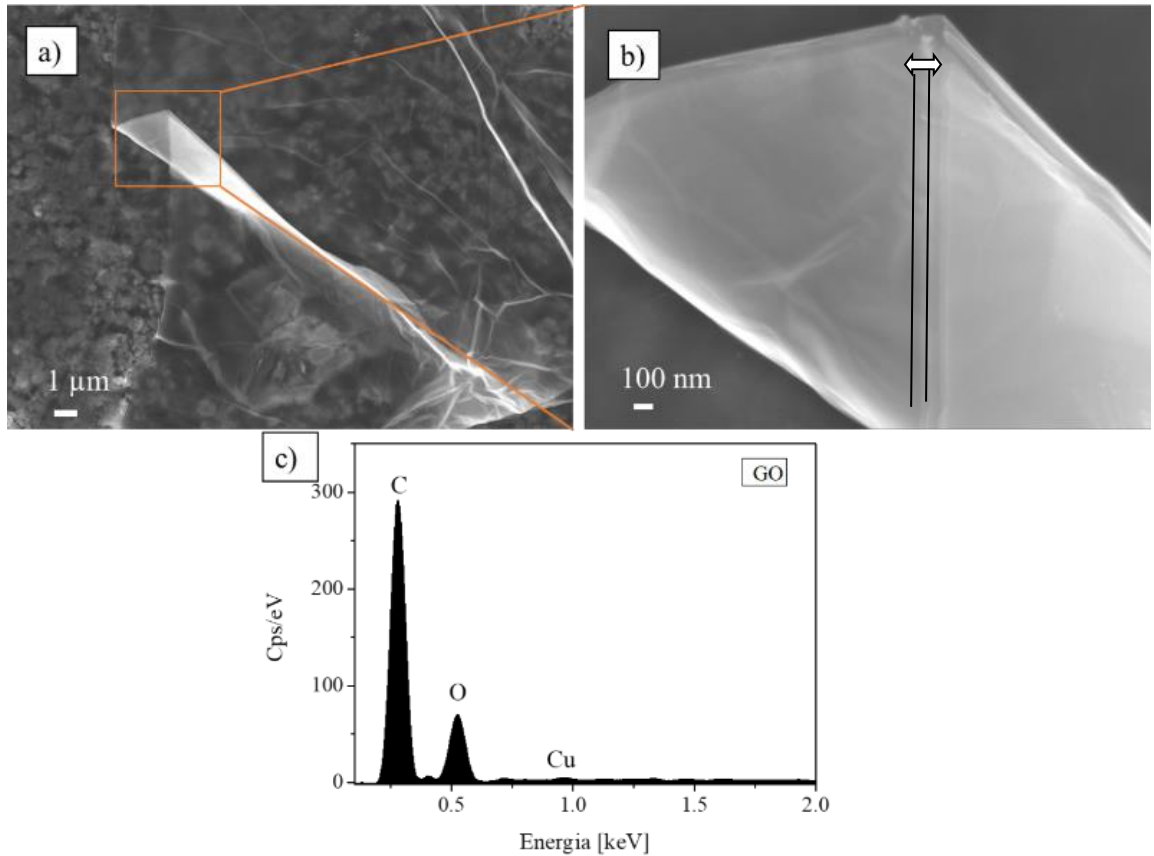


Figura 4.5. Imágenes de MEB correspondientes al GO, a) 5000 X, b) 40000 X, y c) análisis químico EDS.

Estos resultados indican que el método de incrustación/exfoliación permite reducir el número de capas constituyentes de grafito, para obtener grafeno multicapa. La figura 4.5 c ilustra el análisis químico puntual efectuado mediante EDS, en el cual se aprecian los elementos C, O y Cu, los dos primeros correspondientes a la oxidación del grafito para la formación de GO, mientras que el tercero pertenece al portamuestras.

4.2.2 Difracción de rayos X

La figura 4.6 b) despliega el difractograma correspondiente al GO que presenta un pico característico en un ángulo $2\theta = 10^\circ$, perteneciente al plano cristalino de los índices de Miller (001) que se indexan a la tarjeta correspondiente (00-065-1528) con un espaciamiento $d = 0.88$ nm. El

aumento en el espaciado d , con respecto al grafito (Fig. 4.4a), se atribuye a la intercalación de las moléculas de agua y la adición de grupos funcionales que contienen oxígeno en la estructura del grafito debido a un fuerte proceso de oxidación. Esto significa que el GO, está funcionalizado con diferentes grupos oxigenados. La pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de estos grupos oxigenados (los que provocan mayor distancia entre capas), son los causantes de la ruptura de la malla (plano basal del GO), y los causantes de que las hojas se vuelvan altamente hidrofílicas, debilitando las interacciones de Van der Waals que interaccionan entre los orbitales. No obstante, la restauración de la malla se puede recuperar mediante la restauración de enlaces sp^2 , por lo que unas de las reacciones más importantes en la preparación de grafeno es la reducción de GO. Los valores obtenidos para el óxido de grafeno se encuentran dentro de los rangos reportados previamente [45, 100, 102], por lo que se confirma su estructura modificando la del grafito.

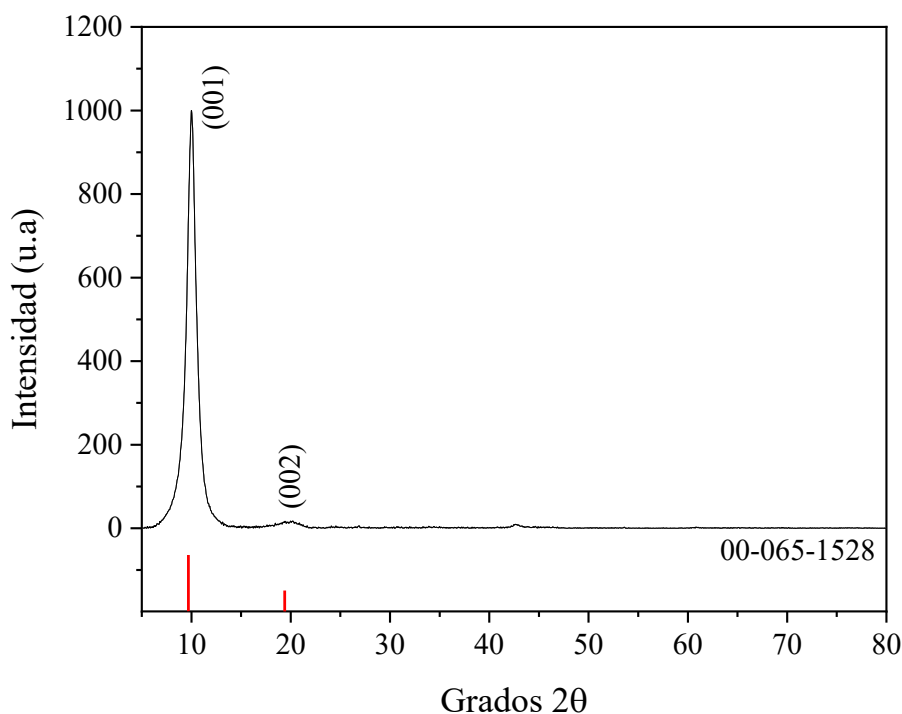


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos-X de GO.

El ancho promedio del cristal indica la formación del material en su fase estratificada, es decir, manteniendo el tamaño vertical ordenado del grafito. Se puede calcular usando la ecuación de Debye-Scheller [108]. El ancho a la altura media del pico, que se abrevia como FWHM (acrónimo

en inglés, Full Width at Half Maximum), correspondiente al plano (001) de grafito y GO, obteniéndose un valor de 7 nm. Al mismo tiempo, el número medio de capas (N) de grafeno y sus derivados se puede calcular según el aumento del pico en intensidad. Combinando las ecuaciones de Debye-Scherrer y Bragg, obtenemos la expresión para N [109]:

$$N = \frac{D}{d} + 1 \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

Donde D, es el ancho medio del cristal y d es el espaciado interplanar. Sustituyendo el valor de la ecuación anterior, se calcula que el número de capas del GO sintetizado tiene un valor de 9. En la literatura se ha mencionado que para ser considerado GO el valor de número de capas debe de ser inferior a 10 [110].

4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 4.7 presenta el espectro generado por la estructura del GO, en donde se observan las bandas intensas ubicadas en 3417 y 3002 cm^{-1} , que se asignan a las vibraciones de estiramiento del grupo O–H atribuido a la humedad de la muestra o al posible grupo funcional COOH en la estructura, mientras que, la banda aguda ubicada en 1636 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento y flexión de los grupos OH de las moléculas de agua adsorbidas por el óxido de grafeno [111]. Las bandas intensas de absorción en 2918 y 2850 cm^{-1} representan las vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas del CH_2 [103]. La banda ubicada en 1725 cm^{-1} corresponde a los grupos funcionales carbonilo (C=O) y ácido carboxílico presentes en los bordes del GO [112, 113].

La banda ubicada en 1636 cm^{-1} está relacionada con un doble enlace conjugado (C=C). La banda de absorción en 1564 cm^{-1} pertenece a la vibración de estiramiento del C-O del ácido carboxílico y restauración de las redes de carbono sp^2 [114]. La banda ubicada en 1080 cm^{-1} está relacionada al modo de flexión de los grupos hidroxilos C–OH. Finalmente, el espectro muestra la banda ubicada a 1051 cm^{-1} que corresponde a un estiramiento asignado a las vibraciones del grupo alcoxi C–O [115].

Tabla 4.1. Asignación de bandas de absorción IR características de GO.

Longitud de onda cm^{-1}	Grupo funcional
3417-3002	Vibración de estiramiento OH
2915-2848	Estiramiento simétrico y asimétrico vibración de $-\text{CH}_2-$
1726	$-\text{C}=\text{O}$ vibración de estiramiento
1636	$\text{C}=\text{C}$ vibración y flexión de OH
1564	C-O grupo del ácido carboxílico
1052	C-O estiramiento de grupo carbonilo

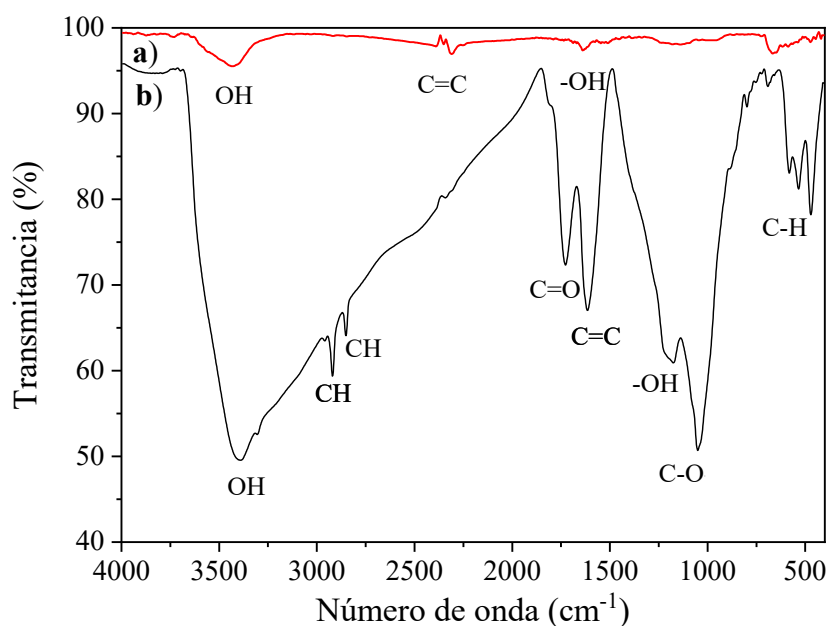


Figura 4.7. Espectros de FT-IR, a) grafito y b) GO.

Las bandas de absorción características se resumen en la Tabla 4.1. Por tanto, se puede concluir que la muestra tiene grupos funcionales como el alcoxi, carbonilo, carboxilo y enlaces simples de carbono-oxígeno, lo que indica la oxidación del grafito a GO. El espectro de FT-IR para GO y grafito muestran bandas similares en los enlaces característicos, es importante darse cuenta que incluso cuando la relación oxígeno-carbono varía considerablemente para los materiales grafito y

GO, es posible identificar bandas bien definidas entre ellos y, por tanto, concluir sobre la estructura molecular de cada alótropo. Sin embargo, se observa una menor transmitancia en grafito, lo que se asocia a una menor abundancia de enlaces. Además, la presencia de los grupos funcionales que contienen oxígeno, como C = O y C – O, y los grupos polares, especialmente los hidroxilo en la superficie, dan como resultado la formación de enlaces de hidrógeno entre el GO y las moléculas de agua; esto explica además la naturaleza hidrófila que mejoraría para este estudio la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} debido a las cargas negativas del material. También se confirmó que el grafito se oxidó a GO consistente con la literatura en trabajos similares reportados anteriormente [112-115].

4.2.4 Espectroscopía de UV-Vis del GO

La propiedad de absorción óptica de la dispersión acuosa de GO, se determinó mediante espectroscopía UV-Vis. La figura 4.8 b) muestra el espectro de GO, en donde se observan sus dos bandas de absorción características ubicadas en 230 y 303 nm que indican una fuerte transición π - π^* del anillo aromático C–C y una transición débil n - π^* del enlace C=O, respectivamente, los espectros de absorción de GO se han informado en diversas publicaciones [116, 117]. El resultado indicó claramente la presencia de un anillo de carbono insaturado y grupos funcionales que contienen oxígeno en la estructura. La observación fue análoga a los resultados de FT-IR.

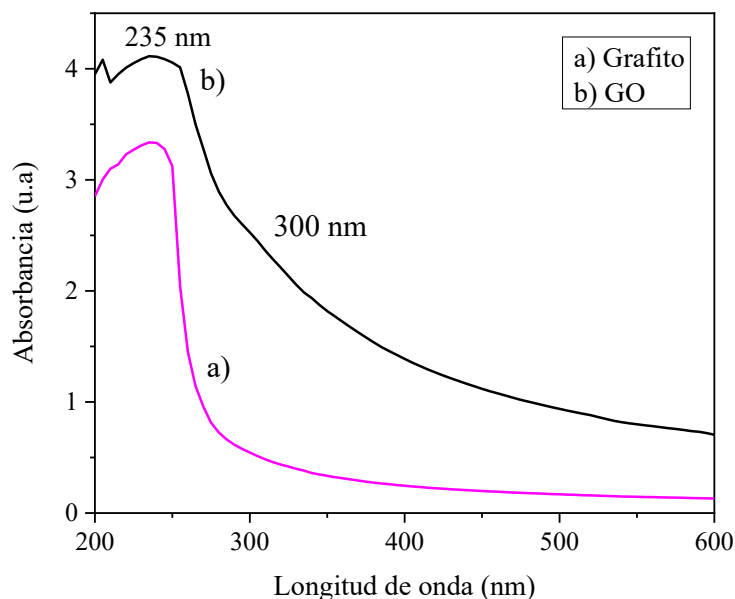


Figura 4.8. Espectros de UV-vis; a) C y b) GO.

4.3 Caracterización del nanocompuesto GO-Fe₃O₄

A continuación, se presentan los resultados de las distintas técnicas de caracterización para conocer los detalles estructurales del nanocompuesto sintetizado.

4.3.1 Difracción de rayos X

La figura 4.9 muestra el patrón de DRX del nanocompuesto GO-Fe₃O₄, en donde se presentan los picos de difracción ubicados en: 18.65, 30.38, 35.77, 43.41, 53.68, 57.41 y 62.98° que se indexaron a los índices de Miller (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440), que corresponden respectivamente, al patrón típico cúbico centrado en las caras de Fe₃O₄ que implica la existencia de óxido magnético [118, 119]. Las difracciones características del óxido de hierro coinciden con la tarjeta (01-075-0449). También se observó la fase de FeHO₂ del sistema ortorrómbico, donde sus reflexiones principales a 14.2°, 27.14° y 47.13° se indexan los planos (020), (120) y (051) correspondientes a la tarjeta (01-076-2301). Los picos muestran alta intensidad y una anchura de pico, indicativa de una naturaleza cristalina alta correspondiente al 75% (ver anexo 1). Además, los picos amplios sugieren que las nanopartículas tienen tamaños pequeños, cuya determinación fue basada en la ecuación de Debye Scherrer, dando como resultado un tamaño de grano de 18 nm.

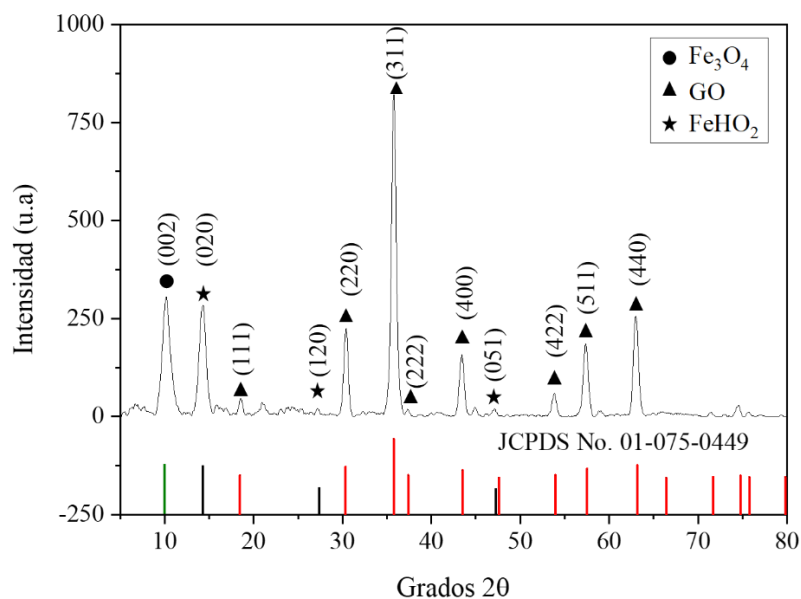


Figura 4.9. Difractograma de rayos X de GO-Fe₃O₄.

También se notó que el pico de difracción de GO está presente en el GO-Fe₃O₄; la razón puede ser que las estructuras cristalinas de GO se cambiaron a través de la intercalación de nanopartículas de Fe₃O₄ en las capas de GO durante la síntesis, lo que aumenta la distancia entre capas de las hojas, otra razón por la que se observan picos de carbono, es debido a la presencia de magnetita que reduce la agregación de láminas de GO, lo que da como resultado más óxido de grafeno monocapa y monodispersidad de las NPs de Fe₃O₄, lo que lleva a que se observen picos menos intensos. En tercer lugar, las señales fuertes de los óxidos de hierro tienden a abrumar a los picos de carbono débiles. El resultado también indicó que las NPsFe₃O₄ se unen a GO con éxito con respecto a varios resultados similares [100, 106].

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La figura 4.10 a), presenta la morfología esférica de las nanopartículas de Fe₃O₄ registrada por MEB, de las nanopartículas de óxido de hierro sobre las láminas onduladas y arrugadas de óxido de grafeno. También se muestra que las películas son transparentes conteniendo abundancia de nanopartículas bien dispersas sobre su superficie. Las imágenes MEB mostraron una estructura con partículas muy pequeñas de 24 nm, distribuidas en la mayor parte del GO anclándose en la superficie de las láminas, la presencia de nanopartículas de magnetita dispersas en la superficie sugiere que se forma un material híbrido GO-NPsFe₃O₄, no se observan aglomeraciones en el material lo que podría deberse a las condiciones de agitación, y a la estructura de pliegues del GO donde la nucleación de los iones se anclan en la superficie, especialmente en los grupos OH o en la rugosidad de la superficie. La disminución en la aglomeración de NPs de Fe₃O₄ mostró interacciones eficientes entre los dos materiales durante el procedimiento de síntesis, estos resultados son similares a los reportados en otros estudios [100, 118, 120].

En este estudio se redujeron los sitios de aglomeración y el tamaño de las NPs de Fe₃O₄ en comparación a otros estudios [100, 102], lo que resulta en un aumento del área de superficie específica, así como, en los sitios de adsorción del material [119]. La variedad de grupos funcionales de oxígeno en las hojas de GO favorece que los complejos de hierro se anclen de manera homogénea en la superficie hidroxilada de GO dando lugar a que las nanopartículas de Fe₃O₄ puedan distribuirse homogéneamente sin aglomeración [103].

Se puede observar que las NP de Fe_3O_4 se han recubierto en la superficie de GO y sus cantidades de carga se controlaron eficazmente cambiando la relación de masa de alimentación de Fe_3O_4 a GO (9:1) como lo reporta He y Col. [120]. Discurremos que las NP de Fe_3O_4 estaban unidas de manera estable a la superficie GO mediante enlaces químicos. Para apoyar esta suposición los híbridos GO-NPs Fe_3O_4 resultantes puede separarse inmediatamente de la mezcla de reacción una vez que se colocó un imán cerca (ver figura 4.10 d) y la solución se volvió incolora lo que sugiere la formación de enlaces químicos entre las NP de Fe_3O_4 y GO [120]. El crecimiento *in situ* de NPs de Fe_3O_4 en GO evita la conglomeración de NPs de Fe_3O_4 , después de un largo tiempo de sonicación durante la preparación de la muestra.

En la figura 4.10 c) se muestra la composición química elemental, mediante análisis EDS, de la superficie del adsorbente, en donde se puede observar los elementos; C y O referentes al GO y el Fe atribuido a las nanopartículas. Estos resultados confirman los obtenidos mediante MEB y DRX.

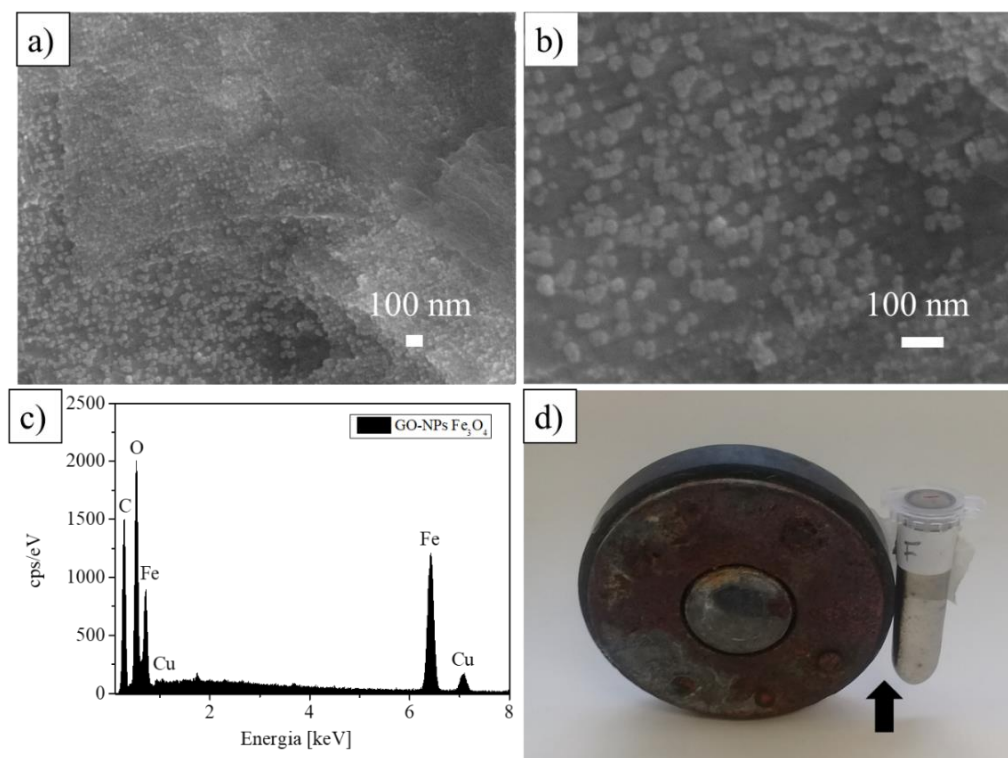


Figura 4.10. Imágenes de MEB del nanocompuesto GO-NPs Fe_3O_4 a ampliificaciones de a) 40000X, b) 100000X, c) análisis químico EDS y d) aplicación de campo magnético.

La figura 4.11 presenta el histograma de distribución del tamaño de partícula de Fe_3O_4 determinado a partir de las imágenes MEB, se muestra una variación del tamaño, encontrándose en el rango de 10 a 30 nm con un diámetro promedio de 24 nm presentando una desviación estándar de 0.44262.

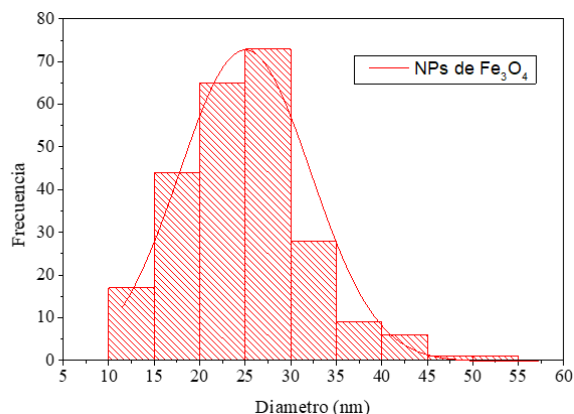


Figura 4.11. Distribución de tamaño de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La figura 4.12a muestra el espectro FT-IR de $\text{GO-NPsFe}_3\text{O}_4$ que presenta picos agudos alrededor de 580 cm^{-1} , que pertenecen a una banda fuerte de absorción y vibración de estiramiento atribuidos a la unión Fe-O en sitios tetraédricos y octaédricos. El análisis de IR confirma que las partículas de Fe_3O_4 se han decorado en la superficie de GO, reduciéndose los grupos funcionales en la superficie de GO, como muestran estudios similares [89, 101, 108]. Este resultado fue consistente con los resultados de DRX, que prueba la formación de Fe_3O_4 en la estructura del nanocomposito.

Todos los picos de GO permanecieron en los espectros de $\text{GO-NPsFe}_3\text{O}_4$ con intensidades significativamente disminuidas después de la deposición química de iones de hierro sobre las hojas de GO. La disminución en la intensidad de las oscilaciones en GO 1725 y 1599 cm^{-1} en $\text{GO-NPsFe}_3\text{O}_4$ muestra que la decoración de iones Fe^{2+} se asocia con posiciones de alta electronegatividad en la superficie de GO (grupos OH, C = O y COOH) [88]. Por lo tanto, estos resultados implican que el grupo funcional que contiene oxígeno en el híbrido podría reducirse o modificarse durante el proceso de hibridación desapareciendo y disminuyendo sus bandas. Estos resultados son similares a los mencionados por Hu y Col. [121, 122].

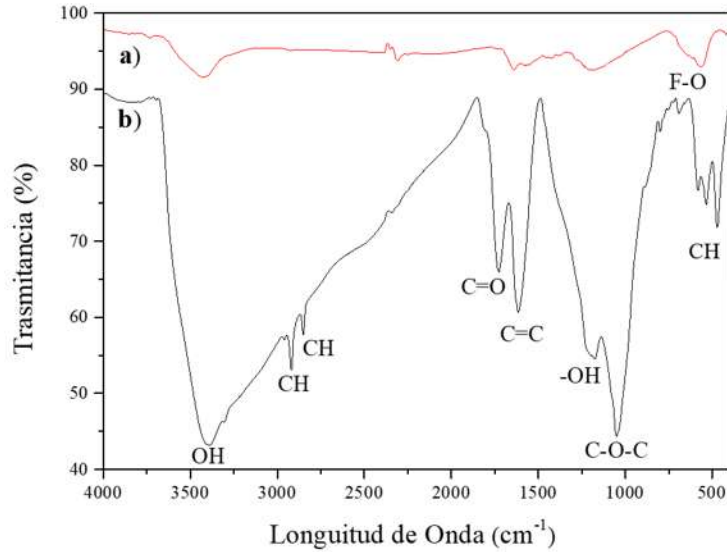


Figura 4.12. Espectro FT-IR de a) nanocompuesto GO-NPsFe₃O₄ y b) GO.

4.3.4 Espectroscopía de UV-vis

La figura 4.13 exhibe el espectro UV-vis del nanocompuesto GO-NPsFe₃O₄ en donde se debería presentar una banda característica a 345 nm que correspondería a la absorción de las nanopartículas de Fe₃O₄ reportado previamente por Farooq y Col. [106]. No obstante, esta banda característica no se detectó, a pesar de la determinación clara de estas partículas mediante las imágenes directas (MEB) y el análisis estructural (DRX). La ausencia de esa banda (Fe₃O₄), puede deberse a la muy pronunciada del GO, la cual genera un alto ruido instrumental en el que queda enmascarado el Fe₃O₄. La banda característico del GO-NPsFe₃O₄ apareció a 205 nm, que se presenta desplazado de su posición reportada (238 nm) [123]. Esta desviación al rojo se debe a la introducción de partículas de Fe₃O₄ en la superficie de GO, lo que también conduce a la unión covalente de Fe₃O₄ en las nanohojas de GO.

Además de las bandas características del GO, según lo reportado por otros autores [119, 124], la magnetita, así como otros óxidos de hierro, muestran la deslocalización de electrones inducida térmicamente entre Fe²⁺ y Fe³⁺. Es de destacar que, la transición π - π^* ligeramente desplazada al rojo en comparación con la muestra de GO, es inusual para los materiales híbridos basados en GO. Por ejemplo, los híbridos de metal-GO sintetizados por un método de precipitación exhibieron un

gran desplazamiento al rojo de 11-20 nm, que puede haber resultado del apilamiento π - π entre los GO debido a la hidrofilia reducida del GO durante la reacción de precipitación [105].

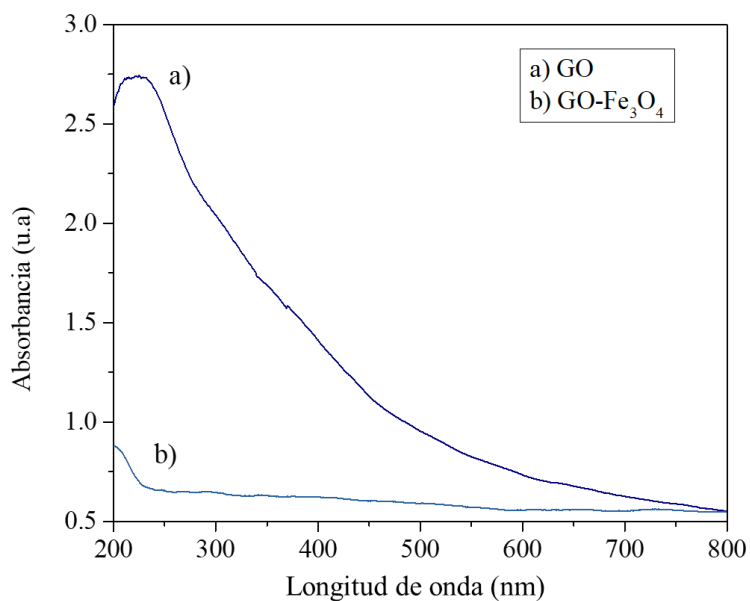


Figura 4.13. Espectro de UV-vis de a) GO y b) GO-Fe₃O₄.

4.4 Caracterización del compuesto GO-Fe₃O₄/Ag

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La figura 4.14 a-b presenta las imágenes de MEB, donde se pueden observar las morfologías de las NPsAg y NPsFe₃O₄ distribuidas en la superficie de GO, registradas a diferentes ampliaciones a) 40000X y b) 100000X. En ambas micrografías, se muestran nanoestructuras tanto de Ag como de Fe₃O₄ que nuclearon por separado en las láminas. Las NPsAg presentan la morfología esférica y de encadenamiento depositándose en la superficie del GO-Fe₃O₄, sin embargo, se observó agregación de NPsAg probablemente debido a la falta de centros de nucleación disponibles en la superficie [125]. Como se observó anteriormente en la figura 4.10, las partículas preparadas de Fe₃O₄ en las láminas de GO mantuvieron su tamaño y morfología después del crecimiento de las NpsAg, la deposición de nanopartículas de Ag y Fe₃O₄ en las hojas GO destruye el apilamiento regular de las hojas. En la figura 4.14 c se observa el análisis EDS que se llevó a cabo para identificar la composición elemental de los nanocompuestos GO-Fe₃O₄/Ag, donde los espectros

muestran la presencia de los elementos Ag, C, O y Fe, que representan a todos los elementos derivados de la muestra y por consiguiente se obtiene una alta pureza de los productos. Como se observa en la figura 4.15, el tamaño promedio de las Nps de Fe_3O_4 fue en promedio 27 nm, no obstante, las AgNPs esféricas fueron de un diámetro promedio de 75 nm [126].

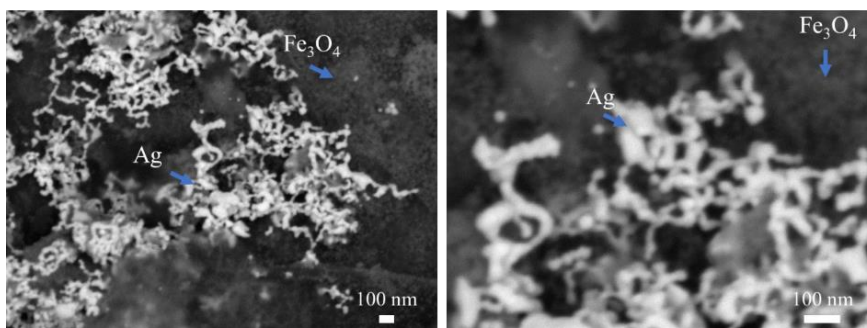


Figura 4.14. Imágenes de MEB del nanocompuesto GO- Fe_3O_4 /Ag a diferentes ampliaciones a) 40000X y b) 100000X.

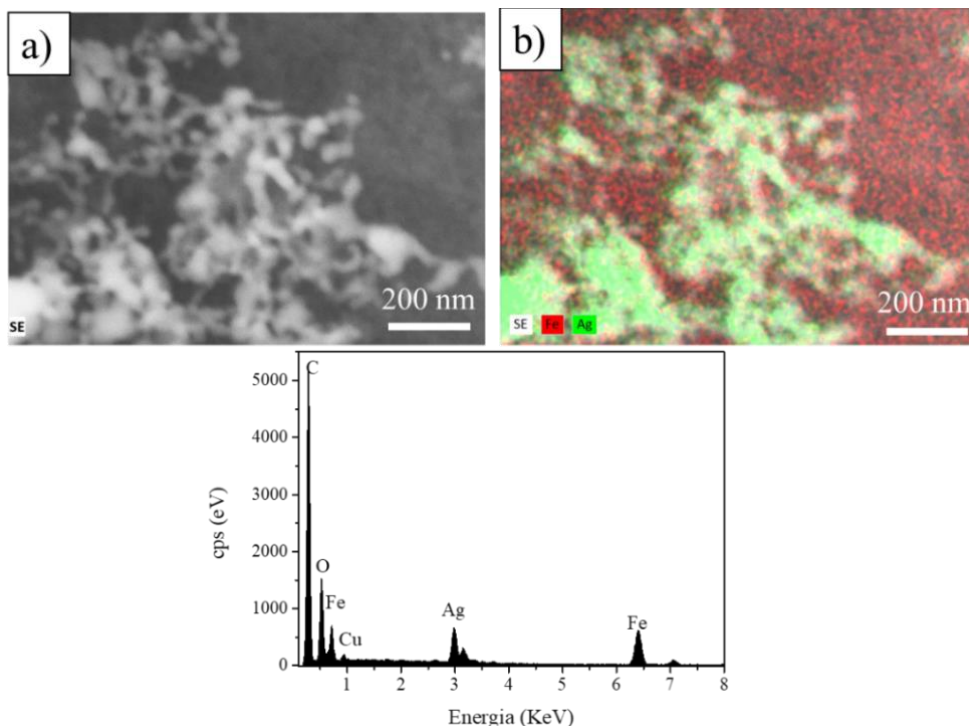


Figura 4.15. Mapeo elemental del nanohíbrido a-b) GO- Fe_3O_4 /Ag y c) análisis puntual EDS.

4.4.2 Difracción de rayos X

La identificación de las fases presentes en el GO-Fe₃O₄/Ag, se determinó mediante análisis de DRX en polvo. La figura 4.16 muestra los patrones de Ag con sus picos de difracción intensos situados en 38.2, 44.3, 64.5 y 77. 4° que se indexan a los planos (111), (200), (220) y (311) de la fase cúbica centrada en las caras de las nanopartículas de Ag (tarjeta no. 99-101-3078). Además, los picos bien definidos en 30, 36, 43, 57 y 63° fueron asignados a los índices de Miller (220), (311), (400), (511) y (440) del compuesto Fe₃O₄, respectivamente. La fase magnetita nanoestructurada fue indexada mediante la tarjeta no. 99-100-2398. No se observó el pico intenso característico de óxido de grafeno. Sin embargo, los picos de baja intensidad en el rango de 20 a 28° están relacionados con las escamas de óxido de grafeno [125-127]. También, se encuentra presente la fase FeHO₂ con una disminución de la reflexión en 14.27°.

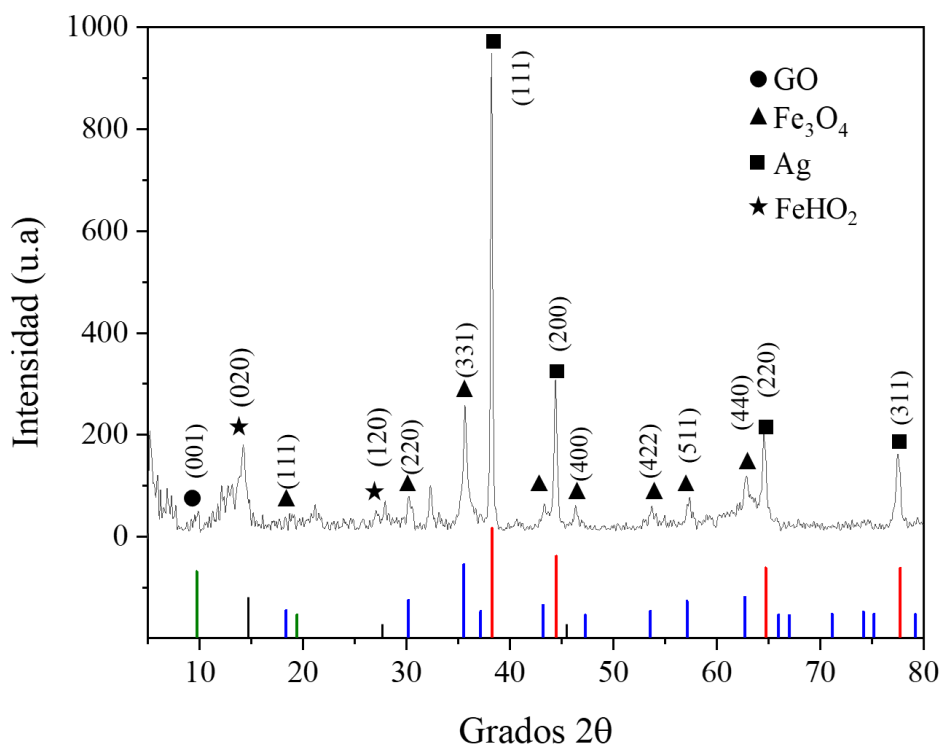


Figura 4.16. Difractograma de rayos X del nanocompuesto GO-Fe₃O₄/Ag.

Estos resultados junto a los obtenidos por MEB, indican que en el material se presentan nanoestructuras de Ag y Fe₃O₄ bien dispersas en las láminas de grafeno. Con base en la ecuación

de Scherrer, los tamaños de grano promedio de las nanopartículas de Ag y Fe_3O_4 en láminas de GO se calcularon en 52 y 18 nm, respectivamente [128]. Los datos aquí obtenidos se encuentran en una buena concordancia con aquellos derivados mediante MEB. Por lo tanto, se puede concluir que ambos tipos de nanopartículas estudiadas se depositaron con éxito en láminas de GO, lo cual coincide con estudios similares realizados anteriormente [127, 129].

4.4.3 Espectroscopía de infrarroja por transformada por Fourier

La figura 4.17 muestra los espectros FT-IR del nanocompuesto GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$. El espectro obtenido está de acuerdo con el correspondiente al GO- Fe_3O_4 presentado anteriormente en la figura 4.12, excepto por un pequeño desplazamiento al rojo. En la figura actual se observaron bandas características del óxido de grafeno, también bandas relacionadas con la vibración de estiramiento de Fe-O en torno a 580 cm^{-1} , respectivamente. Debido a la presencia de AgNPs, la banda del grupo C-O se desplaza al azul ubicándose en 1570 cm^{-1} [129].

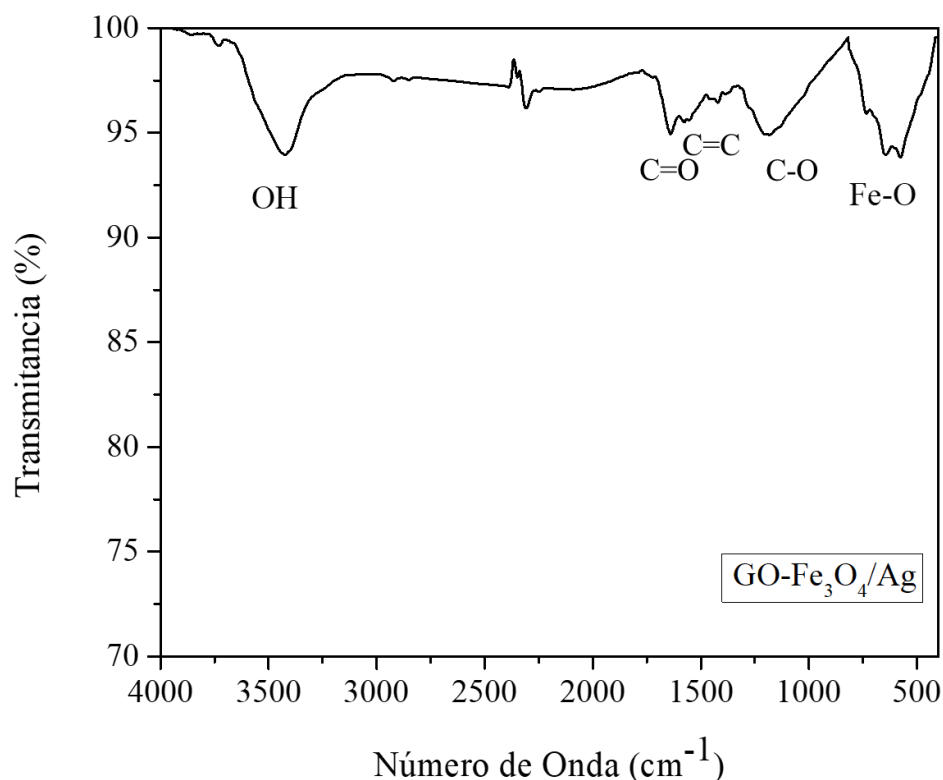


Figura 4.17. Espectro de FT-IR del nanocompuesto GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$.

4.4.4 Espectroscopía UV-vis de GO-Fe₃O₄/Ag

La figura 4.18 muestra los espectros de absorción de UV-vis del GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag. La curva de absorción del GO muestra una banda característica en aproximadamente 240 nm atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos C-C. El espectro de absorción de GO-Fe₃O₄/Ag exhibió dos bandas características, la primera ubicada en 213 nm que corresponde a la misma transición $\pi \rightarrow \pi^*$; se desplaza al azul con respecto al GO solo, en donde se ha reportado este desplazamiento, atribuido a la eliminación de algunos grupos funcionales [129]. La segunda banda ubicada en 396 nm, corresponde al SPR característico de la formación de nanopartículas de Ag en la superficie de GO [130]. Todos estos hallazgos indican la formación exitosa del nanocompuesto, además, estos resultados coinciden con los previamente presentados de las técnicas de MEB y DRX.

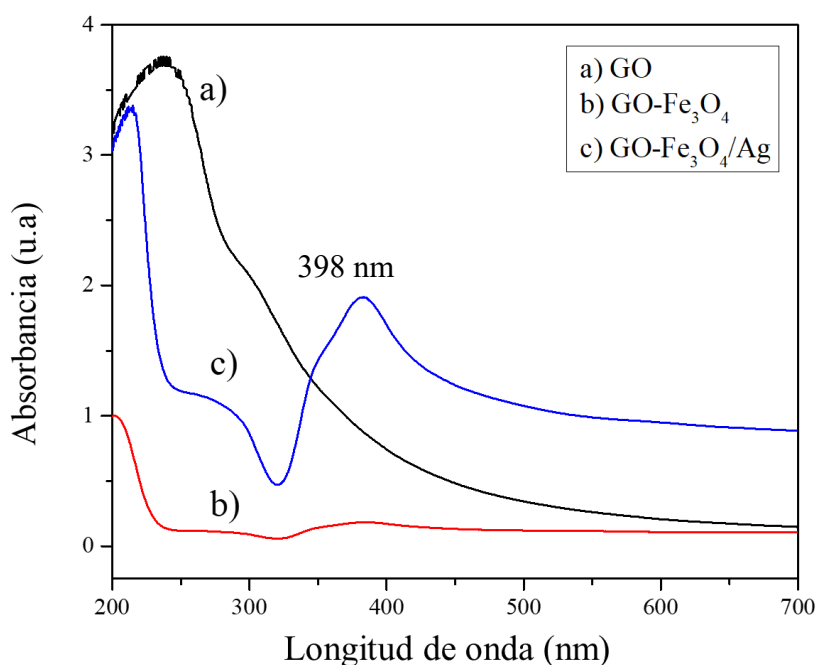


Figura 4.18. Espectro de los nanoadsorbentes: a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

4.5 Pruebas de remoción de Cu (II)

Se estudió la adsorción de Cu (II) sobre los adsorbentes sintetizados GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag mediante experimentos por lotes. Se estudió el efecto de parámetros experimentales

como la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto y la concentración inicial para investigar el proceso de adsorción de Cu (II).

4.5.1 Curva de calibración de adsorción de Cu (II)

En la figura 4.19 se muestra la curva de calibración del cobre, se midieron concentraciones de 0 a 1.6 mg/L. En la curva de calibración se muestra la linealidad de las concentraciones referentes a la absorbancia de acuerdo a la ley de Beer-Lambert, con un valor de correlación R^2 igual a 0.9984, cuyo valor representa una excelente calibración del equipo.

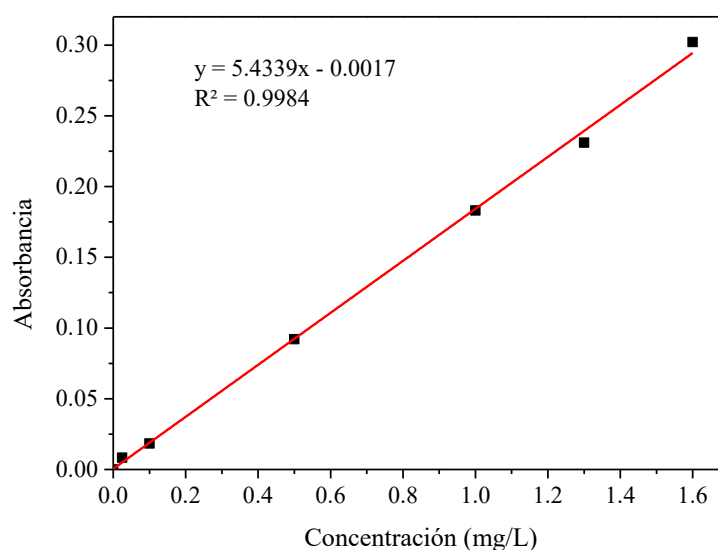


Figura 4.19. Curva de calibración de Cu (II) mediante EAA.

4.5.2 Efecto de la dosis del adsorbente en remoción de Cu (II)

El estudio de la dosis de adsorbente da una idea de la efectividad de un adsorbente y también muestra la capacidad del catión para ser adsorbido [131]. El efecto de la dosis de adsorbente se investigó mediante la adición de varias cantidades en el rango de 0.002 hasta 0.01 g en un volumen que contiene 10 ml de solución de Cu (II) a 50 mg/L, ajustando el pH en 6 en todos los experimentos.

La figura 4.20 muestra los porcentajes de remoción de Cu (II) a diferentes cantidades de GO, en donde se encontró que, con el aumento de la dosis hay un cambio en el porcentaje de eliminación, mostrando un incremento desde 11% con 0.002 g, al 47 % con la masa adsorbente de 0.01 g, con un tiempo de contacto de 120 min. El aumento de la dosis de adsorbente provoca igualmente un aumento de los sitios activos de sorción en la superficie del adsorbente [131]. Subsiguientemente, la dosis de adsorbente, se mantuvo, en todos los experimentos en 0.01 g para 10 ml a una concentración de 50 mg/L y pH=6, lo que se consideró suficiente para su eliminación.

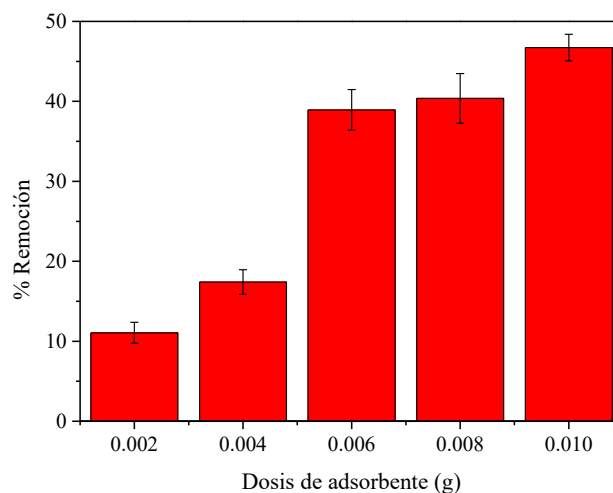


Figura 4.20. Efecto de la cantidad de adsorbente GO en remoción de Cu (II), concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto 120 min.

En la figura 4.21 se muestra la capacidad de eliminación de GO-Fe₃O₄ bajo las mismas condiciones implementadas en GO. Los datos de adsorción obtenidos revelan la eliminación del 48% de Cu (II) con un tiempo de contacto de 120 min, a una cantidad de adsorbente de 0.01 g. Dichos resultados muestran que, la adsorción no se mejoró significativamente con la presencia de nanopartículas de hierro.

La figura 4.22 muestra el análisis de adsorción por parte de GO-Fe₃O₄/Ag en la remoción de Cu (II), al observar el efecto que tiene la cantidad del material, se observa que el porcentaje de remoción fue de 0.6% para una dosis de 0.002 g y 8.5 % con una dosis de 0.01 g. No se muestra

un gran porcentaje en la remoción del Cu (II) con respecto a GO y GO-Fe₃O₄, utilizados anteriormente.

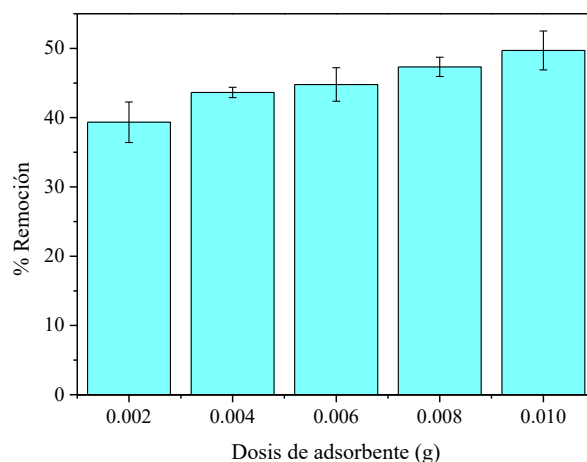


Figura 4.21. Efecto de la cantidad de adsorbente GO-Fe₃O₄ en remoción de Cu (II), en concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto de 120 min.

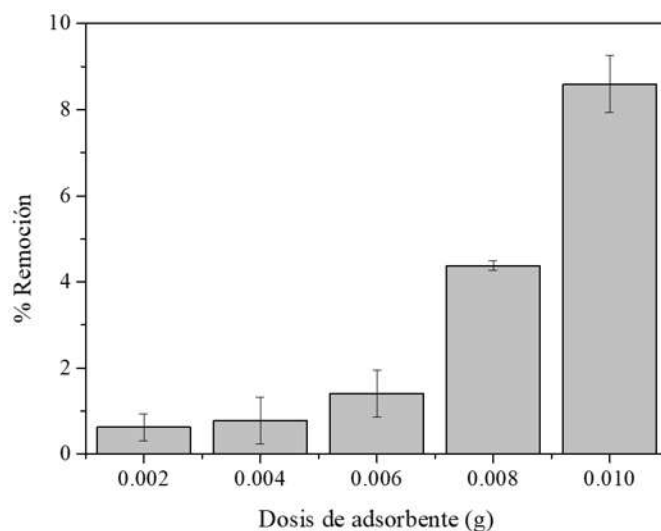


Figura 4.22. Efecto de la cantidad de adsorbente GO-Fe₃O₄/Ag en remoción de Cu (II), concentración inicial 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y tiempo de contacto 120min.

Al comparar la capacidad de adsorción de los 3 nanocompuestos se observa que el ion Cu (II) genera una interacción muy similar con las estructuras del GO y GO-Fe₃O₄. Esto se debe a que a

mayor grado de oxidación se ingresan más grupos funcionales en la superficie de GO, que le confieren una carga negativa, lo que los perfila como sitios activos capaces de generar interacciones electroestáticas con el contaminante soluble [132]. Por otra parte, se encuentra reportado que a mayor grado de oxidación se obtiene una mayor exfoliación de las láminas de GO, por lo que se debería contar con un aumento del área superficial disponible para llevar a cabo la adsorción [133]. En el caso del GO-Fe₃O₄/Ag, no se presentaron grandes interacciones con el Cu (II) posiblemente porque, no cuenta con la carga negativa de los grupos funcionales y por ende no hay atracción electrostática, cabe destacar que el proceso de nucleación del material, ocupó estos grupos funcionales como sitios de nucleación.

Por lo tanto, los resultados indican que hay una reducción en la adsorción, debido a la falta de sitios activos disponibles requeridos, no obstante, se obtiene que iones de cobre se depositan de forma individual disminuyendo la repulsión entre las moléculas ya adsorbidas con las que quedan en solución [134].

4.5.3 Efecto del tiempo de adsorción

Se muestra en la figura 4.23 en la curva (a), el efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de sorción del GO en la eliminación del Cu (II). El gráfico revela que la tasa de eliminación inicial fue progresiva llenándose los espacios en la superficie. Cómo se puede apreciar, en un tiempo de contacto de 120 min, se llega a alcanzar un 45 % de Cu (II) adsorbido en la superficie de GO. Este comportamiento ocurre en los grupos funcionales que contienen oxígeno y en los dominios π - π de GO.

En la misma figura en la curva (b), se observa el efecto de la variable tiempo en la adsorción por parte GO-Fe₃O₄, en la que se constata de manera constante la adsorción después de los 25 min hasta alcanzar un 44 % de remoción en 120 min. Aunque en GO-Fe₃O₄, la capacidad de adsorción fue un poco menor con referencia a GO, el tiempo de adsorción fue menor teniendo una adsorción del 20% en los primero 10 min; mientras, que el porcentaje de remoción fue de 5% en 10 min por parte del GO.

Se presenta en la curva (c) de esta figura 4.23, el análisis en el compuesto GO-Fe₃O₄/Ag que tiene un comportamiento en el cual, a los 10 min alcanza un 0.5 % de remoción de Cu (II), hasta llegar a un 9.5% de remoción a los 120 min de reacción. Por tanto, el nanocompuesto GO-Fe₃O₄/Ag no presenta una adsorción favorable para el catión de cobre posiblemente por la falta de sitios activos de carga negativa, como lo son los grupos carboxilos e hidroxilos. Otra posible interacción son las moléculas catiónicas ya adsorbidas que generan interacciones repulsivas con aquellas aún en solución, disminuyendo la capacidad de adsorción.

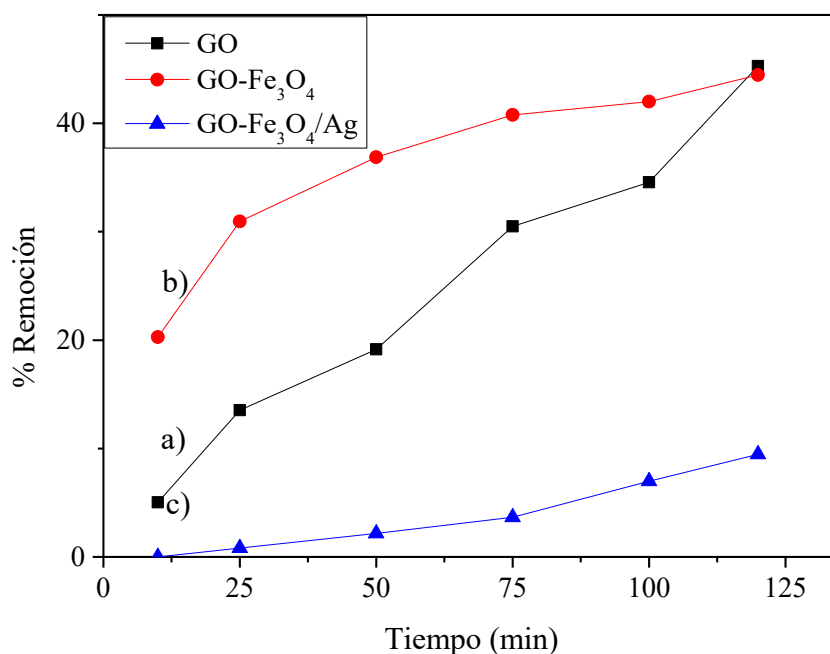


Figura 4.23. Efecto del tiempo de contacto a la concentración inicial de 50 mg/L, pH= 6, 10 ml y dosis de 0.01 g en: a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

4.6 Pruebas de remoción de Pb (II)

A través de experimentos por lotes, se estudió la adsorción de Pb (II) en los adsorbentes sintetizados GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag. Para estudiar el proceso de adsorción de los nanoabsorbentes sobre Pb (II), se estudiaron los efectos de la dosis del adsorbente, el tiempo de contacto y diferentes concentraciones. Para evitar la precipitación de los iones a adsorber Pb (II) se agregó una solución de NaOH 0.1 M.

4.6.1 Curva de calibración de adsorción de Pb (II)

La figura 4.24 muestra la curva de calibración de Pb (II) en un rango de concentración de 0 a 5 mg/L. La curva de calibración muestra la relación lineal entre la concentración y absorbancia de acuerdo a la ley Beer-Lambert. El valor de correlación R^2 fue igual a 0.9965, lo que representa una excelente calibración del dispositivo de EAA.

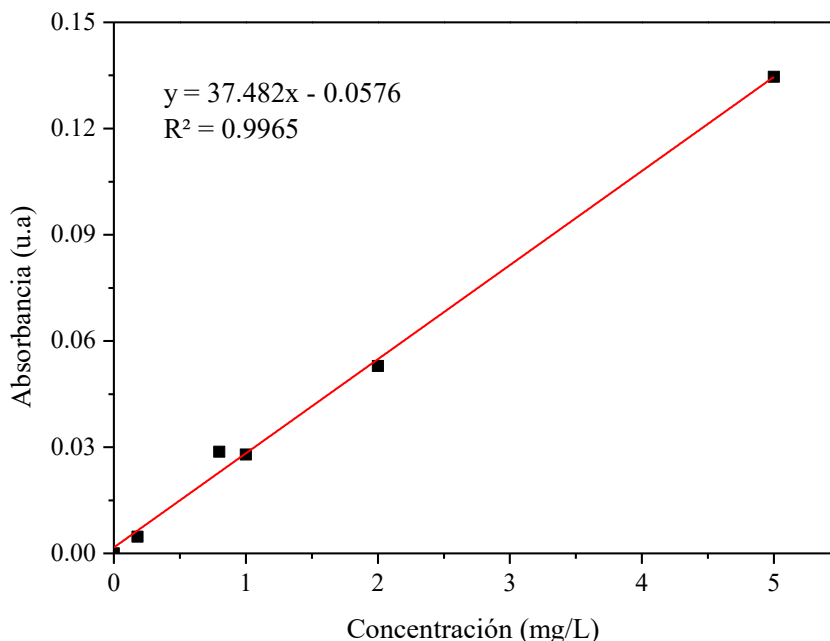


Figura 4.24. Curva de calibración de adsorción de Pb (II).

4.6.2 Efecto de dosis del adsorbente en remoción de Pb (II)

Los estudios de adsorción se realizaron principalmente mediante la técnica por lotes para obtener datos de equilibrio. Una serie de muestras de 10 ml con una concentración inicial de Pb (II) de 50 mg/L, se agitaron durante 2 h con las dosis variables de adsorbente (0.002 hasta 0.01 g), como se observa en la figura 4.25. De la curva se presenta un comportamiento lineal en la eficiencia de adsorción del Pb (II), además, con el aumento de la dosis de adsorbente del GO desde 0.002 hasta 0.01 g se logró un incremento en la eficiencia del 37 al 100 % (DS = 0.0052) de adsorción, lo cual es muy satisfactorio. Esto se atribuye a que, al aumentar la dosis de adsorbente, el número de sitios

activos aumenta, se presenta una superposición de sitios activos, y no referente a un aumento significativo en el área de superficie efectiva. Debido a que tanto las superficies de los adsorbentes como el plomo a remover poseen cargas opuestas, se deben considerar las interacciones electrostáticas como fuerzas atractivas, que favorece la capacidad de adsorción y la afinidad del contaminante [135].

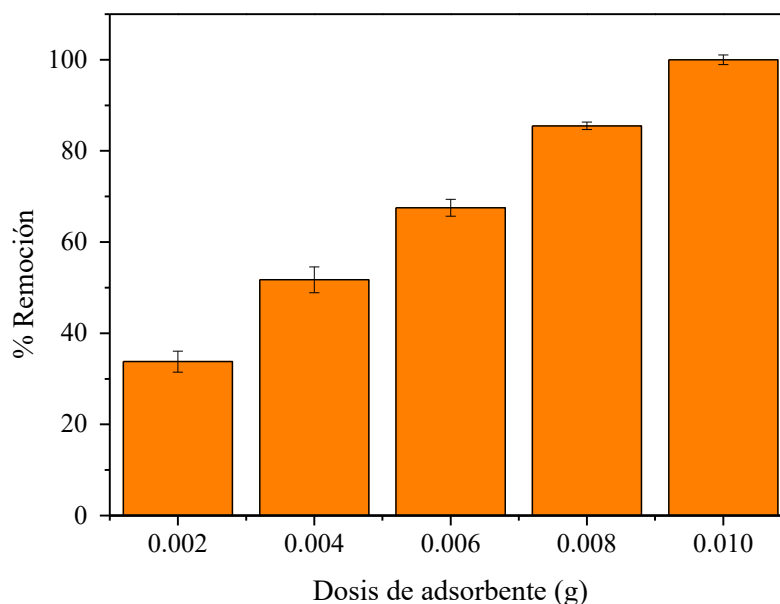


Figura 4.25. Prueba de remoción de Pb (II) usando GO en el tiempo de contacto de 120 min.

En la figura 4.26 se presenta el efecto de la dosis del adsorbente GO-Fe₃O₄ en la remoción de Pb (II), como se puede apreciar a diferente cantidad del adsorbente desde 0.002 hasta 0.01 g, se obtiene un porcentaje de remoción del 2 al 100 % respectivamente. La cantidad del adsorbente GO-Fe₃O₄ se comporta de manera similar al GO (ver figura 4.25) ya que ambos poseen estructuras derivadas del carbono. Esta adsorción puede ser atribuida a que se mantienen algunos grupos funcionales que generan sitios activos capaces de generar interacciones, principalmente por fuerzas de dispersión del tipo Van der Waals o interacciones π - π [133].

La figura 4.27 presenta el porcentaje de adsorción de Pb (II) del compuesto GO-Fe₃O₄/Ag presentando una capacidad de remoción del 16 al 100 % con dosis agregada de 0.002 a 0.01 g

correspondiente, sin embargo, estos porcentajes son iguales a los adsorbentes anteriormente mencionados. Una explicación de los valores de adsorción son las posibles interacciones electrostáticas, esto se debe a que la adsorción es llevada a cabo de forma horizontal a la superficie, debido a la presencia de la estructura de Ag.

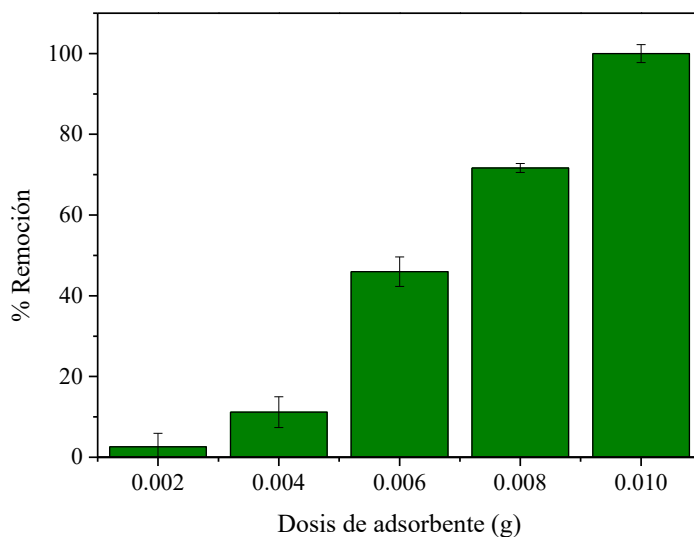


Figura 4.26. Prueba de remoción de Pb (II) usando GO-Fe₃O₄ en un tiempo de contacto de 120 min.

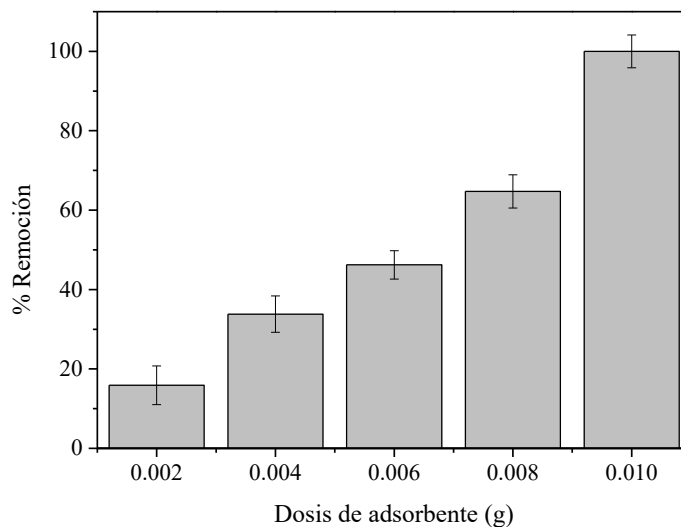


Figura 4.27. Prueba de remoción de Pb (II) usando GO-Fe₃O₄/Ag en un tiempo de contacto de 120 min.

Al comparar la capacidad de adsorción de los 3 nanocompuestos se aprecia que el Pb (II) posee una mayor afinidad con la estructura con un alto grado de oxidación. Esto se debe a que a mayor grado de oxidación aumenta la presencia de grupos funcionales tanto de baja oxidación, hidroxilos, como de alta oxidación, carboxilos, como se aprecia en las figuras (4.17). Estos grupos funcionales oxigenados al ingresar a la estructura hacen desaparecer los anillos aromáticos provenientes del grafito [133]. Además, al poseer una carga negativa generan atracciones electrostáticas con cationes favoreciendo la adsorción [136].

4.6.3 Efecto del tiempo de adsorción

En la figura 4.28 se presenta el efecto del tiempo de adsorción de Pb (II) de los nanocompuestos. En la curva (a) se prueba que el GO tiene un comportamiento progresivo de adsorción obteniéndose un 43% a los 10 min de reacción.

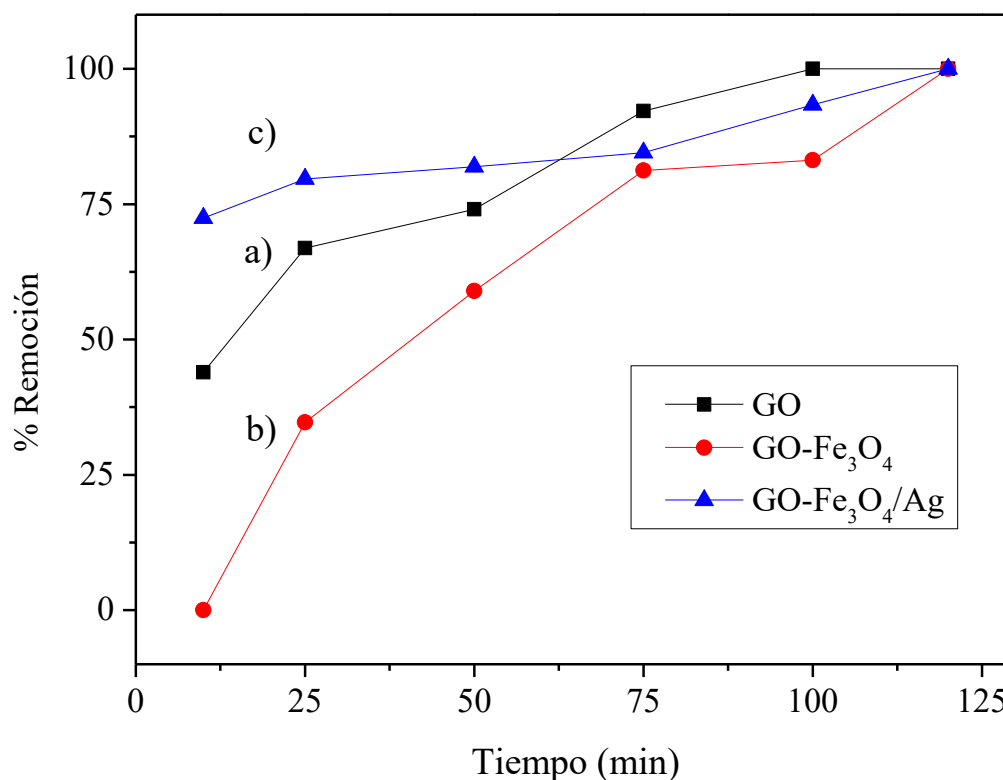


Figura 4.28. Efecto del tiempo en adsorción de Pb (II) a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

En la curva (b) presenta la adsorción del compuesto GO-Fe₃O₄ siendo nula a los 10 min, mientras que alcanza un 100% a los 120 min de reacción. Por otra parte, en el inciso (c) se observa el compuesto GO-Fe₃O₄/Ag que tuvo una adsorción del 72 % en 10 min, alcanzando el 100% de remoción a los 120 min. Mientras el experimento continuaba, la cinética de adsorción comenzó a tener un ligero aumento en el porcentaje de eliminación del Pb (II). Se puede apreciar que el compuesto GO-Fe₃O₄/Ag tuvo una rápida adsorción que se puede dividir en dos etapas, una absorción rápida dentro de los primeros 10 minutos de contacto y una absorción lenta pero consistente a partir de entonces hasta que alcanzó el 100% de absorción de Pb (II). La adsorción rápida por parte de GO-Fe₃O₄/Ag podría deberse a que la plata actúa como un atrayente de partículas con electronegatividad diferente o bien, dado que la plata es un buen conductor de electrones, provoca la transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato, mismo mecanismo que fue propuesto en la remoción de azul de metileno, el cual es, un colorante orgánico tóxico [137].

4.7 Isotermas de adsorción

Se realizaron experimentos por lotes para investigar el efecto de la concentración inicial de Cu (II) en la adsorción sobre el adsorbente GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag. El comportamiento interactivo entre el adsorbato y los adsorbentes se describe fundamentalmente por isoterma de adsorción. Para investigar los mecanismos de adsorción se usaron los modelos de isoterma Langmuir y Freundlich, ya que correlacionan la cantidad adsorbida en equilibrio.

4.7.1 Isotherma de Langmuir en Cu (II)

El modelo de isoterma de adsorción más simplista es la expresión de Langmuir, donde se supone que todos los sitios de adsorción poseen la misma afinidad por el adsorbato y que no son posibles interacciones entre los adsorbatos. Esto cubre desde una sub-monocapa hasta un máximo de cobertura de monocapa de adsorbato en la superficie adsorbente.

En la figura 4.29a se observa la isoterma de acuerdo al modelo de Langmuir, pues se ha reportado que la adsorción en GO se adapta más adecuadamente a este modelo [138]. La forma lineal de la ecuación 3.5 proporciona una mejor perspectiva del modelo de Langmuir, cuya representación

lineal permite calcular el valor de la constante de adsorción $K_L = 0.2066$, mientras $RL = 0.0882$, siendo un valor inferior a la unidad, se dice que la adsorción es favorable y la capacidad máxima de adsorción Q_{max} del compuesto fue de 25.44 mg/g en un tiempo de contacto de 120 min.

En la figura 4.29b se muestra el ajuste de linealización del GO-Fe₃O₄, cuyo coeficiente de linealización calculado fue de $R^2 = 0.9784$, ajustándose al modelo de Langmuir, un valor de la constante $K_L = 0.0469$, al igual el valor de $RL = 0.2989$ determinó una adsorción favorable, también se calculó la capacidad de eliminación Cu (II) igual a $Q_{max} = 49.02$ mg/g, mayor al obtenido por GO. La figura 4.29c muestra el ajuste de linealización del GO-Fe₃O₄/Ag con un coeficiente de linealización calculado de 0.9683, ajustado al valor del modelo de Langmuir y constante $K_L = 0.0076$, y un valor de $RL = 0.72230$, que determinó favorablemente la adsorción de Cu (II). También se calculó una capacidad de eliminación igual a 17.43 mg/g.

En la tabla 4.2 se resumen los valores de los coeficientes de la isoterma de Langmuir obtenidos tras la linealización de los tres materiales adsorbentes, los coeficientes de correlación son mayores a 0.95. A partir de los resultados se obtiene que la adsorción de Cu²⁺ ocurre principalmente en la superficie de las estructuras de los nanoadsorbentes y al comparar las capacidades máximas de adsorción se destaca que GO presenta una capacidad menor que la del adsorbente GO-Fe₃O₄ utilizado, mientras que para GO-Fe₃O₄/Ag se ve una disminución del 281% con respecto al GO-Fe₃O₄. Entre los 3 materiales, el GO-Fe₃O₄ posee un efecto considerable en la capacidad de adsorción de contaminantes catiónicos por el hecho de poseer un potencial de reducción mayor debido al Fe₃O₄. Los resultados de capacidad de adsorción son mejores a los reportados por otros materiales convencionales tales como zeolitas, cenizas volátiles o carbón activado [139-141].

En cuanto a la afinidad de las estructuras con el contaminante, al revisar los valores de K_L se obtiene una diferencia en la afinidad del contaminante entre los 3 materiales. Esto se debe a que presentan una superficie de grupos funcionales oxidados, principalmente hidroxilos, los cuales son los encargados de realizar la adsorción, al revisar el coeficiente K_L relacionado a GO se puede observar que este es casi 4 veces mayor que los otros. Este aumento considerable en la afinidad corresponde a la presencia de un mayor número de grupos funcionales producto de una oxidación fuerte

(carboxílicos y carbonilos), los cuales generan sitios activos muy negativos lo que significa una fuerza electrostática para la atracción e interacción de partículas catiónicas [107].

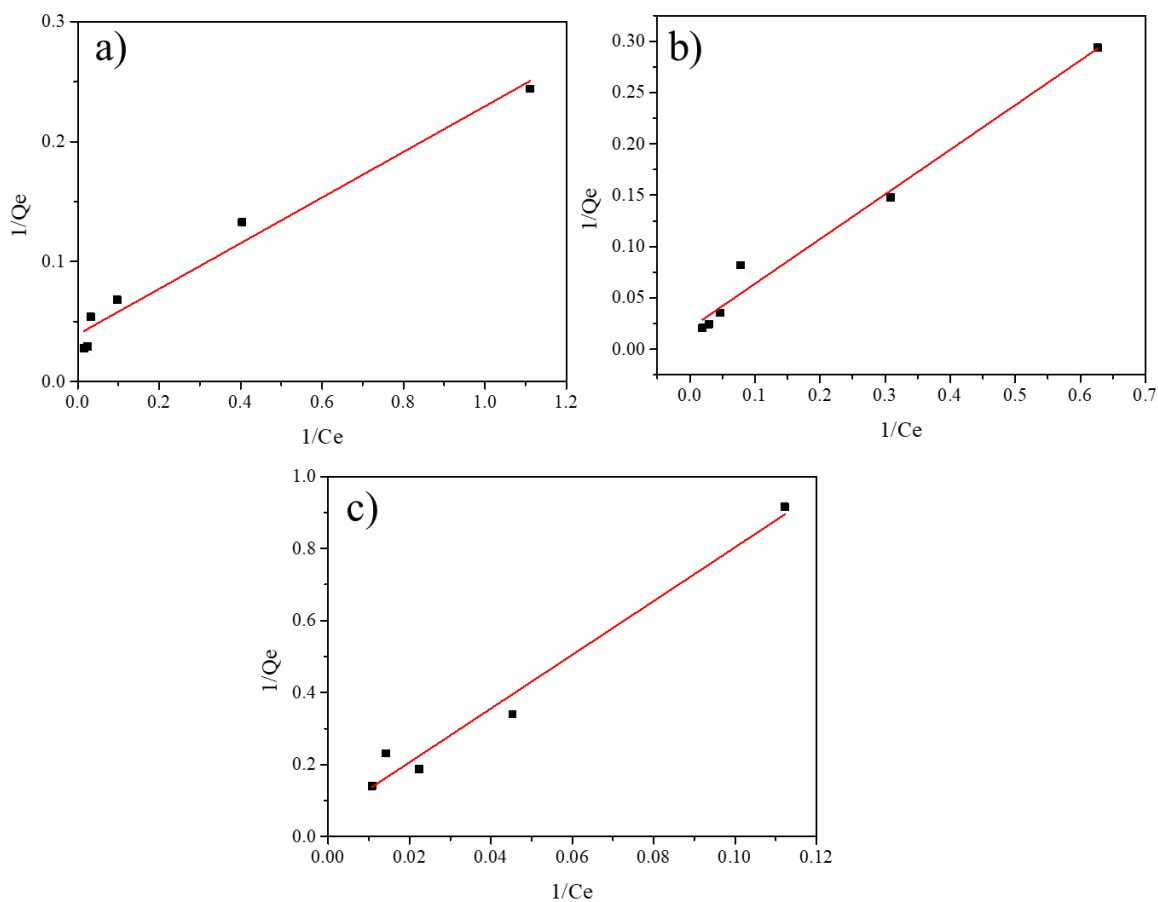


Figura 4.29. Isothermas linealizado del Cu^{2+} mediante el modelo de Langmuir, a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

Tabla 4.2 Constantes de linealización mediante el modelo de Langmuir en la remoción de Cu^{2+} .

Adsorbente	Q_{max} (mg/g)	K_L (L·mg ⁻¹)	RL	R ²
GO	25.44	0.2066	0.0882	0.9667
GO-Fe ₃ O ₄	49.02	0.0469	0.2989	0.9784
GO-Fe ₃ O ₄ /Ag	17.43	0.0076	0.7223	0.9683

Las isothermas de adsorción presentan una mayor capacidad de remoción del adsorbente GO-Fe₃O₄, ya que este posee una muy buena capacidad de adsorción en comparación a los otros dos nanomateriales. Además, en la figura 4.23 se logra apreciar que la capacidad máxima de adsorción se logra a un menor tiempo que en los otros adsorbentes, lo cual indicaría una mayor afinidad de elementos catiónicos. De acuerdo a los resultados obtenidos, se comprobó que la reacción es una quimisorción en monocapa (monomolecular) que puede ser descrita por el modelo de Langmuir, asumiendo que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato.

4.7.2 Isotherma de Freundlich en Cu (II)

En la figura 4.30 se muestran las isothermas ajustadas al modelo Freundlich representado por la ecuación $\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$, en la tabla 4.3 se resumen los parámetros ajustados en equilibrio de adsorción de Cu (II) de los 3 materiales. En la figura 4.30a se representa el modelo del ajuste lineal del GO obteniéndose un valor $R^2=0.9566$, a partir de la pendiente se obtuvo la constante de Freundlich (n); $n=0.4929$, como se ha informado este parámetro, podría considerarse como el que caracteriza la heterogeneidad del sistema, indicando el proceso de adsorción favorable, sin embargo, los coeficientes de correlación son menores a los obtenidos por Langmuir.

El inciso b) presenta la linealización de GO-Fe₃O₄ con una $R^2=0.9566$ y una $K_F = 2.4205$. El parámetro n suele ser mayor que la unidad, y por lo tanto, cuanto más grande es este parámetro más homogéneo es el sistema, podemos encontrar que el parámetro n de GO-Fe₃O₄ obtenido del modelo de Freundlich es 0.7633, que fue más cercano a 1 en comparación con los otros compuestos, lo que significa que GO-Fe₃O₄ tiene la mayor homogeneidad. Esto también puede explicar la razón por la cual GO-Fe₃O₄ tiene la mayor capacidad de adsorción de Cu²⁺, a partir de esta información se confirman las observaciones obtenidas del análisis de los parámetros de la isoterma de Langmuir.

El inciso c) muestra la linealización de adsorción de Cu²⁺ mediante GO-Fe₃O₄/Ag, obteniendo una $R^2=0.8708$, un valor $K_F = 0.2590$ y $n = 0.7285$, los valores de K_F muestran que cuando aumenta la concentración del Cu²⁺, la adsorción relativa disminuye. Esto tiende a ser indicativo de la saturación de los sitios de adsorción disponibles, lo que resulta en una adsorción relativamente

menor. En la tabla 4.3 se resumen los datos obtenidos tras la linealización del modelo de Freundlich.

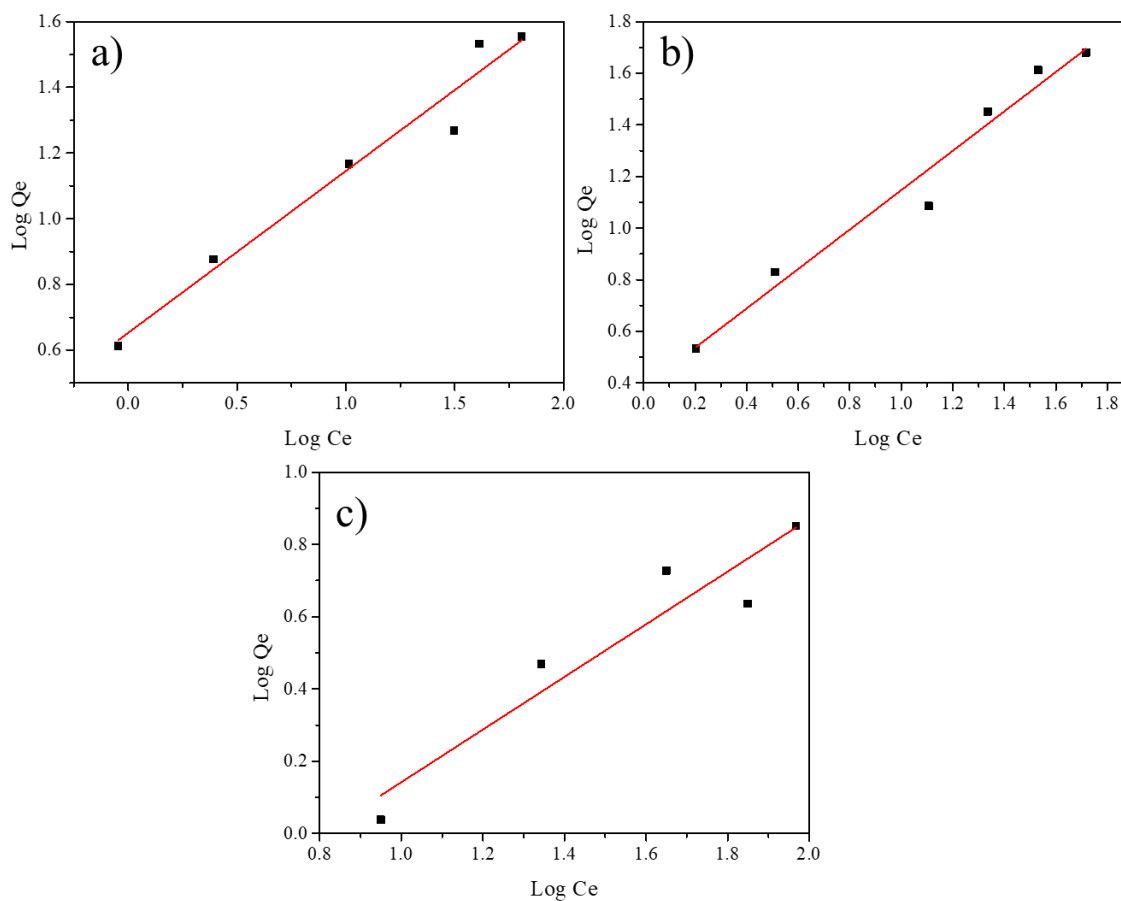


Figura 4.30. Isothermas de Freundlich linealizadas para el Cu²⁺ utilizando los adsorbentes, a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

Tabla 4.3 Constantes de linealización mediante el modelo de Freundlich en la remoción de Cu²⁺.

Adsorbente	K_F	n	R^2
GO	4.4944	0.4929	0.9566
GO-Fe ₃ O ₄	2.4205	0.7633	0.9649
GO-Fe ₃ O ₄ /Ag	0.2590	0.7285	0.8708

Al observar la comparación de los 3 nanohíbridos, los datos muestran que la capacidad de adsorción (Q_{max}) de GO-Fe₃O₄ fue de 49.02 mg/g que es mejor, en comparación a los otros dos materiales, esto se atribuye a las pequeñas nanopartículas de óxido de hierro no agregadas o dispersas uniformemente en la matriz de GO, que contribuyen a la mejora en la capacidad de adsorción, ya que su superficie es más activa que la superficie de GO para la adsorción de Cu. En relación al material GO-Fe₃O₄, el híbrido GO-Fe₃O₄/Ag presentó una menor capacidad de adsorción, ya que muestra una capacidad de 17.43 mg/g para Cu (II) a pesar del contenido de Fe₃O₄ y NPs Ag, siendo la plata perjudicial para la adsorción de Cu. Esto debería ser el resultado de la formación de grandes agregados de óxido de hierro y Ag, lo que conduce a poros llenos/bloqueados en un área de superficie activa reducida para una adsorción efectiva. La desaparición de la estructura original del GO durante la síntesis disminuye considerablemente los sitios activos disponibles para la adsorción, lo que sumado a la gran cantidad de grupos funcionales inhiben fuertemente la adsorción. En los tres nanohíbridos se ajustó más al modelo de Langmuir, ya que sus coeficientes de correlación fueron mayores a los de Freundlich, concluyendo que ocurre una adsorción monocapa indicativo de una quimisorción.

4.7.3 Isoterma de Langmuir en Pb (II)

La figura 4.31a muestra las isotermas de adsorción de Pb (II) del GO, en donde se pueden distinguir la forma lineal de la ecuación que proporciona el modelo de Langmuir. La representación lineal permitió calcular el valor de la constante de adsorción $K_L=0.8350$ y la capacidad máxima de adsorción, $Q_{max}=30.60$ mg/g, el coeficiente de correlación fue $R^2=0.9965$, el grado de oxidación mayor del GO tiene un comportamiento de forma lineal lo que significa una afinidad con el contaminante catiónico. En la figura 4.31b se observa la linealización de GO-Fe₃O₄, la correlación se ajustó bien con una $R^2=0.9945$, mientras que el valor obtenido para K_L fue de 0.0463 que determinó una adsorción favorable, el valor de $Q_{max}= 46.13$ mg/g indicó una mayor capacidad de adsorción que en GO. La figura 4.31c presenta el ajuste tras la linealización de GO-Fe₃O₄/Ag, con un coeficiente de correlación $R^2=0.9892$, en tanto que el valor K_L fue de 0.0703, indicando un proceso propicio para la adsorción, mientras que el valor de Q_{max} fue de 77.34 mg/g, superior a los anteriores nanohíbridos. En la tabla 4.4 se exponen los valores de los coeficientes obtenidos tras la linealización.

Al comparar los tres coeficientes de la isoterma de Langmuir de GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag, poseen coeficientes similares donde se puede asumir que la adsorción de Pb en estos materiales se realiza en forma de monocapa ya que se ajusta muy bien al modelo. Por otra parte, el bajo valor del coeficiente de correlación de GO-Fe₃O₄/Ag asociada a Langmuir demuestra que el fenómeno de adsorción ocurre de forma colaborativa, formándose una multicapa.

Tabla 4.4 Coeficientes de isotermas de Langmuir en la remoción de Pb²⁺.

Adsorbente	Q_{max} (mg/g)	K_L (L·mg ⁻¹)	R^2
GO	30.60	0.8350	0.9965
GO-Fe ₃ O ₄	46.13	0.0463	0.9945
GO-Fe ₃ O ₄ /Ag	77.34	0.0703	0.9892

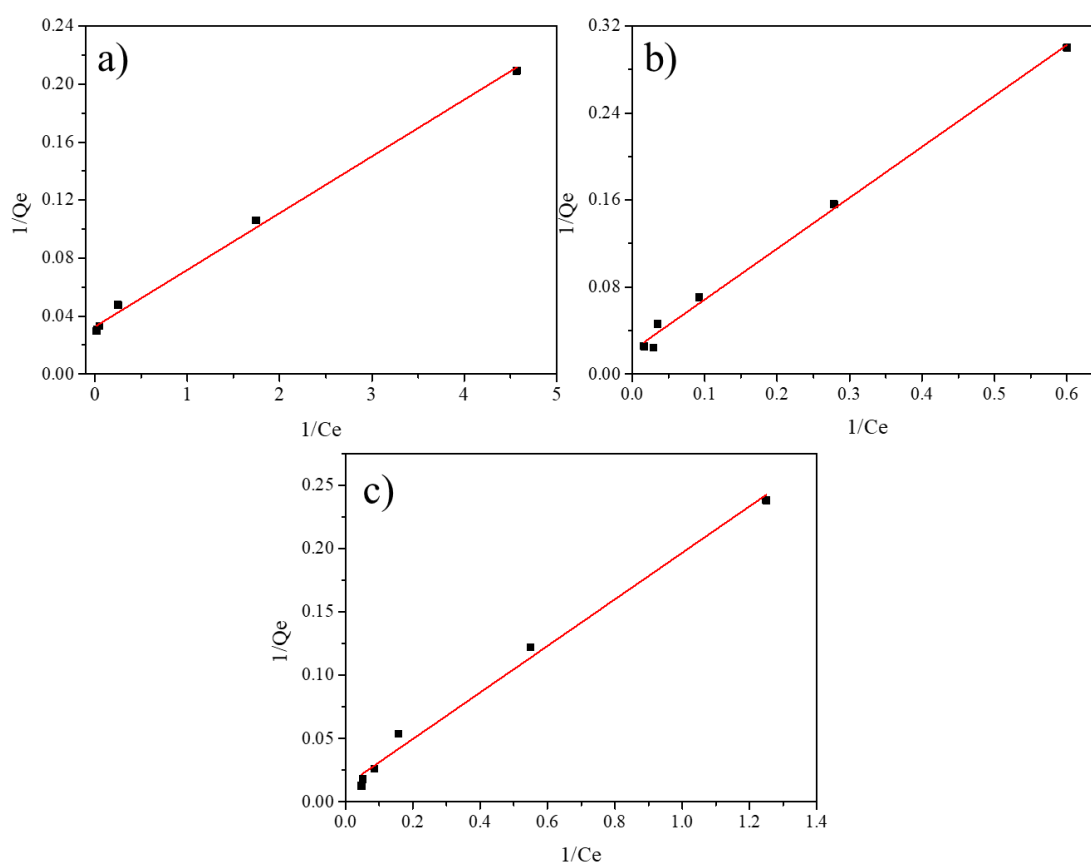


Figura 4.31. Isotermas de linealizado del Pb²⁺ mediante el modelo de Langmuir, a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

Al comparar las capacidades máximas de adsorción de los óxidos de grafeno con los materiales funcionalizados se destaca que GO-Fe₃O₄/Ag presenta una capacidad de 2 veces mayor que la del adsorbente GO utilizado. Esto se ve directamente asociado al aumento en la capacidad de GO-Fe₃O₄/Ag ya que este material provee cargas electrostáticas y el efecto de complejación en las NPsFe₃O₄ y NPsAg, además de que poseer una matriz aromática y grupos funcionales en su superficie, este resultado es consistente con la isoterma obtenida. Mientras que GO, altamente oxidado, disminuyó su capacidad para adsorber contaminantes. A medida que aumentaba el número y la fuerza de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente, la gran presencia de grupos carbonilo y carboxilos favorece la adsorción al poseer cargas contrarias con el contaminante, en cambio GO-Fe₃O₄ posee una alta funcionalización y una estructura aromática aún disponible para permitir la adsorción.

4.7.4 Isoterma de Freundlich en Pb (II)

La figura 4.32 muestra las isotermas ajustadas al modelo de Freundlich, y la tabla 4.5 resume los parámetros ajustados para el equilibrio de adsorción de Pb (II) para los 3 materiales. En el inciso a) se presenta el ajuste tras la linealización del modelo del GO, presentando un coeficiente de correlación $R^2= 0.9828$, mientras que $K_F=0.5984$ y un valor $n=0.6255$ indicando una adsorción favorable por parte del adsorbente. En el inciso b) se muestra la isoterma de GO-Fe₃O₄ ajustada al modelo de Freundlich. Tras la linealización se obtuvo un coeficiente $R^2=0.9802$ y $K_F= 1.1139$, sin embargo, el valor de $n=1.0244$ indicó que la adsorción es directamente proporcional a la cantidad de sitios disponibles. En el inciso c) se ilustra la isoterma tras la linealización de GO-Fe₃O₄/Ag obteniéndose coeficiente $R^2=0.9808$ y $K_F= 4.7813$, mientras que $n= 0.8496$ haciendo favorable la adsorción.

En cuanto a estos valores obtenidos de la isoterma de Freundlich, se obtuvieron coeficientes de correlación bastante altos, mayores a 0.95. El bajo valor de n obtenido para GO-Fe₃O₄/Ag, coincide con la adsorción monocapa descrita previamente por el modelo de Langmuir, denotando una adsorción favorable, pero justo en el límite de la adsorción multicapa, lo que se coincide totalmente con el bajo coeficiente de relación obtenido con el modelo de la isoterma de Freundlich.

Tabla 4.5 Constantes de linealización del modelo de Freundlich en Pb^{2+} .

Adsorbente	K_F	n	R^2
GO	9.5984	0.6255	0.9828
GO-Fe ₃ O ₄	1.1139	1.0244	0.9802
GO-Fe ₃ O ₄ /Ag	4.7813	0.8496	0.9808

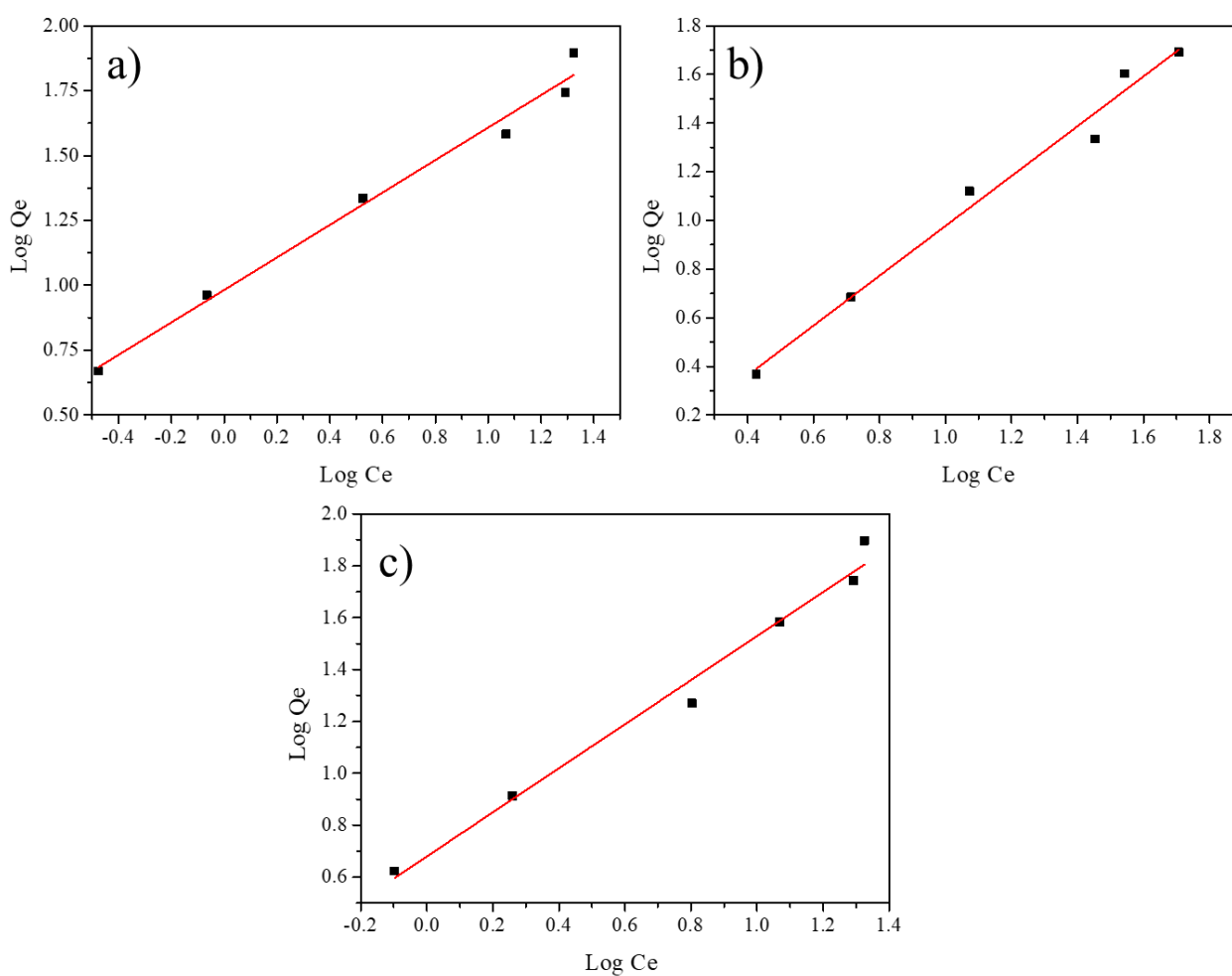


Figura 4.32. Isothermas de linealizado del Pb^{2+} mediante el modelo de Freundlich, a) GO, b) GO-Fe₃O₄ y c) GO-Fe₃O₄/Ag.

CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En esta sección, se discuten los resultados derivados de la síntesis de GO, como la nucleación en GO de Nps de Fe_3O_4 y NPs de Ag, llevando a cabo la caracterización mediante DRX, MEB, FT-IR y UV-vis. Asimismo, se discuten las pruebas de remoción de metales pesados, por parte de GO y los nanohíbridos GO- Fe_3O_4 y GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$.

5.1 Obtención de óxido de grafito

Los resultados experimentales demostraron, la oxidación del grafito mediante el método Marcano y Col. Este método tiene la virtud de desprender menos gases tóxicos en la preparación del GO. La exfoliación del óxido de grafito fue exitosa, en agua desionizada a una concentración de 4 mg/ml. La obtención de GO se comprobó mediante espectroscopía UV-Vis por la determinación de las bandas características en 230 y 300 nm. La técnica de DRX, demostró la presencia de un pico a $2\theta = 10^\circ$, correspondiente a los planos (001) de la estructura hexagonal compacta del grafito. El pico aparece desplazado, alrededor de 16° , a la izquierda de la posición original del grafito, lo que ha sido reportado, cuando se presenta la oxidación del grafito prístino [105]. Además, después de efectuar la medición del tamaño de cristal por el método Debye-Scherrer, se logró correlacionar el número de capas exfoliadas siendo 9. En el pasado se ha determinado [142], que se considera grafito exfoliado cuando el número de capas es inferior a 10.

Por parte de la espectroscopía FT-IR se determinó la presencia de los grupos funcionales carbonilo, carboxilo, epoxi e hidroxilos indicando la oxidación del grafito. Mediante MEB se alcanzaron a distinguir las capas, así como su transparencia en las hojas arrugadas de GO, también, se determinó la composición elemental mediante EDS obteniéndose solo C y O en su estructura.

5.2 Obtención de GO- Fe_3O_4

También se confirmó, mediante MEB, la depositación de NPs Fe_3O_4 con un tamaño promedio de 25 nm en las láminas de GO, esas NPs de magnetita se observaron depositadas homogéneamente y de manera abundante sobre las hojas de GO. De igual forma, se realizó un análisis químico por EDS obteniéndose los elementos en la nanoestructura preparada (C, O y Fe).

En los resultados generados mediante la espectroscopía UV-Vis se alcanzó a distinguir una banda a 220 nm indicando la presencia del enlace C-C, sin embargo, no se logró observar una banda característica de la fase de Fe₃O₄, aunque, algunos pocos trabajos han reportado una banda entre 300 y 500 nm, mientras que otros trabajos han atribuido la presencia de una banda de NPs Fe₃O₄ en el rango de (238-300) [106].

Mediante espectroscopía FT-IR se alcanzó a observar una reducción de las bandas de los grupos funcionales debido a la nucleación de NPs que son zonas de alta energía, así como la banda característica a 583 cm⁻¹ de Fe-O correspondiente a Fe₃O₄, concluyendo que el proceso de síntesis fue exitoso. Por otro lado, la técnica de DRX demostró la presencia de la fase magnetita con su estructura cúbica centrada en las caras, de parámetro de red $a = 8.32 \text{ \AA}$, además se realizó la medición de tamaño de cristal obteniéndose 18 nm.

5.3 Obtención de GO-Fe₃O₄/Ag

En la técnica de MEB se observó que las NPs Ag se encontraron aglomeradas por la reducción del área superficial disponible, reduciendo los sitios de nucleación causando el crecimiento entre ellas, lo cual condujo a la formación de cadenas. El tamaño de las NPs Ag en la hoja GO fue de 75 nm. En el análisis EDS se observó la presencia de los elementos C, O, Fe y Ag, acorde con los que participan en la síntesis del material. Mediante la técnica de DRX se encontraron las fases cúbicas fcc de Fe₃O₄ y Ag, por lo tanto, se puede concluir que ambos tipos de nanopartículas estudiadas se depositaron con éxito en láminas de GO. Por medio de la técnica de FT-IR no se logró distinguir una diferencia significativa con respecto al espectro de GO-Fe₃O₄, solo una mínima reducción de los grupos funcionales, sin embargo, no se observó un enlace perteneciente a la Ag, no obstante, mediante UV-vis se alcanzó a distinguir el plasmón superficial de la plata ubicado en 396 nm, reportado previamente en [130], indicativo de la presencia de Ag en la estructura, además se consiguió observar un pico en 213 nm referente al GO.

5.4 Pruebas de remoción de metales pesados

A continuación, se discuten los resultados de la aplicación de los nanohíbridos ternarios, sobre la remoción del Cu^{2+} y Pb^{2+} en agua destilada. Cabe mencionar que un material con la composición GO- Fe_3O_4 /Ag no se ha estudiado con estos propósitos.

5.4.1 Pruebas de remoción de Cu^{2+}

La técnica de espectrofotometría de absorción atómica, permitió hacer una estimación de la remoción de Cu^{2+} utilizando los adsorbentes GO, GO- Fe_3O_4 y GO- Fe_3O_4 /Ag a diferentes cantidades de adsorbente (0.002 a 0.01 g), en un tiempo de contacto de 120 min. El nanocompuesto GO- Fe_3O_4 /Ag presentó una capacidad de adsorción de Cu^{2+} de solo 9 %, mientras que, un 47 % y un 48 % en GO y GO- Fe_3O_4 , respectivamente. En virtud de que, al aumentar la dosis de adsorbente, el valor más óptimo encontrado fue de 0.01 g para la remoción de Cu^{2+} , con el aumento de la dosis del adsorbente hay una mayor absorción, ya que se disponen de más sitios activos. La cinética de adsorción fue más favorable por parte de GO- Fe_3O_4 , ya que alcanza una adsorción de 20% a los 10 min, mientras que GO un 5 % y GO- Fe_3O_4 /Ag un 0.1 %. Una explicación de la baja absorción de Cu^{2+} por parte de GO- Fe_3O_4 /Ag es debida a que los sitios de unión en el adsorbente no fueron suficientes para acomodar todos los iones Cu (II), debido a que el cobre y la plata poseen una electronegatividad igual de 1.9, sus interacciones fueron débiles, por lo que se observó un porcentaje de eliminación más bajo.

5.4.2 Pruebas de remoción de Pb^{2+}

La técnica de espectrofotometría de absorción atómica permitió estimar la remoción de Pb^{2+} utilizando los adsorbentes GO, GO- Fe_3O_4 y GO- Fe_3O_4 /Ag a diferentes dosis de adsorbente (0.002 a 0.01 g) dentro de un tiempo de contacto de 120 min. El GO tuvo una capacidad de adsorción del 100 % de Pb^{2+} en 2 h, este mismo porcentaje de remoción se puede observar en los subsiguientes nanomateriales sintetizados GO- Fe_3O_4 y GO- Fe_3O_4 /Ag. La dosis del adsorbente optima encontrada fue de 0.01 g en la remoción de Pb^{2+} . Los resultados de la cinética mostraron una adsorción más rápida por parte de GO- Fe_3O_4 /Ag alcanzando un 75% de remoción en tan solo 10 min, mientras que GO y GO- Fe_3O_4 obtuvieron un 48 % y 0 %, respectivamente. Una explicación de los valores

de adsorción son las posibles interacciones electrostáticas, esto se debe a que la adsorción es llevada a cabo de forma horizontal a la superficie, atribuido a la presencia de la estructura de Ag. Debido a que tanto las superficies de los adsorbentes, como el plomo a remover, poseen cargas opuestas, se deben considerar las interacciones electrostáticas como fuerzas atractivas, que favorece la capacidad de adsorción y la afinidad del contaminante [135].

Al comparar la capacidad de adsorción de los 3 nanocompuestos se aprecia que el Pb (II) posee una mayor afinidad con la estructura con un bajo grado de oxidación (GO-Fe₃O₄/Ag). En todos los estudios, el plomo (II) se elimina preferentemente en comparación con el cobre (II) porque presenta una mayor electronegatividad, lo que conduce a una unión más favorable entre el adsorbato y la superficie del adsorbente ya que al poseer una carga negativa es capaz de generar atracciones electrostáticas con cationes favoreciendo la adsorción.

En la tabla 5.1 se resumen los resultados de adsorción utilizando nanohíbridos sintetizados, en donde la mayoría tienen una composición a base de GO, modificado con nanopartículas de Fe₃O₄. La aplicación se midió en la remoción de diferentes tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos, aunque principalmente en Pb²⁺ y Cu²⁺.

En general la capacidad de adsorción obtenida en los dos elementos anteriores fue mayor en este trabajo que los reportados en la literatura excepto para Thay y Col. [102] que obtuvieron una Q_{max} =150.69 mg/g en solo 50 min de exposición. Al revisar las condiciones experimentales utilizadas en ese trabajo, se encuentra que efectuaron la reacción de síntesis de las NPs de Fe₃O₄ a una temperatura de 80 °C, consumiendo más energía en el calentamiento a diferencia del uso de temperatura ambiente empleada aquí. Esa temperatura de reacción muy probablemente influyó en ese menor tamaño partícula (10-15 nm). El material Fe₃O₄-rGO sintetizado por Vuong y Col. [100], tiene capacidad para adsorber Pb (II) a un tiempo de contacto de 170 min, en tamaños de partículas inferiores (20 nm) a los reportados en el presente trabajo posiblemente es debido a la reducción del GO en las condiciones de pH.

El estudio reportando el uso de nanotubos de carbono (CNTs) en la eliminación de estos metales presentó una menor adsorción de Cu (II), en comparación al híbrido GO-Fe₃O₄ y una capacidad

similar a GO, sin embargo, fue mayor a la capacidad obtenida en el ternario GO-Fe₃O₄/Ag, además el tiempo empleado para la remoción con CNTs fue de 60 min, la mitad del empleado en el presente trabajo, cabe mencionar que las condiciones experimentales no fueron iguales, como son el pH y la dosis de los adsorbentes, lo que podría modificar la carga superficial y con el incremento en la dosis del adsorbente aumentar la difusión hacia los sitios activos, presentando una influencia en su capacidad.

En los estudios realizados, se aprecia un aumento significativo en la capacidad de adsorción del adsorbente GO, teniendo una correlación con el tamaño de partícula debido a que a menor tamaño la reactividad de la partícula aumenta dada la mayor cantidad de electrones libres. En el caso de la adsorción del Pb²⁺ todos los materiales estudiados en este trabajo, presentaron una mayor capacidad de adsorción, en oposición a los materiales de la tabla 5.1. Cabe mencionar, que esta capacidad fue superada incluyendo a los materiales naturales zeolita y carbón activado, los cuales, han sido muy utilizados para estos propósitos [139]. El éxito también fue mejor que el material Polipirrol/ZnO sintetizado por Joshin y Col. [143], donde se obtuvo un tamaño de partícula de 95 nm empleándolo en la eliminación de Cu²⁺, Pb²⁺ y Cd²⁺ con capacidades inferiores de remoción al presente trabajo de 2.35, 3.40 y 2.65 mg/g, respectivamente, y de manera similar, los porcentajes de adsorción fueron 54.9, 64.3 y 58.3 %, aunque en un tiempo menor de 50 min. Otro material el cual fue inferior en la capacidad de adsorción con respecto al presente trabajo, fue la bentonita modificada con nZVI fabricada por Yu y Col. [144], se encontró que el tiempo de adsorción fue mayor (170 min), aunque removió el 99.7 y 98.9 % de Pb (II) y Cu (II), respectivamente.

Tabla 5.1 Comparativa de nanocompuestos adsorbentes de contaminantes en agua.

Adsorbente	Método de síntesis	Tamaño de partícula	Contaminante	Capacidad de adsorción	pH	Eficiencia	Tiempo de contacto	Referencia
Fe₃O₄-GO	Método Hummers propuesto por Araujo	----	Azul de metileno (MB) Negro reactivo 5 (RB) Azul ácido 80 (AB)	----	~5.5	70% 54% 48%	3h	[119]
Fe₃O₄/óxido de grafeno reducido	Método Hummers modificado FeSO ₄ ·7 H ₂ O y FeCl ₃ ·6 H ₂ O ultrasonicación y uso de NH ₄ OH	20 nm	As (V) Pb (II) Ni (II)	58.48 mg/g 65.79 mg/g 76.34 mg/g	6.27 5.02 5.65	----	170 min	[100]
Fe₃O₄/rGO	rGO utiliza ácido ascórbico método químico de coprecipitación	-----	Ametrina, Prometrina, Simazina, Simeton Atrazina	----	5	93.61%, 91.34%, 88.55%, 81.22%, 75.24%.	70 min	[101]
Fe₃O₄/GO	Método Hummers mejorado <i>insitu</i> FeCl ₃ ·6H ₂ O y FeCl ₂ ·4H ₂ O	10-15 nm	Pb ²⁺	150.69 mg/g	6.7	----	50 min	[102]
GO / Fe₃O₄ modificado con tiourea (TMGO)		-----	Coomassie azul brillante (CBB)	294.4 mg/g	2.0	----	20 min	[103]

GO@ Fe₃O₄	Método modificado de Hummer y Offeman (FeCl ₂ . 4 H ₂ O y FeCl ₃ .6H ₂ O) y KOH	8-10 nm	Rosa de Bengala lambda Cr (III)	----	----	17.6 mg/g	10 h	[104]
Fe₃O₄@GO+ K₂S₂O₈	Método de precipitación Método Hummers GO and FeSO ₄ *7H ₂ O	----	RhB MB OII	----	4.34-6.02	95% ---- 89%	120 min	[118]
Fe₃O₄-GO (5:1) Fe₃O₄-GO (9:1)	Asistido por ultrasonido en solución acuosa	-----	Pb (II) Au (III).	107.22 mg/g 144.15 mg/g	6	----	----	[105]
MGO	Método Hummers modificado y co-precipitación FeCl ₃ .6H ₂ O FeCl ₂ .4H ₂ O a 2:1 molar	-----	Pb ⁺² Cr ⁺³ Cu ⁺² Zn ⁺² Ni ⁺²	----	5 6 6 7 8	89.612 % 92.033 % 92.433 % 90.383 % 92.233 %	25 min -35 min	[106]
-CNTs funcionalizados con NH₂ (CNTs-PDA-PP)	Polietileno poliamina (PP) y polidopamina (PDA)	-----	Cu (II)	26.4 mg/g	7.5	----	60 min	[145]
Bentonita nZVI	Bentonita	40-75 nm	Pb (II), Cu (II),	50.25 mg/g	-----	99.7 % 98.9 %	3 h	[144]

			Cd (II), Co (II), Ni (II) Zn (II)	70.20 14.25, 12.90, 16.50 34.95		44.6 % 43.2 % 93.6 % 53.9 %		
Zeolita	Natural	----	Cu (II)	8.13	6	----	24 h	[139]
Polipirrol/ ZnO		95 nm	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	2.35 3.40 2.65	6	54.9 %, 64.3 % 58.3 %	50 min	[143]
GO	Método Hummers modificado	-----	Pb ⁺² Cu ⁺²	46.13 25.44	6	100 % 47 %	120 min	Este trabajo
GO-Fe₃O₄	Método Hummers modificado y coprecipitación FeCl ₃ .6H ₂ O FeCl ₂ .4H ₂ O a 2:1 molar	25 nm	Pb ⁺² Cu ⁺²	30.60 49.02	6	100 % 48 %	120 min	Este trabajo
GO- Fe₃O₄/Ag	Método Hummers modificado y co-precipitacion FeCl ₃ .6H ₂ O FeCl ₂ .4H ₂ O a 2: 1 molar, y AgNO ₃	25 nm	Pb ⁺² Cu ⁺²	77.34 17.43	6	100 % 9 %	120 min	Este trabajo

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones, así como las consideraciones a futuro derivadas del presente trabajo referente a la formación del nanocompuesto GO-Fe₃O₄/Ag y su comparación en las propiedades de adsorción con GO y GO-Fe₃O₄ también sintetizados.

1. El GO fue sintetizado de manera exitosa por el método de Hummers modificado por Marcano y Col.
2. Se sintetizaron las mezclas híbridas de GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag mediante síntesis por reducción química.
3. La técnica de coprecipitación utilizada produce una alta dispersión de las nanopartículas de Fe₃O₄ sobre las capas de GO. Posiblemente, los grupos hidroxilos permitieron el enlace GO-Fe₃O₄, así como también las interacciones electrostáticas en la superficie de ambos materiales, no sólo se dispersan sobre la superficie, también entre las capas y pliegues (corrugación) del GO.
4. Se efectuó la remoción de los metales Pb²⁺ y Cu²⁺ utilizando los adsorbentes GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag a diferentes concentraciones de adsorbente y adsorbato en agua.
5. El GO tuvo una capacidad de adsorción del 100 % de Pb²⁺ en un tiempo de 2 h. Mientras que, removió un 47 % de Cu²⁺ en el mismo tiempo.
6. El nanocomposito GO-Fe₃O₄ tuvo una alta capacidad de adsorción del Pb²⁺ de 100 % en 2 h. No obstante, solo tuvo un 48 % en Cu²⁺.
7. Similarmente, el nanocomposito GO-Fe₃O₄/Ag presentó una capacidad de adsorción de Pb²⁺ removiendo un 100 % en 2 h. Aunque, solo removió un 9 % en Cu²⁺.
8. En todos los estudios, el Pb (II) se eliminó preferiblemente en comparación con el Cu (II) debido a la mayor electronegatividad que condujo a la facilidad de unión entre el adsorbato y las superficies adsorbentes. Otra explicación es debida a que, la concentración de Cu (II) disponible es insuficiente para saturar completamente los sitios de unión en el adsorbente, lo que resulta en una baja capacidad de adsorción.
9. En el sistema de Cu (II), se observa que el GO muestra una remoción de 5% a los 10 min mientras el GO-Fe₃O₄ presenta una cinética más rápida de adsorción del 20% en el mismo tiempo, mientras, que GO-Fe₃O₄/Ag muestra nula adsorción a los 10min.

10. En el sistema de Pb (II), se observa que el GO muestra una remoción de 45% a los 10 min y GO-Fe₃O₄ muestra una adsorción nula en 10 min, mientras que, GO-Fe₃O₄/Ag presenta una cinética más rápida de adsorción del 72% en el mismo tiempo, sin embargo, los 3 nanomateriales alcanzan una remoción del 100 % en 2 horas.
11. Las isotermas en la remoción de Cu²⁺ por parte de los 3 adsorbentes se ajustó al modelo propuesto por Langmuir, prediciendo una adsorción favorable en forma de monocapa, que se atribuye a un proceso de quimisorción. Las capacidades de adsorción máxima (Q_{max}) fueron de GO=25.44 mg/g, GO-Fe₃O₄=49.02 mg/g y GO-Fe₃O₄/Ag=17.43 mg/g.
12. La isoterma que fue mejor representada para la adsorción de Pb²⁺ fue igualmente ajustada al modelo de Langmuir en cada uno de los nanoadsorbentes, como resultado de esto, mostraron una óptima relación entre el adsorbente y adsorbato, conduciendo a la predicción de adsorción por monocapa que está relacionada a una quimisorción. La capacidad de adsorción (Q_{max}) calculada fue 30.60, 46.13 y 77.34 mg/g para GO, GO-Fe₃O₄ y GO-Fe₃O₄/Ag, respectivamente.

6.1 Actividades propuesta como trabajo futuro

Evaluar a los nanocompuestos en otras aplicaciones, dado que, los nanomateriales individuales presentan diversas propiedades. Por ejemplo, en aplicaciones de almacenamiento de energía, actividades antibacteriales y actividades catalíticas.

Medir los ciclos de reutilización y reciclaje del nanocompuesto, para determinar su ciclo de vida útil, y realizar una evaluación de coste-beneficio.

Evaluar diferentes condiciones en la remoción como lo es; el efecto de la temperatura y pH, además de realizar mediciones en diferentes tipos de aguas, como lo son aguas residuales, potable, dulce y/o salada.

Anexo 1

Cálculo de cristalinidad de GO-Fe₃O₄.

Posición 2 Θ	Área total de cada reflexión	Área total de reflexiones
10.17 °	631.47129	
14.27 °	445.55477	
30.44 °	156.07775	
35.79 °	777.19053	
43.43 °	149.54689	
45.06 °	37.00774	
53.88 °	70.47976	
57.2 °	150.42062	
63.13 °	296.51155	
Suma	2714.2609	3733.79568
Cristalinidad	74.69	%

$$cristalinidad = \frac{\text{Área total de cada reflexión}}{\text{Área total de todas las reflexiones (cristalina + amorfa)}} \times 100$$

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Qadri and M. A. Faiq. *Freshwater pollution: effects on aquatic life and human health*. En: **Fresh water pollution dynamics and remediation**. 15-26. 2020.
2. R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A. P. Tiwari, H. Y. Kim and M. K. Joshi. *Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**,9n(4), 105688. 2021.
3. S. Rebello, M. S. Sivaprasad, A. N. Anoopkumar, L. Jayakrishnan, E. M. Aneesh, V. Narisetty, R. Sindhu, P. Binod, A. Pugazhendhi and A. Pandey. *Cleaner technologies to combat heavy metal toxicity*. **Journal of Environmental Management**,296n 113231. 2021.
4. W. S. Chai, J. Y. Cheun, P. S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, S.-H. Ho and P. L. Show. *A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application*. **Journal of Cleaner Production**,296n 126589. 2021.
5. Ihsanullah, A. Abbas, A. M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M. S. Nasser, M. Khraisheh and M. A. Atieh. *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications*. **Separation and Purification Technology**,157n 141-161. 2016.
6. Y. Reyes, I. Vergara, O. Torres, M. D. Lagos and E. E. G. Jimenez. *Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria*. **Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D**,16n(2), 66-77. 2016.
7. K. Väänänen, M. T. Leppänen, X. Chen and J. Akkanen. *Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,147n 430-446. 2018.
8. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton. *Heavy metal toxicity and the environment*. **Molecular, clinical and environmental toxicology** 133-164. 2012.
9. G. Flora, D. Gupta and A. Tiwari. *Toxicity of lead: a review with recent updates*. **Interdisciplinary toxicology**,5n(2), 47. 2012.
10. Z. Fu and S. Xi. *The effects of heavy metals on human metabolism*. **Toxicology mechanisms and methods**,30n(3), 167-176. 2020.
11. G. Tepanosyan, L. Sahakyan, O. Belyaeva, S. Asmaryan and A. Saghatelian. *Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health*. **Science of The Total Environment**,639n 900-909. 2018.
12. H. L. Needleman, A. Schell, D. Bellinger, A. Leviton and E. N. Allred. *The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood: an 11-year follow-up report*. **New England journal of medicine**,322n(2), 83-88. 1990.
13. N. Karim. *Copper and human health-a review*. **Journal of Bahria University Medical and Dental College**,8n(2), 117-122. 2018.
14. P. Jangid and M. Prabhu Inbaraj. *Applications of nanomaterials in wastewater treatment*. **Materials Today: Proceedings**,43n 2877-2881. 2021.

15. H. Aydın, Y. Bulut and Ç. Yerlikaya. *Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents*. **Journal of Environmental Management**,87n(1), 37-45. 2008.
16. Y. Song, S. Lei, J. Zhou and Y. Tian. *Removal of heavy metals and cyanide from gold mine waste-water by adsorption and electric adsorption*. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**,91n(9), 2539-2544. 2016.
17. N. Cao, Q. Lyu, J. Li, Y. Wang, B. Yang, S. Szunerits and R. Boukherroub. *Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation*. **Chemical Engineering Journal**,326n 17-28. 2017.
18. H. Wang, E. Wang, Z. Liu, D. Gao, R. Yuan, L. Sun and Y. Zhu. *A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication*. **Journal of Materials Chemistry A**,3n(1), 266-273. 2015.
19. H. Zhu, S. Yang, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He and J. Lu. *A robust absorbent material based on light-responsive superhydrophobic melamine sponge for oil recovery*. **Advanced Materials Interfaces**,3n(5), 1500683. 2016.
20. R. K. Goyal. *Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications*. 1st Edition. CRC Press. 2017.
21. A. Dargahi, H. Golestanifar, P. Darvishi and A. Karam. *An investigation and comparison of removing heavy metals (lead and chromium) from aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles*. **Environmental Study**,Vol. 25n 557-562. 2015.
22. L. Bai, X. Ma, J. Liu, X. Sun, D. Zhao and D. G. Evans. *Rapid separation and purification of nanoparticles in organic density gradients*. **Journal of the American Chemical Society**,132n(7), 2333-2337. 2010.
23. S. G. Johnston, E. D. Burton and E. M. Moon. *Arsenic mobilization is enhanced by thermal transformation of schwertmannite*. **Environmental science & technology**,50n(15), 8010-8019. 2016.
24. H. Bagheri, A. Afkhami, M. Saber-Tehrani and H. Khoshshafar. *Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry*. **Talanta**,97n 87-95. 2012.
25. Y. Chen, X. Ma, M. Huang, J. Peng and C. Li. *Use of a new magnetic ion-imprinted nanocomposite adsorbent for selective and rapid preconcentration and determination of trace nickel by flame atomic absorption spectrometry*. **Analytical Methods**,8n(4), 824-829. 2016.
26. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker and S. Seal. *Graphene based materials: past, present and future*. **Progress in Materials Science**,56n(8), 1178-1271. 2011.
27. A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev and V. K. Gupta. *Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials*

- for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,148n 702-712. 2018.
28. F. Vajedi and H. Dehghani. *The characterization of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites and their performance in electrochemical determination for removing heavy metals ions of cadmium(II), lead(II) and copper(II)*. **Materials Science and Engineering: B**,243n 189-198. 2019.
 29. T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J. P. Heremans, J. G. Snyder and X. Zhao. *Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials*. **Advanced materials**,29n(14), 1605884. 2017.
 30. L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru and R. R. Karri. *A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification*. **Journal of Environmental Management**,231n 622-634. 2019.
 31. R. K. Singh, R. Kumar and D. P. Singh. *Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications*. **RSC advances**,6n(69), 64993-65011. 2016.
 32. J. Xu, H. Lv, S.-T. Yang and J. Luo. *Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification*. **Reviews in Inorganic Chemistry**,33n(2-3), 139-160. 2013.
 33. I. Berktas, M. Hezarkhani, L. H. Poudeh and B. S. Okan. *Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review*. **Graphene Technology** 1-15. 2020.
 34. R. Zare-Dorabei, S. M. Ferdowsi, A. Barzin and A. Tadjarodi. *Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2'-dipyridylamine: Central composite design optimization*. **Ultrasonics Sonochemistry**,32n 265-276. 2016.
 35. W. Zhang, X. Shi, Y. Zhang, W. Gu, B. Li and Y. Xian. *Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions*. **Journal of Materials Chemistry A**,1n(5), 1745-1753. 2013.
 36. H. Ravishankar, J. Wang, L. Shu and V. Jegatheesan. *Removal of Pb (II) ions using polymer based graphene oxide magnetic nano-sorbent*. **Process Safety and Environmental Protection**,104n 472-480. 2016.
 37. S. Shuai, Y. Liu, C. Zhao, H. Zhu, Y. Li, K. Zhou, W. Ge and J. Hao. *Improved synthesis of graphene oxide with controlled oxidation degree by using different dihydrogen phosphate as intercalators*. **Chemical Physics**,539n 110938. 2020.
 38. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour. *Improved synthesis of graphene oxide*. **ACS nano**,4n(8), 4806-4814. 2010.
 39. V. Krstić, T. Urošević and B. Pešovski. *A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions*. **Chemical Engineering Science**,192n 273-287. 2018.
 40. V. B. Yadav, R. Gadi and S. Kalra. *Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review*. **Journal of Environmental Management**,232n 803-817. 2019.

41. I. A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet and R. Muñiz-Valencia. *Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions*. **Journal of Molecular Liquids**,230n 686-695. 2017.
42. J. Ahmad, S. Naeem, M. Ahmad, A. R. A. Usman and M. I. Al-Wabel. *A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes*. **Journal of Environmental Management**,246n 214-228. 2019.
43. P. Rajasulochana and V. Preethy. *Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review*. **Resource-Efficient Technologies**,2n(4), 175-184. 2016.
44. J. Shah, M. R. Jan and Tasmia. *Magnetic chitosan graphene oxide composite for solid phase extraction of phenylurea herbicides*. **Carbohydrate Polymers**,199n 461-472. 2018.
45. M. Heidarizad and S. S. Şengör. *Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue*. **Journal of Molecular Liquids**,224n 607-617. 2016.
46. D. Robati, B. Mirza, M. Rajabi, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal and V. K. Gupta. *Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase*. **Chemical Engineering Journal**,284n 687-697. 2016.
47. Z. Liu, T. Rios-Carvajal, M. Ceccato and T. Hassenkam. *Nanoscale chemical mapping of oxygen functional groups on graphene oxide using atomic force microscopy-coupled infrared spectroscopy*. **Journal of Colloid and Interface Science**,556n 458-465. 2019.
48. S. Z. N. Ahmad, W. N. Wan Salleh, A. F. Ismail, N. Yusof, M. Z. Mohd Yusop and F. Aziz. *Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms*. **Chemosphere**,248n 126008. 2020.
49. D. Wang, D. Han, J. Yang, J. Wang, X. Li and H. Song. *Controlled preparation of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Au core-shell photocatalyst with superior activity: RhB degradation and working mechanism*. **Powder Technology**,327n 489-499. 2018.
50. A. A. Alghyamah, S. Haider, U. Khalil, R. Khan, A. Haider, W. A. Almasry, R. Ihsan, P. Tahira, I. Wazeer and A. Chafidz. *Synthesis and characterization of graphene oxide, reduced graphene oxide and their nanocomposites with polyethylene oxide*. **Current Applied Physics** 2020.
51. S. M. Anush, H. R. Chandan, B. H. Gayathri, Asma, N. Manju, B. Vishalakshi and B. Kalluraya. *Graphene oxide functionalized chitosan-magnetite nanocomposite for removal of Cu(II) and Cr(VI) from waste water*. **International Journal of Biological Macromolecules**,164n 4391-4402. 2020.
52. V. J. Mohanraj and Y. Chen. *Nanoparticles-a review*. **Tropical journal of pharmaceutical research**,5n(1), 561-573. 2006.
53. D. B. Kittelson. *Engines and nanoparticles: a review*. **Journal of aerosol science**,29n(5-6), 575-588. 1998.

54. T. A. Saleh. *Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants*. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**,28n e00101. 2020.
55. P. I. Varghese and T. Pradeep. *A textbook of nanoscience and nanotechnology*. First edition. India, Tata McGraw-Hill Education. 2003.
56. G. A. Mansoori. *Principles of nanotechnology: molecular-based study of condensed matter in small systems*. Singapore. First ed. World Scientific. 2005.
57. J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne and M. K. Danquah. *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*. **Beilstein journal of nanotechnology**,9n(1), 1050-1074. 2018.
58. V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod. *Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science*. **Materials Science and Engineering: C**,27n(5), 990-993. 2007.
59. M. Malac. **Micron**,36n(4), 381. 2005.
60. P. Karfa, K. Chandra Majhi and R. Madhuri. *Chapter 2 - Synthesis of two-dimensional nanomaterials*. En: **Two-Dimensional Nanostructures for Biomedical Technology**. Raju Khan and Shaswat Barua. 35-71. 2020.
61. M. Notarianni, J. Liu, K. Vernon and N. Motta. *Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage*. **Beilstein journal of nanotechnology**,7n(1), 149-196. 2016.
62. H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. USA. First ed. William Andrew. 2012.
63. A. Nag, A. Mitra and S. C. Mukhopadhyay. *Graphene and its sensor-based applications: A review*. **Sensors and Actuators A: Physical**,270n 177-194. 2018.
64. Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. M. Zahedi-Dizaji and A. K. Kang. *Two-dimensional nanomaterials*. En: **Nanostructures**. 2019.
65. J. Kinaret, V. Falko, A. Ferrari, J. Kivioja, T. Löfwander, D. Neumaier, K. Novoselov, V. Palermo and S. Roche. **GRAPHENE-CA. Coordination Action for Graphene-Driven Revolutions in ICT and Beyond Coordination and support action WP3 Defining the Research Agenda, Deliverable**,3n
66. R. Aradhana, S. Mohanty and S. K. Nayak. *Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives*. **Polymer**,141n 109-123. 2018.
67. R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong and K. S. Novoselov. *The mechanics of graphene nanocomposites: a review*. **Composites Science and Technology**,72n(12), 1459-1476. 2012.
68. V. Georgakilas. *Functionalization of graphene*. Greece. First ed. John Wiley & Sons. 2014.

69. G. Sharma, B. Thakur, M. Naushad, A. Kumar, F. J. Stadler, S. M. Alfadul and G. T. Mola. *Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection*. **Environmental chemistry letters**,16n(1), 113-146. 2018.
70. Q. Zhang, Q. Hou, G. Huang and Q. Fan. *Removal of heavy metals in aquatic environment by graphene oxide composites: A review*. **Environmental Science and Pollution Research**,27n(1), 190-209. 2020.
71. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff. *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)*. **Journal of Materials Chemistry**,16n(2), 155-158. 2006.
72. J. Wang, J. Zhang, L. Han, J. Wang, L. Zhu and H. Zeng. *Graphene-based materials for adsorptive removal of pollutants from water and underlying interaction mechanism*. **Advances in Colloid and Interface Science**,289n 102360. 2021.
73. P. Yáñez-Sedeño, R. Villalonga and J. M. Pingarrón. *Electroanalytical methods based on hybrid nanomaterials*. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation** 1-22. 2006.
74. P. Szustakiewicz, N. Kołsut, A. Leniart and W. Lewandowski. *Universal method for producing reduced graphene oxide/gold nanoparticles composites with controlled density of grafting and long-term stability*. **Nanomaterials**,9n(4), 602. 2019.
75. V. D. Punetha, S. Rana, H. J. Yoo, A. Chaurasia, J. T. McLeskey Jr, M. S. Ramasamy, N. G. Sahoo and J. W. Cho. *Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene*. **Progress in Polymer Science**,67n 1-47. 2017.
76. S. Khoei and M. R. Karimi. *Dual-drug loaded Janus graphene oxide-based thermoresponsive nanoparticles for targeted therapy*. **Polymer**,142n 80-98. 2018.
77. M. Khan, M. N. Tahir, S. F. Adil, H. U. Khan, M. R. H. Siddiqui, A. A. Al-warthan and W. Tremel. *Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications*. **Journal of Materials Chemistry A**,3n(37), 18753-18808. 2015.
78. P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla and K.-B. Lee. *Design, synthesis, and characterization of graphene–nanoparticle hybrid materials for bioapplications*. **Chemical reviews**,115n(7), 2483-2531. 2015.
79. H. Tang, J. Wang, S. Zhang, H. Pang, X. Wang, Z. Chen, M. Li, G. Song, M. Qiu and S. Yu. *Recent advances in nanoscale zero-valent iron-based materials: Characteristics, environmental remediation and challenges*. **Journal of Cleaner Production**,319n 128641. 2021.
80. D. L. Huber. *Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles*. **Small**,1n(5), 482-501. 2005.
81. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson and J. A. Rodriguez. *Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties*. **Chemical reviews**,104n(9), 4063-4104. 2004.

82. M. Sajid and J. Płotka-Wasyłka. *Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences*. **Microchemical Journal**,154n 104623. 2020.
83. V. Danila, S. Vasarevicius and V. Valskys. *Batch removal of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) ions using stabilized zero-valent iron nanoparticles*. **Energy Procedia**,147n 214-219. 2018.
84. Q. Li, D. Liu, T. Wang, C. Chen and G. M. Gadd. *Iron coral: Novel fungal biomineralization of nanoscale zerovalent iron composites for treatment of chlorinated pollutants*. **Chemical Engineering Journal**,402n 126263. 2020.
85. A. G. Leonel, A. A. P. Mansur and H. S. Mansur. *Advanced Functional Nanostructures based on Magnetic Iron Oxide Nanomaterials for Water Remediation: A Review*. **Water Research**,190n 116693. 2021.
86. M. E. Mahmoud, M. M. Osman, H. Abdel-Aal and G. M. Nabil. *Microwave-assisted adsorption of Cr(VI), Cd(II) and Pb(II) in presence of magnetic graphene oxide-covalently functionalized-tryptophan nanocomposite*. **Journal of Alloys and Compounds**,823n 153855. 2020.
87. W. Adams, R. Blust, R. Dwyer, D. Mount, E. Nordheim, P. H. Rodriguez and D. Spry. *Bioavailability assessment of metals in freshwater environments: A historical review*. **Environmental toxicology and chemistry**,39n(1), 48-59. 2020.
88. N. Sharma, K. K. Sodhi, M. Kumar and D. K. Singh. *Heavy metal pollution: Insights into chromium eco-toxicity and recent advancement in its remediation*. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**,15n 100388. 2021.
89. A. Sánchez, S. Recillas, X. Font, E. Casals, E. González and V. Puentes. *Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment*. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**,30n(3), 507-516. 2011.
90. A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M. A. Bhat, G. N. Dar and A. H. Pandith. *Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods*. **Environmental chemistry letters**,17n(2), 729-754. 2019.
91. B. A. M. Al-Rashdi, D. J. Johnson and N. Hilal. *Removal of heavy metal ions by nanofiltration*. **Desalination**,315n 2-17. 2013.
92. C. H. Yun, R. Prasad, A. K. Guha and K. K. Sirkar. *Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams*. **Industrial & engineering chemistry research**,32n(6), 1186-1195. 1993.
93. M. M. BrbootI, B. A. AbiD and N. M. Al-ShuwaikI. *Removal of heavy metals using chemicals precipitation*. **Eng. Technol. J**,29n(3), 595-612. 2011.
94. T.-K. Tran, K.-F. Chiu, C.-Y. Lin and H.-J. Leu. *Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process*. **International Journal of Hydrogen Energy**,42n(45), 27741-27748. 2017.
95. P. Z. Ray and H. J. Shipley. *Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review*. **RSC advances**,5n(38), 29885-29907. 2015.

96. V. Boonamnuyvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon and S. Jarudilokkul. *Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay*. **Separation and Purification Technology**,35n(1), 11-22. 2004.
97. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi and C. Namasivayam. *Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste*. **Bioresource technology**,76n(1), 63-65. 2001.
98. F. Fu and Q. Wang. *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. **Journal of Environmental Management**,92n(3), 407-418. 2011.
99. D. M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Canada. First ed. John Wiley & Sons. 1984.
100. N. T. Vuong Hoan, N. T. Anh Thu, H. V. Duc, N. D. Cuong, D. Quang Khieu and V. Vo. *Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite: synthesis and its application for toxic metal ion removal*. **Journal of Chemistry**,2016n 2016.
101. P. K. Boruah, B. Sharma, N. Hussain and M. R. Das. *Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect*. **Chemosphere**,168n 1058-1067. 2017.
102. L. T. M. Thya, P. M. Cuongb, T. H. Tua, H. M. Namb, N. H. Hieua and M. T. Phongb. *Fabrication of Magnetic Iron Oxide/Graphene Oxide Nanocomposites for Removal of Lead Ions from Water*. **CHEMICAL ENGINEERING**,78n 2020.
103. M. Sun, J. Ma, M. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhu and S. Zhang. *Thiourea-modified Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite as an efficient adsorbent for recycling Coomassie brilliant blue from aqueous solutions*. **Materials Chemistry and Physics**,241n 122450. 2020.
104. N. M. El-Shafai, M. M. Abdelfatah, M. E. El-Khouly, I. M. El-Mehasseb, A. El-Shaer, M. S. Ramadan, M. S. Masoud and M. A. El-Kemary. *Magnetite nano-spherical quantum dots decorated graphene oxide nano sheet (GO@Fe₃O₄): Electrochemical properties and applications for removal heavy metals, pesticide and solar cell*. **Applied Surface Science**,506n 144896. 2020.
105. J. Yoo, H.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Kwon, J. Lee, J. Koo and Y.-S. Seo. *Instantaneous integration of magnetite nanoparticles on graphene oxide assisted by ultrasound for efficient heavy metal ion retrieval*. **Ultrasonics Sonochemistry**,64n 104962. 2020.
106. Q.-U. Ain, M. U. Farooq and M. I. Jalees. *Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection*. **Journal of Water Process Engineering**,33n 101044. 2020.
107. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff. *The chemistry of graphene oxide*. **Chemical society reviews**,39n(1), 228-240. 2010.
108. N. Suo, A. Sun, L. Yu, Z. Zuo, X. Zhao, W. Zhang, Y. Zhang, L. Shao and Z. Dang. *Effect of Al³⁺ ion-substituted Ni–Mg–Co ferrite prepared by sol–gel auto-combustion on lattice structure and magnetic properties*. **Applied Physics A**,126n(3), 1-13. 2020.

109. P. Saini, R. Sharma and N. Chadha. *Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy*. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**,55n(9), 625-629. 2017.
110. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang and R. B. Kaner. *A chemical route to graphene for device applications*. **Nano letters**,7n(11), 3394-3398. 2007.
111. L. Shahriary and A. A. Athawale. *Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach*. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng**,2n(01), 58-63. 2014.
112. A. Rajput, P. P. Sharma, V. Yadav, H. Gupta and V. Kulshrestha. *Synthesis and characterization of different metal oxide and GO composites for removal of toxic metal ions*. **Separation Science and Technology**,54n(3), 426-433. 2019.
113. Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw and P. Limsuwan. *Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets*. **Procedia Engineering**,32n 759-764. 2012.
114. F. T. Johra and W.-G. Jung. *Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor*. **Applied Surface Science**,357n 1911-1914. 2015.
115. M. Vazquez-Jaime, J. A. Arcibar-Orozco, C. E. Damian-Ascencio, A. L. Saldaña-Robles, M. Martínez-Rosales, A. Saldaña-Robles and S. Cano-Andrade. *Effective removal of arsenic from an aqueous solution by ferrihydrite/goethite graphene oxide composites using the modified Hummers method*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**,8n(6), 104416. 2020.
116. H. Ma and Z. Shen. *Exfoliation of graphene nanosheets in aqueous media*. **Ceramics International**,46n(14), 21873-21887. 2020.
117. M. Bera, P. Gupta and P. K. Maji. *Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry*. **Journal of nanoscience and nanotechnology**,18n(2), 902-912. 2018.
118. M. Pervez, W. He, T. Zarra, V. Naddeo and Y. Zhao. *New sustainable approach for the production of Fe₃O₄/graphene oxide-activated persulfate system for dye removal in real wastewater*. **Water**,12n(3), 733. 2020.
119. A. M. S. Baptistella, C. M. B. d. Araujo, M. P. da Silva, G. F. O. d. Nascimento, G. R. B. d. Costa, B. F. do Nascimento, M. G. Ghislandi and M. A. d. Motta Sobrinho. *Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide nanocomposite–synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water*. **Separation Science and Technology**,56n(2), 425-438. 2021.
120. F. He, J. Fan, D. Ma, L. Zhang, C. Leung and H. L. Chan. *The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding*. **Carbon**,48n(11), 3139-3144. 2010.
121. A. Omidvar, B. Jaleh, M. Nasrollahzadeh and H. R. Dasmeh. *Fabrication, characterization and application of GO/Fe₃O₄/Pd nanocomposite as a magnetically separable and reusable catalyst for the reduction of organic dyes*. **Chemical Engineering Research and Design**,121n 339-347. 2017.

122. X. Hu, J. Xu, C. Wu, J. Deng, W. Liao, Y. Ling, Y. Yang, Y. Zhao, Y. Zhao and X. Hu. *Ethylenediamine grafted to graphene oxide@ Fe₃O₄ for chromium (VI) decontamination: Performance, modelling, and fractional factorial design.* **PloS one**,12n(10), e0187166. 2017.
123. F. Soysal, Z. Çıplak, B. Getiren, C. Gökalp and N. Yıldız. *Synthesis of GO-Fe₃O₄-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property.* **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,578n 123623. 2019.
124. J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick and L. E. Brus. *Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics.* **The Journal of Physical Chemistry B**,107n(30), 7501-7506. 2003.
125. R. Saleh and A. Taufik. *Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe₃O₄/graphene composites for the degradation of organic dyes.* **Journal of Environmental Chemical Engineering**,7n(1), 102895. 2019.
126. O. Amiri, F. Beshkar, S. S. Ahmed, B. W. Hamad, P. H. Mahmood and A. A. Dezaye. *Magnetically-driven Ag/Fe₃O₄/graphene ternary nanocomposite as efficient photocatalyst for desulfurization of thiophene under visible-light irradiation.* **International Journal of Hydrogen Energy**,46n(38), 19913-19925. 2021.
127. J.-c. Qu, C.-l. Ren, Y.-l. Dong, Y.-p. Chang, M. Zhou and X.-g. Chen. *Facile synthesis of multifunctional graphene oxide/AgNPs-Fe₃O₄ nanocomposite: a highly integrated catalysts.* **Chemical Engineering Journal**,211n 412-420. 2012.
128. M. Zong, Y. Huang, H. Wu, Y. Zhao, S. Wang, N. Zhang and W. Zhang. *Facile synthesis of RGO/Fe₃O₄/Ag composite with high microwave absorption capacity.* **Materials Letters**,111n 188-191. 2013.
129. B.-Q. Li, F. Nie, Q.-L. Sheng and J.-B. Zheng. *An electrochemical sensor for sensitive determination of nitrites based on Ag-Fe₃O₄-graphene oxide magnetic nanocomposites.* **Chemical Papers**,69n(7), 911-920. 2015.
130. G. Moreno-Martin, M. E. León-González and Y. Madrid. *Simultaneous determination of the size and concentration of AgNPs in water samples by UV-vis spectrophotometry and chemometrics tools.* **Talanta**,188n 393-403. 2018.
131. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad. *Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust.* **Journal of hazardous materials**,170n(2-3), 969-977. 2009.
132. D. Chen, H. Feng and J. Li. *Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications.* **Chemical reviews**,112n(11), 6027-6053. 2012.
133. T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dékány. *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides.* **Chemistry of materials**,18n(11), 2740-2749. 2006.
134. K. Thakur and B. Kandasubramanian. *Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review.* **Journal of Chemical & Engineering Data**,64n(3), 833-867. 2019.

135. L. S. Balistrieri and J. W. Murray. *The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater*. **Geochimica et cosmochimica acta**,46n(7), 1253-1265. 1982.
136. P. Yuan, M. Fan, D. Yang, H. He, D. Liu, A. Yuan, J. Zhu and T. Chen. *Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions*. **Journal of hazardous materials**,166n(2-3), 821-829. 2009.
137. A. N. Chishti, L. Ni, F. Guo, X. Lin, Y. Liu, H. Wu, M. Chen and G. W. Diao. *Magnetite-Silica core-shell nanocomposites decorated with silver nanoparticles for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol and degradation of methylene blue dye in the water*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**,9n(2), 104948. 2021.
138. W. Wu, Y. Yang, H. Zhou, T. Ye, Z. Huang, R. Liu and Y. Kuang. *Highly efficient removal of Cu (II) from aqueous solution by using graphene oxide*. **Water, Air, & Soil Pollution**,224n(1), 1-8. 2013.
139. M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović and I. Plečaš. *Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia*. **Applied Clay Science**,43n(1), 33-40. 2009.
140. E. Pehlivan and S. Cetin. *Application of fly ash and activated carbon in the removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions*. **Energy Sources, Part A**,30n(13), 1153-1165. 2008.
141. T. Van Tran, Q. T. P. Bui, T. D. Nguyen, N. T. H. Le and L. G. Bach. *A comparative study on the removal efficiency of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺) using sugarcane bagasse-derived ZnCl₂-activated carbon by the response surface methodology*. **Adsorption Science & Technology**,35n(1-2), 72-85. 2017.
142. S. Eigler and A. Hirsch. *Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists*. **Angewandte Chemie International Edition**,53n(30), 7720-7738. 2014.
143. N. C. Joshi, S. Malik and P. Gururani. *Utilization of Polypyrrole/ZnO Nanocomposite in the Adsorptive Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from wastewater*. **Letters in Applied NanoBioScience**,10n 2339-2351. 2021.
144. C. Yu, Y. Xu, J. Shao, X. Cai and X. Yu. *Treatment of Pb (II) and Cu (II) using Na-bentonite-supported nanoscale zero-valent iron*. **Environmental Geotechnics** 1-9. 2020.
145. X. Zhang, Q. Huang, M. Liu, J. Tian, G. Zeng, Z. Li, K. Wang, Q. Zhang, Q. Wan and F. Deng. *Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal*. **Applied Surface Science**,343n 19-27. 2015.