



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN QUÍMICA

Estrategias de síntesis de nanoadsorbentes en base de carbono para remover contaminantes orgánicos emergentes y prioritarios

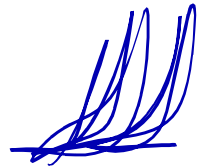
Florencia Micaela Onaga Medina

BAHIA BLANCA ARGENTINA

2024

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 01 de abril de 2018 y el 12 de junio de 2024, bajo la dirección de Dr. Marcelo Avena (Universidad Nacional del Sur) y Dra. María Eugenia Parolo (Universidad Nacional del Comahue).



Ing. Florencia Onaga

(DNI 33428579)



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la
calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

«El agradecimiento es la memoria del corazón» (Lao Tsé)

Agradezco inicialmente a las siguientes instituciones que permitieron mi formación: la Universidad Nacional del Comahue, la Universidad Nacional del Sur y al CONICET. Me dieron la oportunidad, el espacio y la financiación para poder realizar este doctorado.

Quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores Dr. Marcelo Avena y Dra. María Eugenia Parolo, por aceptar este reto y por toda su labor como directores. A mis compañeros del laboratorio por los momentos compartidos: Belén, Sofi, Isra, Lore D., Lore L., Gabi y Mercedes. A aquellos con los que además de trabajo salieron charlas muy humanas: Marquitos, Santi, Anye, Caro, Azu y Gala. A mis compañeros de cátedra que me apoyaron durante este camino. A Laura Fernandez por todas las mediciones que me dejó hacer y su gran predisposición. A los chicos de Bahía que siempre me recibieron muy bien y los congresos compartidos, en especial a Julian, Aura, Caro, Angie y Eliana. Agradezco a mis amigos de la vida que me acompañaron en mis diferentes etapas y me siguen acompañando, con quienes compartí mucho y hacen a la persona que soy hoy: Melisa, Debo, Melu (and Company), Stella, Vale, Carmen, Patito, Bruno, Gonza, Mauree, Virginia, Dai, Delfina, Nahuel, Denise, Osky, Clau, Belén, Anita, Mauri, Mariana, Ara... menciono los de mayor frecuencia, jaja. Gracias por siempre animarse a filosofar y el cariño incondicional. Al grupete de Impro: Piko, Vero, Flor del Barro, Lu, Victor, Marcos y Edu, ¡que manera de sanar el alma! Al Castro Rendón y su equipo de salud mental y todos aquellos que se animaron a ser red y siempre responder del mejor modo a las necesidades familiares.

A mi familia, por la fortaleza y la libertad que me enseñaron: en primer lugar, a mi viejita, mi guardina y gran amor. A mi tío Tato, que más que tío es mi papá, gracias por abrirme las puertas, ventanas y ventiliz. A mi compañero de ruta, Uli, por su amor, música, compañerismo y paciencia!! A esos primos, tíos, hermanos del corazón y tutifruti de la vida: Benja, Mati (Jose y Alejo), Aylén (Clari, Alina y Seba), Tía Mari, Tía Estella (QenPD), Tío Ricardo, Negro (Joa, Agus y Clau), Nati, Flor (Ger y toda la pandilla), por siempre apoyarme en los momentos buenos y malos.

Agradezco a la vida por la oportunidad de estudiar en una Universidad Pública y poder conocer el mundo de la investigación, muy importantes para nuestra Argentina.

Flor Onaga

Índice

RESUMEN	4
ABSTRACT	6
ABREVIACIONES	8
INDICE DE FIGURAS	9
INDICE DE TABLAS	12
CAPITULO 1. Contaminantes emergentes y el empleo de nanopartículas para su remoción.....	13
1.1 Introducción General	14
1.1.1 Problemática ambiental relacionada con contaminantes de preocupación emergente	14
1.1.2 Contaminantes emergentes analizados en la tesis: Consumos y presencia en el ambiente .	16
1.1.3 Sustancias de uso farmacéutico: ¿Cómo ingresan los contaminantes emergentes al ambiente?	21
1.1.4 Dificultades en la eliminación de contaminantes emergentes del ambiente. Nuevas estrategias.....	24
1.2 Nanoadsorbentes. Materiales adsorbentes para la extracción y remoción de sustancias orgánicas de medios acuosos.....	26
1.3 Materiales carbonosos.....	27
1.3.1 Tipos de carbonos y sus estructuras	27
1.3.2 Propiedades y aplicaciones de Nanopartículas de carbono	32
CAPITULO 2. Objetivos de la Tesis.....	34
2.1 Objetivo General.....	35
2.2 Objetivos Específicos.....	35
CAPITULO 3. Carbón activado para retener Contaminantes Emergentes.....	36
3.1 Introducción.....	37
3.1.1 Generalidades	37
3.1.2 Propiedades físicas y químicas de los carbones activados y adsorción de contaminantes emergentes	38
3.2 Hipótesis	41
3.3 Objetivos.....	41
3.4 Materiales y Métodos	41
3.4.1 Materiales.....	41

3.4.2	Técnicas de caracterización del adsorbente	42
3.4.3	Experimentos de adsorción	43
3.4.4	Análisis de datos de adsorción.....	46
3.5	Resultados y Discusión	48
3.5.1	Caracterización del adsorbente	48
3.5.2	Experimentos de adsorción	53
3.6	Conclusiones.....	65
CAPITULO 4. Materiales carbonosos obtenidos por oxidación del grafito. Síntesis, caracterizaciones y sus aplicaciones en adsorción de contaminantes emergentes.....		67
4.1	Introducción	68
4.1.1	Grafeno. Generalidades.....	68
4.1.2	Oxidación del grafito	69
4.1.3	Oxidantes.....	73
4.1.4	Mecanismo de formación de óxido de grafeno a partir del método de Hummer modificado. 76	
4.1.5	Estructura química: Modelos y Modelado	79
4.1.6	Aplicaciones de materiales carbonosos en adsorción de contaminantes emergentes	81
4.2	Hipótesis.....	83
4.3	Objetivos específicos.....	83
4.4	Materiales y Métodos	84
4.4.1	Materiales.....	84
4.4.2	Síntesis de K_2FeO_4	84
4.4.3	Oxidación de grafito	85
4.4.5	Caracterización de los materiales carbonosos obtenidos	89
4.4.6	Ensayos de Adsorción.....	92
4.5	Resultados y Discusión	93
4.5.1	Síntesis de K_2FeO_4	93
4.5.2	Oxidación de grafitos.....	94
4.5.3	Ensayos de adsorción	106
4.6	Conclusiones.....	110
CAPITULO 5. Funcionalizaciones del Óxido de Grafeno		112
5.1	Introducción	113
5.1.1	Generalidades	113
5.1.2	Óxido de Grafeno Reducido.....	114

5.1.3	Materiales grafénicos magnetizados	116
5.1.4	Silanización de Óxido de Grafeno	117
5.2	Hipótesis	118
5.3	Objetivos específicos.....	118
5.4	Materiales y Métodos	118
5.4.1	Materiales.....	118
5.4.2	Funcionalizaciones del Óxido de Grafeno	119
5.4.3	Métodos de caracterización	122
5.4.4	Ensayos de Adsorción.....	124
5.4.5	Métodos de Análisis Cuantitativos.....	126
5.5	Resultados y Discusión	127
5.5.1	Caracterización de nanoadsorbentes carbonosos	127
5.5.2	Ensayos de Adsorción.....	142
5.6	Conclusiones.....	153
CAPITULO 6. Fotodegradación		154
6.1	Introducción	155
6.1.1	Fotodegradación. Generalidades.....	157
6.2	Hipótesis	158
6.3	Objetivos	159
6.4	Materiales y métodos	159
6.4.1	Materiales.....	159
6.4.2	Síntesis de la Fe_3O_4 por el método de coprecipitación	159
6.4.3	Estudios de adsorción.....	160
6.4.4	Estudios de fotodegradación	161
6.5	Resultados y discusión	163
6.5.1	Estudios de adsorción.....	163
6.5.2	Estudios de fotodegradación	164
6.6	Conclusiones.....	171
CAPITULO 7. Conclusiones generales y perspectivas futuras.		172
BIBLIOGRAFÍA.....		174
ANEXO		208

RESUMEN

La presente tesis se centra en el desarrollo de nanopartículas a base de carbono para la adsorción de contaminantes emergentes (CEs) en medios acuosos. Los CEs llegan al ambiente principalmente a través de efluentes industriales y plantas de tratamiento de aguas residuales. Detectándose, con frecuencia, en suelos y aguas superficiales, subterráneas y potables. Es creciente la preocupación por las posibles consecuencias de los CEs en seres vivos. Por ello, es imprescindible su análisis en matrices ambientales, estudios ecotoxicológicos y el desarrollo de tecnología que permita eliminarlos, debido a que los tratamientos convencionales de efluentes no son eficientes para su remoción.

Se comenzó analizando la capacidad de adsorción de un carbón activado (CA) frente a la cafeína (CF) y diclofenac (DIC), en sistemas con único adsorbato y en mezclas binarias, además de la caracterización fisicoquímica del CA. A partir de los parámetros obtenidos por ajuste de Langmuir de las isothermas de adsorción se desarrolló una ecuación matemática mediante la cual es posible estimar los dosajes necesarios para alcanzar un porcentaje de remoción determinado. Sin embargo, el principal material objetivo de esta tesis era Óxido de Grafeno (GO). Para su obtención se ensayaron distintas oxidaciones químicas a partir de dos grafitos de distinta cristalinidad, y se pudo verificar que la efectividad de la oxidación y exfoliación presentaba cierta dependencia respecto del grafito precursor. A partir del GO obtenido se estudió el efecto del pH y la concentración del catión Ca^{2+} en la adsorción de tetraciclina (TC). Se observó una importante dependencia con el pH en ausencia de calcio y una muy baja dependencia en su presencia, efectos que hacen al GO obtenido potencialmente aplicable en sistemas de remoción de TC, o bien en el desarrollo de sensores analíticos. Además, debido a la gran variedad de estructuras químicas de los CEs, se llevaron a cabo funcionalizaciones del GO para lograr obtener mayor versatilidad en el proceso de adsorción de estos compuestos. Se realizó la reducción de GO con ácido ascórbico, logrando obtener un sólido con menor cantidad de grupos funcionales oxigenados, y presentando una mejor capacidad para remover moléculas polares no iónicas, como la CF. También se silanizó el GO con 3-aminopropil-trimetoxisilano, obteniendo un sólido el cual debido a la presencia de grupos amino en su estructura, permitió adsorber especies aniónicas como ácido acetil salicílico. Por último, se sintetizó un óxido de grafeno reducido magnetizado, mediante una reacción de óxido-reducción, empleando GO como agente oxidante y una sal de hierro (II) como agente reductor. El sólido obtenido además de lograr una separación más eficiente del medio acuoso, también presentó mejoras en su capacidad de adsorción de

CF y TC respecto del GO. Debido a la presencia de magnetita, se consideró la posibilidad de emplear dicho sólido para la fotodegradación de CF, por reacción de Fenton.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados con diferentes técnicas, entre ellas: Espectroscopías infrarroja y UV-vis, difracción de rayos x, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, isothermas de adsorción-desorción de N₂, análisis termogravimétrico, potencial Z.

ABSTRACT

This thesis aims to development of carbon-based nanoparticles for the adsorption of emerging contaminants (EC) in aqueous media. ECs reach the environment mainly through industrial effluents and wastewater treatment plants. Frequently, they are detected in soils and surface, ground and drinking water. There is growing concern about the potential consequences of ECs on living organisms. Therefore, it is essential to analyze them in environmental matrices, ecotoxicological studies and develop technology that allows their elimination, because conventional effluent treatments are not efficient for their removal.

We started by analyzing the adsorption capacity of an activated carbon (CA) against caffeine (CF) and diclofenac (DIC), in systems with a single adsorbate and in binary mixtures, in addition to the physicochemical characterization of the CA. From the parameters obtained by Langmuir adjustment of the adsorption isotherms, a mathematical equation was developed through which it is possible to estimate the dosages necessary to achieve a certain removal percentage. However, the main target material of this thesis was Graphene Oxide (GO). To obtain it, different chemical oxidations were tested using two graphites of different crystallinity, and it was possible to verify that the oxidation and exfoliation performance presented a certain dependence on the precursor graphite. From the GO obtained, the effect of pH and the concentration of the Ca^{2+} cation on the adsorption of tetracycline (TC) was studied. A significant pH dependence was observed in absence of calcium and a very low dependence on its presence, effects that make the GO obtained potentially applicable in decontamination systems to remove TC, or in the development of analytical sensors. Furthermore, due to the great variety of chemical structures of CEs, GO functionalizations were carried out to obtain greater versatility in the adsorption process of these compounds. The reduction of GO with ascorbic acid was carried out, obtaining a solid with a lower amount of oxygenated functional groups, and presenting a better capacity to remove non-ionic polar molecules, such as CF. The GO was also silanized with 3-aminopropyl-trimethoxysilane, obtaining a solid which, due to the presence of amino groups in its structure, allowed anionic species such as acetylsalicylic acid to be adsorbed. Finally, a magnetized reduced graphene oxide was synthesized through an oxidation-reduction reaction, using GO as an oxidizing agent and an iron (II) salt as a reducing agent. The solid obtained, in addition to achieving a more efficient separation of the aqueous medium, also presented improvements in its CF and TC adsorption capacity with respect to GO. Due to the presence of magnetite, the possibility of using said solid for the photodegradation of CF, by Fenton reaction, was considered.

The solids obtained were characterized with different techniques, including: Infrared and UV-vis spectroscopy, x-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, N₂ adsorption-desorption isotherms, thermogravimetric analysis, Z potential.

ABREVIACIONES

AAS	Ácido acetil salicílico
AL	América Latina
APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilano
CA	Carbón Activado
CEs	Contaminantes Emergentes
CF	Cafeína
D	Dosaje
DIC	Diclofenac
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Porcentaje de adsorción
Fads	Fracción adsorbida
FT-IR	Espectroscopía Infraroja por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GO*	Óxido de grafeno obtenido en esta tesis
GO_std	Óxido de grafeno estándar de Sigma-Aldrich
Gr	Grafito
Gr_N	Grafito de origen natural
Gr_std	Grafito estándar de Sigma-Aldrich
NM	Nanomateriales
PA %	Porcentaje de Adsorción
PAs	Principios Activos
rGO	Óxido de grafeno reducido
rGO_m	Óxido de grafeno reducido magnetizado
sGO	Óxido de grafeno silanizado
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TC	Tetraciclina

INDICE DE FIGURAS

Capítulo 1:

Figura 1.1: Estructura química de la CF y sus metabolitos.	17
Figura 1.2: Estructura química del DIC (sódico).	19
Figura 1.3: Estructura química de la TC.	20
Figura 1.4: Estructura química del AAS	21
Figura 1.5: La estructura del grafito hexagonal	28
Figura 1.6: Un modelo de la celda unidad del diamante.	28
Figura 1.7: Estructuras no porosas en forma de jaula de Fullerenos: C_{60} y C_{70}	29
Figura 1.8: Dibujos para ilustrar las diferencias esenciales entre carbonos (a) grafitizables y (b) no grafitizables.	30
Figura 1.9: Principales formas alotrópicas de carbono.	31
Figura 1.10: Diagrama que modela de manera integral los cambios estructurales que ocurren durante el tratamiento térmico de un carbono grafitizable.	32
Figura 1.11: Esquema que ilustra la estructura química de una sola hoja de a) grafeno, b) GO y c) rGO.	33

Capítulo 3:

Figura 3.1: Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.	37
Figura 3.2: Representación esquemática de la red de poros de un adsorbente de carbón.	39
Figura 3.3: Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un CA	40
Figura 3.4: (A) Isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K. (B) Distribución de tamaño de poro del CA.	49
Figura 3.5: A) Patrón DRX de CA. B) Micrografías SEM del CA estudiado. C) Potencial Zeta en función del pH en NaCl 0,01 M.	50
Figura 3.6: Propiedades electrocinéticas del CA en dispersión de NaCl 0,01 M en presencia de los contaminantes emergentes estudiados.	51
Figura 3.7: Espectro FT-IR de CA.	52
Figura 3.8: A) Distribución de especies de grupos superficiales del CA en función del pH. B) Grupos totales con carga positiva y grupos totales con carga negativa en CA en función del pH.	53
Figura 3.9: Cinética de adsorción: CF y DIC.	54
Figura 3.10: Efecto del pH sobre el Porcentaje de Adsorción (PA) de CF y DIC.	55
Figura 3.11: A) Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de CF. B) Efecto de la fuerza iónica en la adsorción DIC.	56
Figura 3.12: A) Isotherma de adsorción de CF a pH 5 y 7 en experimentos de adsorbato único. B) Isotherma de adsorción de DIC a pH 5 y 7 en experimentos de adsorbato único. C) Efecto del dosaje de adsorbente sobre el porcentaje de adsorción de CF y DIC a pH 5 con $c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$	59
Figura 3.13: Isotermas de adsorción de DIC y CF para mezclas binarias a pH 5, junto con isotermas de adsorbato único (DIC y CF) para comparación: A) Cálculos considerando competencia pura, B) Cálculos considerando competencia influenciada.	62
Figura 3.14: Isotermas de adsorción de DIC y CF para mezclas binarias a pH 7, junto con isotermas de adsorbato único (DIC y CF) para comparación: A) Considerando competencia pura, B) Considerando competencia influenciada.	63

Capítulo 4:

Figura 4.1: Estructura del Grafito, Óxido de grafito, Óxido de grafeno y Óxido de grafeno reducido.....	70
Figura 4.2: Mecanismos propuestos para el efecto del H_3PO_4 en la prevención de la sobreoxidación de la red de carbonos sp^2 una vez que han formado los dioles vecinales.	74
Figura 4.3: Esquemas de conversión de grafito a granel en GO.	79
Figura 4.4: Ejemplos de estructuras propuestas de óxido de grafeno.	80
Figura 4.5: Aplicación del Método de Tour a partir de Gr_std para la obtención de GO*.	89
Figura 4.6: A) Fotografía de la dispersión de la mezcla oxidante con K_2FeO_4 . B) Espectro UV-Vis de la misma . C) Espectro FT-IR de mezcla.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.7: Diagramas de difracción de rayos X: (A) Gr_std y Gr_N. (B) GO_std; Gr_oxi_1; Gr_oxi_2; Gr_oxi_3; Gr_oxi_4 y Gr_oxi_5. (C) GO_std ; GO* y Gr_N. (D) GO_std y GO*.	96
Figura 4.8: Espectros FTIR: A) Gr_N, Gr_std, GO* y GO_std. B) Gr_oxi_1 , Gr_oxi_3, Gr_oxi_4 y Gr_oxi_5.	97
Figura 4.9: Análisis TGA y DSC correspondiente a: Gr_N, Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4.	99
Figura 4.10: A) Análisis TGA y DSC correspondientes a Gr_std y GO* bajo atmósfera de N_2	100
Figura 4.11: A) Patrón de DRX del Gr_std. B) Patrón de DRX de GO*. C) Micrografía TEM de GO*.	102
Figura 4.12: A) Espectros FT-IR de Gr_std en pastillas de KBr. B) Espectros FT-IR de GO* en pastillas de KBr. C) Espectro XPS de GO*. D) Proporciones relativas de señales C1s de GO*.	103
Figura 4.13: Espectros UV-visible: A) dispersiones de Gr_std y GO* de 500 mg L^{-1} . B) Dispersiones de GO* de 500 mg L^{-1} a pH 2-11. C) Fotografías de dispersiones de GO* y Gr_std. D) Fotografía de dispersiones de GO* a diferentes pH.	105
Figura 4.14: A) Potencial Zeta (ζ) en función del pH en KCl 0,01 M: Gr_std y GO*. B) Potencial Zeta (ζ) de GO* en presencia de $CaCl_2$: GO* con $CaCl_2\ 10^{-2}\text{M}$ y GO* con $CaCl_2\ 10^{-3}\text{M}$	106
Figura 4.15: Isotermas de adsorción de TC: a pH 5 con $CaCl_2\ 0,01\text{ M}$ y sin $CaCl_2\ 0,01\text{ M}$; a pH 9,5 con $CaCl_2\ 0,01\text{ M}$ y sin $CaCl_2\ 0,01\text{ M}$	107
Figura 4.16: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO*.	109
Figura 4.17: Efecto de la concentración de $CaCl_2$ sobre la adsorción de TC en GO* a pH 9,5.	110

Capítulo 5:

Figura 5.1: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico.	116
Figura 5.2: Ilustración esquemática de la fabricación de película multicapa de Óxido de grafeno silanizado con 3-aminopropiltrimetoxisilano.	117
Figura 5.3: Dispositivo empleado para la síntesis de rGO.	119
Figura 5.4: Dispositivo empleado en la síntesis de sGO.	120
Figura 5.5: A) Hidrólisis de APTMS en medio básico. B) Ilustración esquemática de la síntesis de sGO.	121
Figura 5.6: Algunas interacciones posibles en establecerse entre el APTMS y GO*.	121
Figura 5.7: Dispositivo empleado en la síntesis de rGO_m.	122
Figura 5.8: Espectros FTIR del GO*, rGO, sGO y rGO_m.	129
Figura 5.9: Difractogramas de rayos X de GO*, rGO, sGO y rGO_m.	130
Figura 5.10: Termogramas de Gr, GO, rGO, sGO y rGO_m.	132
Figura 5.11: Espectros UV-Visible del Gr_std, GO* y rGO.	135
Figura 5.12: (A) Los orbitales π de un enlace $C=C$. (B) Los orbitales π^* de un enlace $C=C$. (C) Diagrama de energía de los orbitales π - π^* y n , y las transiciones entre ellos.	136

Figura 5.13: Espectro UV-Visible del GO*. Producción propia.	136
Figura 5.14: (A) Espectro de absorción de rGO oxidado vía tratamiento controlado con ozono. (B) Espectro de absorción de GO a diferentes valores de pH.....	137
Figura 5.15: (A) Espectros UV-Visible del Gr_std a distintos pH. (B) Espectros UV-Visible del rGO a distintos pH..	138
Figura 5.16: A y B) rGO luego de secado en estufa. C) Dispersiones de rGO de 250 mg L ⁻¹ en agua a distintos pH.	139
Figura 5.17: Potencial Zeta del GO*, rGO, sGO y rGO_m.	140
Figura 5.18: Imágenes TEM del rGO_m.	140
Figura 5.19: Efecto dosaje de Gr_std a pH 5 y pH 7 sobre la adsorción de DIC. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 5.20: Efecto dosaje de Gr_std, GO* y rGO sobre la adsorción de CF a pH 5.....	143
Figura 5.21: Análisis espectrofotométrico de CF. A) Espectro FTIR de rGO, adsorción rGO-CF y CF. B) Espectro de absorción de rGO, rGO-CF y CF.	145
Figura 5.22: A) Capacidad de adsorción del rGO sobre la adsorción de DIC a pH 5. B) Espectros de adsorción de rGO- DIC a pH5, corrimiento de la banda. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 5.23: Porcentaje de Remoción de CF para rGO y mGO.....	146
Figura 5.24: Efecto dosaje de GO*, rGO y rGO_m sobre la adsorción de TC. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 5.25: Efecto dosaje sGO sobre la adsorción de AAS.	148
Figura 5.26: Isotermas de adsorción de CF en Gr_std y GO*.	149
Figura 5.27: Isotermas de adsorción de AAS en Gr_std, GO* y sGO.	150
Figura 5.28: Datos de f _{ads} versus D para la adsorción de: A) CF en Gr a pH5; B) CF en GO* a pH5; C) AAS en sGO a pH 3,5,.....	152
Figura 5.29: Efecto del pH en la adsorción de AAS en sGO. ¡Error! Marcador no definido.	

Capítulo 6:

Figura 6.1: Cinéticas de adsorción de CF..	164
Figura 6.2: A) Isotermas de adsorción de CF sobre rGO_m y GO* a pH 5,00. B) Cantidad adsorbida de CF en rGO_m después de seis ciclos de adsorción..	164
Figura 6.3: Efecto de la cantidad de H ₂ O ₂ en la disminución de la concentración de CF con rGO_m.	166
Figura 6.4: Disminución de la concentración de CF mediante adsorción y/o foto-Fenton en presencia de rGO_m (67 mg L ⁻¹), Fe ₃ O ₄ (43 mg L ⁻¹) y fotólisis directa.	167
Figura 6.5: Evolución de la concentración de Fe (II).....	167
Figura 6.6: Efecto del pH en la remoción de CF por GO_m.	169
Figura 6.7: Disminución de la concentración de CF mediante adsorción y/o foto-Fenton en presencia de rGO_m (500 mg L ⁻¹), Fe ₃ O ₄ (320 mg L ⁻¹) a pH 5.00.....	169
Figura 6.8: Efecto del dosaje del catalizador en la remoción de CF por rGO_m a pH = 5.00.	170
Figura 6.9: Efecto del dosaje de catalizador en la remoción de CF por rGO_m a pH = 3.00..	170

INDICE DE TABLAS

Capítulo 1:

Tabla 1.1: Propiedades fisicoquímicas de la CF.....	17
Tabla 1.2: Propiedades fisicoquímicas del DIC (sódico).....	19
Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas de la TC.	20
Tabla 1.4: Propiedades fisicoquímicas del AAS.....	21

Capítulo 3:

Tabla 3. 1: Parámetros de la isoterma de Langmuir ^a	60
--	----

Capítulo 4:

Tabla 4. 1: Métodos de oxidación de grafito empleados.....	82
Tabla 4. 2: Característica de grafitos y grafitos oxidados mediante difracción de rayos X.....	92
Tabla 4. 3: Tabla de propiedades texturales de los sólidos: Gr_N, Gr_std y GO*.....	98

Capítulo 5:

Tabla 5.2: Isoterma de Adsorción: Gr_std, GO* y sGO.....	126
Tabla 5.3: Ensayos del efecto del pH en la adsorción de AAS en sGO.....	126
Tabla 5.4: Propiedades texturales de los sólidos: Gr_std, GO*, rGO y rGO_m.	141
Tabla 5.5: <i>Capacidades máximas de adsorción de AAS en algunos adsorbentes informados</i>	150
Tabla 5.6: Parámetros de isothermas de adsorción para la adsorción de CF en Gr_std y GO*, y AAS en sGO.	151

12

Capítulo 6:

Tabla 6.1: Método Cromatográfico.	162
--	-----

Anexo:

Tabla A-1: Curvas de calibración empleadas para la cuantificación de los CEs analizados.	208
---	-----

CAPITULO 1. Contaminantes emergentes y el empleo de nanopartículas para su remoción.

1.1 Introducción General

1.1.1 Problemática ambiental relacionada con contaminantes de preocupación emergente

Los contaminantes emergentes (CEs) son sustancias químicas naturales o sintéticas que no están reguladas y/o monitoreadas en el ambiente, con posibles efectos negativos sobre la vida silvestre y la salud humana (Gomes et al., 2020). Se incluyen productos farmacéuticos, plaguicidas, cosméticos, productos de cuidado personal, tensioactivos, aditivos, disolventes, retardantes de llamas, hormonas, productos plastificantes, microplásticos, drogas ilícitas y elementos de tierras raras, entre otros (Choi et al., 2021; Du et al., 2022; Richardson and Ternes, 2014; Shou et al., 2022; Souza et al., 2022; Surana et al., 2022). En los últimos años, los cambios en la industrialización y urbanización han alterado el ritmo de crecimiento generando muchos contaminantes, entre ellos los CEs, que permanecen en las aguas residuales y contaminan el ambiente debido a que muchas tecnologías de tratamiento no son adecuadas para detectar y remover estas sustancias (Cassani and Gramatica, 2015; Kayastha et al., 2022; McGrane, 2016). Vasilachi et al. (2021) sostienen que los CEs causan impactos negativos en la litosfera, hidrosfera y la salud humana debido a sus efectos tóxicos crónicos y/o agudos. De hecho, los CEs se bioacumulan en la cadena de alimentos, creando enfermedades y trastornos en la salud de las personas (Amadi et al., 2022; Anand et al., 2022; Dulio et al., 2018; González and Domingo, 2021).

Muchos de los CEs, como se mencionó anteriormente, corresponden a compuestos farmacéuticos, los cuales presentan estructuras complejas, y son no biodegradables y tóxicos. Debido al gran volumen de producción, las empresas, instituciones de cuidado de salud y la disposición de aguas residuales domiciliarias suelen liberarlos al ambiente sin tratar o parcialmente tratados (Bilal et al., 2020; Sarkar et al., 2017). Además, varios medicamentos suministrados por vía oral se liberan, en cantidades suficientes, a través de la defecación y el sistema urinario. Existen varios estudios que muestran que ya desde hace más de una década se detectaban CEs en suministros de agua potable (Morsi et al., 2018). La concentración de estos compuestos en el ambiente varía desde ng L^{-1} hasta unos pocos cientos de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ahmed et al., 2017; Tran et al., 2013). Se sospecha que estas concentraciones causan graves amenazas ecológicas, como la interferencia con el sistema endocrino de organismos superiores, deficiencias reproductivas, anomalías físicas y trastornos congénitos en algunas especies, feminización de algunas especies de peces y muchas otras (Belhaj et al., 2015; Morsi et al., 2018). Un estudio realizado en 2011, por ejemplo, concluyó que la presencia de compuestos perfluorados en el suero podría correlacionarse con el riesgo de cáncer de mama en mujeres inuit de Groenlandia (Bonefeld-Jorgensen et al., 2011).

Además, se ha informado que contaminantes como el perfluorooctanoato y el sulfonato de perfluorooctano pueden estar relacionados con una disminución de las capacidades reproductivas en humanos (Vélez et al., 2015). Los residuos farmacéuticos, para dar otro ejemplo, afectan directamente a la salud humana, así como indirectamente pueden producir disminución de la productividad agropecuaria, lo que lleva a cambios en las comunidades microbianas, alterando las cadenas alimentarias y produciendo una muerte sustancial de ganado y peces (Aguilar-Pérez et al., 2020; Bilal et al., 2022, 2019; González-González et al., 2022b; Parra-Saldivar et al., 2021).

Los actuales sistemas de tratamiento de aguas residuales no son efectivos para eliminar la mayor parte de los CE. En las zonas más pobres de los países en desarrollo, algunos ubicados en América Latina (AL), las condiciones de tratamiento del agua son inadecuadas y precarias, lo que aumenta la exposición humana a estos compuestos. El conocimiento de sus impactos ambientales es cada vez mayor y los efectos tóxicos en los seres humanos se están volviendo evidentes, por esta razón las agencias nacionales/internacionales están comenzando a regular y controlar su uso (Arismendi et al., 2019; Deblonde et al., 2011; Gavrilescu et al., 2015; Peña-Guzmán et al., 2019; Saldaña-Durán et al., 2019; Starling et al., 2019).

A pesar de la distribución generalizada de los CE en diferentes países de AL, estas sustancias químicas no son monitoreadas rutinariamente tanto en muestras ambientales ni alimentarias de la región. Además, la ausencia de una legislación referida a la descarga de CE representa un peligro potencial para el ambiente y la salud de la población (Lopes et al., 2016). En cuanto a la existencia de publicaciones en estas temáticas, Brasil (45 %), México (18 %) y Argentina (13 %) fueron los países de AL con mayor número de artículos publicados. La mayoría de los estudios se realizaron en contaminantes en aguas superficiales (38 %) y muestras de aguas residuales (19 %), siendo Brasil (46 %) y México (16 %) los países con más estudios (Souza et al., 2022).

Tanto la instrumentación como las metodologías analíticas se han desarrollado constantemente para mejorar la capacidad de detección y determinar niveles más bajos de estos contaminantes en varias matrices. Sin embargo, actualmente la mayor parte de la sofisticada instrumentación para detectar bajas concentraciones de CE, no es accesible en los países y regiones en desarrollo. Por lo tanto, existe información muy limitada sobre la distribución e incidencia de estas sustancias en la población. A pesar de esto, algunas investigaciones sugieren que sus niveles ambientales podrían ser incluso mayor que en regiones más desarrolladas (Reichert et al., 2019; Souza et al., 2021; Vargas-Berrones et al., 2020).

Comparar las concentraciones de CE en diferentes países es difícil debido a la falta de estudios en algunas regiones y la falta de similitud entre las matrices investigadas, especialmente agua. Algunos

estudios han considerado las aguas residuales, mientras que otros cuentan con agua superficial o agua potable (Souza et al., 2022). Para asistir a las agencias reguladoras, los estudios deben realizarse con diferentes clases de contaminantes, matrices y diferentes fuentes de exposición. Sin embargo, los avances en las investigaciones relacionadas con los CE también están relacionados con el desarrollo tecnológico. En este sentido, un desafío importante es obtener herramientas analíticas capaces de medir concentraciones por debajo de las cuales se pueden detectar los efectos adversos causados por la presencia de estos contaminantes (Kalliora et al., 2018; Kim et al., 2017; Lopes-Ferreira et al., 2022; Rocha et al., 2016).

Además de métodos analíticos que permitan detectar la presencia de CE, es importante desarrollar también herramientas que permitan removerlos de los sistemas naturales donde se encuentran, para el saneamiento de los mismos. Sophia and Lima (2018) sostienen que tanto los tratamientos primarios como secundarios convencionales de aguas residuales no reducen los CE de manera eficiente y, por lo tanto, es preciso generar nuevas tecnologías e innovaciones aplicables en métodos de tratamiento terciario rentables (Cela-Dablanca et al., 2022). Por ejemplo, el uso de diferentes adsorbentes (carbón activado, biocarbón modificado, nanotubos de carbono y grafeno, etc.) para las aguas residuales puede ser una solución tecnológica adecuada para reducir la presencia de CE ya que implican procesos que tienen un costo de implementación reducido y una alta eficacia. La nanotecnología ha abierto la puerta al uso, desarrollo e implementación de materiales novedosos, como adsorbentes y/o construcciones de nanodetección para eliminar o detectar contaminantes del agua (Berenice González-González et al., 2022; González-González et al., 2022a; Hojjati-Najafabadi et al., 2022; Karimi-Maleh et al., 2022; Najafi et al., 2013; Singh et al., 2021).

1.1.2 Contaminantes emergentes analizados en la tesis: Consumos y presencia en el ambiente

A lo largo de la presente tesis hemos trabajado con los siguientes CE: cafeína, diclofenac, tetraciclina y ácido acetil salicílico.

La **Cafeína (CF)** (Figura 1.1 y Tabla 1.1), es un componente de una variedad de alimentos, bebidas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. Esta sustancia es una purina natural que existe en más de 60 variedades de plantas y se ha distribuido en el ambiente debido al consumo masivo de bebidas, alimentos y medicamentos con CF (Quadra et al., 2017). Es considerada un contaminante emergente debido a su consumo significativamente mayor en los últimos años y puede servir como marcador para evaluar la contaminación antropogénica (Rigueto et al., 2020). Este tipo de contaminantes

emergentes ha recibido especial atención porque se distribuyen en aguas superficiales y plantean riesgos para los organismos acuáticos y la salud humana. La alta solubilidad de la CF en agua ($21,6 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C) significa que puede encontrarse en concentraciones elevadas en aguas naturales o tratadas (Quadra et al., 2017).

Los metabolitos de CF incluyen paraxantina y, en pequeñas cantidades, teofilina y teobromina, que se metabolizan luego en ácido úrico y finalmente se excretan con la orina. La capacidad de la CF de potenciar el estado de alerta y la atención prolongada está ampliamente documentada y su función primordial como estimulante del sistema nervioso (Pardo Lozano et al., 2007). Este compuesto llega al agua debido a la excreción tras el consumo, así como a través de residuos de café eliminados por los drenajes. En el ámbito hospitalario, se emplea para tratar la cefalea. Además, en la agricultura, la CF se utiliza como plaguicida natural contra babosas y caracoles (Ramírez and Rivera, 2017).

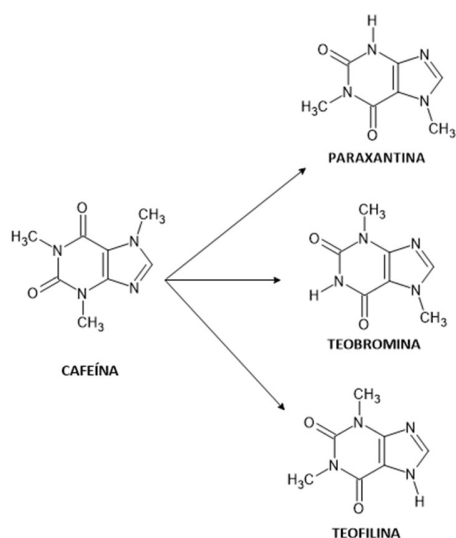


Tabla 1.1: Propiedades fisicoquímicas de la CF.

PROPIEDADES	
Fórmula Molecular	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
Peso Molecular	$194,19 \text{ g mol}^{-1}$
pKa	0,82 ^a
Solubilidad en agua a 25°C	21600 mg L^{-1}
Tamaño	0,98-0,87 (nm) ^b

Nota: ^a (Spiro et al., 1989) y ^b (Sotelo et al., 2014).

Figura 1.1: Estructura química de la CF y sus metabolitos.

Las concentraciones reportadas de CF en el agua oscilan entre $0,22$ y $357 \mu\text{g L}^{-1}$ y su presencia se debe a la descarga ilegal de aguas residuales no tratadas y/o sistemas de tratamiento de efluentes ineficientes (Sodré et al., 2010). También se han informado detecciones de CF en el afluente y efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales de Berlín con concentraciones máximas de $640 \mu\text{g L}^{-1}$ y $3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Heberer, 2002). Aunque no se encontraron evidencias de efectos negativos de la CF en los seres humanos, se han informado efectos graves en los organismos acuáticos, por ejemplo, el pez cebra y el pez prochilodus lineatus (Ramírez-Ubillus et al., 2022). Además, existen informes en la literatura sobre los riesgos de toxicidad de la CF y sus principales metabolitos en diferentes matrices ambientales (Khezami et al., 2024; Rodríguez-Gil et al., 2018; Zarrelli et al., 2014).

La Universidad Nacional de la Plata en el año 2012 realizó mediciones de fármacos en cinco descargas cloacales (crudos o con tratamiento primario) representativas de zonas urbanas ubicadas sobre el margen sur del Estuario del Río de La Plata y de lagunas de la Región Pampeana, y los datos obtenidos fueron comparados con descargas de efluentes cloacales de ciudades del resto del mundo. En el 100% de las descargas cloacales estudiadas en Argentina se detectó la presencia de CF con una concentración promedio de $15 \mu\text{g L}^{-1}$, presentando en Estados Unidos y Canadá valores de 4,9 y $17 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Elorriaga et al., 2012). Recordemos que en Argentina una de las bebidas más populares es el mate y su consumo elevado aporta cantidades significativas de CF. Recientemente en el Laboratorio de Cromatografía de la Facultad de Ingeniería de la UNCo, entre las muestras analizadas en el mes de noviembre del 2022, se encontraron concentraciones que variaron entre 0,494 y $9,137 \mu\text{g L}^{-1}$ de CF en aguas superficiales de la región Norpatagónica entre Viedma y Centenario.

Respecto a otros estudios en AL, la CF mostró altas concentraciones en aguas superficiales de Brasil, con un rango de concentración de 84-24,961 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Chaves et al., 2020). Esta sustancia muestra resistencia a tratamientos de aguas residuales, estando asociada con otros compuestos que muestran actividad estrogénica (Souza et al., 2022).

Otro de los CE estudiados es el **Diclofenac (DIC)** (Figura 1.2 y Tabla 1.2), que es un derivado de ácido fenilacético y existen en el mercado farmacéutico dos alternativas diferentes relacionadas con este fármaco: el Diclofenaco potásico y el Diclofenaco sódico. Es un fármaco antiinflamatorio, no esteroide que tiene una alta actividad y una excelente tolerabilidad. De igual manera, evaluaciones preclínicas determinaron que, además de ser un buen antiinflamatorio, también es un buen analgésico y antipirético, con una buena tolerabilidad gastrointestinal (Adeyeye and Li, 1990; Gan, 2010; Sallmann, 1986).

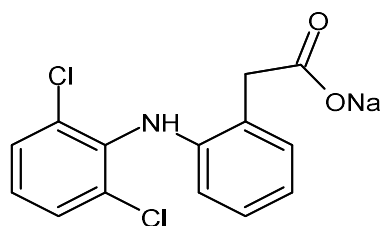


Figura 1.2: Estructura química del DIC (sódico).

Tabla 1.2: Propiedades fisicoquímicas del DIC (sódico).

PROPIEDADES	
Fórmula Molecular	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Peso Molecular	318,1 g mol ⁻¹
pKa	4,15 ^a
Solubilidad en agua a 25°C	2430 mg L ⁻¹
Tamaño	0,97-0,96 (nm) ^b

Nota: ^a (Sotelo et al., 2012) y ^b (Sotelo et al., 2014).

El autoconsumo de antiinflamatorios no esteroides, como de otros tantos medicamentos, es un problema que afecta a la población en general, siendo el DIC uno de los que más se comercializa en muchos países. Este compuesto, al igual que la CF, es ingerido y después pasa a ser excretado incorporándose al ciclo del agua. Tiene una alta persistencia en el ambiente y se encuentra en concentraciones de hasta varios $\mu\text{g L}^{-1}$ en las aguas residuales y aguas superficiales (Ashton et al., 2004; Carballa et al., 2007; Gómez et al., 2007; Kraigher et al., 2008).

Se han reportado concentraciones máximas de DIC en aguas residuales municipales de $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ en China, $0,74 \mu\text{g L}^{-1}$ en España y de $0,58 \mu\text{g L}^{-1}$ en los Estados Unidos (Vieno and Sillanpää, 2014). En Argentina, en el mismo trabajo señalado para la CF (Elorriaga et al., 2012), se encontró DIC en el 100% de las descargas cloacales donde, en este caso, se encontraron concentraciones de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$, valores similares a los encontrados en España y Estados Unidos. Las tasas de consumo varían mucho entre países, esto hace que sea difícil determinar las concentraciones típicas de aguas residuales.

Por otro lado, se estudió también a la **Tetraciclina (TC)** (Figura 1.3 y Tabla 1.33), que constituye un grupo de antibióticos. Se utiliza para tratar infecciones causadas por bacterias, incluyendo la neumonía y otras infecciones del tracto respiratorio, infecciones de la piel, ojos, del sistema linfático, etc. Un estudio realizado en 2017 en la Unión Europea, determinó que la TC representa el 11,3% del consumo total de antibióticos en la comunidad europea (Versporten et al., 2021). Los antibióticos en general son usados en tratamientos de enfermedades bacterianas, tanto en salud humana como veterinaria. Y esto último no es menor, porque en 2013 se consumieron en China 92700 toneladas de antibióticos, de los cuales el 48% fueron consumidos por humanos, y el resto por los animales (Melendez and Vargas, 2020).

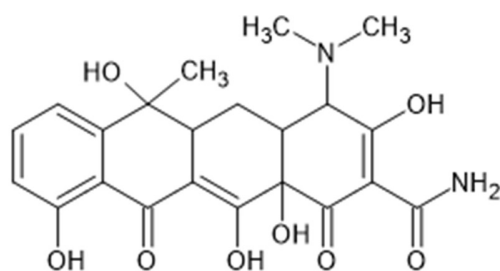


Figura 1.3: Estructura química de la TC.

Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas de la TC.

PROPIEDADES	
Fórmula Molecular	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈
Peso Molecular	444,44 g mol ⁻¹
pKa	3,3 - 7,7 - 9,7
Solubilidad en agua a 25°C	231 mg L ⁻¹

Entre los posibles efectos adversos para la salud humana por el consumo de antibióticos se encuentran el estrés oxidativo, daño celular, efectos teratogénicos, endocrinos y hepatotoxicidad. Ahora bien, existe también un riesgo indirecto a la salud humana debido principalmente a la generación de resistencia bacteriana. Las bacterias, al estar en contacto con los antibióticos continuamente, activan genes de resistencia a los antibióticos y estos se pueden transferir entre las bacterias ambientales y patógenas. Esto provoca que la bacteria pueda subsistir y reproducirse en presencia de antibióticos a dosis que inicialmente eran letales (terapéuticas) para las bacterias y microorganismos (Melendez and Vargas, 2020).

Una encuesta realizada en Argentina en 2009 determinó que el 53% de los pacientes consume antibióticos sin prescripción médica y esta proporción es muy superior a las observadas en países europeos, donde según el país, el uso de antibióticos sin prescripción oscila entre el 0,1 y el 21%. La automedicación de antibióticos es una práctica frecuente de carácter global, pero parece acentuarse en AL (Melendez and Vargas, 2020; Nounou et al., 2009). Como consecuencia de todos estos aspectos negativos en el 2022, en nuestro país el Gobierno Nacional promulgó la nueva Ley de Antibióticos (Decreto 529/2022) que exige, entre otros aspectos, la presentación de una receta médica archivada para la compra de antibióticos, antivirales y antiparasitarios.

Por último, se estudió el **Ácido acetilsalicílico (AAS)** (Figura 1.4 y Tabla 1.) conocido comúnmente como aspirina y es un fármaco de la familia de los salicilatos. Se utiliza como medicamento para tratar el dolor, la fiebre y la inflamación debido a su efecto inhibidor, no selectivo, de la ciclooxigenasa.

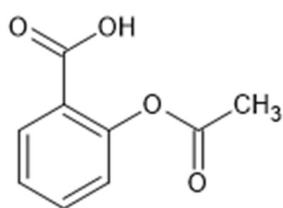


Figura 1.4: Estructura química del AAS

Tabla 1.4: Propiedades fisicoquímicas del AAS.

PROPIEDADES	
Fórmula Molecular	C ₉ H ₈ O ₄
Peso Molecular	180,16 g mol ⁻¹
pKa	3,49
Solubilidad en agua a 25°C	1000 mg L ⁻¹

En los últimos años diversos estudios demostraron que el uso del AAS como estrategia de prevención secundaria en pacientes con enfermedad cardiovascular establecida tiene una amplia aceptación. Sin embargo, la utilización de este fármaco para este tipo de enfermedades es en bajas dosis, debido a sus efectos anticoagulantes (García and López-Jaramillo, 2008; Nardulli and Lanas, 2009). Es uno de los agentes terapéuticos más fiables del mundo y está presente en la lista de la Organización Mundial de la Salud (OMS) de productos farmacéuticos esenciales para la medicina (Hoppen et al., 2019). El AAS, al igual que muchos analgésicos, es uno de los medicamentos más vendidos en todo el mundo. De esta forma, una investigación realizada en Chile en el año 2019 en la Universidad de Chile, halló diversas sustancias químicas en ríos y aguas servidas en Santiago, entre ellas AAS en concentraciones de hasta 20 ugL⁻¹ (Manzo et al., 2019).

1.1.3 Sustancias de uso farmacéutico: ¿Cómo ingresan los contaminantes emergentes al ambiente?

Un panorama que resulta poco positivo es que la industria farmacéutica en expansión emerge como una preocupación mundial para la salud pública, ya que las mayores ventas y uso de medicamentos representan mayores cantidades de sustancias químicas que ingresan al ambiente (Freitas and Radis-Baptista, 2021; Nyagah et al., 2020; Taoufik et al., 2020; Tiwari et al., 2017). Los residuos farmacéuticos se han encontrado en casi todos ambientes acuáticos de nuestro planeta, como las aguas superficiales y aguas subterráneas (Bexfield et al., 2019; Kim and Carlson, 2006; Watkinson et al., 2009).

En todo el mundo, aproximadamente 4.000 productos farmacéuticos con diferentes principios activos (PAs) se fabrican e incorporan a decenas de miles de preparados farmacéuticos disponibles en el mercado (Daughton, 2014, 2007). Sin embargo, durante el proceso de fabricación, no sólo el producto final puede convertirse en un residuo, sino también otros materiales y los líquidos que intervienen en su producción,

lo que aumenta el volumen de residuos (Kümmerer, 2008). De esta manera, los contaminantes farmacéuticos incluyen: productos farmacéuticos químicos o biológicos para uso humano o fines médicos veterinarios, ya sea no utilizados o excretados por el ser humano o cuerpo de animal; residuos o desechos de procesos de fabricación presentados en cualquiera de las formas físicas comunes (sólidos, líquidos o gases), tales como disolventes utilizados como medio de reacción o para purificación (Nyagah et al., 2020).

Las principales vías por las que los productos farmacéuticos y los residuos pueden llegar al ambiente son: (1) aguas residuales vertidas de plantas de fabricación de productos farmacéuticos; (2) efluentes domésticos y hospitalarios que contienen compuestos farmacéuticos excretados en la orina y heces de humanos; (3) efluentes agrícolas que contienen productos farmacéuticos compuestos excretados en la orina y heces de animales; y (4) inadecuada eliminación de productos farmacéuticos no utilizados o caducados a través de la basura, inodoro o en un contenedor de basura general (aus der Beek et al., 2016; O'Flynn et al., 2021; Patel et al., 2019; Tiwari et al., 2017; Veiga-Gómez et al., 2017). Se han informado otras vías, como las aplicaciones de sustancias farmacéuticas directamente al agua para la acuicultura y aguas residuales de riego en agricultura (aus der Beek et al., 2016; Patel et al., 2019).

El ciclo de vida de un producto farmacéutico consta de tres etapas principales: fabricación, consumo y eliminación de residuos. Cada etapa del ciclo es una ruta importante para la entrada de CE's farmacéuticos al ambiente (Kusturica et al., 2020; Shalini et al., 2010). Los residuos generados durante la fabricación de PAs mediante síntesis química dependen del proceso farmacéutico utilizado y del número de etapas que involucran reacciones químicas, seguidas de separaciones y lavados, procesos como extracción y filtración que frecuentemente requieren cantidades adicionales de disolventes; luego, los intermedios se aíslan a través de cristalización y los disolventes utilizados en etapas anteriores son casi eliminados completamente convirtiéndose en desperdicio (Dunn et al., 2010).

Los procesos de extracción natural generan desechos que incluyen materias primas residuales, PAs, solventes solubles en agua, vapores de solventes y aguas residuales que contienen detergentes y desinfectantes utilizados en operaciones de limpieza (Shalini et al., 2010).

En diferentes partes del mundo, se ha observado contaminación por productos farmacéuticos causada por plantas de fabricación como fuentes locales importantes. Las plantas de fabricación de medicamentos han vertidos de forma inadecuada sus residuos, contaminando ríos y lagos (Barrett et al., 2010; Larsson et al., 2007; Rutgersson et al., 2014; Taylor and Senac, 2014). Por ejemplo, Lübbert et al. (2017) encontraron altas concentraciones de antibióticos en 28 muestras ambientales de diferentes sitios de muestreo recolectados en los alrededores de las instalaciones de fabricas de medicamentos, incluida la proximidad de dos plantas de tratamiento de aguas residuales y ríos. De manera similar, dos estudios

diferentes (Barrett et al., 2010; Larsson et al., 2007) informaron la presencia de concentraciones extremadamente altas de contaminantes farmacéuticos en muestras recolectadas en una planta de tratamiento de aguas residuales situada en Patancheru, India, que recibe 1500 m³ de aguas residuales al día, principalmente de fabricantes de medicamentos (Barrett et al., 2010; Larsson et al., 2007).

Los productos farmacéuticos administrados en medicina humana o veterinaria pueden transformarse metabólicamente en el organismo, a través de sistemas enzimáticos (Abdel-Shafy and Mohamed-Mansour, 2013). Estos compuestos tienen un efecto esperado en el cuerpo; sin embargo, la excreción del producto no metabolizado y sus efectos sobre el ambiente normalmente no se consideran durante su fabricación. En general, las transformaciones metabólicas ocurren en dos etapas. La fase I implica reacciones de oxidación, hidrólisis y reducción que transforman el producto farmacéutico en productos con mayor polaridad y solubilidad en agua. El producto farmacéutico puede ser excretado después de esta fase si ya es razonablemente soluble en agua. Durante fase II, los productos resultantes de la fase I o el producto farmacéutico sin cambios se modifican mediante reacciones de conjugación, en las que los metabolitos se excretan o degradan enzimáticamente más fácilmente (Burkina et al., 2015; Croom, 2012; Patel et al., 2019). La metabolización de un producto farmacéutico puede variar significativamente dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del producto, tales como su estructura molecular y lipofilicidad, y factores biológicos como farmacogenética o variaciones étnicas (Taxak and Bharatam, 2014). Normalmente, entre el 30 y el 90 % de una dosis administrada por vía oral, ya sea en humanos o animales, no se metaboliza completamente (Nyagah et al., 2020; O'Flynn et al., 2021; Tasho and Cho, 2016). La excreción de productos farmacéuticos se produce principalmente a través de la orina, en el rango de 55 – 80% del total (con un promedio de 70%), y parcialmente a través de las heces (30% del total) (Abdel-Shafy and Mohamed-Mansour, 2013; Hassan et al., 2019; Jin et al., 2010). Por otra parte, los productos administrados por vía tópica o transdérmica pueden llegar al ambiente mediante su liberación de la piel, por ejemplo, durante el lavado. Como se mencionó, al igual que los humanos, los animales no metabolizan completamente los fármacos administrados. Zhao et al. (2010) informaron la presencia de antibióticos en muestras de estiércol de animales recolectadas de diferentes especies animales en China. Estudios similares han documentado ampliamente la presencia de una variedad de antibióticos en muestras de estiércol de ganado, aves y cerdos (Hou et al., 2015; Leal et al., 2012; Y. X. Li et al., 2013; Pan et al., 2011; Qiao et al., 2012), siendo las fluoroquinolonas, sulfonamidas y tetraciclinas, las reportadas con mayor frecuencia (Van Epps and Blaney, 2016).

Los mayores contribuyentes a la contaminación por productos farmacéuticos son los efluentes domésticos (aus der Beek et al., 2016; Kusturica et al., 2020), ya sea del inodoro/bachas o de la eliminación

de basura. Esto está de acuerdo con estudios que han demostrado que deshacerse de productos farmacéuticos no utilizados a la basura es la práctica de eliminación más común, según estudios desarrollados en Brasil (Quadra et al., 2019), Bangladesh (Begum et al., 2021), Afganistán (Bashaar et al., 2017) e Irlanda (Vellinga et al., 2014). Por el contrario, cuando la formulación del medicamento se presenta en forma líquida, la práctica preferida por los consumidores es desechar el inodoro o la bacha (Albaroodi, 2019; Tong et al., 2011). Además, Alnahas et al. (2020) resumen las prácticas de eliminación de productos farmacéuticos de 34 países y llegan a la conclusión que $72,7 \pm 20,5\%$ corresponde a prácticas poco amigables con el ambiente, tales como eliminación a través de basura y alcantarillado. Tampoco se recomienda la eliminación de productos farmacéuticos en vertederos; sin embargo, durante mucho tiempo, ha sido el principal método de eliminación utilizado tanto para residuos municipales como industriales (Heim et al., 2004). Si los productos farmacéuticos se depositan en vertederos, podrían sufrir degradación, adsorción o eventualmente lixiviación en aguas subterráneas (Kümmerer, 2008; Musson and Townsend, 2009). Esto quedó demostrado en estudios que detectaron la presencia de productos farmacéuticos en efluentes de vertederos (Heim et al., 2004; Holm et al., 1995; Schwarzbauer et al., 2002) y de vertederos de residuos sólidos municipales (Ahel et al., 1998). De esta manera, durante todo el ciclo de vida de un producto farmacéutico se generan diferentes residuos que finalmente llegan al ambiente.

1.1.4 Dificultades en la eliminación de contaminantes emergentes del ambiente. Nuevas estrategias

Además de las necesidades de monitoreo también se requieren urgentemente soluciones efectivas y medidas preventivas para mitigar y/o remediar de manera sostenible la presencia de CE farmacéuticamente activos en el ambiente.

Algunas de las características que diferencian los CE farmacéuticos de los convencionales y complican su eliminación son:

- (a) presentan amplias variaciones en cuanto a peso molecular, estructura y funcionalidad;
- (b) son moléculas polares con grupos ionizables y elevada solubilidad en agua, propiedades que dependen en gran medida del pH del medio, y
- (c) después del consumo y la absorción, las moléculas farmacéuticas sufren reacciones metabólicas que modifican su estructura química (Rivera-Utrilla et al., 2013).

Para la descontaminación de agua se utilizan diferentes sistemas de tratamiento convencionales, como coagulación, floculación, desinfección, filtración y ozonización (Crini and Lichtfouse, 2019; Jin et al.,

2011; Oluwole et al., 2020; Su et al., 2021). Desafortunadamente, los sistemas convencionales no son lo suficientemente efectivos para eliminar completamente moléculas farmacéuticas (Rivera-Utrilla et al., 2013).

Entre los sistemas de tratamiento convencionales las tres opciones principales para retener a los productos farmacéuticos son: i) incineración tras su recolección mediante estrategias de “recuperación”; ii) vertido en un contenedor de basura común y iii) utilización de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) después de su descarga al sistema de alcantarillado (Bu et al., 2020; Croom, 2012).

Normalmente, las PTARs constan de un conjunto de procesos fisicoquímicos y biológicos, aplicados en tres etapas principales: tratamiento primario, tratamiento secundario y sedimentación final. Estas etapas son eficaces para eliminar contaminantes convencionales, como nutrientes y materia orgánica biodegradable; sin embargo, como se mencionó anteriormente, no son suficientes para eliminar CE en general, especialmente a bajas concentraciones (Kümmerer, 2008; Sim et al., 2010). Algunos estudios han reportado la presencia de productos farmacéuticos en afluentes y efluentes de PTARs (Gracia-Lor et al., 2012; Liu et al., 2017; Nebot et al., 2015; Sim et al., 2010) y en lodos de aguas residuales (Ekpeghere et al., 2017; Radjenović et al., 2009). Además, los sistemas de tratamiento y los sistemas de distribución de aguas residuales pueden experimentar fugas al ambiente acuático causado por desbordes, exceso de capacidad y fallas en infraestructuras en decadencia (Daughton, 2007; Susmita et al., 2016). El envejecimiento de las infraestructuras y el crecimiento de la población aumentan significativamente la probabilidad de fugas subterráneas (Daughton, 2007).

En consecuencia, existe una necesidad prioritaria de tecnologías de remediación de aguas residuales que sean efectivas, confiables y económicas. Las deficiencias mencionada pueden solucionarse con la ayuda de la nanotecnología (Rani et al., 2020; K. Singh et al., 2023; Verma et al., 2020, 2022). Las características únicas de los nanomateriales (NM) los convierten en una alternativa eficiente en nuevas estrategias para tratamiento de aguas residuales. Los NM exhiben varias aplicabilidades debido a sus características únicas como tamaño, propiedades físico-químicas, morfología, área superficial y sus excelentes propiedades eléctricas, magnéticas, óptica y propiedades catalíticas (Foroutan et al., 2022; Magalhães-Ghiotto et al., 2021; Punia et al., 2021). Los NM descontaminan el agua mediante diversas técnicas como adsorción, catálisis, oxidación, filtración y transformación de los contaminantes en productos con valor añadido.

Entre las nuevas tecnologías prometedoras para optimización de tratamientos terciarios en PTARs, se destaca la adsorción con nanopartículas (Cela-Dablanca et al., 2022; Hemavathy et al., 2020; Khamparia and Jaspal, 2017; Liu et al., 2022; Luu et al., 2022; Surana et al., 2022). Existen varios trabajos en donde

se han estudiados distintos sólidos como posibles adsorbentes y la posibilidad de lograr además tratamientos avanzados de oxidación para eliminar estos contaminantes de las matrices acuosas (Rodriguez-Narvaez et al., 2017; Rout et al., 2021). Las nuevas tecnologías con NM avanzados no deben considerarse como la solución, sino más bien como parte de una solución integrada que comienza con buena gestión durante todo el ciclo de vida los PAs.

1.2 Nanoadsorbentes. Materiales adsorbentes para la extracción y remoción de sustancias orgánicas de medios acuosos.

La adsorción es un proceso de transferencia de masa que implica la acumulación de sustancias en la interfaz de dos fases, como, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido. En la presente investigación nos competen las interfases líquido-sólido. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material que adsorbe la sustancia se denomina adsorbente. Si la interacción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas son de naturaleza física, el proceso se denomina fisisorción. En cambio, si las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida se deben a enlaces químicos, el proceso de adsorción se denomina quimisorción.

Las opciones de tratamiento que normalmente se consideran para la eliminación de CE de las aguas residuales son la adsorción, procesos de oxidación avanzada (aunque en algunos casos estos métodos pueden generar subproductos que pueden ser inclusive más tóxicos que la molécula de partida), nanofiltración y membranas de ósmosis inversa. Sin embargo, salvo la adsorción, las deficiencias de la mayoría de estos métodos son los altos costos de inversión y mantenimiento, la contaminación secundaria y el complicado procedimiento en el tratamiento (Grassi et al., 2014; Schierano et al., 2020). De igual forma, la adsorción evolucionó como el método prometedor entre los métodos disponibles, ya que no agrega subproductos indeseables y los adsorbentes usados muchas veces pueden regenerarse para su reutilización hasta un número razonables de veces (Bhadra et al., 2016; Peralta et al., 2021). Por otro lado, los adsorbentes se pueden modificar de manera de poder alcanzar niveles comerciales adecuados de alta capacidad de adsorción y expandir su capacidad para utilizar en columnas a escala comercial y, de esta forma, también poder remover distintos tipos de contaminantes presentes en medios acuosos (Grassi et al., 2014; Lata and Samadder, 2016). Los nanoadsorbentes tienen una relación área de la superficie/volumen (o masa) muy elevada con dimensiones que se encuentran entre 1 y 100 nm, con gran número de sitios activos que facilitan una mejor eficiencia de eliminación de contaminantes (Lata and Samadder, 2016).

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios para eliminar CE's mediante distintos procesos de adsorción (Barhoum, 2019). Entre los adsorbentes más utilizados se destacan las arcillas naturales (Pérez-González et al., 2021), minerales (Grassi et al., 2014), nanopartículas metálicas (NPs de Au) (Devi and Ahmaruzzaman, 2017), nanopartículas de óxidos metálicos (NPs TiO_2 y ZnO) (Ghanbari et al., 2020; Odoemelam et al., 2023), nanopartículas magnéticas (NPs Fe_3O_4) (Cheng et al., 2021), nanomateriales a base de carbono (carbón activado, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono CNT, grafeno, fullerenos) (Onaga Medina et al., 2021; Patiño et al., 2015; Ratnam et al., 2023; Zhu et al., 2017), nanofibras de óxidos metálicos (NFs de TiO_2 , NFs Al_2O_3) (Lin et al., 2019; Yang et al., 2010), nanomateriales de silicio (NMs Si, que incluyen nanotubos de silicio, NPs Si y nanoláminas de Si) (Cheng et al., 2021; Rathi and Kumar, 2021), nanoarcillas (Manna et al., 2021), nanomateriales a base de polímeros (Alipoori et al., 2021) y aerogeles (Puga et al., 2020) y xerogeles (Álvarez et al., 2015).

Los nanoadsorbentes de carbono en los últimos años han tenido aplicaciones prometedoras en muchos campos de innovación (Barhoum, 2019). En la próxima sección se describen a los materiales de carbono de manera general desde su estructura química, propiedades generales y posibles aplicaciones.

1.3 *Materiales carbonosos.*

27

1.3.1 *Tipos de carbonos y sus estructuras*

Los materiales de carbono están compuestos principalmente del elemento carbono. Por su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) este elemento tiene posibilidades únicas de interacción, tanto con otros elementos como consigo mismo. Dependiendo del tipo de hibridación de los átomos de carbono, estos pueden unirse con otros átomos de carbono, dando lugar a tres formas alotrópicas principales:

_ El **grafito hexagonal**, con capas de átomos de carbono en disposición hexagonal, que se describen como *capas de grafeno*. Estas capas no se encuentran inmediatamente unas encima y debajo de otras, sino que están desplazadas para formar una secuencia ABABAB (Figura 1.5). La densidad del grafito hexagonal es $\sim 2,25 \text{ g cm}^{-3}$. La distancia entre las capas es 0,335 nm y la distancia entre dos átomos de carbono unidos es 0,142 nm. Dentro de las capas de grafito, el enlace es un enlace σ con hibridación sp^2 trigonal con enlaces π deslocalizados dentro de las capas (Reinoso and Marsh, 2006). Los planos de grafito tienden a exhibir una alineación paralela que se mantiene unidos por débiles interacciones de van der Waals producidas por los sistemas de orbitales π deslocalizados (Chung, 2002). Esto conduce a un alto

grado de anisotropía. El grafito (en el plano) tiene una conductividad térmica incluso mayor que el diamante y presenta una buena conductividad eléctrica (Bandosz, 2006).

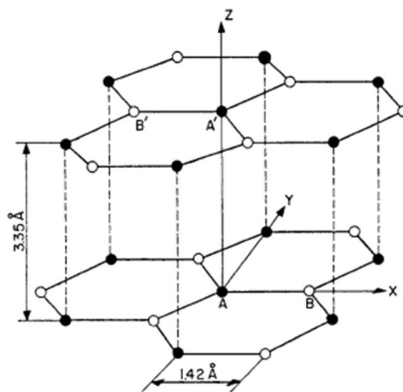


Figura 1.5: La estructura del grafito hexagonal, con union planar trigonal dentro de las láminas de grafeno (Chung, 2002).

El **diamante** tiene una estructura en la que cada átomo de carbono comparte cuatro enlaces σ con otros cuatro átomos de carbono vecinos, formando una estructura cúbica (estructura basada en hibridación sp^3) (Figura 1.6). Es más denso que el grafito, con una densidad de $3,52 \text{ g cm}^{-3}$, lo que indica, en general, un empaquetado mucho más estrecho de átomos de carbono. Las distancias de enlace C-C son $0,154 \text{ nm}$ (para la estructura equivalente a la blenda de zinc) y $0,152 \text{ nm}$ (para la estructura lonsdaleita). La dureza del diamante está asociada con los fuertes y estrechos enlaces carbono-carbono. La ausencia de cualquier equivalente de una capa de grafeno en el diamante excluye cualquier posibilidad de crear un diamante poroso. El diamante tiene la densidad atómica más alta de cualquier sólido y también es el material más duro, con la mayor conductividad térmica y punto de fusión (Reinoso and Marsh, 2006).

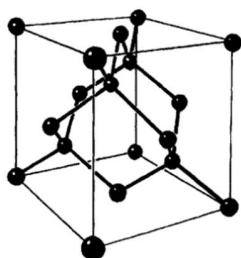


Figura 1.6: Un modelo de la celda unidad del diamante. Los átomos de carbono internos son unidos a otros tres átomos de carbono, con hibridación sp^3 (Reinoso and Marsh, 2006).

Los **fullerenos** son estructuras tridimensionales de carbono donde los enlaces entre los átomos de carbono se doblan para formar una jaula vacía de sesenta (C_{60}) o más átomos de carbono (Figura 1.). Esto es posible debido al hecho de que se produce una rehibridación, lo que da como resultado una forma $sp^{2+\xi}$, que es intermedia entre sp^2 y sp^3 (Bandosz, 2006).

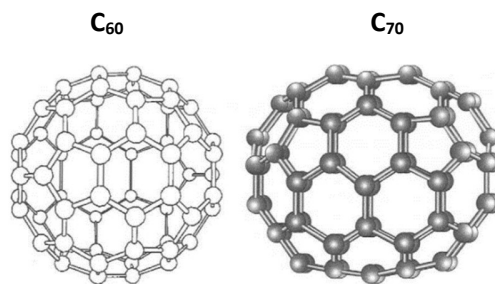


Figura 1.7: Estructuras no porosas en forma de jaula de Fullerenos: C_{60} y C_{70} (Reinoso and Marsh, 2006).

También existen otras formas alotrópicas de carbono menos abundantes como las carbinas (hibridación basada en sp) o grafito romboédrico (Bandosz, 2006).

Las estructuras en todas las formas de carbono se consideran como una disminución continua en el grado de orden desde la estructura del grafito hexagonal monocristalino (Figura 1.55) hasta la estructura más desordenada (nunca hay un total desorden) de los carbonos porosos y los carbonos vítreos con su porosidad cerrada (poros inaccesibles). A escala atómica, la mayoría de los carbonos presentan la forma alotrópica del grafito, es decir, una estructura basada en hibridación sp^2 , mientras que los carbonos tipo diamante, los fullerenos y sus derivados, como los nanotubos representan una variedad más corta de formas de carbono. Sin embargo, dependiendo del grado de orden cristalográfico en la tercera dirección (dirección c), los carbonos basados en la forma alotrópica del grafito se puede clasificar en **carbonos grafiticos** (que tienen un orden cristalográfico en esta dirección independientemente de la presencia de defectos estructurales) y **carbonos no grafiticos** (sin ningún orden cristalográfico mensurable en la dirección c , aparte de un apilamiento más o menos paralelo) (Reinoso and Marsh, 2006).

Los carbonos *no grafiticos* a su vez se pueden dividir en carbonos **grafitizables** y **no grafitizables**. Un carbono grafitizable es "un carbono no grafitico que por algún tratamiento (tratamiento térmico, por ejemplo) se convierte en carbono grafitico", mientras que un carbono no grafitizable es "un carbono no grafitico que no puede transformarse en carbono grafitico mediante tratamiento a altas temperaturas de 3300 K bajo presión atmosférica o una presión inferior" (Bandosz, 2006). Estos términos de **carbonos grafitizables** y **no grafitizables** fueron introducidos por Rosalind Elsie Franklin (1950, 1951), investigadora pionera en las estructuras de carbones, así como en la doble hélice el ADN. Los modelos que creó para describir estas dos formas de carbono se muestran en la Figura 1.88.

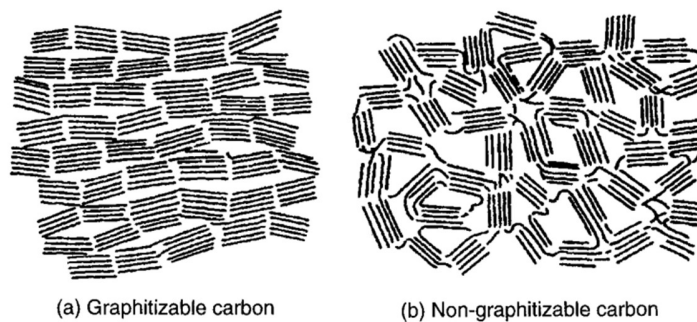


Figura 1.8: Dibujos para ilustrar las diferencias esenciales entre carbonos (a) grafitizables y (b) no grafitizables (Franklin, 1950, 1951). (Reinoso and Marsh, 2006)

Aunque las representaciones de Franklin (1950, 1951) son en dos dimensiones, han demostrado ser notablemente precisas a lo largo de los años. Es el paralelismo de los planos de las capas (capas de grafeno) que facilita la grafitización. Por el contrario, los carbonos no grafitizables no tienen este paralelismo de largo alcance de las capas de grafeno.

Al pasar de la nanoescala a la microescala, los carbonos exhiben estructuras muy diferentes. Algunas de estas microestructuras están dispuestas en direcciones preferenciales, como el grafito sintético o fibras de carbono grafitizadas, mientras que las microestructuras desordenadas son características de carbonizados o carbones activados. Una variedad tan amplia de estructuras posibles da lugar a una gran cantidad de diferentes tipos de carbonos. La Figura 1.9 muestra una representación esquemática de algunas de estas estructuras de carbonos.

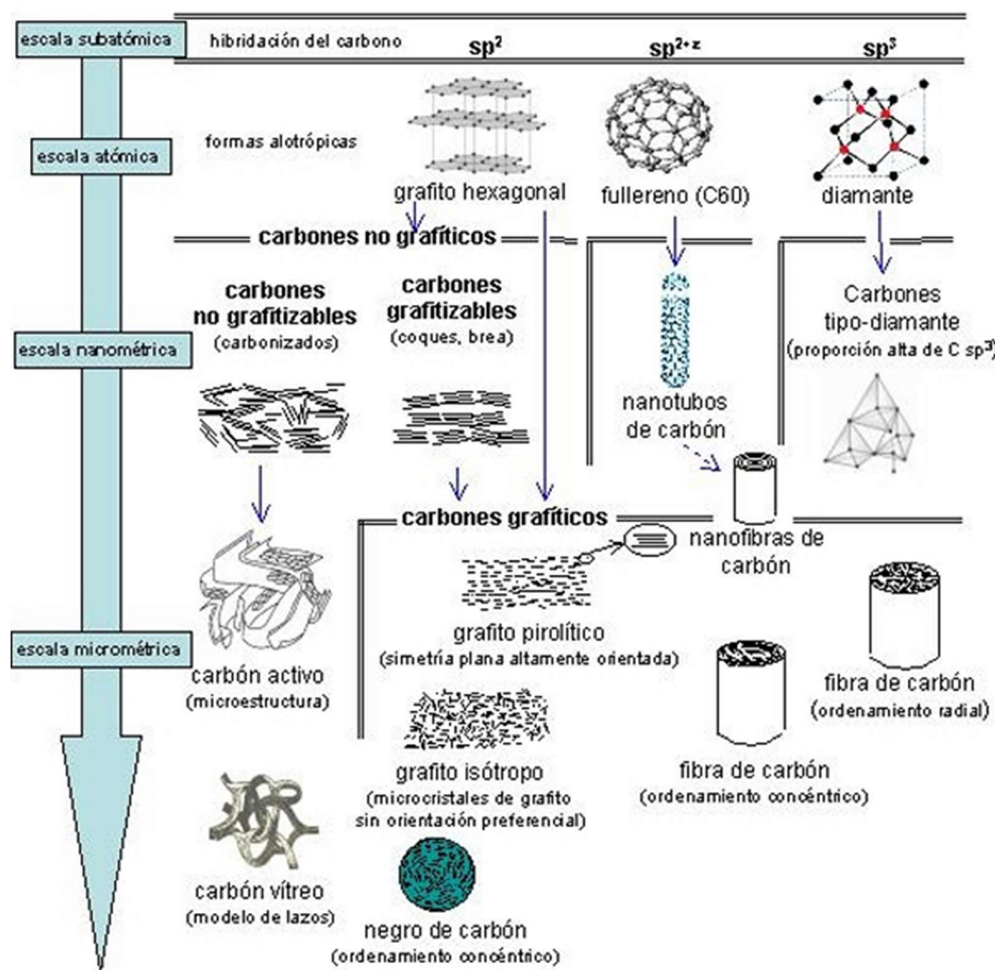


Figura 1.9: Principales formas alotrópicas de carbono y una representación esquemática de algunas de las estructuras de carbono derivadas de estas formas (Bandos, 2006; Franklin, 1950).

Ampliando un poco más esta explicación, los carbonos grafiticos exhiben picos de difracción de rayos X (DRX) (hkl) correspondientes a grafito tridimensional. Estos son los llamados carbonos **anisotrópicos** en los que las capas de grafeno muestran planaridad y apilamiento considerable (con diferentes características estructurales a lo largo de los ejes x, y y z). Por otro lado, los carbonos no grafiticos no exhiben picos de DRX de estructuras tridimensionales. Estos son los llamados **isotrópicos** (tienen propiedades que son independientes de las direcciones x, y o z). Los carbonos porosos entran en esta categoría.

Al calentarse un carbón grafitizable a más de 2000 °C, los picos de los diagramas de DRX se vuelven más nítidos y cada vez aparecen más señales relacionadas con el progreso de las capas de grafeno (Figura 1.10). Es fundamental hacer hincapié en el hecho de que el paralelismo y el apilamiento, mejorando el orden de las capas de grafeno (grafitización), no es el resultado del movimiento de todas las capas de

grafeno dentro de la fase de carbono sólido. Más bien, ocurre por el movimiento independiente de átomos de carbono individuales a posiciones de mínima energía, tanto dentro de cada lámina de grafeno y en relación con esas capas de grafeno, tanto arriba como abajo.

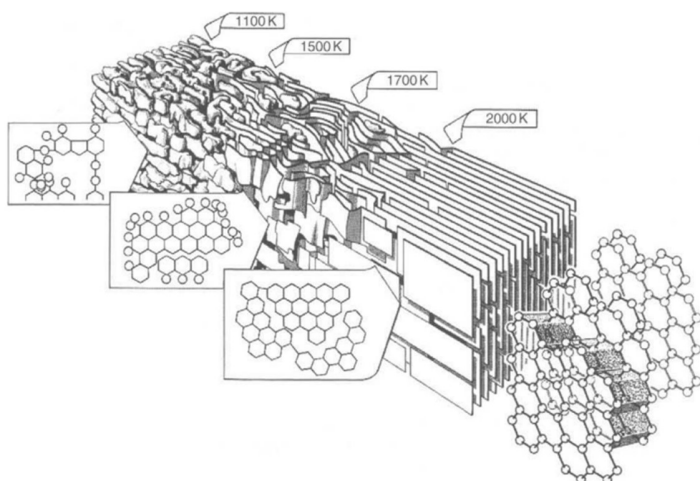


Figura 1.10: Diagrama que modela de manera integral los cambios estructurales que ocurren durante el tratamiento térmico de un carbono grafitizable, HIT 1100-3300K (Reinoso and Marsh, 2006).

1.3.2 Propiedades y aplicaciones de Nanopartículas de carbono

Los nanomateriales de carbono exhiben una alta capacidad de adsorción posiblemente debido a su alta porosidad, alta área superficial específica y funcionalidades químicas superficiales. Entre ellos, el carbón activado (CA) es un adsorbente muy versátil ya que sus características (el tamaño y distribución de poros y la química superficial) pueden ser controladas durante la producción del mismo. Los CAs se utilizan en una amplia gama de aplicaciones que incluyen usos medicinales, almacenamiento de gas, eliminación de contaminantes y olores, separaciones, catálisis, purificación de gases, extracción de metales, purificación de agua (remediación de aguas subterráneas, filtración de agua potable), separación cromatográfica, purificación química, pilas de combustible y muchas otras aplicaciones. Sin embargo, a pesar de su fácil preparación y buena capacidad de adsorción, los CAs presentan como desventaja el costo de la regeneración y la alta tasa de desgaste (Pan et al., 2009).

Por otro lado, los derivados del grafeno, como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), se han estudiado exhaustivamente desde su descubrimiento debido a sus propiedades físico-químicas únicas (Ahmed et al., 2023; Ersan et al., 2017; Jena and Philip, 2022; Kumar et al., 2017; Kurian, 2021; Novoselov et al., 2004; J. Singh et al., 2023; Terrones et al., 2010). Con la creciente demanda de agua potable, la viabilidad y la idoneidad del uso de esta amplia familia de nanomateriales, también se están considerando como adsorbentes como alternativa potencial para la prevención, control y reducción

de la contaminación del agua. El grafeno, el GO y el rGO tienen características morfológicas y químicas distintas, como se muestra en la Figura 1.11. Estas diferencias se derivan principalmente de los diferentes métodos de síntesis (Bianco et al., 2013), resultando en diversas propiedades y aplicaciones. Como se observa en la Figura 1.11 el grafeno corresponde a una sola capa de átomos de carbono con cada átomo unido a tres vecinos en una estructura de panal. Por su parte, el óxido de grafeno (GO), es una estructura de grafeno modificado químicamente preparado por oxidación y exfoliación del grafito, provocando una modificación oxidativa extensa del plano basal. Y finalmente, el óxido de grafeno reducido (rGO), presenta una estructura similar al GO pero con un contenido reducido de grupos oxigenados (ISO/TS 80004-13).

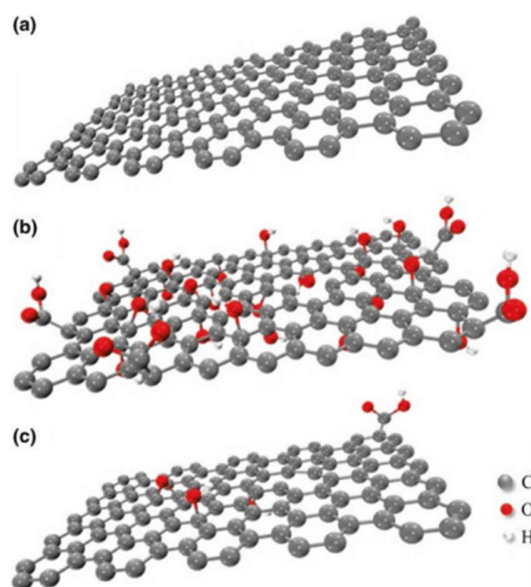


Figura 1.11: Esquema que ilustra la estructura química de una sola hoja de a) grafeno, b) GO y c) rGO (Bergmann, Carlos P. & Machado Machado, 2015).

La incorporación de nanopartículas y grupos funcionales en la superficie del grafeno abre nuevas oportunidades para explorar más a fondo su posible aplicación como nanoadsorbentes para eliminar contaminantes orgánicos de los recursos hídricos y tratar aguas residuales industriales (Chowdhury and Balasubramanian, 2014; T. Liu et al., 2012). Además de las propiedades texturales y químicas sintonizables, la gran cantidad de electrones π deslocalizados hacen que el grafeno sea extremadamente atractivo para aplicaciones de descontaminación ambiental (Chowdhury and Balasubramanian, 2014). Como todavía es difícil obtener láminas de grafeno puras y aisladas individualmente para aplicaciones a gran escala, se ha centrado mucha atención hacia sus formas oxidadas, como GO y rGO. En capítulos posteriores se realizará una descripción más amplia de estos materiales.

CAPITULO 2. Objetivos de la Tesis

2.1 Objetivo General

El objetivo general de esta tesis doctoral fue desarrollar nanomateriales a base de carbono con capacidades adsorbentes de contaminantes emergentes para su aplicación en la descontaminación de sistemas acuosos. Se espera que la información obtenida en la presente investigación aporte a la optimización de los métodos de retención de contaminantes empleando nanoadsorbentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Conocer e interpretar distintas estructuras carbonosas y analizar sus capacidades de adsorción.
- Incrementar las potencialidades de materiales grafénicos en aplicaciones ambientales, a través del estudio de la retención de contaminantes emergentes sobre materiales nanoestructurados compuestos que contemplan la superficie efectiva, estabilidad y funcionalidad del grafeno con posibilidad de una eficiente y sencilla separación del adsorbente.
- Modificar la composición del adsorbente a fin de optimizar la dispersión, posterior separación en fase acuosa y la funcionalidad de la superficie de acuerdo a las propiedades del contaminante objetivo para la remoción.
- Analizar la influencia de parámetros experimentales, en particular pH, fuerza iónica, dosaje de adsorbente, presencia de otros contaminantes, sobre la eficiencia de remoción.
- Interpretar los resultados obtenidos a través de la postulación de mecanismos responsables de la retención de contaminantes de diferente hidrofobicidad sobre los sitios activos de la superficie del adsorbente.
- Obtener nanoadsorbentes sintetizados a partir de óxido de grafeno y magnetita aptos para la adsorción de sustancias orgánicas pertenecientes al grupo de los contaminantes emergentes.
- Evaluar las posibilidades de regeneración y reutilización de los nanoadsorbentes obtenidos por métodos físicos y químicos adecuados para su aplicación práctica en sistemas de retención de contaminantes en fase acuosa.
- Proponer una nueva aplicación para los adsorbentes sintetizados, en particular aquellos que se hayan magnetizado. Se espera que la presencia de la magnetita pueda ser aprovechable en la fotodegradación de contaminantes emergentes.

CAPITULO 3. Carbón activado para retener Contaminantes Emergentes

3.1 Introducción

3.1.1 Generalidades

El Carbón Activado (CA) es un material carbonoso, microcristalino y no grafitico, preparado por carbonización de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, que se ha sometido a un proceso de activación con gases oxidantes, o bien a un tratamiento con adición de productos químicos, con el objeto de aumentar su porosidad y desarrollar su superficie interna, lo que le confiere una alta capacidad adsorbente. Un CA está constituido por microcristales elementales, y lo componen estructuras bidimensionales de planos hexagonales de átomos de carbono, pero que carecen de orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas, es decir, los planos se encuentran desplazados unos respecto a otros y solapados entre si, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada.

Esta estructura del CA (Figura 3.1), constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con espacios producidos por los huecos creados por el plegamiento de las capas, es lo que genera la porosidad.



Figura 3.1: Representación esquemática de la estructura de un carbón activado (Martín Martínez, 1990).

La falta de regularidad estructural es la razón de la denominación como “carbones no grafiticos”. Los CAs, además son “no grafitizables”, es decir, debido a este ordenamiento al azar de las capas y al entrecruzamiento entre ellas, no se pueden transformar en material grafitico por un tratamiento térmico (Martín Martínez, 1990).

Históricamente, los CAs son unos de los materiales adsorbentes más comunmente empleados. Caracterizados por un alto grado de porosidad, una gran área superficial, que varía de 500 a 3000 m² g⁻¹, y un alto grado de reactividad superficial. Los CAs se pueden preparar a partir de diferentes fuentes, como carbón vegetal, madera o desechos agrícolas. Dependiendo del tipo de material de partida, el proceso requiere una carbonización preliminar seguida de un proceso de activación físico o químico (Heidarinejad et al., 2020; Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008). La primera etapa, la carbonización, es un tratamiento

térmico en atmósfera inerte (700-1000 °C), que consiste en enriquecer el contenido de carbono y crear una porosidad inicial, y la segunda etapa, el proceso de activación, ayuda a mejorar la estructura de los poros. La activación física es una oxidación seca que ocurre en presencia de gases oxidantes (por ejemplo, CO₂) y vapor a altas temperaturas (700-1100 °C) (Bouchelta et al., 2008). En cambio, la activación química consiste en una oxidación húmeda a temperaturas relativamente más bajas (400–900 °C) en presencia de álcalis (por ejemplo, NaOH y KOH), ácidos (por ejemplo, H₃PO₄) o sales inorgánicas (por ejemplo, ZnCl₂) como catalizadores (Yahya et al., 2015). Los CAs tienen buena estabilidad térmica, estructura porosa característica, gran superficie interna y elevado volumen de poro.

Los precursores de los CAs pueden ser de diferente origen vegetal (por ejemplo, madera, cáscaras de coco y nueces) o mineral (por ejemplo, turba, lignito y todas las clases de carbón). Los subproductos o residuos agrícolas también son considerados como materiales de partida muy importantes para la producción de CAs ya que son materiales renovables y de bajo costo, lo que resulta una alternativa interesante al costo de producción.

3.1.2 Propiedades físicas y químicas de los carbones activados y adsorción de contaminantes emergentes

38

El proceso de activación al que se someten los CAs implica la desaparición de carbono de los espacios situados entre las formaciones cristalográficas compuestas de carbono no organizado, haciendo que se formen una gran cantidad de pequeños poros, lo que produce que estos materiales posean una gran superficie interna en comparación con la superficie externa o geométrica. Esta estructura porosa interna, tan desarrollada y accesible a los procesos de adsorción, confiere a los CAs su principal característica, su gran capacidad adsorbente (Rodríguez-Reinoso, 2002). Los CAs son adsorbentes muy versátiles debido a que el tamaño y la distribución de los poros pueden ser controlados mediante la elección del precursor (Lillo-Ródenas et al., 2002), el método de activación y el control de las condiciones de preparación (Chiang et al., 2002). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, los poros se clasifican en función de su tamaño de diámetro en tres grupos principales, como se muestra en la Figura 3.2:

_Microporos: diámetro de poro menor de 2 nm

_Mesoporos: diámetro de poro entre 2 nm y 50 nm

_Macroporos: diámetro de poro mayor de 50 nm

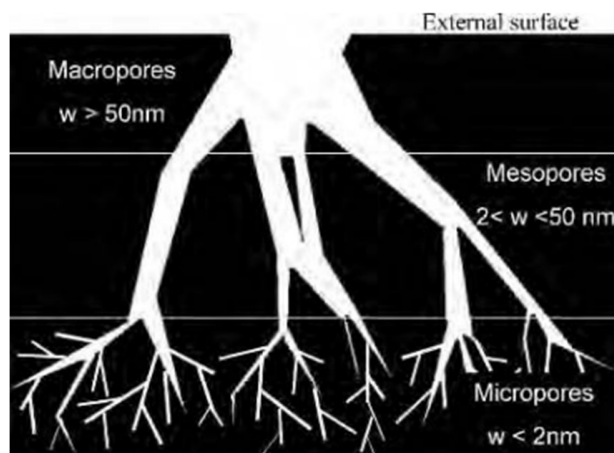


Figura 3.2: Representación esquemática de la red de poros de un adsorbente de carbón (Bandos, 2006).

Aunque los principales responsables de la adsorción en un carbón activado son los microporos (Lillo-Ródenas et al., 2005), ya que son los que contribuyen en mayor medida a la superficie específica del carbón, los mesoporos y macroporos son igualmente importantes, ya que facilitan el acceso de los adsorbatos a los microporos.

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados no se ven sólo determinadas por su estructura porosa sino también por su naturaleza química, ya que contienen en su estructura pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, lo que permite que sustancias polares sean retenidas sobre la superficie. Esto es debido a que los átomos de carbono situados en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible, ya que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres. Estos sitios están normalmente unidos a heteroátomos dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar sus propiedades adsorbentes. Los átomos de carbono de los planos basales poseen orbitales π , que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de esos planos. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones, afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos.

En la Figura 3.3 se muestra una representación esquemática de los grupos superficiales más importantes que pueden encontrarse en un carbón activado, entre los que se pueden mencionar a los grupos carboxilos, carbonilos, hidroxilos, quinonas, etc.

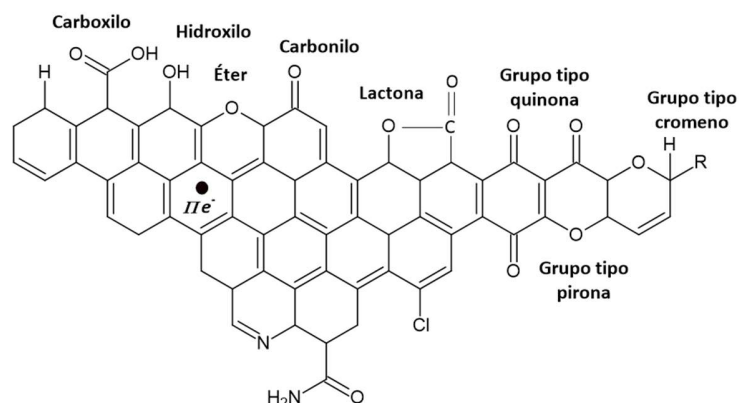


Figura 3.3: Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un CA (Bandosz, 2006).

La química superficial del carbón activado tiene una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de grupos superficiales ácidos y básicos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de los mismos. El contenido de heteroátomos también puede modificar las propiedades ácido-base de las disoluciones que se ponen en contacto con el carbón, o puede aumentar la acidez superficial (Bandosz, 2006).

Los procesos de adsorción han sido ampliamente estudiados para la eliminación de diferentes fármacos (Beltrame et al., 2018; Otalvaro et al., 2019; Parolo et al., 2012; Sotelo et al., 2012; Torrellas et al., 2015). Actualmente, el desafío es tener un adsorbente con alta afinidad por los CE, y con capacidad de adsorber varias sustancias simultáneamente. El CA es el adsorbente más utilizado debido a las propiedades mencionadas (Anastopoulos et al., 2020; Khalil et al., 2020; Sotelo et al., 2012). Sin embargo, el debate en la literatura sobre los mecanismos de adsorción en sistemas complejos, requiere investigaciones más sistemáticas con una combinación de adsorbatos individuales, mezclas binarias e incluso sistemas multisolutos. Torrellas et al. (2015), por ejemplo, estudió la adsorción de CF, DIC y carbamazepina en experimentos en batch y en columnas. Sotelo et al. (2012) informaron la cinética de adsorción individual y las isothermas de adsorción de atenolol, CF, DIC e isoproturón, e investigaron también la adsorción competitiva de DIC e isoproturón. Abo El Naga et al. (2019) estudiaron la cinética, isothermas y efectos del pH sobre la adsorción de DIC, y Galhetas et al. (2014) estudiaron la cinética y las isothermas de adsorción de CF y paracetamol. La mayoría de las publicaciones analizan situaciones con un solo adsorbato y sólo unos pocos investigan la adsorción competitiva o mezclas de dos o más adsorbatos, a pesar de la importancia del tema. Mansouri et al. (2015), por ejemplo, estudiaron la adsorción competitiva en condiciones dinámicas y de equilibrio de ibuprofeno y amoxicilina, observándose una mayor adsorción de ibuprofeno y una disminución de la adsorción de amoxicilina con respecto a la

adsorción de un solo adsorbato. En cuanto a los CEs de nuestro interés, Sotelo et al. (2014) presentaron un estudio de adsorción competitiva entre CF y DIC. Ellos informaron una disminución de la adsorción de ambas sustancias con respecto a la adsorción de adsorbato único y explicaron los resultados en términos de diferencias en el coeficiente de partición octanol-agua de CF y DIC. Aunque estos son dos ejemplos de estudios de competencia de adsorción de fármacos en CA, aún es necesario más investigaciones en este aspecto, para mezclas de medicamentos en general, como también el efecto de iones y otras especies o condiciones ambientales que afecten la retención en el CA.

3.2 *Hipótesis*

El CA obtenido a partir de cascara de maní tiene propiedades fisicoquímicas que lo hacen apto para adsorber sustancias de uso farmacéutico.

3.3 *Objetivos*

- Caracterizar el CA para conocer su estructura y química superficial.
- Estudiar la adsorción de los CEs (CF y DIC) por CA, y lograr describir sus procesos de adsorción en forma individual y en sistemas de coadsorción por competencia por los sitios de la superficie.
- Analizar los efectos en la adsorción al variar pH, fuerza iónica y concentración de CEs.

41

3.4 *Materiales y Métodos*

3.4.1 *Materiales*

Todas las sustancias de uso farmacéutico eran de grado analítico y se utilizaron sin purificación adicional. Se empleó CF y DIC de Sigma-Aldrich. Sus fórmulas estructurales y otras propiedades se muestran en las Figura 1.1 y Figura 1.3. Las soluciones de trabajo se obtuvieron diluyendo soluciones madre previamente preparadas ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) de cada compuesto en agua. En todos los casos se utilizó agua ultrapura obtenida con un equipo Sartorius arium. NaOH y HCl se usaron para ajustar el pH y NaCl se usó para ajustar la fuerza iónica cuando era necesario.

El carbón activado (CA) estudiado fue producido por ECOT (Ecología Cotagro), General Cabrera, Provincia de Córdoba, Argentina. Se obtuvo de cáscaras de maní como material de partida y se activó con ácido fosfórico.

3.4.2 *Técnicas de caracterización del adsorbente*

3.4.2.1 *Propiedades texturales*

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K se obtuvieron utilizando un Equipo Micromerítica - ASAP 2000. Antes del análisis, la muestra de CA se degasó a 200 °C durante 12 h. Los valores de superficie específica se calcularon a partir del ajuste lineal de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el rango de presión relativa (p/p°) entre 0,05 y 0,35. El volumen total de poros se definió como la cantidad máxima de N₂ adsorbido aplicando la Regla de Gurvich a p/p° = 0,98, mientras que el volumen de microporos se determinó mediante el método α -plot. La distribución del tamaño de poro se obtuvo mediante el método microscópico QSDFT, utilizando la rama de adsorción y geometría cilíndrica de hendidura (Neimark et al., 2009).

42

3.4.2.2 *Difracción de Rayos X*

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) se obtuvieron con un Difractómetro Rigaku D-Max II-C, con radiación CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) de 40 kV y 20 mA, entre 5 y 60° 2 θ , con un tamaño de paso de 0,02 °2 θ y una velocidad de escaneo de 3 °2 $\theta \text{ min}^{-1}$. Las dimensiones del cristal se calcularon usando la ecuaciones de Debye-Scherrer (Girgis et al., 2007):

$$L_c = 0,9 \lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002} \quad (1)$$

$$L_a = 1,94 \lambda / \beta_{100/101} \cos \theta_{100/101} \quad (2)$$

Donde L_c y L_a son la altura de apilamiento y tamaño lateral del cristal, respectivamente.

3.4.2.3 *Microscopía electrónica de barrido*

Los estudios morfológicos de CA se realizaron mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio Zeiss EVO MA 15. La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) se llevó a cabo con el mismo microscopio, utilizando un detector Oxford (X-MaxN).

3.4.2.4 *Potencial Zeta*

Se utilizó un equipo Zetasizer (Nano-ZS) Malvern para determinar la movilidad electroforética de partículas de CA en dispersión acuosa a diferentes valores de pH. Se preparó una dispersión de CA estable en NaCl acuoso 0,01 M, el pH se ajustó al valor deseado y después de 15 minutos de equilibrio se midió la movilidad electroforética. El potencial Zeta se calculó utilizando la ecuación de Smoluchowski, y el punto isoeléctrico se estimó a partir de un gráfico de potencial Zeta versus pH (Torrellas et al., 2015). Además, también se evaluaron los efectos de la concentración de CF y DIC sobre la movilidad electroforética de CA a pH constante. Para ello, dispersiones de CA (9 mg L^{-1}) se prepararon en NaCl 0,01 M que contenían diferentes concentraciones de CF (0–50 mg L^{-1}) o DIC (0–5 mg L^{-1}). El pH se mantuvo constante en todos los casos, y después de alcanzado equilibrio la movilidad fue medida.

3.4.2.5 *Espectroscopía FT-IR*

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un espectrofotómetro INFRALUM FT-08. Las muestras se prepararon en pellets de KBr con 0,3% m/m de CA y los espectros se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de adquisición de 32 min^{-1} .

3.4.2.6 *Titulación de Boehm*

La presencia de grupos oxigenados ácidos y básicos en la superficie del CA se determinó utilizando el método de Boehm (Beltrame et al., 2018; Doczekalska et al., 2018) por duplicado. Brevemente, se prepararon una serie de 4 matraces que contienen 0,25 g de CA. Posteriormente, 25 mL de NaOH 0,1 M, 25 mL de Na_2CO_3 0,1 M, 25 mL de NaHCO_3 0,05 M y 25 mL de HCl 0,1 M se añadieron respectivamente a cada uno de los matraces. Las mezclas se agitaron durante 24 h y luego las dispersiones fueron filtradas. Se retiraron 10 mL de cada filtrado para valorar el exceso de base con solución de HCl 0,1 M en los tres primeros casos, y valorar el exceso de ácido con NaOH 0,1 M en el cuarto caso. El número de sitios ácidos se calculó bajo el supuesto de que el NaOH neutraliza los sitios carboxílicos, fenólicos y lactónicos; el Na_2CO_3 neutraliza los carboxílicos y sitios lactónicos; y el NaHCO_3 neutraliza sólo los sitios carboxílicos. El número de sitios básicos se calculó a partir de la cantidad de HCl que reaccionó en el cuarto matraz.

3.4.3 *Experimentos de adsorción*

Todos los estudios de adsorción se realizaron a 22 ± 1 °C por duplicado. Estudios cinéticos se realizaron inicialmente para evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los estudios de adsorción en equilibrio se llevaron a cabo en distintas condiciones para investigar el efecto del dosaje de adsorbente (D, cantidad de sólido por unidad de volumen de sistema), pH y fuerza iónica en la adsorción. Además, las isotermas de adsorción también se realizaron variando las concentraciones de CF y DIC (en la Tabla A-1 se presentan las curvas de calibración empleadas).

3.4.3.1 *Cinéticas de adsorción*

Los experimentos de cinética de adsorción se llevaron a cabo en erlenmeyer de vidrio de 500 mL tapados utilizando una concentración inicial de CF de 10 mg L^{-1} y un dosaje de adsorbente de 50 mg L^{-1} , a pH 5,00. La dispersión se agitó continuamente con un agitador orbital (200 rpm) a temperatura constante, se retiraron alícuotas de dispersión en diferentes tiempos, se filtraron inmediatamente (utilizando filtros de celulosa regenerada de tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$) y el sobrenadante se separó para la cuantificación de CF. El mismo procedimiento se siguió en la cinética de adsorción de DIC.

3.4.3.2 *Efecto del dosaje*

Se investigó el efecto del dosaje de adsorbente en recipientes de vidrio tapados con un volumen total de 10 mL. Todos los recipientes tenían la misma concentración inicial de CF o DIC (10 mg L^{-1}), y el dosaje de adsorbente se varió de 50 a 500 mg g^{-1} . Una vez alcanzado el equilibrio, la dispersión se filtró y el sobrenadante se utilizó para la cuantificación de CF o DIC.

3.4.3.3 *Efecto del pH*

El efecto del pH sobre la adsorción de CF y DIC se investigó en el rango de pH 2,00–11,00. La concentración inicial de CF y DIC fue 10 mg L^{-1} , y el dosaje del adsorbente fue de 150 mg L^{-1} .

3.4.3.4 *Efecto de la fuerza iónica (FI)*

El efecto de la fuerza iónica en la adsorción de CF y DIC fue estudiado mediante un procedimiento similar al descrito anteriormente. La fuerza iónica se varió de 0,001 M a 1 M utilizando NaCl como electrolito. En el caso de la CF, que presenta una sola especie en un amplio rango de pH, la prueba se

realizó a pH 5,00. En cambio, en el caso del DIC, al tener dos especies diferentes dependiendo del pH, se investigaron valores de pH de 4,00 y 8,00.

3.4.3.5 *Isotermas de adsorción*

Se realizaron dos tipos de isotermas de adsorción: isotermas con único adsorbato (CF o DIC) e isotermas con mezclas binarias (CF más DIC). En el caso de un solo adsorbato, los rangos de las concentraciones iniciales de los CEs dependían de su solubilidad y fueron de 10 a 50 mg L⁻¹ para CF y 5-100 mg L⁻¹ para DIC. Después de 24 h de agitación, en equilibrio, mediante filtración se separan los sobrenadantes para la cuantificación de los CEs. En el caso de isotermas con mezclas binarias, se realizaron una serie de experimentos con una concentración inicial constante de CF (25 mg L⁻¹) y una concentración inicial variable de DIC (5-110 mg L⁻¹). Esto resultó en una isoterma de adsorción de DIC en presencia de una concentración constante de CF. En otra serie de experimentos, la concentración inicial de DIC se mantuvo constante (30 mg L⁻¹), mientras que se varió la concentración inicial de CF (5-90 mg L⁻¹). Esto resultó en una isoterma de adsorción de CF en presencia de una concentración constante de DIC. En todas estas isotermas se utilizó un dosaje de 150 mg L⁻¹ de CA y no se agregó ningún electrolito para controlar la fuerza iónica. Los valores de pH investigados fueron 5,00 y 7,00. El tiempo de equilibrio fue también 24 h bajo agitación. Después del equilibrio, los sobrenadantes fueron filtrados para la cuantificación de CEs. Los rangos de concentraciones utilizadas en las isotermas permitieron explorar una amplia gama de coberturas de superficies, lo cual es importante para una evaluación confiable del mecanismo de adsorción y el proceso de competencia.

En los experimentos de adsorción para un único adsorbato, CF y DIC, fueron cuantificadas por espectrofotometría usando espectrofotómetro UV-VIS Genesys 10S -Thermo Scientific, a 273 nm y 275 nm, respectivamente. En los estudios con mezclas binarias, los fármacos se cuantificaron a 273 nm con un cromatógrafo líquido de alto rendimiento UHPLC Shimadzu (modelo LC 20ADXR) equipado con un detector UV-VIS (modelo SPD-20 UFLC) y una columna Shim-pack GIST-HP C18 de fase inversa (150 × 3,0 mm de d.i., tamaño de partícula 3 µm). Las fases móviles utilizadas, en modo de elución en gradiente, fueron respectivamente una solución A (agua ultrapura y acetonitrilo, 99:1) y una solución B (acetonitrilo y agua ultrapura con ácido fórmico 0,001%, 95:5). El caudal fue de 0,4 mL min⁻¹ y el volumen de inyección de la muestra fue de 5 µL. La concentración de cada compuesto se calculó basada en el área relativa del pico con el método de calibración externa.

En todos los casos la cantidad de CF y DIC adsorbida en el CA, Q_e (mmol g⁻¹) se determinó por balance de masa a partir de la concentración inicial, c_i (mmol L⁻¹), y la concentración final (de equilibrio), c_e (mmol L⁻¹), en el sobrenadante:

$$Q_e = \frac{(c_i - c_e)V}{m} = \frac{(c_i - c_e)}{D} \quad (3)$$

donde V (L) es el volumen, m (g) es la masa del adsorbente y D (g L⁻¹) es el dosaje de adsorbente ($D = m/V$).

3.4.4 Análisis de datos de adsorción

Las isothermas de adsorción para adsorbatos individuales se analizaron con la ecuación de Langmuir, que demostró ajustarse bien a los datos (ver más abajo), y se puede escribir como:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (4)$$

donde $Q_{\max}$ (mmol g⁻¹) es la cantidad máxima adsorbida (superficie saturada) y K_L (L mmol⁻¹) es la constante de Langmuir.

También es muy habitual en los estudios sobre adsorción investigar el efecto de D sobre Q_e por medio de experimentos realizados a una concentración inicial constante de adsorbato y D variable. Los resultados normalmente se informan como tablas numéricas que representan porcentaje de adsorción (PA) o fracción adsorbida ($f_{\text{ads}} = \text{PA}/100$) obtenida con diferentes dosajes de adsorbente (Abo El Naga et al., 2019; Boruah et al., 2017; Gil et al., 2018; Kumar et al., 2011; Li et al., 2003a). Sorprendentemente, no existen en la literatura ecuaciones teóricas para relacionar PA vs D o f_{ads} vs D y compararlas con datos experimentales. Una relación teórica entre D y f_{ads} se puede derivar fácilmente de la ecuación de Langmuir. Combinando las ecuaciones (3) y (4) se obtiene:

$$\frac{(c_i - c_e)}{D} = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

Al reorganizar:

$$D = \frac{(c_i - c_e)(1 + K_L c_e)}{Q_{\max} K_L c_e} \quad (6)$$

De la definición de f_{ads} :

$$f_{\text{ads}} = \frac{(c_i - c_e)}{c_i} \rightarrow c_e = (c_i - c_i f_{\text{ads}}) \quad (7)$$

Usando la ec. (7) para sustituir c_e en la ec. (6), se obtiene:

$$D = \frac{c_i f_{\text{ads}} [1 + K_L (c_i - c_i f_{\text{ads}})]}{Q_{\max} K_L (c_i - c_i f_{\text{ads}})} \quad (8)$$

La ec. (8) es la relación más sencilla entre D y f_{ads} que pueda ser obtenida. Si es necesario despejar f_{ads} , una ecuación cuadrática en f_{ads} se deduce a partir de la ecuación (8).

$$DQ_{m\acute{a}x}K_Lc_i - (c_i + K_Lc_i^2 + DQ_{m\acute{a}x}K_Lc_i)f_{ads} + K_Lc_i^2f_{ads}^2 = 0 \quad (9)$$

Por tanto, una solución válida para f_{ads} es:

$$f_{ads} = \frac{(c_i + K_Lc_i^2 + DQ_{m\acute{a}x}K_Lc_i) - \sqrt{(c_i + K_Lc_i^2 + DQ_{m\acute{a}x}K_Lc_i)^2 + 4DQ_{m\acute{a}x}K_L^2c_i^3}}{2K_Lc_i^2} \quad (10)$$

Las ecuaciones (8) a (10) son equivalentes y establecen la misma relación teórica entre D y f_{ads} . Por lo tanto, para los experimentos realizados a c_i constante y D variable, una gráfica de f_{ads} versus D o una gráfica de PA versus D se puede construir siempre que se conozcan los valores de K_L y $Q_{m\acute{a}x}$. Más aún, dado que las ecs. (8) - (10) se derivan de la isoterma de Langmuir (ec. (4)), los mismos parámetros K_L y $Q_{m\acute{a}x}$ deberían reproducir las curvas Q_e vs c_e y f_{ads} vs D bajo las mismas condiciones experimentales (mismo pH y temperatura, por ejemplo). Realizar estos dos tipos de gráficos es una doble verificación para establecer si el sistema obedece o no la ecuación de Langmuir (Onaga Medina et al., 2021).

47

Las mezclas binarias necesitan tratarse con una ecuación de Langmuir que permita que ambas sustancias se adsorban simultáneamente en la superficie. Para ello, se utilizó entonces la isoterma de Langmuir extendida o isoterma de Langmuir competitiva, que, en el caso de dos sustancias que compiten por los sitios de la superficie, se puede escribir como un par de isotermas, una para cada sustancia (McKay and Al Duri, 1987; Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2010):

$$Q_{e,CF} = \frac{Q_{m\acute{a}x,CF}K_{L,CF}c_{e,CF}}{1 + K_{L,CF}c_{e,CF} + K_{L,DIC}c_{e,DIC}} \quad (11)$$

$$Q_{e,DIC} = \frac{Q_{m\acute{a}x,DIC}K_{L,DIC}c_{e,DIC}}{1 + K_{L,CF}c_{e,CF} + K_{L,DIC}c_{e,DIC}} \quad (12)$$

Donde los símbolos tienen su significado habitual, pero con el sufijo modificado para especificar la sustancia. Puede observarse que las ecuaciones son iguales a la ecuación de Langmuir, pero poseen un término más en el denominador, para tener en cuenta la presencia de la segunda especie. Cuando las ecuaciones (11) y (12) reproducen bien los datos experimentales de mezclas binarias con parámetros previamente determinados con los adsorbatos individuales, el sistema se comporta como un sistema

puramente competitivo (llamado de aquí en adelante como sistema de competencia pura). En este caso, la presencia de una especie en la superficie no modifica los valores de K_L o $Q_{m\acute{a}x}$ de la otra. La interpretación directa de este comportamiento es que las moléculas adsorbidas no interactúan con otras moléculas adsorbidas, y por lo tanto la adsorción de cada una de ellas no se ve favorecida ni desfavorecida por la adsorción de la otra; simplemente compiten por los sitios de la superficie. Por el contrario, cuando las ecuaciones (11) y (12) para reproducir los datos experimentales en mezclas binarias necesitan parámetros que son diferentes a los determinados con los adsorbatos simples, las moléculas se “molestan” o influyen entre si, además de competir por los sitios superficiales. A estos sistemas los vamos a llamar sistemas de competencia influenciada. En este caso, en otras palabras, las interacciones laterales de atracción o repulsión favorecen o desfavorecen la adsorción de la otra molécula, cambiando los parámetros de adsorción respecto de los parámetros que se obtienen con un solo componente.

3.5 *Resultados y Discusión*

3.5.1 *Caracterización del adsorbente*

3.5.1.1 *Propiedades texturales*

Los resultados obtenidos mediante experimentos de adsorción/desorción de N_2 en CA se muestran en la Figura 4. El segmento de adsorción de N_2 fue clasificado como isoterma tipo I, característica de los carbones activados microporosos, según la IUPAC (Thommes et al., 2015). Además, el segmento de desorción mostró una histéresis tipo IV, lo que indica también la presencia de mesoporos en la muestra. La distribución del tamaño de los poros muestra la existencia de estos micro y mesoporos, con una predominancia de tamaño de microporos muy estrecha, centrada en 1 nm.

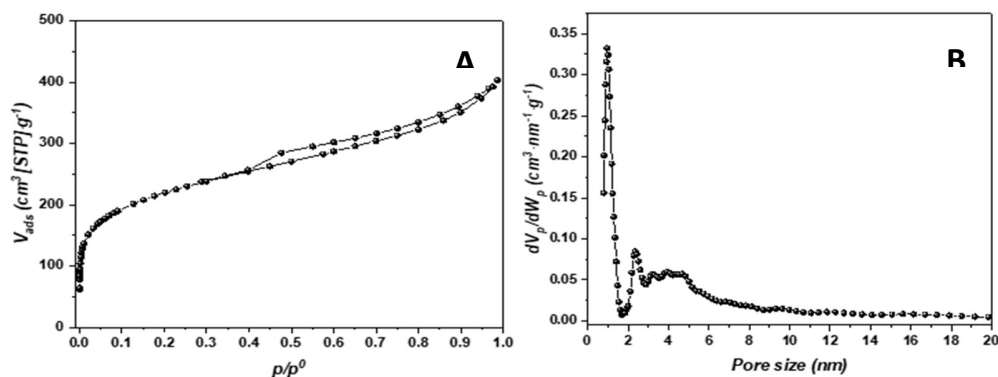


Figura 4: (A) Isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K. (B) Distribución de tamaño de poro del CA.

En cuanto a las propiedades texturales, en comparación con otros carbones activados obtenidos de la cáscara de maní, la muestra estudiada tuvo un valor de superficie específica intermedia (S_{BET}) de $790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En la bibliografía se han informado áreas más altas, como $3051 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Cai et al., 2018) o $2338 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Saravanan et al., 2019), mientras que otros estudios informaron valores más bajos, como $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o $395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Georgin et al., 2016) y $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Xu et al., 2017). Carbonos con S_{BET} similar o inferior que el CA estudiado en el presente trabajo son normales para sólidos que sufrieron activaciones térmicas y químicas con impregnación ácida (González-García, 2018).

3.5.1.2 Difracción de Rayos X

La Figura 5-A muestra el diagrama DRX del CA estudiado. El patrón obtenido refleja la estructura característica de los carbones activados (Girgis et al., 2007b). Se observa una señal ancha a $24^\circ 2\theta$ (plano de reflexión 002), que es típico de la estructura de los carbones aromáticos desordenados, correspondiente a un espaciado (d_{002}) de $0,37 \text{ nm}$. El otro pico, que se observa a $43^\circ 2\theta$, está asociado a planos (100/101) de la estructura hexagonal del grafito con estructura de panel de abejas. Las dimensiones medias de los microcristalitos, L_C (002) y L_a (100/101) (ec. 1 y 2), fueron $1,13 \text{ nm}$ y $0,85$, respectivamente. Estos resultados se pueden utilizar como estimaciones relativas convenientes del apilamiento, la altura y tamaño lateral de los cristalitos.

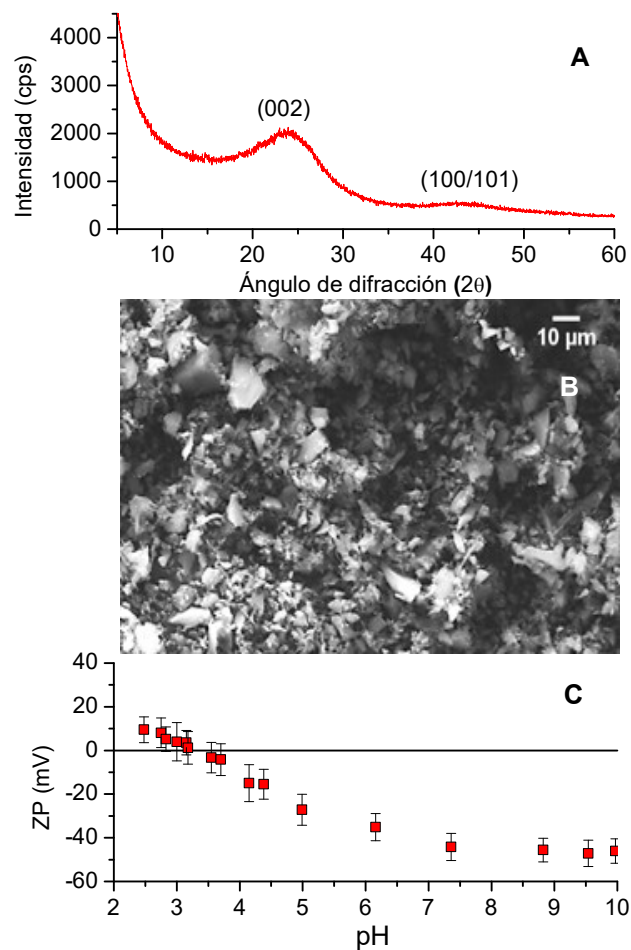


Figura 5: A) Patrón DRX de CA. B) Micrografías SEM del CA estudiado. C) Potencial Zeta en función del pH en NaCl 0,01 M.

3.5.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 5-B muestra la micrografía SEM del CA, donde se observó una morfología predominantemente granular y partículas de diferentes tamaños y formas. Las formas granulares se encuentran comúnmente en los carbones, por ejemplo, los carbones obtenidos de cáscaras de coco (Souza et al., 2018) y de carozos de duraznos (Torrellas et al., 2015). La composición química del material estudiado, analizadas por EDS, fue C: 86,41%, O: 11,63% y P:1,54% como principales componentes. La suma de los contenidos de C, O y P detectados fue de 99,58% de la masa de CA, lo que indica que la presencia de otros elementos era menor. La presencia de fósforo se atribuye principalmente al método de activación, que utilizó ácido fosfórico.

3.5.1.4 Potencial Zeta

Las propiedades electrocinéticas del CA se muestran en la Figura 5-C. El punto isoeléctrico fue 3,2. Esto indica que la carga neta de la partícula de CA es negativa en la mayoría de los ambientes naturales, cuyo pH es normalmente superior a 3,20. Los resultados concuerdan con el hecho que los grupos determinantes de la carga en CA son principalmente grupos ácidos como grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, que se desprotonan a medida que aumenta el pH. Mediciones de potencial Zeta a pH constante y aumento de las concentraciones de CF y DIC mostraron que estas sustancias no modifican el comportamiento de carga de las partículas (Figura 6).

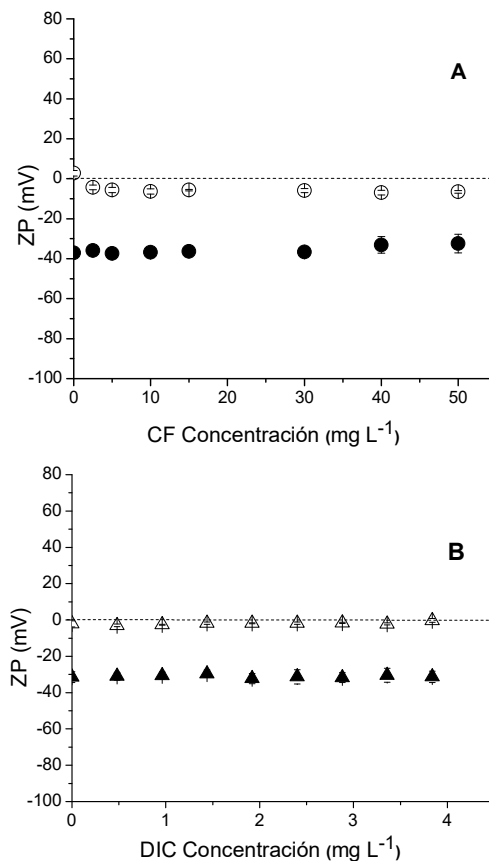


Figura 6: Propiedades electrocinéticas del CA en dispersión de NaCl 0,01 M en presencia de los contaminantes emergentes estudiados: A) Potencial Zeta en función de la concentración de CF a pH 4,00 (○) y 8,00 (●). B) Potencial Zeta en función de la concentración de DIC a pH 3,00 (Δ) y 8,00 (▲).

3.5.1.5 Espectroscopía FT-IR

El espectro FT-IR de CA, mostrado en la Figura 7, presenta bandas de vibración características de materiales carbonosos (Beltrame et al., 2018): una banda intensa a 3404 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento de grupos hidroxilo; otra banda a 1622 cm^{-1} asignada a vibraciones de C=C característicos de los dominios gráfiticos; dos bandas en 1707 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo C=O. Finalmente, las bandas en 1190 cm^{-1} y 996 cm^{-1} fueron asignadas al estiramiento de grupos C–O presentes en carboxilato y otros grupos oxigenados y a la flexión O–H de grupos fenólicos.

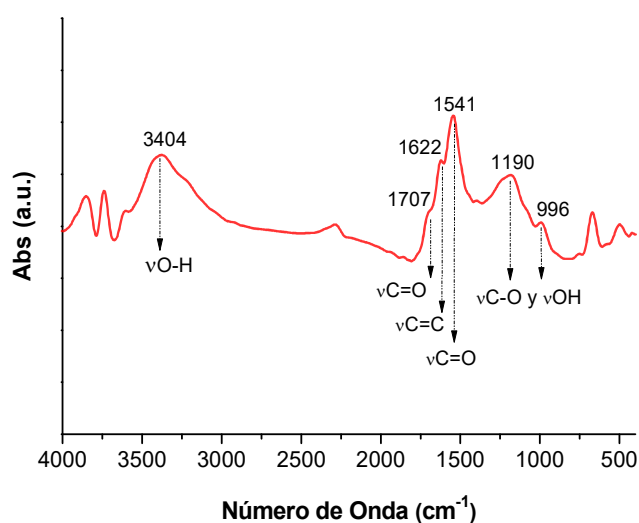


Figura 7: Espectro FT-IR de CA.

3.5.1.6 Titulación de Boehm

Los resultados de estas valoraciones revelaron la presencia de tres tipos de grupos ácidos (carboxílicos: $0,94\text{ mmol g}^{-1}$, lactónico: $0,36\text{ mmol g}^{-1}$, fenólico: $0,02\text{ mmol g}^{-1}$, total: $1,32\text{ mmol g}^{-1}$), con presencia insignificante de grupos básicos. La protonación y desprotonación de estos grupos generan cargas positivas o negativas en la superficie, y la carga neta de las partículas de CA dependerá del número y tipo de grupos funcionales. La distribución de los sitios de la superficie producidos por cada grupo funcional en función del pH se muestra en la Figura 8. A pH 3,20 el número de sitios positivos y negativos coincidió y, por tanto, el resultado de la carga neta a ese pH era cero, de acuerdo con el valor del punto isoeléctrico obtenido por electroforesis.

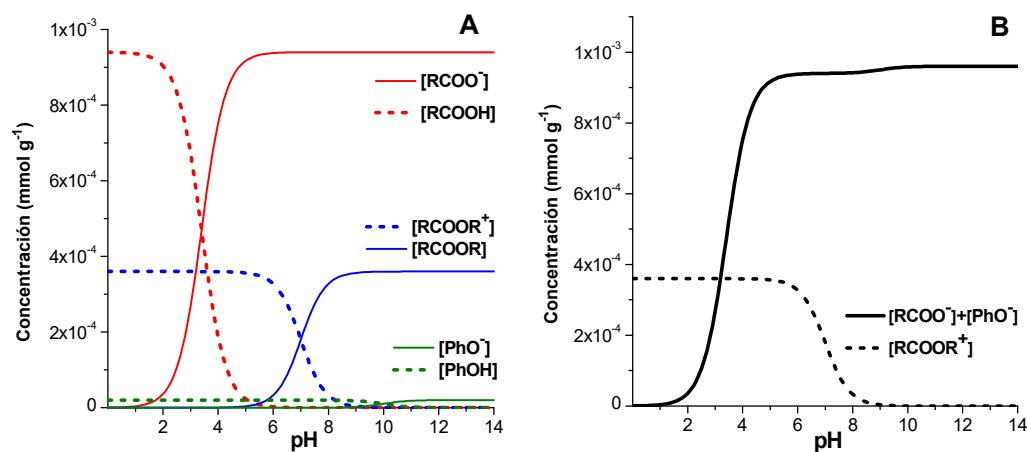
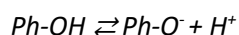
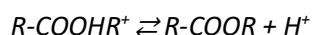
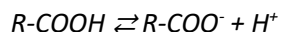


Figura 8: A) Distribución de especies de grupos superficiales del CA en función del pH. B) Grupos totales con carga positiva y grupos totales con carga negativa en CA en función del pH.

Los diagramas de distribución de especies superficiales del CA que se muestran en la Fig. 3.8 se obtuvieron a partir de los siguientes valores pKa: 3,4, 7,0 y 10,0, para los grupos RCOOH, RCOORH⁺ y PhOH, respectivamente.



3.5.2 Experimentos de adsorción

3.5.2.1 Cinética de adsorción

Las cinéticas de adsorción de CF y DIC muestran que el equilibrio se alcanza rápidamente a 10 min de contacto para DIC y 20 min para CF (Figura 9). Esta información es importante ya que indica que todos los datos de adsorción obtenidos a mayores tiempos de contacto pueden considerarse correspondientes a condiciones de equilibrio.

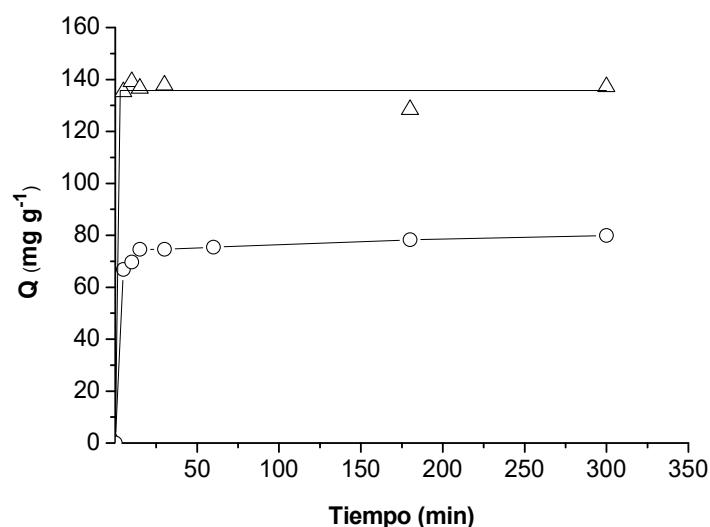


Figura 9: Cinética de adsorción: (○) CF y (Δ) DIC. Dosaje del adsorbente 50 mg L⁻¹; c_i: CF 10 mg L⁻¹ y DIC 10 mg L⁻¹; pH5.

3.5.2.2 Efecto del pH

Los efectos del pH sobre la adsorción de CF y DIC se muestran en la Figura 3.10. Para la CF la adsorción fue independiente del pH en todo el rango estudiado. En la literatura se encontró que el pH afecta la adsorción de CF dependiendo del adsorbente utilizado (Anastopoulos et al., 2020). Por ejemplo, Portinho et al. (2017) informaron efecto despreciable del pH entre 4,00 y 10,00 para la remoción de CF con carbón activado proveniente del escobajo de uva. La ausencia de efecto del pH fue también observada por Keerthanan et al. (2020) para la adsorción de CF en biocarbón obtenido a partir de residuos de té, donde sólo se midió una disminución del 15% en la adsorción a partir de pH de 3,50 a 10,50. Un descenso algo mayor fue observado por Sotelo et al. (2012), quienes reportaron una disminución de alrededor del 22% en la adsorción a pH de 3,00 a 9,00 sobre un CA comercial. Por el contrario, Beltrame et al. (2018) mostraron que la adsorción de CF sobre un CA preparado a partir de hojas de plantas de piña aumentó hasta pH 7,00, y luego disminuyó de pH 8,00 a 9,00. En el caso de DIC, la Figura 3.10 muestra que la adsorción de este fármaco depende del pH: es elevada a pH <6,00 y disminuye a medida que el pH aumenta. Efectos similares del pH fueron reportados en la literatura para la adsorción de DIC en varios materiales carbonosos (Abo El Naga et al., 2019; Bhadra et al., 2016). Los efectos del pH para la CF parecen ser el resultado de la interacción entre la molécula neutra de CF, que es la única especie de CF presente en el rango de pH estudiado, y los grupos superficiales de CA. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos del potencial Zeta del CA, que no cambió en presencia de CF (Figura 6), evidenciando que

interacciones atractivas no electrostáticas, como los enlaces de hidrógeno, π - π o interacciones hidrofóbicas, podrían desempeñar un papel importante en la adsorción de CF. El caso de DIC es algo diferente. Se propone que especies de DIC neutras se unen a los grupos de la superficie del CA a través de interacciones no electrostáticas a pH bajo. Sin embargo, a medida que aumenta el pH, la interacción electrostática también comienza a operar debido a la presencia de la especie aniónica del DIC. La interacción electrostática debe ser principalmente repulsiva debido a la carga neta negativa del sólido en la superficie. En consecuencia, la adsorción debería disminuir a medida que el pH aumenta, como se observa en la Figura 3.10. Los resultados sugieren, por lo tanto, que principalmente la especie neutra del DIC es la responsable de la adsorción, lo que está también de acuerdo con el hecho que la presencia de DIC en el medio y la adsorción en el CA no produjo cambios en el potencial Zeta (Figura 6).

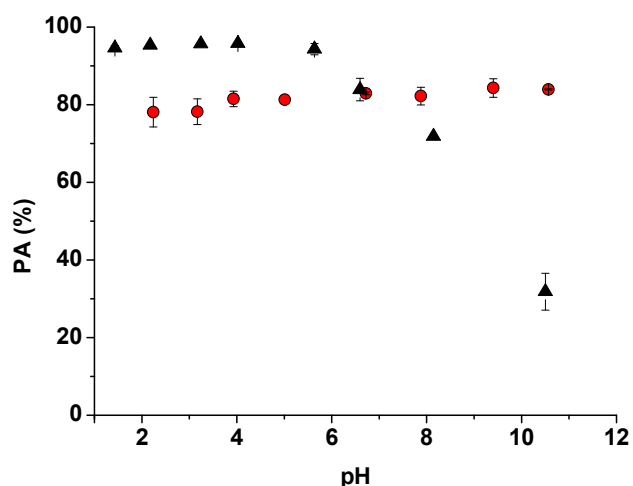


Figura 3.10: Efecto del pH sobre el Porcentaje de Adsorción (PA) de CF (●) y DIC (▲). c_i : 10 mg L^{-1} . Dosaje del adsorbente: 150 mg L^{-1} . Las barras de error representan la desviación estándar de los datos.

3.5.2.3 Efecto de la Fuerza Iónica (FI)

Los estudios de adsorción a diferentes fuerzas iónicas (Figura 3.11) mostraron que la adsorción de CF no cambió al modificar la fuerza iónica. La adsorción de DIC no cambió a pH 4,00, pero a pH 8,00 aumentó ligeramente a FI altas (NaCl 0,1 M o superior). Un ligero aumento (Al-Khateeb et al., 2014) o una disminución (Anastopoulos et al., 2020) en la adsorción mediante el aumento de la FI se informaron en la literatura. Los iones como Na^+ y Cl^- se supone que actúan principalmente como electrolitos indiferentes, afectando la caída de potencial eléctrico dentro de la doble capa eléctrica de la interfaz CA-agua. Cambios

en esta doble capa no deberían afectar apreciablemente la adsorción de especies neutras, como CF o especies neutras de DIC y, por lo tanto, la adsorción de CF no se vio afectada. Sin embargo, el aumento de la fuerza iónica disminuirá la carga electrostática repulsivas entre la superficie y las especies aniónicas del DIC, siendo quizás responsable del ligero aumento en la adsorción de DIC a pH 8,00 y altas concentraciones de NaCl.

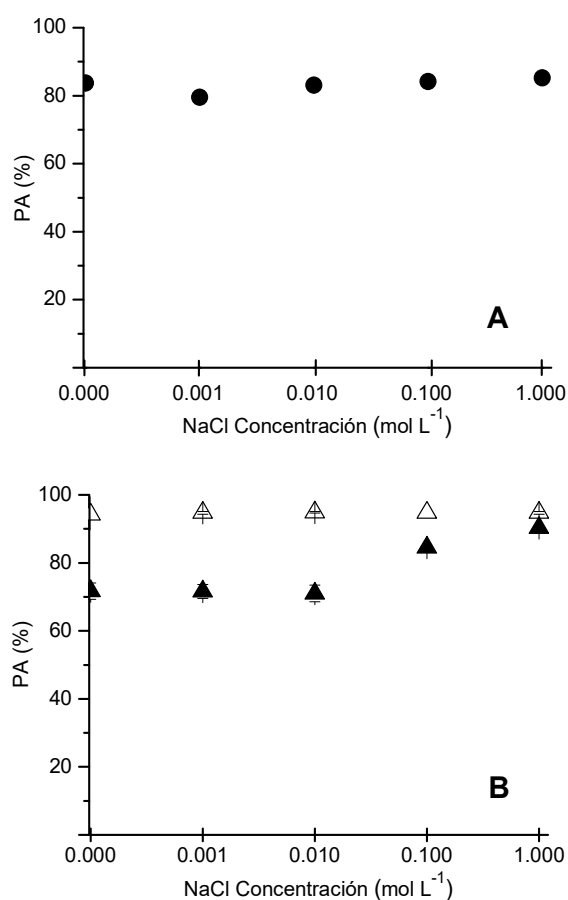


Figura 3.11: A) Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de CF (Dosaje de adsorbente 150 mg L⁻¹; c_i 10 mg L⁻¹, pH 5,00). B) Efecto de la fuerza iónica en la adsorción DIC (Dosaje de adsorbente 150 mg L⁻¹; c_i 10 mg L⁻¹; Δ pH 4,00 y ▲ pH 8,00).

3.5.2.4 Efecto del dosaje e Isotermas de adsorción

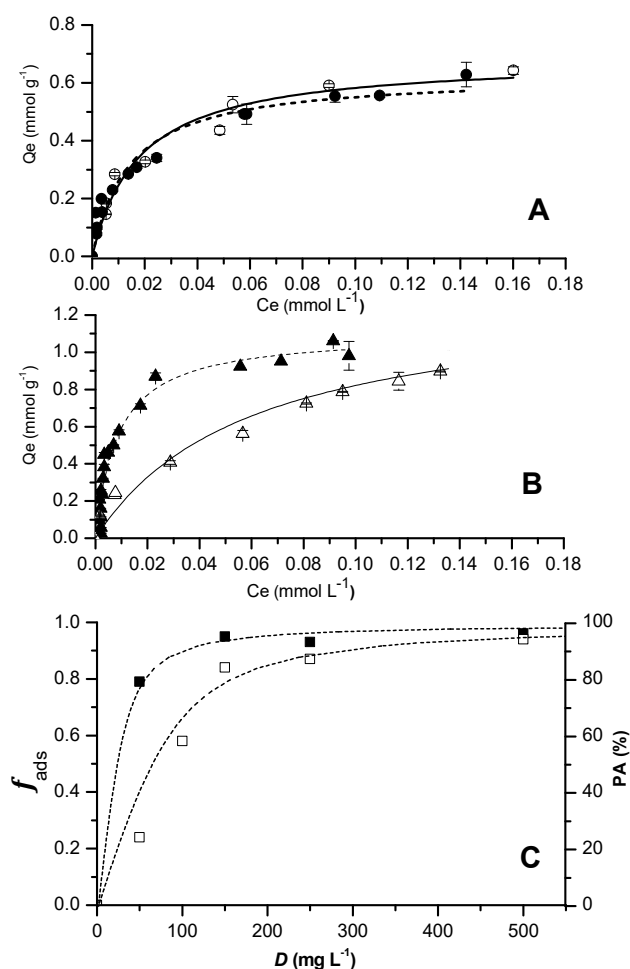


Figura 3.12: A) Isoterma de adsorción de CF a pH 5,00 (●) y 7,00 (○) en experimentos de adsorbato único. B) Isoterma de adsorción de DIC a pH 5,00 (▲) y 7,00 (△) en experimentos de adsorbato único. C) Efecto del dosaje de adsorbente sobre el porcentaje de adsorción de CF (□) y DIC (■) a pH 5,00 con $c_i = 10$ mg L⁻¹. Las barras representan la desviación estándar de los datos. Los símbolos son datos experimentales en todos los casos, y las líneas representan las predicciones de las ecuaciones que resultan del modelo de Langmuir (ecuación 2 en A y B, y ecuación 8 en C) utilizando los parámetros enumerados en la Tabla 3. 1 para adsorbatos individuales.

Las 3.12-A y 3.12-B muestran las respectivas isotermas de adsorción (Q_e vs c_e) de CF y DIC obtenidas a pH 5,00 y 7,00 en experimentos de adsorbato único. La Figura 3.12-C también muestra el efecto del dosaje de adsorbente (f_{ads} vs D) para ambas sustancias. En todos los casos, los datos experimentales se presentan con símbolos y los cálculos teóricos se muestran con líneas. Las isotermas de CF prácticamente no cambiaron al cambiar el pH, de acuerdo a la Figura 3.10-A. Las isotermas de DIC, por el contrario, resultaron dependientes del pH, teniendo lugar una mayor adsorción a pH 5,00 que a pH 7,00, como se puede observar en la Figura 3.10-B. Las isotermas teóricas, calculadas con los parámetros

enumerados en la Tabla 3. 1 para adsorbatos individuales muestran que la ecuación de Langmuir reprodujo bien los datos experimentales. Además, las curvas teóricas f_{ads} vs D ajustaron fielmente los datos de adsorción de CF y DIC, con los parámetros obtenidos con las isothermas. Como se indicó anteriormente, esta es una doble verificación de la validez del modelo de Langmuir en los sistemas estudiados e indica que la ecuación de Langmuir funciona razonablemente bien para toda la gama de dosajes de adsorbente y concentraciones de adsorbato investigadas. Más aun, una aplicación práctica e importante de las curvas f_{ads} vs D es que permiten una identificación rápida del dosaje necesario para lograr el porcentaje de adsorción requerido. Por ejemplo, si se desea un PA del 80%, se predice que se necesitará un dosaje de 54 mg L^{-1} para el DIC, mientras que un dosaje bastante más alto, de 155 mg L^{-1} , sería necesario para la CF. Los dosajes necesarios calculados a partir de las ecs (8) -(10) son válidos, por supuesto, bajo las condiciones (pH, temperatura, por ejemplo) donde se han obtenido los parámetros de Langmuir.

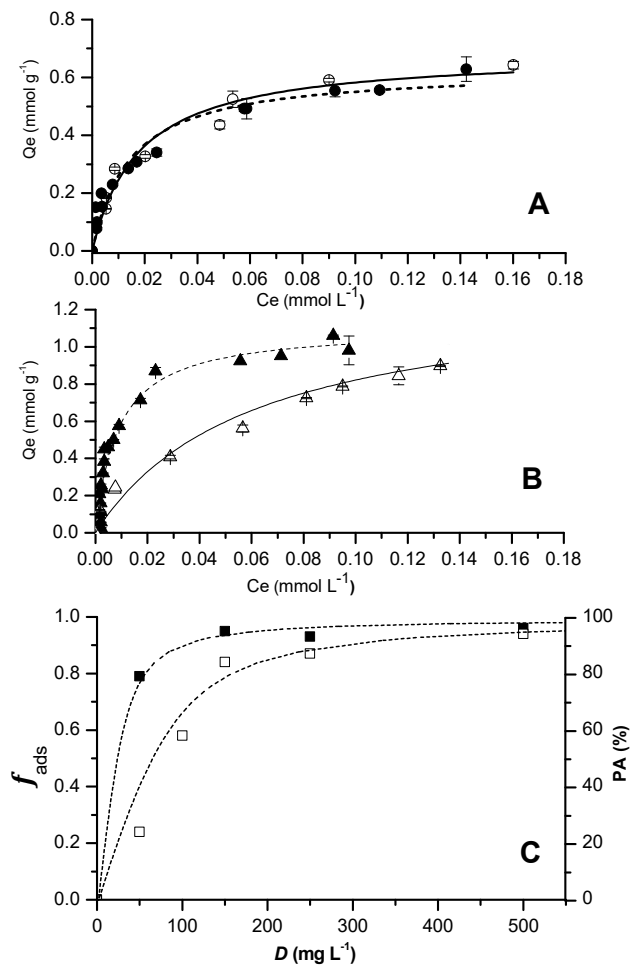


Figura 3.12: A) Isotherma de adsorción de CF a pH 5,00 (●) y 7,00 (○) en experimentos de adsorbato único. B) Isotherma de adsorción de DIC a pH 5,00 (▲) y 7,00 (△) en experimentos de adsorbato único. C) Efecto del dosaje de adsorbente sobre el porcentaje de adsorción de CF (□) y DIC (■) a pH 5,00 con $c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Las barras de error representan la desviación estándar de los datos. Los símbolos son datos experimentales en todos los casos, y las líneas representan las predicciones de las ecuaciones que resultan del modelo de Langmuir (ecuación 2 en A y B, y ecuación 8 en C) utilizando los parámetros enumerados en la Tabla 3. 1 para adsorbatos individuales.

De acuerdo a la búsqueda bibliográfica realizada, una relación teórica entre f_{ads} y D , hasta el momento, nunca fue propuesta en la literatura. Por lo tanto, se han realizado algunos cálculos adicionales para comparar las predicciones de las ecuaciones (8)–(10) con resultados publicados previamente por otros autores. Esto se hizo con datos publicados por Boruah et al. (2017); Gil et al. (2018) y Abo El Naga et al. (2019), que son datos que se obtuvieron en condiciones bien especificadas y con isothermas de adsorción realizadas en las mismas condiciones que los experimentos de f_{ads} versus D . Los resultados se muestran en las Figura A- 1Figura A- 2Figura A- 3, y la predicción es particularmente buena, mostrando la validez de las ecuaciones.

Tabla 3. 1: Parámetros de la isoterma de Langmuir^a.

		CF			DIC		
		Único	Std. error	Mezcla	Único	Std. error	Mezcla
pH5	$Q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	0,63	0,03	0,63	1,11	0,05	1,11
	Log(K_L/L mmol ⁻¹)	1,85	0,08	1,85	2,06	0,06	2,71^b
pH7	$Q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	0,69	0,04	0,83^b	1,14	0,12	2,05^b
	Log(K_L/L mmol ⁻¹)	1,76	0,09	1,76	1,36	0,11	1,36

^aUtilizado para cálculos teóricos en las

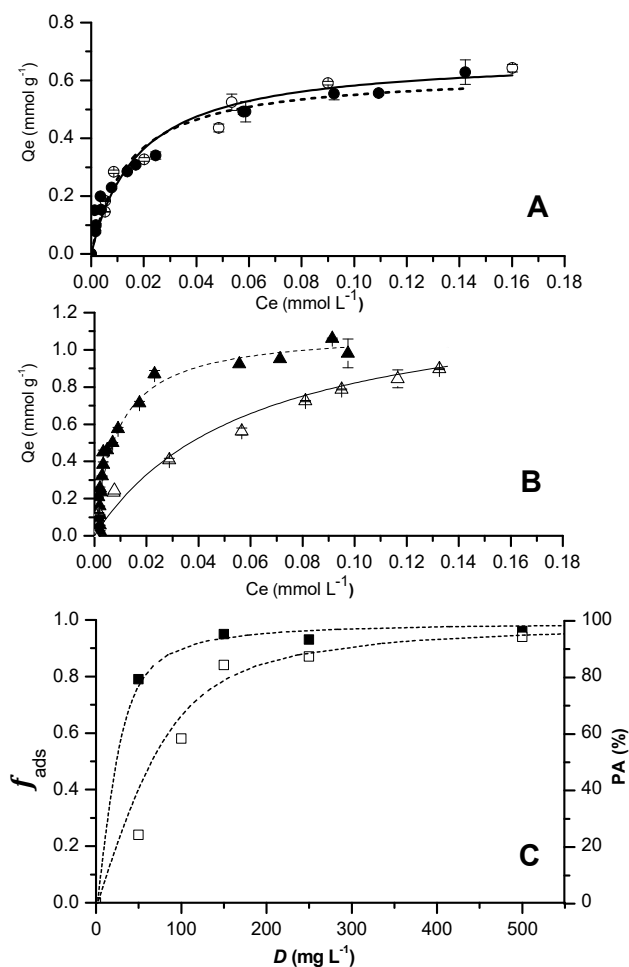


Figura 3.12: A) Isotherma de adsorción de CF a pH 5,00 (●) y 7,00 (○) en experimentos de adsorbato único. B) Isotherma de adsorción de DIC a pH 5,00 (▲) y 7,00 (△) en experimentos de adsorbato único. C) Efecto del dosaje de adsorbente sobre el porcentaje de adsorción de CF (□) y DIC (■) a pH 5,00 con $c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Las barras de error representan la desviación estándar de los datos. Los símbolos son datos experimentales en todos los casos, y las líneas representan las predicciones de las ecuaciones que resultan del modelo de Langmuir (ecuación 2 en A y B, y ecuación 8 en C) utilizando los parámetros enumerados en la Tabla 3. 1 para adsorbatos individuales.

Figura 13 Figura 14; ^bLos parámetros que debieron cambiarse para tener un buen ajuste en mezclas binarias (competencia influenciada) se muestran en negrita.

La Figura 13 muestra las isothermas de adsorción de CF y DIC para mezclas binarias a pH 5,00, junto con isothermas de adsorbato único para comparación. Los cálculos teóricos asumiendo competencia pura (ecuaciones (11) y (12)) también están graficados. Es ilustrativo comparar el comportamiento del sistema real con el caso ideal de competencia pura porque cualquier desviación positiva en la adsorción con respecto a la competencia pura indica una mayor capacidad de la molécula para unirse a la superficie y viceversa. Los datos experimentales indican que la presencia de DIC afectó a la adsorción de CF,

disminuyéndola en todas las concentraciones. La presencia de CF, por el contrario, sólo disminuyó ligeramente la adsorción de DIC. Los cálculos muestran que la competencia pura no podía explicar satisfactoriamente los datos. Los efectos de la CF sobre la isoterma DIC se sobrestimaron mucho y, por lo tanto, se predijo que la adsorción de DIC sería mucho menor que la real. La Figura 13-B muestra los resultados obtenidos suponiendo competencia influenciada, es decir: permitiendo que algún parámetro, ya sea K_L o $Q_{\max}$, varíe. Sólo $\text{Log}K_{L,\text{DIC}}$ (de 2,06 a 2,71 L mmol^{-1}) necesitó ser modificado para obtener un buen ajuste de los datos (Tabla 3. 1).

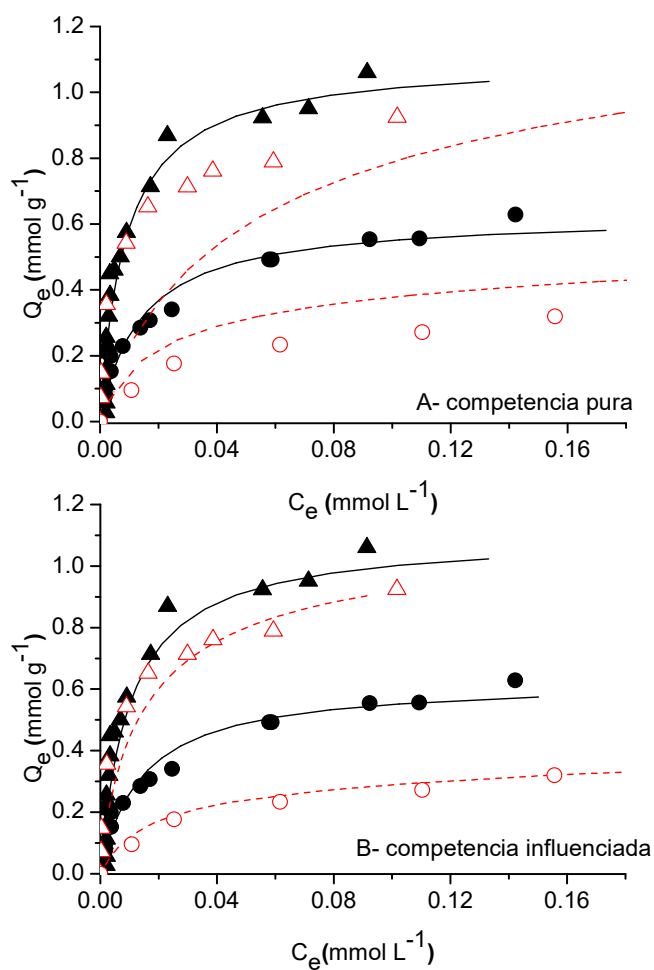


Figura 13: Isotermas de adsorción de DIC ($\blacktriangle$) y CF ($\circ$) para mezclas binarias a pH 5,00, junto con isotermas de adsorbato único (DIC $\blacktriangle$ y CF $\bullet$) para comparación: A) Cálculos considerando competencia pura, B) Cálculos considerando competencia influenciada. Las líneas representan las predicciones de la ecuación 9 y 10 (línea continua para adsorbato único y línea discontinua para mezcla binaria), usando los parámetros listados en la Tabla 3. 1.

Se realiza un análisis equivalente al de la Figura 13 con la Figura 14 para las isothermas obtenidas a pH 7,00. Las isothermas experimentales de CF y DIC para mezclas binarias se comparan con isothermas de adsorbato único, y los cálculos teóricos correspondientes a competencia pura y competencia influenciada también se muestran. Los datos experimentales indican que el cambio principal se observó en la adsorción de DIC, que disminuyó considerablemente a todas las concentraciones. Como en el caso de pH 5,00, los cálculos a pH 7,00 muestra que la competencia pura no podría explicar satisfactoriamente los datos. Sólo asumiendo la competencia influenciada resultó en un buen ajuste por las ecuaciones. Sin embargo, e inesperadamente, permitir que K_L cambie, como se hizo a pH 5,00, no condujo a un buen resultado. Fue necesario cambiar $Q_{\max}$ para obtener buen ajuste (Tabla 3. 1).

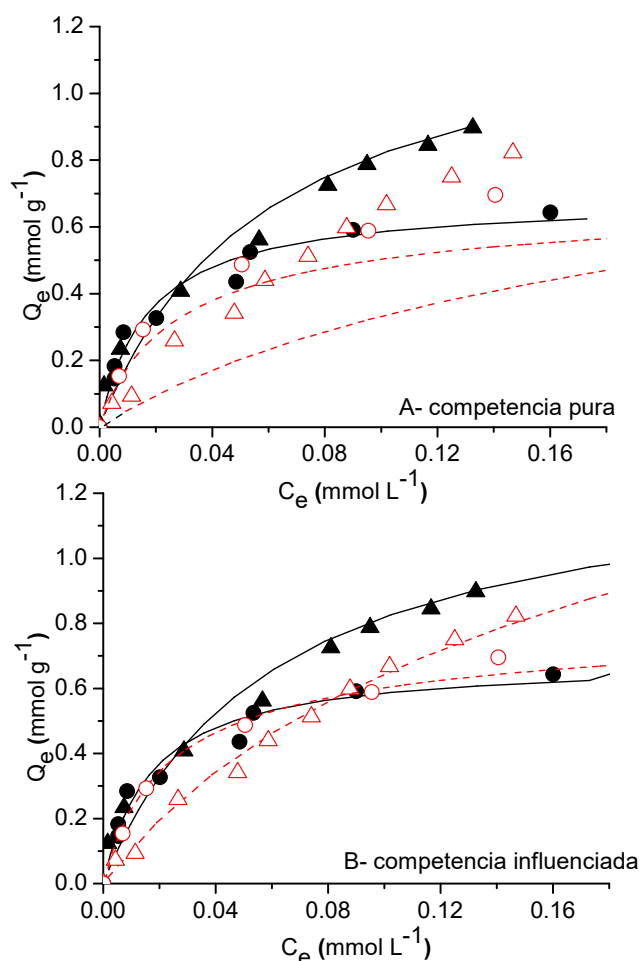


Figura 14: Isothermas de adsorción de DIC (Δ) y CF ($\circ$) para mezclas binarias a pH 7, junto con isothermas de adsorbato único (DIC $\blacktriangle$ y CF $\bullet$) para comparación: A) Considerando competencia pura, B) Considerando competencia influenciada. Las líneas representan las predicciones de la ecuación. 9 y 10 (línea continua para adsorbato único y línea discontinua para mezcla binaria) usando los parámetros enumerados en la Tabla 3.1.

McKay & Al Duri (1987) ya reconocieron que la competencia pura no funcionaba correctamente en sus sistemas binarios, utilizando carbones activados como sorbentes, como consecuencia de los cambios en las interacciones sorbente-sorbato y sorbato-sorbato. Como se indicó anteriormente, a pH 5,00 fue necesario aumentar $K_{L,DIC}$ respecto del valor usado para componente único para obtener un buen ajuste de datos. Sin embargo, a pH 7,00 los parámetros que debieron ser aumentados fueron $Q_{max,DIC}$ y $Q_{max,CF}$, en lugar de las constantes de Langmuir. Como experimentos independientes, los casos de pH 5,00 y pH 7,00 podrían ser entendidos como consecuencia principalmente de las interacciones sorbato-sorbato (CF-DIC). A pH 5,00, por ejemplo, la presencia de CF en la superficie aumentó el valor de $K_{L,DIC}$, lo que podría entenderse como el resultado de una interacción lateral CF-DIC atractiva que conduce a un aumento de la adsorción de DIC en comparación con la competencia pura. A este pH, CF y DIC son especies principalmente neutras y, por lo tanto, las fuerzas de van der Waals y enlaces por puente de H podrían ser responsables de estas interacciones atractivas. A pH 7,00, por el contrario, las interacciones CF-DIC parecen aumentar los valores de $Q_{max,DIC}$ y $Q_{max,CF}$. La explicación más simple es que las interacciones laterales atractivas a este pH dan como resultado una disposición más compacta de las moléculas de CF y DIC en la superficie en comparación con la competencia pura, por lo que Q_{max} aumenta. Otra explicación posible es que la orientación de las moléculas en la superficie cambió ligeramente de un solo adsorbato a la mezcla binaria, cambiando en consecuencia Q_{max} . Aunque estas explicaciones parecen razonables, son menos comprensibles cuando los experimentos a pH 5,00 y 7,00 se toman como conjunto de datos conectados para el mismo sistema. En este sentido, todavía no está claro por qué a pH 5,00 la presencia de una especie produce cambios en la constante Langmuir de la otra, mientras que a pH 7,00 produce cambios en el máximo de adsorción. Aunque la ecuación de Langmuir competitiva se ajusta bien a los datos, puede que no proporcione una descripción físicamente realista del sistema. El sistema formado por el CA-agua en cuya interfaz adsorbe CF y DIC a diferentes pH es seguramente más complicado que el representado por el modelo de Langmuir competitivo. El CA presenta una carga superficial negativa a un pH superior a 3,20, por lo que se deberían considerar los efectos eléctricos de doble capa sobre la adsorción, como también las interacciones electrostáticas entre la superficie y las especies de DIC cargadas negativamente. Además, el cambio en la especiación de DIC entre pH 5,00 y 7,00 también puede jugar un papel importante en la adsorción y, por lo tanto, un modelado más sofisticado, teniendo en cuenta diferentes especies en la superficie y la doble capa eléctrica, pareciera ser necesario para una comprensión más completa del sistema. De todos modos, y a efectos prácticos, la ecuación de Langmuir

competitiva permite una muy buena predicción del comportamiento del mismo, bajo un amplio rango de concentraciones de CF y DIC, tanto en presencia de un único adsorbato como en mezclas binarias.

3.6 Conclusiones

Tanto la CF como el DIC en medios acuosos se adsorbieron significativamente sobre el CA estudiado. Las capacidades máximas de adsorción a pH 5,00 fueron 0,63 mmol g⁻¹ y 1,11 mmol g⁻¹ para CF y DIC, respectivamente, valores que concuerdan con otros estudios publicados. La adsorción de CF fue independiente del pH, mientras que la de DIC dependió del pH, siendo alta a pH 4,00 a 6,00 y disminuyendo uniformemente de pH 6,00 a 10,50. Los efectos del pH sobre la adsorción de DIC probablemente se debieron al creciente desarrollo de grupos cargados negativamente en la superficie del CA a medida que aumentaba el pH, produciendo fuerzas de repulsión con la especie aniónica de DIC. El modelo de Langmuir, ya sea escrito como una isoterma normal " Q_e vs c_e " o como una ecuación " f_{ads} vs D ", predijo con precisión el comportamiento de los sistemas con un solo adsorbato en una amplia gama de concentraciones de los fármacos y dosajes del sólido. El uso de la ecuación de Langmuir extendida permitió deducir que la adsorción de CF y DIC en mezclas binarias fue una adsorción influenciada, donde la presencia de una sustancia en la superficie afectó la capacidad de la otra sustancia para adsorberse. En general, ya sea la presencia de CF o DIC aumentaron la adsorción de la otra, en comparación con la competencia pura. Los efectos podrían entenderse como el resultado de i) interacciones atractivas laterales CF-DIC en la superficie cuando CF y DIC están principalmente como especies neutras, y ii) disposición más compacta de las moléculas de CF y DIC en la superficie cuando DIC es una especie aniónica. Sin embargo, para una comprensión más completa del sistema, sería necesario el uso de algún modelo más sofisticado, que tenga en cuenta las posibles reacciones superficiales y los efectos de la doble capa eléctrica.

CAPITULO 4. Materiales carbonosos obtenidos por oxidación del grafito. Síntesis, caracterizaciones y sus aplicaciones en adsorción de contaminantes emergentes.

4.1 Introducción

4.1.1 Grafeno. Generalidades

Los nanomateriales bidimensionales normalmente se refieren a láminas planas o ligeramente corrugadas con espesores nanométricos y dimensiones laterales infinitas, como el grafeno, nitruro de boro (BN) en monocapa, disulfuro de molibdeno (MoS₂), etc. En 2004 el investigador de origen ruso Andre Geim aisló, junto a Konstantin Novoselov, el grafeno. Consiguió reducir el grafito a una monocapa de un nanómetro de grosor de grafeno. Las propiedades singulares de este nuevo material pronto asombraron a los investigadores por su potencial (Novoselov et al., 2005, 2004).

Estructuralmente, el grafeno es una hoja de átomos de carbono densamente empaquetados con hibridación sp², dispuesta en una red cristalina en forma de panal con un espesor equivalente al diámetro de un átomo de carbono (Meyer et al., 2007). El grafeno se compone de carbono puro mediante el cual cada átomo se une a otro átomo en el mismo plano a través de enlaces covalentes. Las hojas individuales de grafeno están unidas por fuerzas de van der Waals. La presencia de anillos aromáticos, electrones libres y sitios activos vacantes en los bordes de la estructura del grafeno contribuyen a las notables características del grafeno que permiten sus diversas aplicaciones en, por ejemplo, biosensores, dispositivos electrónicos, refuerzos de materiales compuestos, adsorción de contaminantes, almacenamiento y absorción de energía (Adán-Más et al., 2017; Chen et al., 2016; Chia et al., 2014; Chowdhury and Balasubramanian, 2014; J. Liu et al., 2012; Novoselov et al., 2004).

Uno de los mayores desafíos en la investigación del grafeno una vez que se descubrió fue su producción a gran escala. El método empleado por el grupo de Geim consumía mucho tiempo y tenía un rendimiento extremadamente bajo. Con el tiempo, se han introducido diferentes estrategias para la producción de grafeno que pueden clasificarse en los métodos Top-Down y Bottom-Down. Los métodos de Top-Down consisten en el ataque del grafito en polvo en bruto provocando que se separen las capas para generar láminas de grafeno. Como ejemplos de aplicación de este método se tiene la exfoliación (mecánica o química), oxidación química, obteniéndose en este último caso óxido de grafeno/óxido de grafito que, tras su posterior reducción, se obtiene el óxido de grafeno reducido, en donde la eliminación de grupos oxigenados se puede realizar mediante un agente reductor. Sin embargo, el proceso de reducción no es del todo completo y por lo tanto hay presencia de grupos oxigenados remanentes, por lo que se lo diferencia de un grafeno puro. Por otro lado, los métodos Bottom-Up consisten en utilizar gas carbonoso para generar grafeno y en este caso se tiene como técnicas de aplicación a la pirólisis,

deposición de vapor química (CVD), crecimiento epitaxial y similares (Lim et al., 2018). Comparando de manera global ambas metodologías, se obtienen menos defectos en las superficies de grafeno a través de alternativas Bottom-Up que de alternativas de Top-Down, por ende, la generación de grafeno a través de técnicas de Bottom-Up es comparativamente más compleja y costosa (Lim et al., 2018). Cada estrategia tiene sus propias ventajas y desventajas; sin embargo, se cree que la obtención a partir de óxido de grafeno/óxido de grafito es una de las vías más prometedoras hacia el grafeno, principalmente debido a su procesabilidad química húmeda y disponibilidad a gran escala.

4.1.2 Oxidación del grafito

El óxido de grafeno no es un compuesto natural; la historia de la investigación de estos productos se remonta a hace más de 150 años. Cuando se fabricó por primera vez mediante tratamientos químicos del grafito con clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico fumante (HNO_3), el químico británico Brodie lo llamó ácido gráfico u óxido de grafito (Hontaria-Lucas et al., 1995), y después del descubrimiento del grafeno en 2004, recibió el nombre de óxido de grafeno (GO). Actualmente, la capa de un solo átomo de carbono del óxido de grafito (GrO) se considera óxido de grafeno (GO), mientras que las estructuras electrónicas de los dos son casi iguales debido al débil acoplamiento entre capas (Szabó et al., 2006). Dado que la mayoría de los experimentos con GO se obtienen de procesos químicos húmedos, y los investigadores generalmente lo sintetizan a partir de grandes cantidades de láminas de GrO en solución, se cree que cuando el GrO se dispersa en ciertos solventes (por ejemplo, agua), las moléculas del solvente lo exfolian al menos parcialmente y, por lo tanto, puede denominarse GO. De lo contrario, en estado sólido, el polvo GO o la película GO es básicamente GrO. En esta tesis, generalmente abreviaremos el óxido de grafito como GrO, y al óxido de grafeno como GO, para indicar láminas exfoliadas, aunque realmente no hay gran diferencia entre ellos, especialmente en el contexto de estructuras y propiedades electrónicas (el caso es diferente para el grafito y el grafeno).

En términos de química, el GO es un nuevo tipo de macromolécula no estequiométrica que es químicamente lábil e higroscópico. Sin embargo, la síntesis de GO ha evolucionado y ha sido modificada varias veces con diferentes productos químicos como permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (Krishnamoorthy et al., 2012) e incluso ácido fosfórico (H_3PO_4) (Dimiev et al., 2012). Los compuestos resultantes difieren ligeramente en su composición química dependiendo del protocolo utilizado.

Finalmente, entre los materiales grafénicos se destacan las láminas de grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) los cuales se ilustran en la Figura 15. Entre ellos, debido a su menor costo de producción, el GO es recientemente uno de los nanomateriales de carbono más ampliamente explorados en la remediación de aguas residuales mediante tecnología de adsorción (Chowdhury and Balasubramanian, 2014).

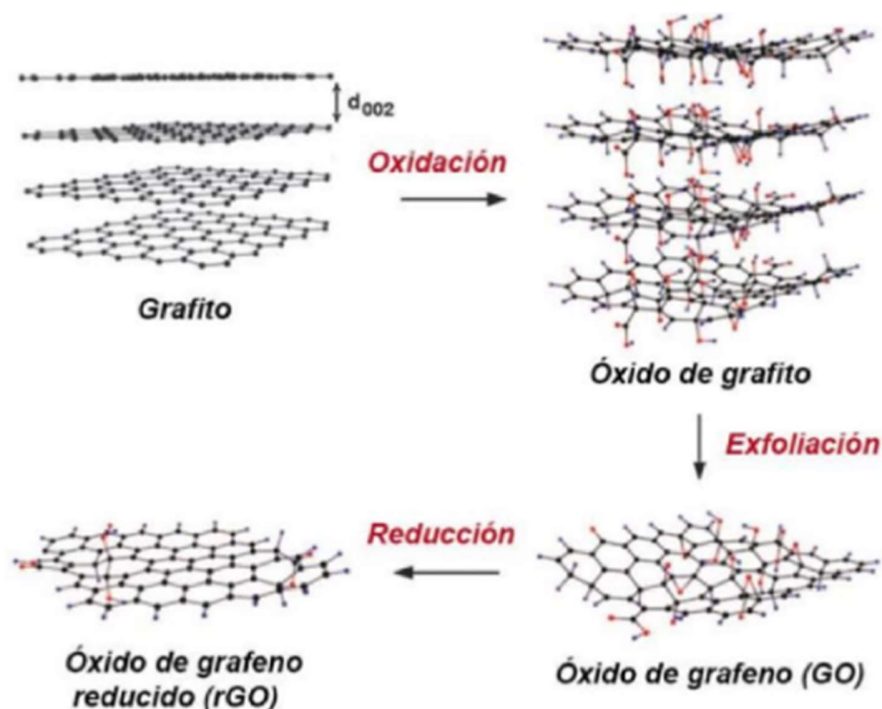


Figura 15: Estructura del Grafito, Óxido de grafito, Óxido de grafeno y Óxido de grafeno reducido (Bai et al., 2011).

En esta sección presentamos diferentes procedimientos para la preparación de GO en orden cronológico, analizando y comparando sus procesos químicos y las estructuras de los productos obtenidos, a la luz de la bibliografía pertinente. Los procedimientos incluyen el método de Brodie, Staudenmaier, Hummers y sus modificaciones, el método de Tour y el empleo de ferrato de potasio (K_2FeO_4) como oxidante.

4.1.2.1 Método de Brodie y Método de Staudenmaier

B. C. Brodie fue un químico británico del siglo XIX, preparó el primer lote de GO cuando investigaba la química del grafito en 1859 (Gao, 2015). Cuando añadió $KClO_3$ a una suspensión de grafito en HNO_3 fumante, obtuvo un nuevo compuesto que más tarde se determinó que contenía carbono,

oxígeno e hidrógeno. El sólido seco presentaba coloración amarilla. Según su análisis elemental, la fórmula molecular del producto final era $C_{11}H_4O_5$. Observó acidez débil y dispersabilidad leve en solución básica; sin embargo, la caracterización de la goniometría reflexiva falló debido al tamaño pequeño, el espesor limitado y la estructura imperfecta. También hizo reaccionar el producto final con $CuCl_2$ y $SnCl_2$ para obtener las sales de GO y siguió con un análisis detallado de composición y descomposición térmica. Sin embargo, sus observaciones y conclusiones estuvieron limitadas por las escasas teorías y técnicas de caracterización disponibles en aquel momento, dejando un enorme espacio de trabajo y mejoras hasta el día de hoy.

Una de las primeras mejoras en el trabajo de Brodie fue llevada a cabo en 1898 por L. Staudenmaier (Staudenmaier, 1898; Staudenmaier et al., 1899). Se introdujeron dos cambios importantes:

1. Adición de ácido sulfúrico concentrado para controlar la acidez de la mezcla.
2. Adición de múltiples alícuotas de solución de $KClO_3$ a la mezcla de reacción durante el transcurso de la reacción.

Estos cambios dieron lugar a un producto de GO altamente oxidado (composición igual como producto final que obtuvo Brodie) en un único batch de reacción, lo que simplificó en gran medida el proceso.

Sin embargo, el método de Staudenmaier requería mucho tiempo y era peligroso: la adición de $KClO_3$ normalmente duraba más de una semana y el ClO_2 desprendido necesitaba ser eliminado mediante un gas inerte, mientras que los peligros de explosión eran constantes. Por lo tanto, una mayor modificación o desarrollo de este proceso de oxidación todavía era necesario.

4.1.2.2 Método de Hummers y sus modificaciones

Aproximadamente 60 años después de la introducción de la estrategia de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman en el Instituto Mellon de Investigación Industrial desarrollaron un procedimiento diferente para obtener GO (Hummers and Offeman, 1958). Emplearon una mezcla anhidra de ácido sulfúrico concentrado, $NaNO_3$ y $KMnO_4$ y la mantuvieron por debajo de $45\text{ }^{\circ}C$ para la oxidación del grafito. Según su descripción, todo el proceso de oxidación finalizó en 2 h, dando lugar a un producto final con mayor grado de oxidación que el producto de Staudenmaier. Sin embargo, se descubrió que el producto de Hummers generalmente presentaba un núcleo de grafito oxidado incompletamente. Por lo que Kovtyukhova en 1999 introdujo por primera vez un pretratamiento de grafito con una mezcla a $80\text{ }^{\circ}C$

de H_2SO_4 concentrado, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, y P_2O_5 durante varias horas, el cual fue ampliamente adoptado a partir de entonces (Kovtyukhova et al., 1999). Más tarde, se descubrió que, si las muestras de grafito tenían un tamaño de escama más pequeño o se habían expandido térmicamente, se podía omitir el pretratamiento de Kovtyukhova.

Otras modificaciones reportadas también incluyen el aumento de la cantidad de KMnO_4 (Chen et al., 2013; Gilje et al., 2007). Hoy en día, este método de Hummers modificado es el procedimiento más utilizado para la preparación de GO. El grado de oxidación y el rendimiento de GO mejoraron ampliamente en comparación con el primer producto de Brodie. Sin embargo, los métodos de separación y purificación aplicados en los métodos de Hummers modificados siguen siendo bastante complicados e insumen mucho tiempo.

4.1.2.3 Método de Tour

En 2010, el grupo de Tour en la Universidad Rice introdujo un nuevo procedimiento que evitaba el uso de NaNO_3 y aumentó la cantidad de KMnO_4 y también introdujo un nuevo ácido en el recipiente de reacción: ácido fosfórico (H_3PO_4) (Marcano et al., 2010). Los autores informaron que obtenían un GO con mayor grado de oxidación al hacer reaccionar grafito con seis equivalentes de KMnO_4 en una mezcla 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Una de las mayores ventajas de este protocolo es la ausencia de NaNO_3 , evitando así la generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 , o ClO_2 en la reacción y haciéndola más respetuosa con el ambiente. Además, se cree que el ácido fosfórico ofrece planos basales gráfiticos más intactos, y el rendimiento final es mucho mayor que el del método de Hummers.

4.1.2.4 Método empleando ferrato

La mayoría de las metodologías mencionadas previamente para obtener GO requieren largos tiempos de reacción (6h – 5 días), temperaturas relativamente altas (45°C) y a menudo procesos adicionales de intercalación y ultrasonidos. Estas deficiencias resultan en un proceso costoso en términos de tiempo y energía, un procedimiento de fabricación complicado y conlleva altos costos relacionados con tratamiento de desechos. Por lo tanto, muchas veces se planteó que sería recomendable hallar un oxidante menos perjudicial para el ambiente (libre de gases tóxicos y metales pesados contaminantes), seguro (sin riesgo de explosión), ultrarrápido y de bajo costo.

Existen varios trabajos que proponen al ferrato de potasio (K_2FeO_4) como una alternativa más amigable con el ambiente y afirman que su uso proporciona una metodología ultrarrápida, segura y no tóxica para producción escalable de GO (Jiang, 2013; Kumar Rai et al., 2018; Li et al., 2005; Peng et al., 2015; Wei et al., 2015; Yu et al., 2016a). Peng et al. (2015) propusieron un proceso de oxidación (K_2FeO_4 y H_2SO_4) que requiere muy poco tiempo, y aseguran una exfoliación del 100% de las láminas de GO sin ningún tratamiento ultrasónico. Plantean que el GO tiene una estructura química y solubilidad similar a los materiales preparados utilizando los métodos de Hummer modificados convencionales. Además, indican que el H_2SO_4 se podría reciclar en el protocolo planteado, a través de la renovación del oxidante, lo cual reduce drásticamente el efluente y disminuye el costo operativo.

4.1.3 Oxidantes

4.1.3.1 Mezclas oxidantes en los métodos de Brodie- Staudenmaier y Hummer modificados

Hasta el momento se han utilizado mayoritariamente dos combinaciones diferentes de agentes oxidantes para oxidar el grafito a GO, incluido el clorato de potasio con ácido nítrico y el permanganato de potasio con ácido sulfúrico (ambos ácidos se encuentran en su estado más concentrado). En la literatura se ha informado que el ácido nítrico reacciona con superficies de carbono aromático como nanotubos de carbono (Rosca, 2005) y fullerenos (Becker et al., 2000), lo que resulta en varios grupos funcionales oxigenados como carboxilos, lactonas y cetonas, además de la liberación de gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 . De manera similar, el clorato de potasio proporciona su capacidad de oxidación al generar O_2 in situ que es muy reactivo (Gao, 2015). Cuando se introdujeron el método de Brodie y el método de Staudenmaier para la síntesis de GO, se creía que los reactivos químicos empleados eran los oxidantes más fuertes disponibles. En cuanto a la segunda combinación ($KMnO_4$ y H_2SO_4), el ion MnO_4^- también es un reactivo de oxidación típico. La reactividad del MnO_4^- sólo se puede activar en medios ácidos, principalmente descrito por la formación de heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) a partir de $KMnO_4$ en presencia de ácido fuerte como se indica en las ecuaciones 13 y 14.

La transformación del MnO_4^- a una forma más reactiva, el Mn_2O_7 , seguramente ayuda a oxidar el grafito, pero se ha informado que la forma bimetalúca de óxido de manganeso puede detonar cuando se calienta hasta $55\text{ }^\circ\text{C}$ o cuando reacciona con compuestos orgánicos (Ec. 13 y 14) (Koch, 1982; Simon et al., 1987).

Por otro lado, el ácido final que se ha introducido en la síntesis de GO es H_3PO_4 , que también se cree que tiene la ventaja de resultar en dominios de carbono sp^2 más intactos en los planos basales de los productos finales (Higginbotham et al., 2010). La formación de anillo de cinco miembros de fósforo ayuda a prevenir una mayor oxidación de los dioles (Figura 16).

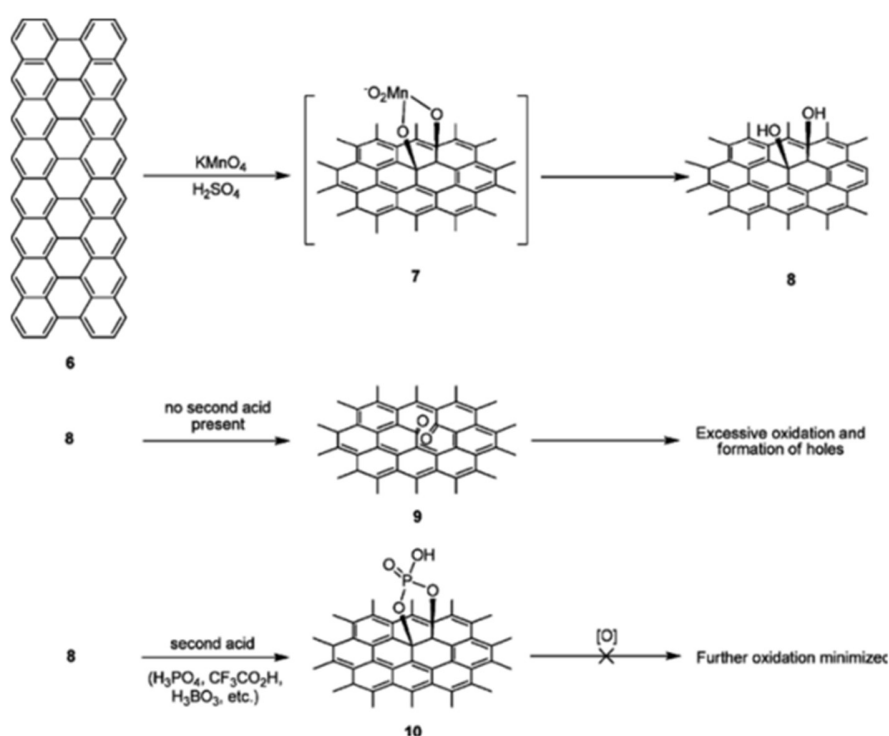
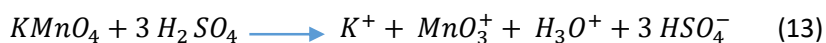


Figura 16: Mecanismos propuestos para el efecto del H_3PO_4 en la prevención de la sobreoxidación de la red de carbonos sp^2 una vez que han formado los dioles vecinales (Higginbotham et al., 2010).

Además, también hay trabajos que afirman que en el GO recién elaborado pueden existir restos de organosulfatos como funcionalidades (Dimiev et al., 2014, 2013, 2012).

En resumen, se han introducido distintos procedimientos diferentes para la preparación de GO a lo largo de la historia de su síntesis. Se han mejorado la oxidación, la simplicidad y rendimiento, y las cualidades del producto. Hoy, la síntesis de GO ya no es un problema, lo que ha facilitado la gran cantidad

de investigaciones sobre dicho material; sin embargo, todavía falta una comprensión básica de los procesos de oxidación y mecanismos detallados, que impiden abordar cuestiones tecnológicas críticas.

4.1.3.2 Ferrato de potasio

El K_2FeO_4 es un reactivo verde multifuncional para agua, pues es empleado en tratamientos combinados con considerable eficacia en oxidación, desinfección, coagulación, esterilización, adsorción y desodorización, produciendo como producto final Fe (III) durante las reacciones, siendo de este modo respetuoso con el ambiente.

Se han reportados tres métodos para la preparación de Fe (VI): (a) oxidación en seco por calentamiento / fusión de varios óxidos de hierro que contienen minerales en condiciones fuertemente alcalinas y flujo de oxígeno; (b) oxidación húmeda oxidando una sal de Fe (III) en condiciones alcalinas fuertes y usando un oxidante (por ejemplo, hipoclorito o cloro) y (c) un método electroquímico de oxidación anódica usando hierro o aleación como ánodo y NaOH o KOH como electrolito.

En esta tesis se empleó el método por oxidación húmeda. El cual implica la oxidación de una solución que contiene Fe (III) para formar una solución de ferrato en condiciones muy alcalinas. Como la solución de ferrato se descompone rápidamente, se requieren procedimientos de precipitación, lavado y secado lo más rápido posible con el fin de obtener un producto sólido estable.

Diversos esfuerzos se han hecho para preparar ferrato de sodio sólido (Na_2FeO_4), sin embargo, hay grandes dificultades para aislar cualquier producto sólido de las soluciones resultantes, ya que el Na_2FeO_4 tiene una solubilidad relativamente alta en una solución saturada de NaOH. Para aumentar el rendimiento del ferrato, se utiliza KOH para reemplazar el NaOH y así se evita la formación intermedia de ferrato de sodio.

Según el trabajo de Jiang et. al. (2013), es posible aumentar el rendimiento de la síntesis del ferrato de potasio mediante un procedimiento donde este ferrato puede aislarse/precipitarse de la solución de KOH realizando varias disoluciones y pasos de precipitación. Sin embargo, el procedimiento consume mucha solución alcalina y, por lo tanto, ha hecho que el ferrato de alta pureza sea extremadamente caro. Además, incluso con alta pureza de ferrato (por ejemplo, 99%), todavía contiene una variedad de contaminantes, principalmente hidróxidos, cloruros y óxido férrico de metales alcalinos, y esto hace que el ferrato se descomponga gradualmente en óxido férrico. Otra desventaja del método de oxidación húmedo existente es el uso de hipoclorito; esto incurrirá en efectos perjudiciales atribuidos

a la producción de cloro gaseoso. Por lo tanto, los pasos de preparación y las condiciones deben controlarse estrictamente.

4.1.4 Mecanismo de formación de óxido de grafeno a partir del método de Hummer modificado.

A pesar de una intensa investigación llevada a cabo a nivel mundial, el mecanismo de formación del GO sigue sin estar claro. El papel de las interacciones interfaciales entre el grafito sólido y el medio de reacción líquido, y el transporte del agente oxidante dentro de grafito, necesitan un mayor análisis. Dimiev et al. (2014), mostraron que la formación de GO a partir del grafito constituye tres pasos distintos independientes. El primer paso es la conversión de grafito en un compuesto de intercalación ácido sulfúrico- grafito (H_2SO_4 - GIC), que puede considerarse como el primer compuesto intermedio: etapa 1. El segundo paso es la conversión del GIC de la etapa 1 en grafito oxidado prístino, que en dicho trabajo se designa como PGO. Este paso implica la difusión del agente oxidante en las galerías pre-ocupadas por las moléculas de ácido en el grafito: etapa 2. La velocidad de este paso es la velocidad determinante de todo el proceso controlado por difusión. El tercer paso es la conversión de PGO en GO convencional después de la exposición al agua, lo que implica la hidrólisis de sulfatos covalentes y la exfoliación: etapa 3.

76

Al disolverse en agua y en algunos disolventes orgánicos, el óxido de grafito (GrO) a granel se exfolia espontáneamente en una sola capa de GO (Gudarzi et al., 2013; Jalili et al., 2013). Desde esta perspectiva, el GrO a granel puede verse como una acumulación de láminas de GO.

La mayoría de los estudios reportados en el mecanismo de formación de GO son teóricos (Li et al., 2006; Shao et al., 2012; Sun and Fabris, 2012), centrados en la acción de introducir átomos de oxígeno en la red de grafeno con formación de enlaces covalentes C-O. Estos estudios consideran tanto grafeno y un agente oxidante como especies independientes sin interacción con sus alrededores. Sin embargo, en la actualidad, el GO se produce a partir de grafito a granel, donde las capas individuales de grafeno están estrechamente alineadas y apiladas. Para atacar las capas de grafeno, el agente oxidante necesita primero penetrar entre esas capas.

Se desconocen las identidades de las especies de los agentes oxidantes específicos y cómo atacan a las capas de grafeno. Incluso la naturaleza de la propia solución de $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ no ha sido estudiada sistemáticamente. Algunos investigadores sugieren que el agente oxidante es Mn_2O_7 (Dreyer et al., 2010). De hecho, el Mn_2O_7 de color verde puede aislarse de la solución de $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ de color similar (Von

Oskar Glemser, 1953). Es más probable, sin embargo, que en medio ácido de H_2SO_4 , el Mn(VII) exista en forma de catión permanganilo plano (MnO_3^+), que está estrechamente asociado con el sulfato monoácido (HSO_4^-) y sulfato (SO_4^{2-}) en las formas de MnO_3HSO_4 o $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ (Royer, 1961). En H_2SO_4 concentrado, los compuestos mencionados anteriormente existen predominantemente en sus formas no ionizadas, mientras que en ácido más diluido, se produce la ionización (Royer, 1961).

En la estructura del Gr, las galerías intermedias en la etapa 1, H_2SO_4 – GIC, están llenas de moléculas de H_2SO_4 y iones HSO_4^- que no forman ningún orden estructural (Dimiev et al., 2012; Eklund et al., 1986). Para difundir entre las capas de grafeno, el agente oxidante necesita reemplazar las moléculas intercalantes existentes, o insertarse entre ellas. Estos investigadores observaron que el segundo paso de la formación de PGO es controlado por difusión donde el oxidante reemplaza al ácido intercalante. Este es el paso que determina la velocidad de todo el proceso de formación de GO.

Si bien hay varias preguntas sobre la dinámica del agente oxidante después de que ataca al grafeno, probablemente, durante el segundo paso, la forma reducida del agente oxidante permanece en las galerías entre capas y no se elimina (o no se elimina por completo) hasta el comienzo del tercer paso, cuando el PGO se exfolia por exposición al agua. Así, el manganeso fue detectado por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en muestras de PGO purificadas por algunos disolventes orgánicos (Dimiev et al., 2014). Sin embargo, no se detectó manganeso en las muestras de óxido de grafito lavado con agua y metanol, donde el PGO se exfolia completamente en las soluciones correspondientes. Esta observación sugiere que, a diferencia del azufre, el manganeso no forma ninguna funcionalidad con una vida útil prolongada en los planos basales del GO.

La confirmación de la obtención del PGO puede realizarse mediante DRX, debido a la aparición en los difractogramas de una señal intensa aproximadamente a $9,0\text{-}10,0^\circ 2\theta$, lo que indica que una nueva forma cristalina se ha formado. Sin embargo, al analizar por DRX al GO a granel, corresponde a un producto que al ser reapilado (una vez que se seca) carece de ordenamiento de largo alcance a lo largo del eje c y, por lo tanto, se obtiene un patrón de DRX menos definido (Jasinski et al., 2011; Mele, 2012; Ryu et al., 2012).

El GO consta de dos tipos diferentes de dominios: dominios de grafeno intactos y dominios oxidados. Los dos tipos de dominios están distribuidos aleatoriamente en toda la lámina de GO (Erickson et al., 2010; Lerf et al., 1998). Los dominios oxidados no pueden generar señales de difracción, ya que los átomos de carbono se desplazan irregularmente de sus posiciones originales debido a la formación irregular de enlaces C-O covalentes. Por lo tanto, el patrón moiré sólo puede formarse mediante superposición de los dominios gráfiticos de las láminas de GO vecinas (Ong and Yang, 2000; Warner et al.,

2009). Este orden tiene un alcance muy corto a lo largo del eje c , y área lateral integral muy pequeña. Por lo tanto, el pico de difracción en las muestras de GO es débil. Las zonas ordenadas del patrón moiré se transforman gradualmente en zonas desordenadas. Las áreas de transición también generan difracción en ángulos que se desvían de la señal principal, por lo que la señal es amplia. (Anexo: breve texto donde se amplía respecto al concepto de patrón de moiré).

Dimiev et al. (2014) proponen dos posibles explicaciones para la estabilidad observada de la estructura del PGO frente a la exfoliación del GO. En primer lugar, existe un tipo de atracción electrostática entre el grafeno y el intercalante dentro de los dominios gráfiticos. La distancia interlaminar, d_i , entre dos láminas de GO vecinas aumenta debido a los dominios oxidados, pero las capas de PGO permanecen integradas debido a las fuerzas de atracción dentro de los dominios gráfiticos. Para permitir la exfoliación de PGO, la entalpía de hidratación de las capas de GO resultantes debe superar la atracción electrostática dentro del GIC. La hidratación es impulsada por enlaces de hidrógeno y por interacciones electrostáticas entre capas de GO cargadas y el agua. Esto da como resultado la formación de una solución coloidal de GO en agua. En H_2SO_4 concentrado y ligeramente diluido se suprime la ionización de los grupos funcionales del GO y las cargas eléctricas de las capas de GO aparentemente no son suficientes para desencadenar el mecanismo de exfoliación. La segunda explicación para la estabilidad de PGO es la reticulación de dos capas de GO vecinas por acción de enlaces sulfatos covalentes. El PGO contiene cantidades significativas de sulfatos enlazados de forma covalente como parte integral de su estructura química (Dimiev, 2012). La hidrólisis de los sulfatos covalentes es lenta e incluso el GO bien lavado siempre contiene sulfatos residuales, que son en parte responsables de la acidez de las soluciones de GO. (Dimiev, 2012; Dimiev et al., 2013).

La Figura 17 resume y esquemáticamente representa los tres pasos que constituyen el proceso de conversión de grafito a granel en GO.

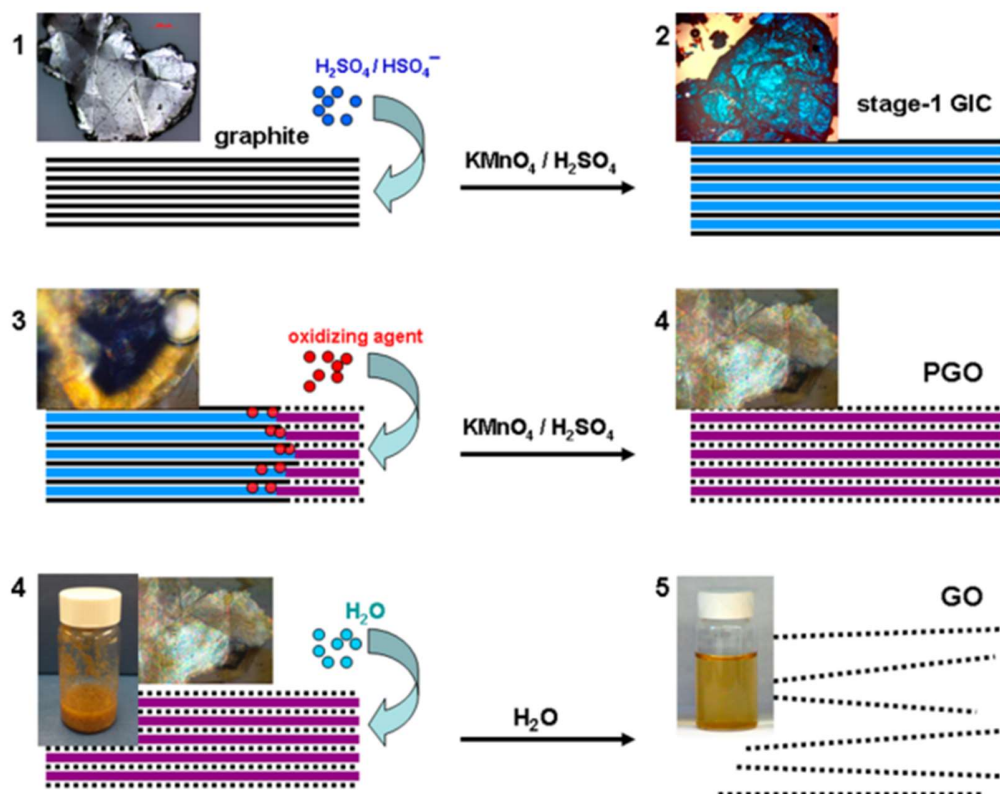


Figura 17: Esquemas de conversión de grafito a granel en GO con las correspondientes imágenes micrográficas o apariencias de las muestras en cada fase. Los tres pasos significan la formación de los dos productos intermedios (etapa 1 GIC y PGO) y el producto final GO. Las líneas negras sólidas representan capas de grafeno; las líneas negras punteadas representan capas individuales de GO; las líneas azules anchas representan $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalante; las líneas violetas anchas representan una capa de la mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ intercalante con la forma reducida del agente oxidante. (Dimiev et al., 2014)

En resumen, la formación de GO a partir de grafito a granel constituye tres pasos distintos e independientes. El primer paso es la conversión de grafito en un H_2SO_4 - GIC de etapa 1. El segundo paso es la conversión del GIC de etapa 1 en una forma de grafito oxidado y ordenado en el eje c, que definimos como PGO; implica la inserción del agente oxidante en las galerías pre-ocupadas del grafito. Este es el paso determinante de la velocidad, y hace que todo el proceso esté controlado por difusión. La estructura única de PGO permite mejorar la comprensión del mecanismo de formación de GO. El tercer paso es la conversión de PGO en GO después de la exposición a agua donde no queda orden del eje c (exfoliación).

4.1.5 Estructura química: Modelos y Modelado

La estructura química precisa del GO ha sido objeto de debate, con incertidumbre relacionada tanto con el tipo como con la distribución de los grupos funcionales de oxígeno presentes. Esto se debe a

la complejidad del material, incluida la variabilidad de muestra a muestra, y por su composición atómica no estequiométrica. Se han dedicado muchos esfuerzos a la descripción estructural del GO (Figura 418) y se propusieron varios modelos (Dreyer et al., 2014). Desde la primera descripción, Hoffman y Holst propusieron ubicar en el plano basal del grafito, con hibridación sp^2 y forma molecular neta C_2O , grupos epoxi. Más tarde, Ruess reformuló este modelo y, considerando la presencia de hidrógeno en GO, introdujo restos hidroxilo en el plano basal del grafito. Con estas modificaciones, este modelo, que adquirió un carácter sp^3 , se considera formado por una unidad repetida donde 1/4 de los ciclohexanos poseen grupos epóxido localizados en las posiciones 1, 3, estando hidroxilados en la posición 4. En el modelo de Scholz y Boehm los grupos epóxido y éter han sido sustituidos por especies quinoidales en una columna vertebral corrugada. De acuerdo con Dreyer et al. (2014), en estos modelos, sin embargo, existe una interpretación errónea: el GO se trata como un material constituido por unidades repetitivas. Lerf y Klinowski abandonaron la suposición de la periodicidad del GO y formularon un modelo, sobre la base de datos de espectroscopía de RMN, en el que la estructura del GO se compone por una distribución aleatoria de regiones aromáticas y corrugadas. De acuerdo con este modelo, el plano de carbonos en el GO está decorado con grupos funcionales hidroxilo y epoxi. Los grupos carbonilos también están presentes, muy probablemente como ácidos carboxílicos a lo largo de los bordes de la lámina, pero también como defectos carbonílicos orgánicos dentro de la lámina (Chowdhury and Balasubramanian, 2014). Estos modelos y ejemplos de estructuras se representan en la Figura 4.4.

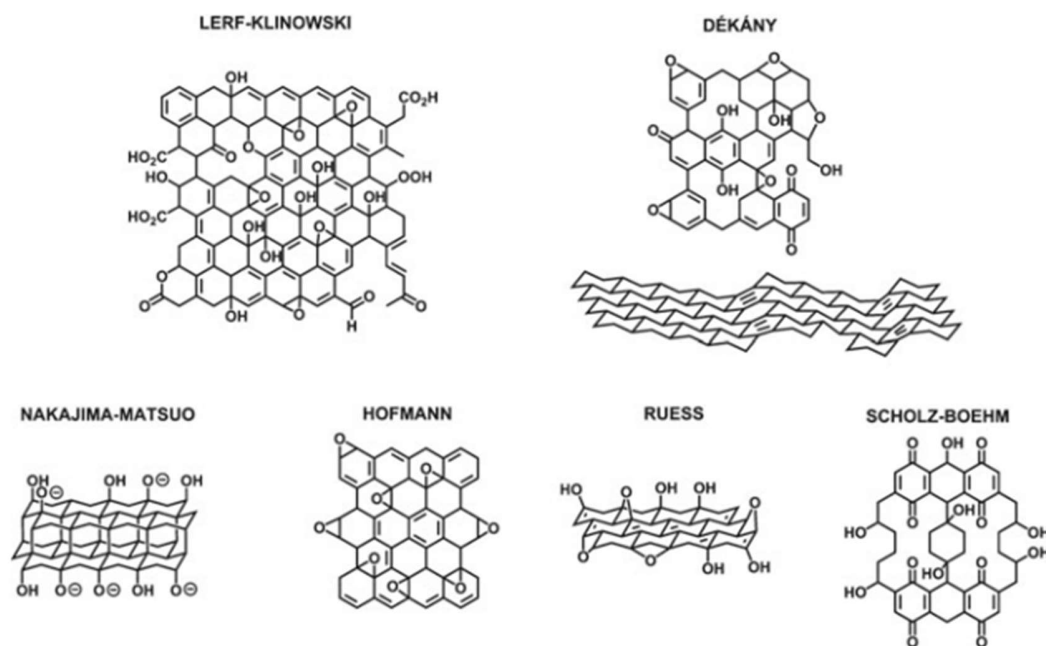


Figura 418: Ejemplos de estructuras propuestas de óxido de grafeno. Reproducido de Dreyer et al. (2014) .

4.1.6 Aplicaciones de materiales carbonosos en adsorción de contaminantes emergentes

En la literatura se han reportado varios estudios de adsorción de CF sobre materiales porosos de naturaleza diversa: carbones, zeolitas, arcillas y armazones organometálicos (MOF). En 2012, Cabrera-Lafaurie et al., realizaron estudios de adsorción de ácido salicílico, ácido clofíbrico, carbamazepina y CF en disolución acuosa a diferentes valores de pH sobre bentonita sódica. Lee et al. (2014) examinaron la adsorción de CF y teofilina en distintos MOF. Majidi & Karami (2016) reportaron estudios teóricos de adsorción de CF y nicotina en láminas de grafito. Por otra parte, Chung et al. (2017) estudiaron la adsorción de 50 mg L⁻¹ de CF en disolución acuosa sobre láminas de grafito, removiendo hasta un 98% del contaminante en 30 min. Yamamoto et al. (2018) investigaron la adsorción de CF sobre montmorillonita intercambiada con diversos cationes.

La remoción de CF empleando adsorbentes carbonosos ha sido ampliamente estudiada. Además de los estudios ya mencionados en el “Capítulo 3”, Couto et al. (2015) estudiaron la adsorción de CF sobre carbones de coco, en disoluciones con diferentes valores de pH y concentraciones diversas de CaCO₃. Masson et al. (2016) estudiaron la remoción de una mezcla de CEs, entre ellos CF en disolución acuosa, utilizando carbón activado como material adsorbente. La adsorción de CF y ciprofloxacina sobre carbones obtenidos a partir de jacinto de agua (*Eichhornia Crassipes*) fue estudiada por (Chelangat Ngeno et al., 2016).

Además de la CF, entre los CEs de alto consumo que representan una gran problemática en la actualidad se destacan los antibióticos. Existe una creciente preocupación ambiental por los antibióticos porque su presencia en suelos y aguas conduce a la aparición de especies bacterianas resistentes. Se informaron altas concentraciones de tetraciclina y tres productos de degradación en los efluentes (5,28–8,32 µg L⁻¹) y lodos (34,6–49,6 µg kg⁻¹) de tres plantas de tratamiento de aguas residuales municipales ubicadas en Turquía (Topal et al., 2016) y en organismos acuáticos (4,23 a 208,14 ng g⁻¹) (Han et al., 2020). Dadas estas preocupaciones, y como ya se mencionó en la introducción inicial, es crucial el desarrollo de metodologías analíticas que permitan la determinación de bajas concentraciones de TC en matrices ambientales. Entre los métodos analíticos reportados en diferentes trabajos destacan HPLC, ELISA, electroforesis capilar, espectrofotometría, quimioluminiscencia y enfoques electroquímicos (Abdulghani et al., 2013; Chen et al., 2014; Mu et al., 2012; Ng and Linder, 2003; Pérez-Rodríguez et al., 2018; Sattayasamitsathit et al., 2007). Las principales desventajas de estas técnicas son que tienen procesos complejos de pretratamiento de muestras y tiempos de análisis prolongados (Liu et al., 2018). Por otro lado, los sensores electroquímicos son una alternativa atractiva para la detección de tetraciclina debido a

su alta selectividad, rápida detección y posibilidad de aplicaciones in situ (Liu et al., 2018). Los materiales de grafeno, como constituyentes de sensores electroquímicos, parecen tener propiedades adecuadas para estas aplicaciones. Los nanomateriales compuestos de óxido de grafeno tienen una gran superficie y una alta capacitancia específica debido a su estructura única, que les permite almacenar una gran cantidad de carga eléctrica. Además, el GO tiene grupos funcionales oxigenados, como los grupos epóxido (C-O-C), hidroxilo (C-OH) y carboxilo (COOH), que se ubican tanto en los planos basales como en los bordes del material (Chen et al., 2012; Roy et al., 2011). Estas características los hacen apropiados para la adsorción de diferentes clases de compuestos y por lo tanto, para aplicaciones como sensores electroquímicos y biosensores para la determinación, por ejemplo, de pesticidas, fármacos, bases nitrogenadas y otros (Y. S. Gao et al., 2014; Lu et al., 2013; C. Wang et al., 2014; Wong and Sotomayor, 2014). Wong et al. (2015) fabricaron un electrodo de pasta de carbono combinando nanotubos de carbono de paredes múltiples y óxido de grafeno para la detección de TC. Aplicaron voltamperometría de pulso diferencial de separación por adsorción (AdSDPV), en la que primero se electroacumuló tetraciclina y luego se analizó. Esta técnica sólo detecta aquellos analitos que están fuertemente adsorbidos en la superficie del electrodo. El sensor se aplicó a diferentes muestras, como orina artificial, agua de río y muestras farmacéuticas. Lorenzetti et al. (2020), por otro lado, aplicaron una modificación de AdSDPV para determinar TC en muestras de leche y agua de río utilizando electrodos serigrafiados desechables. La técnica permitió a los analistas mejorar la selectividad de los sensores electroquímicos aprovechando las propiedades de adsorción de la superficie de detección (Paleček and Bartošík, 2012). Dentro de la familia de las tetraciclinas, la denominada tetraciclina propiamente dicha (TC) es una de las sustancias que constituyen este grupo de antibióticos. Tiene diferentes grupos ácidos en su estructura y puede existir bajo diferentes especies iónicas y conformaciones dependiendo del pH. La presencia de tales grupos en la molécula de TC genera sitios potenciales de interacción con iones y superficies metálicas (Parolo et al., 2013).

La adsorción de TC sobre montmorillonita, sílice mesoporosa, materiales a base de grafeno y otros adsorbentes ha sido estudiada previamente (Brigante et al., 2014; Gao et al., 2012; Guo et al., 2020; Minale et al., 2020; Parolo et al., 2012a; Rivera-Utrilla et al., 2013). Sin embargo, hay poca información sobre la adsorción de TC en presencia de un catión divalente como Ca^{2+} . Este es un catión omnipresente en los medios naturales y está implicado en muchos procesos biológicos y ambientales. Existen estudios sobre su influencia en la adsorción de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos sobre diferentes adsorbentes (Antelo et al., 2015; Li et al., 2013; Lin et al., 2017, 2018; Stachowicz et al., 2008). Chowdhury et al. (2015) estudiaron la influencia del pH, la fuerza iónica, la valencia iónica y la presencia de materia orgánica natural (NOM) en la agregación y estabilidad del GO y tres rGO. Descubrieron que la estabilidad

dependía del pH, la valencia iónica y la concentración de grupos funcionales de la superficie. En presencia de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}), el aumento del pH disminuyó la estabilidad del GO, lo que se debió a la adsorción de Ca^{2+} en los grupos funcionales superficiales del GO. En presencia de NOM y cationes divalentes los agregados de GO sedimentan a partir de la suspensión porque los iones Ca^{2+} actuarían como puentes entre los grupos funcionales de GO y NOM. Esto indica que el pH y los cationes divalentes pueden desempeñar funciones complejas en las propiedades de adsorción de rGO y GO y podrían afectar significativamente la adsorción y detección de terceras moléculas, como las tetraciclinas.

El presente capítulo, aborda dos temáticas principales. La primera, la aplicación de distintos métodos de oxidación de grafitos, para lograr sintetizar GO y un análisis comparativo de las distintas estructuras obtenidas. Y la segunda parte, centra los estudios en evaluar propiedades de adsorción de TC en el GO obtenido. Se presta especial atención a los efectos del Ca^{2+} y el pH en la adsorción, que podrían usarse para optimizar el rendimiento del GO con posible aplicación en sensores electroquímicos o como adsorbente de TC para decontaminación.

4.2 Hipótesis

El GO es un material versátil con potencial de aplicación en la adsorción de especies negativas, neutras y positivas. Debido a los grupos oxigenados ionizables en la estructura del GO, se obtendrán diferentes capacidades de adsorción según el pH del medio y presencia del catión calcio.

4.3 Objetivos específicos

- Realizar una comparación preliminar de los materiales obtenidos por oxidación química a partir de dos grafitos de diferente cristalinidad; tanto de sus estructuras como química superficial.
- Diferenciar el grafito del óxido de grafeno, respecto a sus estructuras y química superficial.
- Estudiar cómo influyen tanto la variación del pH como la presencia de Ca^{2+} en la adsorción de TC en óxido de grafeno.
- Analizar posibles aplicaciones de la capacidad de adsorción de TC del óxido de grafeno en medios acuosos.

4.4 Materiales y Métodos

4.4.1 Materiales

Se trabajó con dos grafitos de partida, un grafito en polvo (Gr_std) con un tamaño de partícula <50 μm de la firma Sigma-Aldrich y uno de origen natural (Gr_N) extraído de un yacimiento Norpatagónico-Argentina. Para la oxidación de los mismos se utilizaron los siguientes reactivos: KMnO_4 (99,5%), H_2SO_4 (95-98%), H_3PO_4 (85%) y HCl (36-38%) de Cicarelli, peróxido de hidrógeno (30% v/v, Anedra) y etanol (96%, Porta).

Se utilizó un óxido de grafeno (*flakes*) comercial (GO_std) de la firma Sigma-Aldrich, que fue utilizado como referencia comparativa para la interpretación de los resultados de caracterización de los materiales obtenidos.

Para la síntesis del oxidante K_2FeO_4 se emplearon los siguientes reactivos: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ de Cicarelli, NaClO (21% m/v), NaOH (99.1%) y KOH (90.9%) de Anedra.

Para los estudios de adsorción de TC sobre GO, se empleó clorhidrato de tetraciclina (TC, pureza 99%) de la firma Parafarm sin purificación adicional. Las soluciones madre de TC se prepararon justo antes de su uso para evitar la degradación causada por el oxígeno y la luz. Se utilizaron soluciones de CaCl_2 y KCl 0,01 M para experimentos del efecto Ca^{2+} y como electrolito para control de fuerza iónica en las mediciones de potencial Zeta, respectivamente. Se utilizaron soluciones de NaOH y HCl para ajustar el pH.

4.4.2 Síntesis de K_2FeO_4

Dadas las ventajas señaladas en el empleo de K_2FeO_4 como oxidante, se realizaron varios ensayos para su obtención. Se llevaron a cabo diversas síntesis por oxidación húmeda, y se seleccionó el protocolo que permitió obtener la mezcla oxidante con mayor estabilidad y coloración característica púrpura. El protocolo seleccionado fue tomado de la Patente Europea 2 298 245 (Ciampi, Lee et al., 2006). Se incorporó el KOH en una última etapa como modificación.

El procedimiento finalmente elegido consistió en agregar 15 g de NaOH en 37,5 mL de agua, en baño de agua-hielo. Una vez frío se añadieron 130 mL de NaClO (21% m/v). A la mezcla homogenizada se le adicionaron 35 g de NaOH y 8,38 g de FeCl_3 con agitación magnética continua durante 40 minutos (en todo momento el sistema se mantenía en el baño de agua-hielo). Se llevó a cabo una filtración a vacío, recibiendo el líquido en un kitasato el cual contenía en su interior perlas de KOH (100 g

aproximadamente). La fracción líquida agregada sobre las perlas de KOH presentó un color violeta pastel, mientras que el sólido retenido por el filtro, por el contrario, presentó coloración marrón.

El líquido obtenido por filtración se conservó durante 24 h en ambiente refrigerado (18°C). Observándose al cabo de dicho tiempo una espuma blancuzca levemente violácea en la parte superior y en la fase inferior un líquido púrpura. Posteriormente se procedió a centrifugar durante 20 min a 5000 rpm. Luego de este tratamiento se obtuvo, por un lado, una fracción líquida púrpura (A) y por otro un sólido blancuzco (B) pegado a las paredes de los tubos falcón empleados para la centrifugación. Se conservó la fracción (A), a la cual incorporamos más perlas de KOH y se agitó para su disolución (C) en baño de agua con hielo y agitación manual por varios minutos. Posteriormente se volvió a dejar en refrigeración (18°C) durante 24 h más. Transcurrido dicho tiempo, se observó formación de espuma blanca en la superficie de la fracción (C). Se procedió a centrifugar (20 min – 5000 rpm) obteniéndose nuevamente, por un lado, una espuma blanca (D) y en la fase inferior un líquido púrpura de mayor intensidad (E). Se decidió dejar reposar dichas fracciones en refrigeración durante 48 h. Luego de dicho tiempo se registró lo siguiente:

*) Fracción (D): se había tornado verde.

*) Fracción (E): Continuaba presentando coloración indicada (púrpura). Se procedió a centrifugar durante 20 min a 5000 rpm, la fracción de líquida se descartó y el sólido se disolvió en solución de KOH 30% m/v (F). La mezcla presentó coloración purpura y espesa. No fue posible su separación por centrifugación por lo que se guardó en refrigeración hasta su uso en la oxidación de grafito. En las siguientes descripciones de procedimientos nos referiremos a “mezcla oxidante” debido a que no fue posible su completa purificación.

4.4.3 Oxidación de grafito

Se llevaron a cabo distintos procedimientos de oxidación química según se detalla en la Tabla 4. 1:

Tabla 4. 1: Métodos de oxidación de grafito empleados.

Grafito precursor	Protocolo	Reactivos	Denominación del producto obtenido
	Peng 2015	K ₂ FeO ₄ /H ₂ SO ₄	Gr_oxi_1

Gr_N	Peng 2015_Modificado	K ₂ FeO ₄ /H ₂ SO ₄	Gr_oxi_2
		KMnO ₄	
	TOUR	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	Gr_oxi_3
	TOUR_Modificado	KMnO ₄	
		H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	Gr_oxi_4
	Humer Modificado_ Romero 2018	KMnO ₄ /H ₂ SO ₄	Gr_oxi_5
Gr_std		KMnO ₄	
	TOUR	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	GO*

4.4.3.1 Oxidación de Gr utilizando K₂FeO₄

Gr_oxi_1:

Para esta oxidación se empleó una relación de masas de Gr_N: “mezcla oxidante” de 1:6 (0,341 g: 2,1152 g). Se dispersó Gr_N en H₂SO₄ concentrado (98%, 15 mL) a temperatura ambiente. A continuación, se incorporó la mezcla oxidante con K₂FeO₄ y se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 h con agitación magnética. La reacción fue violenta y exotérmica, rápidamente adquirió aspecto de una masa oscura. Una vez atemperada la mezcla, se realizó la separación del sólido mediante centrifugación a 7000 rpm durante 20 min. Al sólido obtenido se lo sometió a sucesivos lavados con agua ultrapura. Finalmente, se lo dejó secar en estufa a 42°C durante 24 h. El sólido obtenido resultó ser muy fino y oscuro (negro).

Gr_oxi_2:

Para este sólido se aplicó una modificación. Se incorporó una etapa de sonicación al final del proceso descrito anteriormente. Es decir, al sólido Gr_oxi_1 seco se lo redispersó en 200 mL de agua ultrapura en un vaso de precipitados, el cual se colocó en un baño agua-hielo, y a su vez dicho recipiente en el sonicador. La sonicación se extendió por 2h. Posteriormente, se centrifugó a 10000 rpm-20 min.

4.4.3.2 Oxidación de grafito utilizando KMnO_4

Gr_oxi_3:

Para este sólido se procedió siguiendo el método de Tour (Marcano et al., 2010). Se colocaron 3 g del Gr_N dentro de un erlenmeyer y se incorporaron 400 mL de mezcla ácida en proporción 9:1 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$), homogenizando mediante agitación magnética. Luego se añadieron 18 g del KMnO_4 , produciéndose aumento de temperatura que no llegó a superar los 40°C , y se observó leve coloración verdosa. Luego se llevó baño calefaccionado con glicerina a 50°C durante 16 h aproximadamente. La mezcla al finalizar la etapa de calentamiento continuó presentando coloración oscura levemente verdosa. Una vez a temperatura ambiente, se vertió la mezcla en 400 mL de hielo-agua con 3 mL de H_2O_2 al 30% v/v. A continuación, se procedió a centrifugación a 10000 rpm durante 20 min. El líquido se colocó en recipiente de descarte destinado a tal fin, y el sólido se colocó en vaso de precipitados para realizar los lavados posteriores. Se realizaron cuatro lavados con agua ultrapura, luego otro con HCl al 30% m/m y dos con etanol. Después de cada lavado se centrifugó a 10000 rpm durante 20 min, excepto en el último lavado que se filtró a vacío (empleando filtros de nylon). Finalmente se colocó en estufa a 42°C durante 24 h. El sólido final presentaba color marrón oscuro.

87

Gr_oxi_4:

En este caso, volvimos a probar con el método de Tour (Marcano et al., 2010) con la incorporación de una etapa de agitación-sonicación inicial previa a la oxidación y luego de lavados y secado, otra etapa de sonicación. Con ello se buscaba verificar si la sonicación favorecía o no la exfoliación.

Se partió con 3 g de Gr_N y 400 mL $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:9), se lo sometió a agitación magnética durante 3h a temperatura ambiente. Seguidamente se llevó a sonicar durante 1:30 h a 50°C . Luego se llevó nuevamente a agitación magnética, manteniendo la temperatura a 50°C y se incorporó el KMnO_4 , se dejó en agitación durante 16 h.

Posterior a ello, la mezcla se vertió en 400mL de agua-hielo con 3 mL de H_2O_2 (30% v/v), y se fue agitando con varilla de vidrio. Se llevó a centrifugar a 8000 rpm durante 20 min. El sobrenadante separado se apartó y el sólido fue lavado. Se llevaron a cabo 4 lavados con agua ultrapura, uno con HCl 30% m/m y dos lavados con etanol. En todos los casos se centrifugó a 8000 rpm – 20 min. Finalmente se llevó a estufa a 42°C durante 24 h. Una vez obtenido el sólido seco, se preparó una dispersión en agua y se sonicó 1:30 h manteniendo la temperatura a 50°C . El sólido obtenido también presentó coloración marrón muy oscuro.

Gr_oxi_5:

En este caso, se trabajó siguiendo la metodología previamente publicada (Romero et al., 2018), la cual corresponde a una modificación del Método de Hummer. En la misma proponen emplear una relación grafito: KMnO_4 de 1:3 y al sólido obtenido tras la oxidación, luego de los lavados y secado, someterlo a proceso de sonicación para dar lugar a la exfoliación de las láminas de óxido de grafeno.

En el laboratorio procedimos de la siguiente manera: se colocaron en un erlenmeyer 3 g de Gr_N y 400 mL de H_2SO_4 . Luego se fue incorporando de a cucharadas el KMnO_4 (9 g). Se fue agitando y la temperatura aumentó a 50°C aproximadamente, la mezcla se tornó en su totalidad oscura con tonalidad verdosa. Se llevó a calentamiento termostatzado manteniendo la temperatura en 50°C durante 3h. La mezcla finalmente adquirió color marrón muy oscura, casi negro.

A continuación, se procedió a realizar sonicación durante 15 min una vez alcanzada la temperatura ambiente. La mezcla presentó color gris muy oscuro y opaco (casi negro). Seguidamente se incorporó la mezcla sonicada en 200 mL de agua-hielo y 3 mL de H_2O_2 al 30% v/v, se produjo una reacción muy exotérmica y gran desprendimiento de burbujas. Se realizó separación por centrifugación a 8000 rpm durante 20 min.

El sobrenadante se descartó en recipiente habilitado para tal fin y el sólido se procedió a lavar. Se realizaron dos lavados con agua ultrapura y un lavado con HCl al 30% m/m, en todos los casos se centrifugó a 10000 rpm durante 30 min. Luego se realizó lavado con etanol, en estos casos se filtró a vacío y finalmente se colocó en estufa a 42°C durante 24 h. El sólido obtenido presentó coloración gris oscura.

GO* (a partir de Gr_std):

Para sintetizar GO* se procedió siguiendo el método de Tour como se describió en la síntesis de Gr_oxi_3, en este caso empleando el Gr_std. Se observaron ciertas diferencias: al finalizar la etapa de calentamiento, la mezcla presentó una coloración marrón en lugar de verdosa (como en la síntesis de Gr_oxi_3). Una vez a temperatura ambiente, se vertió la mezcla en 400 mL de hielo-agua con 3 mL de H_2O_2 al 30% v/v produciéndose una reacción con gran formación de burbujas y pasando a un color amarillo. Al finalizar esta etapa, todo el volumen volvió a la coloración marrón claro. A continuación, se procedió a centrifugación a 10000 rpm durante 20 min. El líquido sobrenadante se colocó en un recipiente de descarte destinado a tal fin y el sólido se colocó en vaso de precipitados para realizar lavados posteriores. Se realizó un lavado con agua, otro con HCl al 30% m/m y dos con etanol. Después de cada lavado se centrifugó a 10000 rpm durante 20 min, salvo el último lavado que se filtró a vacío. Se dejó en

estufa a 42°C por 12 h y el color que presentaba el sólido luego de pasado este tiempo fue de marrón más claro que los otros materiales obtenidos. La Figura 19 muestra partes del procedimiento llevado a cabo:



Figura 19: Aplicación del Método de Tour a partir de Gr_std para la obtención de GO.*

Es importante mencionar que en algunas de las oxidaciones realizadas se incorporaron etapas de sonicación debido a que en algunos protocolos consultados consideraban que contribuía a la exfoliación de las láminas (Lim et al., 2018; Romero et al., 2018). En cambio, otros autores han logrado exfoliar sin necesidad de sonicar (Marcano et al., 2010; Whitener and Sheehan, 2014; Zhang and Zhang, 2011). También hay estudios que han encontrado ciertas desventajas en el tratamiento con ultrasonido, tales como que elimina inesperadamente grupos funcionales de oxígeno de GO con una disminución concomitante en la capacidad de adsorción de GO, en lugar de un aumento en su adsorción como se esperaba del uso de ultrasonido en la dispersión o exfoliación de GO. La relación C/O aumenta de 2,1 en GO prístino hasta 2,5 en GO sonicado. La pérdida de grupos funcionales de oxígeno también va acompañada de un aumento del desorden y defectos en las hojas de GO (Le et al., 2019).

4.4.5 Caracterización de los materiales carbonosos obtenidos

A modo de aclaración, se llevaron a cabo algunos ensayos de caraterización sólo con Gr_std y GO*, y no con el resto de los materiales, ya que como se desarrollará a continuación la síntesis empleado

el Gr_std fue la más efectiva, por lo cual se buscó profundizar el análisis respecto a la oxidación y exfoliación alcanzadas.

4.4.5.1 *Difracción de rayos X*

Los patrones de DRX de las muestras Gr_N, Gr_std, GO_std, GO*, Gr_oxi_1, Gr_oxi_2, Gr_oxi_3, Gr_oxi_4 y Gr_oxi_5, se obtuvieron con un difractómetro Rigaku D-Max II-C, con radiación CuK α ($\lambda = 1,54$ Å) de 40 kV y 20 mA. Los escaneos se registraron entre 5 y 60° 2 θ , con una longitud de de paso de 0,02° 2 θ y una velocidad de escaneo de 2° min⁻¹. Las dimensiones del cristal se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer.

4.4.5.2 *Espectroscopía FT-IR*

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un espectrofotómetro IRTracer-100 Shimadzu. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr con 0,3% m/m de Gr_N, Gr_std, GO_std, GO*, Gr_oxi_1, Gr_oxi_3, Gr_oxi_4 y Gr_oxi_5. En el caso de la mezcla oxidante con K₂FeO₄ se preparó la pastilla de KBr al 1% m/m. Los espectros se registraron entre 400 y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y una velocidad de adquisición de 32 min⁻¹.

90

4.4.5.3 *Análisis Termogravimétricos*

Los datos de los análisis termogravimétricos (TGA) se registraron en un instrumento Mettler Toledo TGA/DSC1, las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000 °C (10 °C min⁻¹). Los análisis de Gr_N, Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4 se llevaron a cabo en atmósfera de aire, mientras que las muestras de Gr_std y GO* se analizaron en atmósfera de N₂.

4.4.5.4 *Área superficial BET*

La caracterización textural de Gr_std y GO* se realizó con isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K utilizando un equipo Micromeritic Gemini V2.0 2380. Las muestras se degasaron durante aproximadamente 12 h a 473K el Gr_std, a 523K el Gr_N y a 323 K el GO*. Los valores de área superficial se calcularon a partir del ajuste lineal de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con datos de adsorción obtenidos en el rango de presión relativa (p/p°) entre 0,01 y 0,33. El volumen total de poros y el tamaño promedio de los poros se obtuvieron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.4.5.5 *Espectroscopía UV-Visible*

Tanto el Gr_std, el GO* y la mezcla de K₂FeO₄ fueron caracterizados por espectroscopía UV-visible. Para ello se dispersaron 2,5 mg de sólidos carbonosos y 1 mg de mezcla oxidante de K₂FeO₄ en 10 mL de agua ultrapura separadamente. Los espectros se registraron en el rango de 200 a 700 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Genesis 10S (Thermo Scientific).

4.4.5.6 *Microscopía Electrónica de Transmisión*

La morfología de GO* se caracterizó analizando las imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL 100 CX). Las micrografías TEM de la muestra GO* se recolectaron a un voltaje de aceleración máximo de 100 kV. La muestra se preparó dispersando una pequeña cantidad de GO* en etanol mediante sonicación durante aproximadamente 15 minutos. Se colocaron unas gotas de esta suspensión en rejillas de malla 200 provistas de una película Formvar.

4.4.5.7 *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)*

Se obtuvieron los espectros de XPS para el GO* con un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha+. Los espectros se registraron a temperatura ambiente, utilizando una radiación Al-K (1200W) para excitación y un analizador hemisférico de doble foco de 180° en una cámara de vacío de 1-10 mbar.

4.4.5.8 *Potencial Zeta*

Se utilizó un equipo zetasizer (Nano-ZS) Malvern para determinar la potencial Zeta de partículas Gr_std y GO* a diferentes valores de pH. Se prepararon dispersiones de Gr_std y GO* en soluciones de KCl 0,01 M, se ajustó el pH al valor deseado (2,00-11,00) y después de 15 minutos de acondicionamiento, se determinó la movilidad electroforética. El potencial Zeta se calculó mediante la ecuación de Smoluchowski. También se evaluaron los efectos del Ca²⁺ sobre la movilidad electroforética del GO* a diferentes valores de pH. Para ello, se preparó una dispersión estable de GO* en KCl 0,01 M como electrolito y en presencia de diferentes concentraciones de CaCl₂ (0,001 M y 0,01 M). El pH se modificó gradualmente en todos los casos y después de 15 min se midió la movilidad.

4.4.6 Ensayos de Adsorción

Todos los estudios de adsorción se realizaron a 22 ± 1 °C por duplicado. Inicialmente, en base a búsqueda bibliográfica (Chen et al., 2023; Gao et al., 2012; Zhao et al., 2023), se estimó prudente considerar 24h como tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio para los sólidos carbonosos obtenidos.

Se llevaron a cabo estudios de adsorción con GO* en condiciones de equilibrio para investigar la capacidad de remoción de TC. Se evaluaron los efectos del pH y la concentración de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC. Los experimentos de adsorción en *batch* se llevaron a cabo en viales de vidrio de 10 mL con tapas de teflón, agitados continuamente con un agitador orbital (200 rpm). La concentración TC en las soluciones de equilibrio se cuantificaron mediante espectrofotometría UV-Vis. Cabe aclarar que dado que la longitud de onda del máximo de absorción del TC es dependiente del pH y de la presencia de Ca^{2+} , se realizaron curvas de calibración en el rango de concentración de 0-48 mg L⁻¹ a los valores de pH correspondientes a los experimentos realizados, con y sin CaCl_2 0,01M (En anexo se presentan las curvas de calibración de la TC. Tabla A-1).

La capacidad de adsorción en equilibrio (Q_e , mg g⁻¹) se calculó con la ecuación (3), presentada en el apartado 3.4.3 *Experimentos de adsorción*. Donde c_i y c_e son las concentraciones de TC iniciales y de equilibrio (mg L⁻¹), respectivamente, V es el volumen (L) y m la masa de adsorbente (g) utilizado en los experimentos. La relación m/V se indicará como dosaje de adsorbente.

4.4.6.1 Isotermas de adsorción de tetraciclina

Las isotermas de adsorción a 22°C se realizaron variando la concentración inicial de TC de 20 a 90 mg L⁻¹ con un dosaje de GO* de 250 mg L⁻¹. Se investigaron dos valores de pH (5,00 y 9,50). Una vez en equilibrio, las dispersiones se filtraron con un filtro de NY de 0,45 µm y el sobrenadante se separó para la cuantificación de TC. Se realizaron experimentos de adsorción similares en presencia de Ca^{2+} 0,01 M, para evaluar los efectos del calcio en el comportamiento de adsorción de GO*.

4.4.6.2 Efecto del pH en la adsorción de tetraciclina

Se investigó el efecto del pH sobre la adsorción de TC en el rango de pH de 2,50 a 11,00. La concentración inicial de TC fue de 30 mg L⁻¹ y el dosaje de GO* fue de 250 mg L⁻¹. El efecto del pH también se analizó en presencia de Ca^{2+} 10^{-2} y 10^{-3} M.

4.4.6.3 Efecto del Ca^{2+} en la adsorción de tetraciclina

Se realizaron experimentos adicionales para evaluar el efecto del Ca^{2+} sobre la adsorción de TC a pH constante y concentraciones variables de calcio. La concentración inicial de TC fue de 30 mg L^{-1} y el dosaje de GO^* fue de 250 mg L^{-1} . La concentración de Ca^{2+} analizada se encontró en el intervalo de 0,0 a 1,0 M a dos valores de pH diferentes, 2,50 y 9,50.

4.5 Resultados y Discusión

4.5.1 Síntesis de K_2FeO_4

Tras la preparación de la mezcla oxidante con K_2FeO_4 se pudo apreciar el color característico del ferrato, púrpura (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-A). En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-B se observa el espectro UV/vis distintiva con una absorbancia máxima a 510 nm. La ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-C muestra el espectro infrarrojo del K_2FeO_4 . Las bandas en 3298 cm^{-1} y 1409 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento y de flexión de grupos -OH, posiblemente de la humedad presente en la muestra y la presencia de impurezas de hidróxidos, respectivamente. La absorción a 800 cm^{-1} corresponde a frecuencias de estiramiento de los cuatro enlaces Fe-O simétricos equivalentes. De este modo, dicha señal se podría interpretar como evidencia de la distribución simétrica, equivalente y tetraédrica de los átomos de oxígeno que rodean el centro del hierro en el ferrato (VI) (Audette and Quail, 1972; He et al., 2005; Wang et al., 2010).

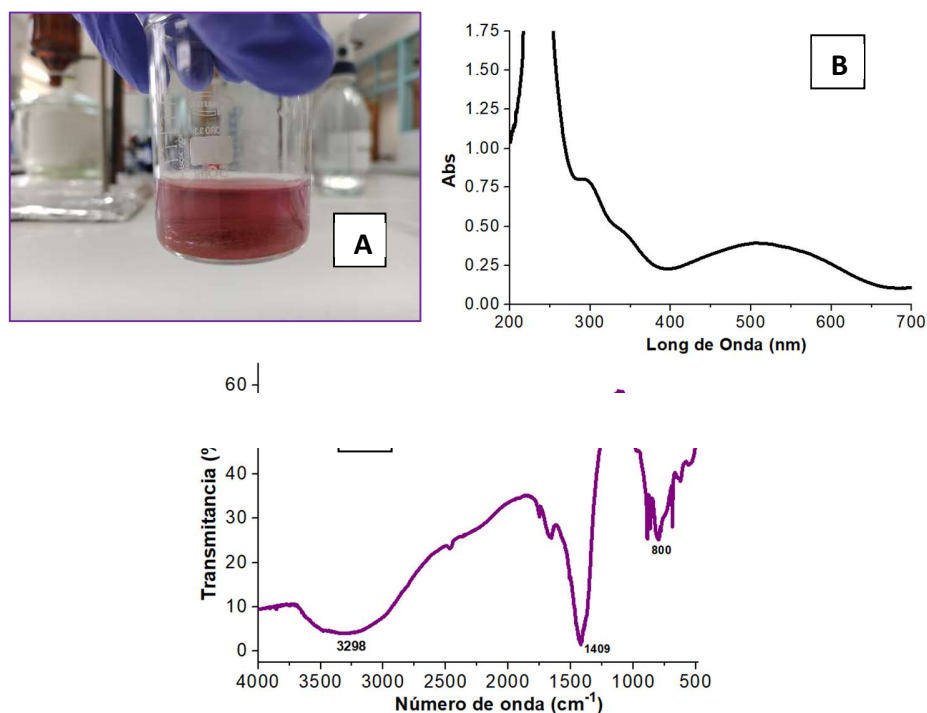


Figura 4.6: A) Fotografía de la dispersion de la mezcla oxidante con K_2FeO_4 . B) Espectro UV-Vis de la misma. C) Espectro FT-IR de mezcla.

4.5.2 Oxidación de grafitos

4.5.2.1 Difracción de rayos X

Los diagramas de DRX (*Figura 20-A*) confirmaron estructuras muy distintas para los grafitos de partida, presentando valores similares de d_{002} , pero diferencias apreciables en L_c y N_c (Tabla 4.2). El Gr_std muestra tres reflexiones principales a $26,6^\circ$, $44,7^\circ$ y $54,8^\circ$ 2θ correspondientes a los planos cristalográficos (002), (101) y (004), respectivamente. El pico intenso y agudo del plano (002) sugiere un material altamente ordenado, con múltiples capas de grafeno (Mendoza-Duarte et al., 2020). En cambio, el pico del Gr_N está levemente desplazado hacia ángulos más bajos dado su ensanchamiento y espaciado interlaminar levemente mayor. Es decir, entre ambos grafitos, el Gr_std es el que presentaba la mayor cristalinidad. Después de la oxidación, el pico en $26,6^\circ$ 2θ desapareció como consecuencia de la oxidación completa de Gr_std (He y Fang, 2016) y se observa un pico típico asociado al GO* (plano (001)) a $9,16^\circ$ 2θ .

Estos hallazgos son indicativos de una disminución significativa de la estructura hexagonal compacta y un aumento del desorden de apilamiento debido a la existencia de grupos oxigenados intercalados (Zhao et al., 2014). El aumento en el espacio entre capas (de 0,34 nm a 0,95 nm) se atribuyó a la conversión de carbono sp^2 a carbono sp^3 , lo que evidencia oxidación y aumento en la separación de las láminas en el eje c del GO* (Romero et al., 2018; Szabó et al., 2005) (*Figura 20_C_D*). En cambio, en los grafitos oxidados Gr_oxi_1 y Gr_oxi_2 (*Figura 20_B*), continua observandose el pico de difracción en $25,6^\circ$ con menor intensidad. Los grafitos oxidados Gr_oxi_3, Gr_oxi_4 y Gr_oxi_5, si bien desaparece el pico de difracción en $25,6^\circ$, tras la oxidación adquieren una estructura final desordenada (*Figura 20_B*).

Tabla 4.2: Característica de grafitos y grafitos oxidados mediante difracción de rayos X.

Material	FWHM ^o	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	Número de capas (Nc)
Gr_N	2,41	0,35	3,39	10
Gr_std	0,38	0,34	21,49	65
GO_std	2,12	0,78	3,77	5
GO*	0,661	0,95	12,06	13

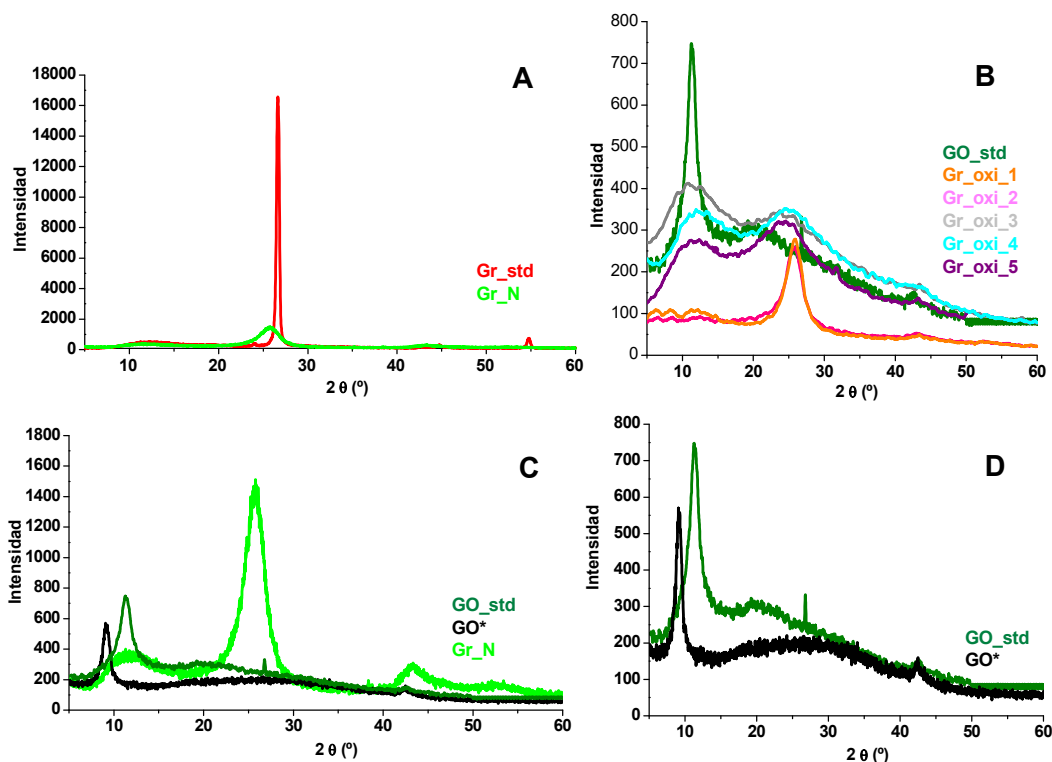


Figura 20: Diagramas de difracción de rayos X: (A) Gr_std (rojo) y Gr_N (verde). (B) GO_std (oliva); Gr_oxi_1 (naranja); Gr_oxi_2 (rosa); Gr_oxi_3 (gris); Gr_oxi_4 (celeste) y Gr_oxi_5 (púrpura). (C) GO_std (oliva); GO* (negro) y Gr_N (verde). (D) GO_std (oliva) y GO* (negro).

4.5.2.2 Espectroscopía FT-IR

Mediante espectroscopia FT-IR se detectaron grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales oxidados: -OH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$); C=O ($1740\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$); C=C ($1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$); C-OH ($1420\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$); C-O-C ($1220\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) y -C-O ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$). Estos grupos no se presentaban en los grafitos iniciales, hecho que corrobora la efectiva oxidación (Figura 21_A). Los espectros de Gr_N y Gr_std no muestran bandas de absorción intensas. En el espectro de Gr_std se puede apreciar una señal débil a 1550 cm^{-1} que se atribuye a la vibración C=C de las láminas de grafeno. Por otro lado, se observan las mismas bandas en todos los materiales oxidados, lo cual sugiere que corresponden a estructuras similares. Las muestras de Gr_oxi_1 y Gr_oxi_5, corresponden a los sólidos con menor grado de oxidación, pues las bandas se presentan con menor intensidad. Los espectros de Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4 tienen menos pronunciadas las bandas de C-O-C y -C-O, y entre ellos el Gr_oxi_3 pareciera tener levemente una mayor intensidad en las bandas (Figura 21_B).

Es de destacar que el espectro del GO* corresponde al material con mayor proporción de grupos oxigenados, pues es el que presentó señales más intensas (Figura 21_A). La banda a 3400 cm^{-1} , por ejemplo, es más intensa que en el resto de las muestras, debido muy posiblemente que la muestra GO* presenta más grupos OH y absorbe una mayor cantidad de moléculas de agua. El modo de vibración de deformación de los grupos O-H aparece alrededor de 1410 cm^{-1} . La banda a 1740 cm^{-1} se asoció a la vibración de estiramiento C=O de un grupo carbonilo; otra banda a aproximadamente 1620 cm^{-1} se atribuyó a la vibración esquelética C=C de las láminas de grafeno (dominios gráfiticos no oxidados) (Saleh et al., 2017); una banda que apareció a 1220 cm^{-1} se atribuyó a su vez a la vibración de estiramiento del grupo epoxi C-O-C; y la banda a 1050 cm^{-1} finalmente se asignó a la vibración de estiramiento alcoxi CO (grupo carboxilo) (Alazmi et al., 2016; Drewniak et al., 2016; Wang and Hu, 2011).

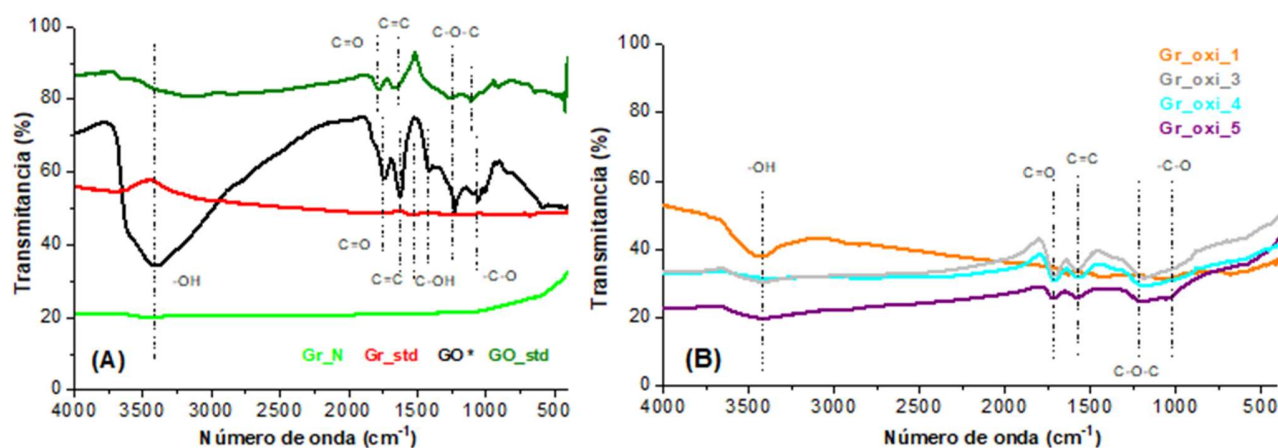


Figura 21: Espectros FTIR: A) Gr_N (verde), Gr_std (rojo), GO* (negro) y GO_std (olive). B) Gr_oxi_1 (naranja), Gr_oxi_3 (gris), Gr_oxi_4 (celeste) y Gr_oxi_5 (violeta).

4.5.2.3 Análisis Termogravimétrico

Los resultados de TGA también aportaron evidencias respecto de la presencia de grupos oxigenados en los materiales. En la Figura 22 se observan los termogramas (en atmósfera de aire) correspondientes a Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4, que son muy similares, donde se pueden diferenciar tres pasos diferentes de pérdida de masa. Para el Gr_oxi_3, se podría considerar el primero (I), correspondiente a temperaturas entre 0 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuyéndose a la eliminación tanto de las moléculas de agua fisisorbida como a la descomposición inducida térmicamente de los grupos funcionales de oxígeno más lábiles y posterior liberación de vapor y gases (CO , CO_2), aproximadamente el 17.3% de pérdida de masa. El segundo paso de pérdida de peso (II), que ocurre aproximadamente entre 200 y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, se asocia a la

eliminación de los grupos de oxígeno más estables (31,7%). Finalmente, un tercer paso (III), que ocurre a temperaturas que oscilaban entre 450 y 590 °C, es consecuencia de la degradación térmica del material, perdiendo alrededor 50% de la masa restante. En el caso del Gr_oxi_4 se identificaron las siguientes etapas: en la primera, desde temperatura ambiente a 138 °C, la eliminación de agua fisisorbida y los grupos funcionales oxigenados más lábiles (13,4%). En la segunda etapa, de 138-445 °C, grupos oxigenados más estables (27,6%) y por último, en la tercera etapa, la degradación final con una pérdida de masa de 55.5% entre 445-650 °C (Romero et al., 2018) . Estos resultados concuerdan con los espectros FT-IR en los cuales se observó que el Gr_oxi_3 presentaba mayor grado de oxidación. La curva TGA del Gr_N confirmó la alta estabilidad térmica del material, que no inició su descomposición hasta alcanzar aproximadamente 480 °C, perdiendo alrededor del 96,7% de su masa a 800 °C (Crumpton et al., 1996; Romero et al., 2018).

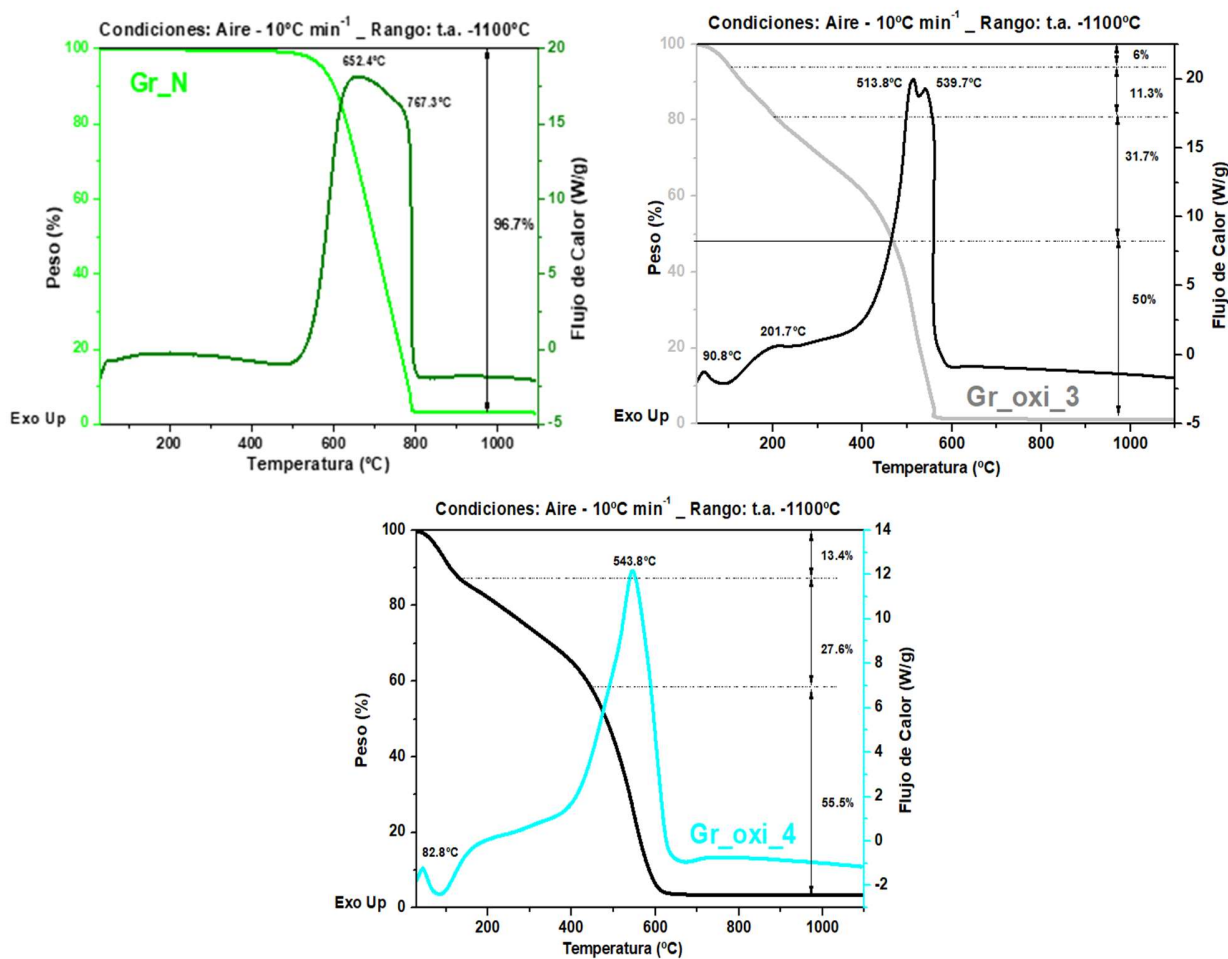


Figura 22: Análisis TGA y DSC correspondiente a: Gr_N, Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4.

Figura 23 muestra los TGA y DSC del Gr_std y GO*, llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno, debido a que en atmósfera de aire la muestra de GO* sufría ignición prematura. El Gr_std se mostró estable en todo el rango de temperatura analizado. Por el contrario, el GO* comenzó a descomponerse aproximadamente a 50 °C, y perdió hasta el 85% de su masa total cuando se calentó a 200 °C. El primer pico endotérmico se debe a la desorción de agua, con alrededor del 10 % de pérdida de masa. La mayor pérdida de masa se produjo entre 150 y 190 °C, con dos picos exotérmicos marcados a 162 y 181 °C. Esta alta reactividad térmica de GO se puede atribuir a la descomposición de los restos lábiles que contienen oxígeno, promovida por la alteración de la estructura de pilas multicapa del GO (Eigler et al., 2013; W. Gao et al., 2014; Yonggang Hou et al., 2020; Mcallister et al., 2007; Romero et al., 2018).

Como puede apreciarse, el proceso de oxidación reduce la estabilidad térmica del Gr, provocando una alta reactividad térmica que es consecuencia de la estructura de carbono distorsionada inducida por la presencia de grupos oxigenados introducidos durante el proceso de síntesis de GO que debilita las

fuerzas de Van der Waals entre las láminas. De esta forma los planos basales hexagonales de carbono en la estructura de pilas de capas múltiples de GO se interrumpe, favoreciendo el proceso de pérdida de masa (Abaszade et al., 2021; Colom et al., 2020; Jimenez, 1987; Romero et al., 2018). En varios estudios en los cuales se presentó el análisis por TGA, junto con la espectrometría de masas (MS), se han observado las primeras evidencias sobre el proceso de descomposición de GO (en condiciones semejantes a nuestros ensayos: reacciones de desproporcionaciones en atmósfera de N_2), señalando resultados similares a los obtenidos en este trabajo. El agua adsorbida se puede liberar hasta los 120°C , seguido de la formación de CO_2 , con una temperatura de descomposición principal de unos $180\text{-}200^\circ\text{C}$. El calentamiento del GO a dichas temperaturas suele provocar la pérdida de masa debido a la eliminación del oxígeno en forma de O_2 , CO , CO_2 y H_2O (Dimiev and Eigler, 2017; Kim et al., 2010; Krishnan et al., 2012), moléculas obtenidas a partir de los elementos presentes en la estructura de GO. A su vez, se ha observado que si los GO tienen defectos en sus planos basales pueden descomponerse a una temperatura de alrededor de 45°C y son significativamente menos estables que el GO que tienen sus láminas casi intactas (Eigler and Hirsch, 2019).

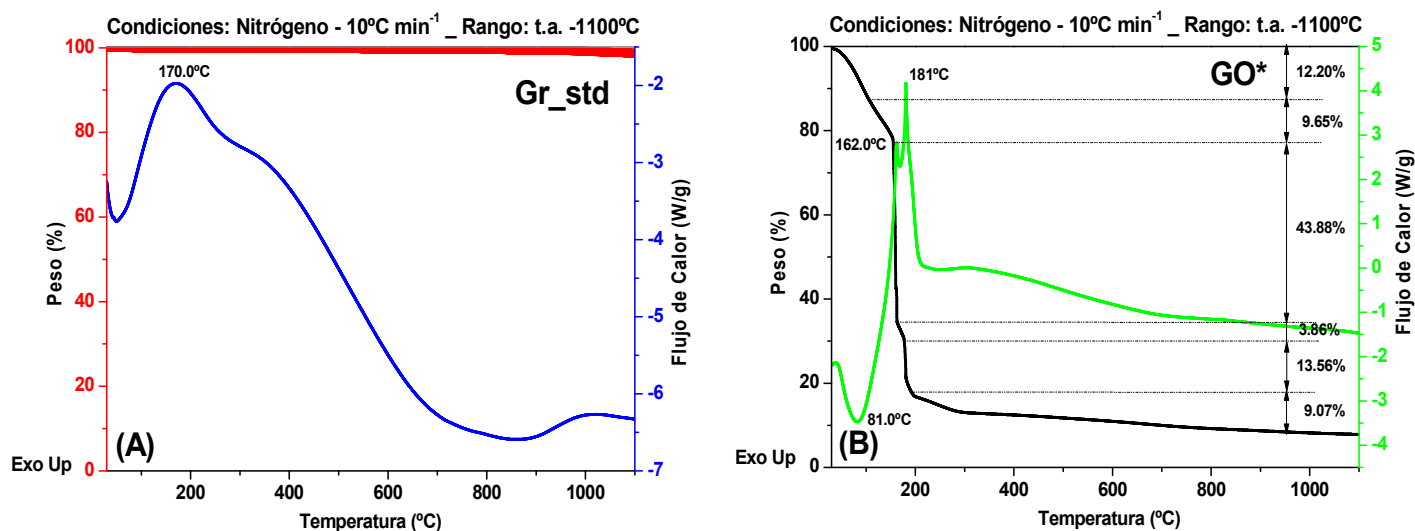


Figura 23: Análisis TGA y DSC correspondientes a Gr_std y GO* bajo atmósfera de N_2

4.5.2.4 Área superficial BET

Los resultados obtenidos mediante experimentos de adsorción/desorción de N_2 se muestran en la Tabla 4.33. Comparando las áreas superficiales, puede observarse que los grafitos Gr_N y Gr_std presentaron áreas muy bajas. Quizás el menor grado de orden en la estructura del Gr_N no permite que el N_2 pueda ingresar a las galerías de dicho sólido en comparación con el Gr_std (Tabla 4.3).

Por su parte, el GO* registró un aumento en su área superficial respecto a su precursor. El Gr_std tiene un área BET de $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la cual aumentó a $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ luego del proceso de oxidación. El tamaño de poro promedio de GO* es de 5,6 nm, lo que indica que es un material mesoporoso. En comparación con otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafito natural y oxidados mediante un método de Hummers modificado (Y. Li et al., 2013), la muestra estudiada tiene una superficie específica y un volumen de poros intermedios (Bradder et al., 2011; Y. Li et al., 2013; Srinivas et al., 2011; Sui et al., 2013). Podemos considerar que el área superficial determinada para GO*, que no fue elevada, puede atribuirse a las moléculas de agua aún presentes que no pudieron eliminarse con el procedimiento de secado en estufa luego de la síntesis de dicho material. Por otro lado, la dispersión de GO* exhibió una fuerte acidez mientras que Gr_std es neutro-ligeramente ácido (pH medidos 3,80 y 6,70, respectivamente).

101

Tabla 4.3: Tabla de propiedades texturales de los sólidos: Gr_N, Gr_std y GO*.

Material	Área BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumen de Poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamaño de Poro (nm)
Gr_N	5,36	0,01	8,61
Gr_std	14,11	0,05	10,10
GO*	30,26	0,03	5,60

4.5.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

Como se observó previamente, la altura de los cristalitos (L_c) disminuyó después de la oxidación de 21,49 nm en Gr_std a 12,06 nm en GO* (Tabla 4.5 y Figura 24 A_B). La separación de capas en óxido de grafeno mejorada por funcionalidades oxigenadas también se evidencia mediante microscopía TEM (Figura 24_C). Las áreas oscuras indican la gruesa nanoestructura apilada de varias láminas de óxido de grafeno. Las áreas más transparentes indican películas más delgadas de algunas capas de GO* resultantes

de la exfoliación (Stobinski et al., 2014). Como se informó en la literatura, la morfología arrugada se atribuye a la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales como grupos hidroxilo y carboxilo en el borde, y grupos carboxilo y epóxido en la parte interna de las láminas de GO* (Das et al., 2020).

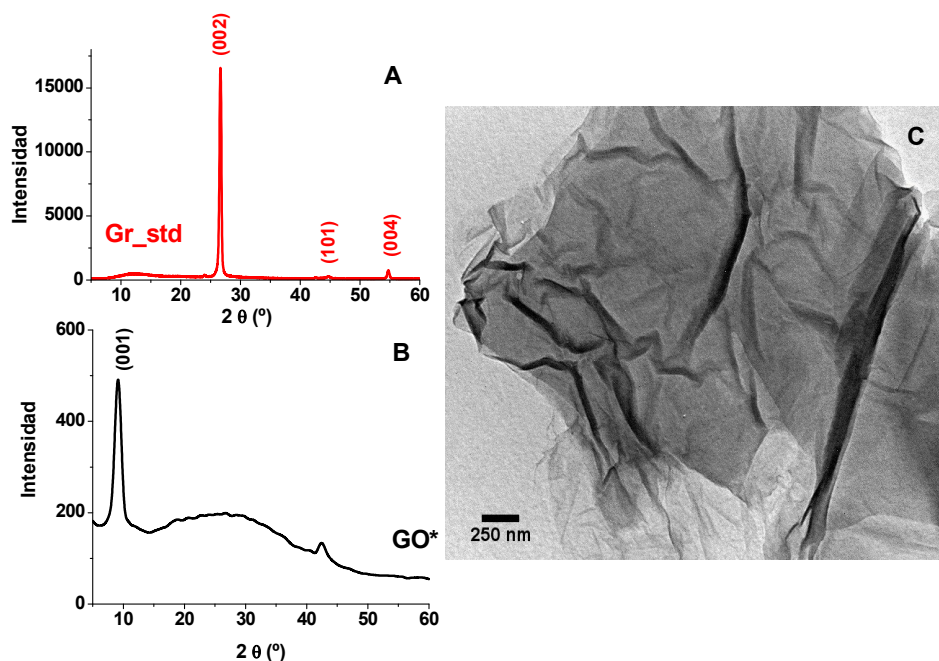


Figura 24: A) Patrón de DRX del Gr_std. B) Patrón de DRX de GO*. C) Micrografía TEM de GO*.

4.5.2.6 Espectroscopía XPS

La presencia de grupos oxigenados en el sólido oxidado GO* determinada por FTIR también se detectó por XPS (Figura 25_A_B). El análisis elemental obtenido por XPS correspondió a la siguiente composición elemental C: 64,3%, O: 32,1%, N: 1,9% y S: 1,6%. La relación C/O igual a 2 indica una introducción exitosa de átomos de oxígeno en la disposición ordenada de la estructura del grafito. La señal XPS del C1s muestra diferentes tipos grupos asociados al carbono. El espectro de C1s muestra cuatro picos que corresponden a los siguientes grupos funcionales: carbono sp^2 (C=C, 284,2 eV), carbono sp^3 (C-C, 284,9 eV), epoxi/hidroxilos (C-O, 286,8 eV) y carbonilo (C=O, 288,6 eV) (Figura 25_C) (Poh et al., 2012; Yu et al., 2016b). La proporción relativa de estos grupos se muestra en la Figura 25_D.

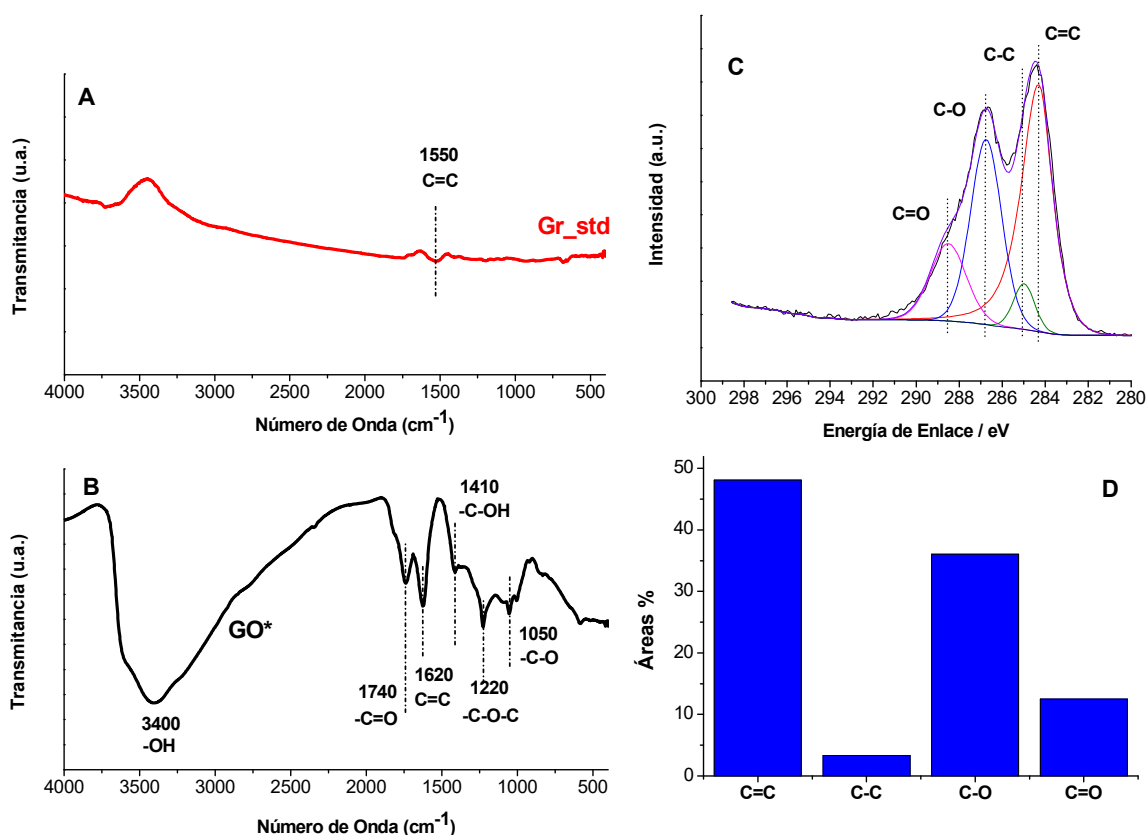


Figura 25: A) Espectros FT-IR de Gr_std en pastillas de KBr. B) Espectros FT-IR de GO* en pastillas de KBr. C) Espectro XPS de GO*. D) Proporciones relativas de señales C1s de GO*.

En relación a la presencia de azufre en la composición del GO*, algunos estudios informan que la hidrólisis de los sulfatos covalentes es lenta e incluso el GO bien lavado siempre contiene sulfatos residuales, que son en parte responsables de la acidez de las soluciones de GO (Dimiev, 2012; Dimiev et al., 2013). Los hallazgos de Dimiev et al. (2014) sobre los sulfatos covalentes fueron confirmados por Eigler y colaboradores quienes demostraron que bajo ciertas condiciones de síntesis el GO podría contener hasta 5,6 % de azufre (Eigler et al., 2013a). Así, la existencia de especies de S covalentes en la plataforma GO como parte de su composición química está bien establecida en la literatura. Teniendo en cuenta que tanto las moléculas de H_2SO_4 y los iones HSO_4^- ya están presentes en las galerías del grafito cuando se forma un nuevo enlace C-O en una lámina de grafeno debido a la oxidación, las especies HSO_4^- y/o H_2SO_4 pueden fácilmente reaccionar con los epóxidos recién formados, dando lugar a uniones covalentes con el S y entrecruzar dos capas de GO vecinas (Dimiev, 2012; Eigler et al., 2013a). Además, estos autores pudieron separar los grupos sulfónicos en GO después del tratamiento acuoso. Por supuesto, las fracciones que contienen azufre sólo pueden existir en productos de GO elaborados con precursores que

contienen azufre, a saber, elaborados con el método de Hummers y el método de Tour, los cuales involucran ácido sulfúrico en el medio oxidante. Según los estudios de Eigler et al. (2013a) la presencia de grupos sulfatos en estos materiales explica la acidez del GO en el agua (pKa 3–4). Sin embargo, estos grupos organosulfato son mucho más susceptibles a la hidrólisis en comparación con sus análogos carboxilato, que convencionalmente se consideraban la principal fuente de acidez en GO.

4.5.2.7 *Espectroscopía UV-Visible*

El espectro UV-vis de GO* se muestra en la Figura 26. Se observa una banda de absorción característica a 230 nm y un “hombro ancho” a 300 nm, que se puede asignar a la transición π - π^* de los enlaces C=C y a la transición n- π^* de los enlaces C=O (grupo carbonilo o carboxilo), respectivamente. La presencia del hombro a 300 nm es una buena evidencia de oxidación (Kartick et al., 2013; Li et al., 2017; Peng et al., 2015). Puede observarse que al aumentar del pH no se verifican cambios en las longitudes de ondas máximas de dichas bandas características de absorción, pero si que la estabilidad de las dispersiones disminuye con el aumento de pH. Por el contrario, las partículas de Gr_std sedimentaron tan rápidamente que sólo quedó un sobrenadante límpido, que se evidencia en el espectro de absorción UV-visible.

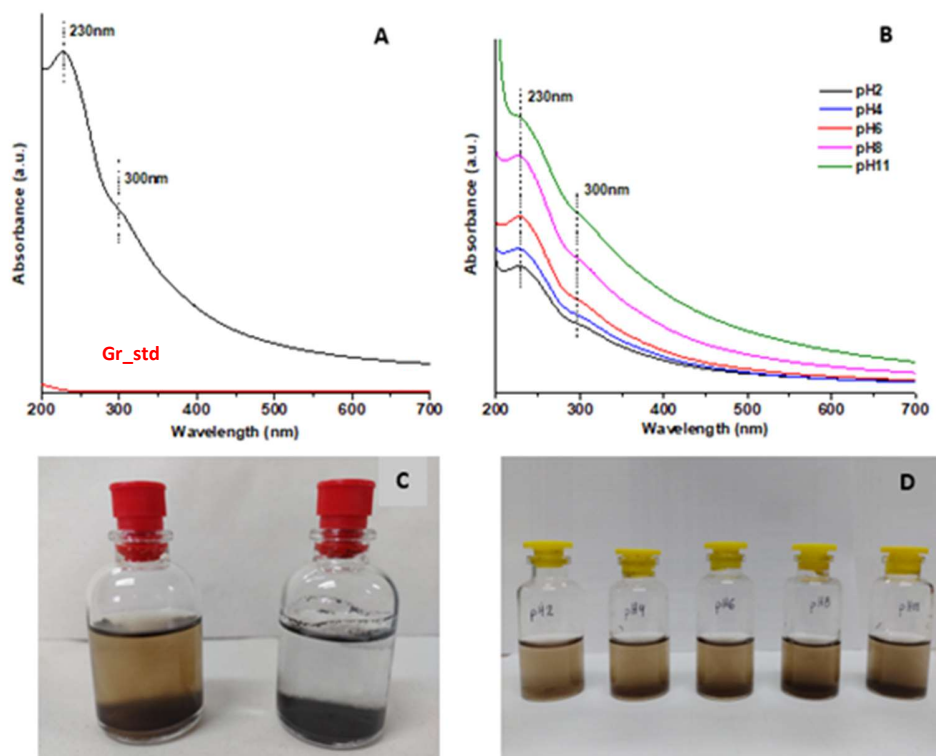


Figura 26: Espectros UV-visible: A) dispersiones de Gr_std y GO* de 500 mg L⁻¹. B) Dispersiones de GO* de 500 mg L⁻¹ a pH 2-11 (de izquierda a derecha). C) Fotografías de dispersiones de GO* (izquierda) y Gr_std (derecha). D) Fotografía de dispersiones de GO* a diferentes pH.

4.5.2.8 Potencial Zeta

Las propiedades electrocinéticas de Gr_std y GO* se muestran en la Figura 27_A. El Gr_std presentó un potencial Zeta negativo de alrededor de -22 mV entre pH 5,00 y 9,00, y luego el potencial disminuyó en valor absoluto a medida que disminuyó el pH, alcanzando aproximadamente el punto isoelectrico a pH 2,10. El GO*, por el contrario, exhibió un potencial Zeta más negativo en todo el rango de pH investigado. Solo disminuyó de -35 mV a -30 mV de pH 10,50 a pH 2,10. El potencial Zeta negativo es consistente con el hecho de que el tratamiento de oxidación introdujo grupos funcionales que contienen oxígeno en las superficies de GO* (Y. Li et al., 2013; Li et al., 2003b; Song et al., 2010). En consecuencia, las suspensiones de GO* resisten más la agregación y tienden a dispersarse mejor en agua que el Gr_std. Por otro lado, la Figura 27_B muestra que el calcio produce cambios significativos en el comportamiento electrocinético de GO*. El potencial Zeta se vuelve menos negativo a medida que aumenta la concentración de calcio y el punto isoelectrico cambia a pH alrededor de 6,00 con una

concentración 10^{-2} M de calcio, lo que evidencia la interacción del Ca^{2+} con los grupos superficiales de GO^* .

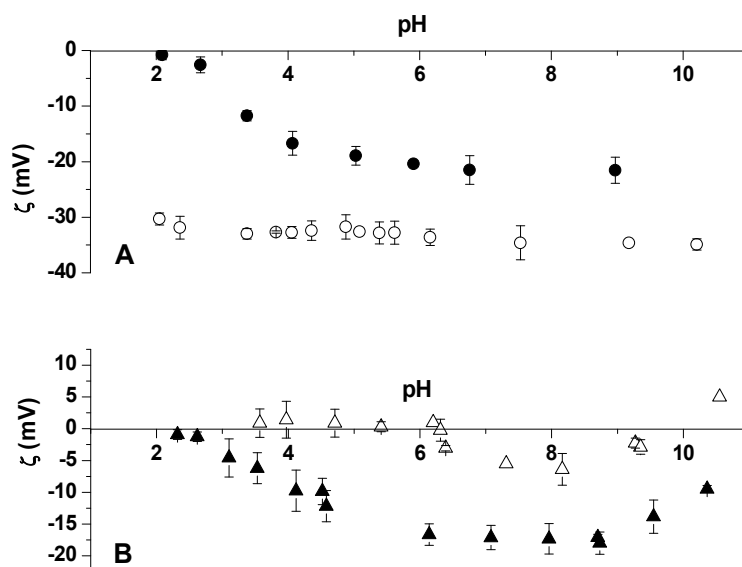


Figura 27: A) Potencial Zeta (ζ) en función del pH en $\text{KCl } 0,01 \text{ M}$: Gr_std (●) y GO^* (○). B) Potencial Zeta (ζ) de GO^* en presencia de CaCl_2 : GO^* con $\text{CaCl}_2 10^{-2} \text{ M}$ (Δ) y GO^* con $\text{CaCl}_2 10^{-3} \text{ M}$ (▲).

4.5.3 Ensayos de adsorción

4.5.3.1 Adsorción de tetraciclina: Isotermas de adsorción, efecto del pH y efecto del Ca^{2+}

De los sólidos obtenidos, el que finalmente se corroboró que alcanzó la estructura del óxido de grafeno, fue el GO^* , y por tanto se lo seleccionó para proseguir con los estudios de adsorción. Debido a su mayor grado de oxidación y posibilidad de exponer gran cantidad de grupos funcionales oxigenados en medio acuoso al exfoliarse, consideramos que podría ser un sólido con gran versatilidad para la adsorción de compuestos con capacidad de presentar diferentes especies iónicas de acuerdo al pH del medio. Es por ello que se evaluó su comportamiento frente a la adsorción de TC. A continuación, se interpretan en forma conjunta los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción, efecto del pH y de ión Ca^{2+} , debido la interrelación entre dichas variables.

Las isotermas de adsorción de TC en GO^* a pH 5,00 y 9,50 se presentan en la Figura 28. La adsorción de TC disminuyó al aumentar el pH de 5 a 9,5, en ausencia de CaCl_2 . En la literatura, se encontró que el pH afecta de manera similar la adsorción de TC en diferentes sólidos (Maged et al., 2020; Parolo et

al., 2008; Topal & Arslan Topal, 2020). Los resultados sugieren que las interacciones electrostáticas están desempeñando un papel fundamental en la adsorción, porque el adsorbente está cargado negativamente en el rango de pH analizado (Figura 27_A) y las especies de TC desarrollan carga negativa a medida que aumenta el pH (Parolo et al., 2008). De hecho, a pH 5,00 la TC está presente en sus formas zwitteriónica ($\text{TCH}^\pm$) y aniónica (TCH^-), mientras que a pH 9,50 está presente en sus formas negativa y doblemente negativa (TCH^- y TC^{2-}). Aunque la carga neta de $\text{TCH}^\pm$ y TCH^- es 0 y -1, respectivamente, ambas especies contienen un grupo cargado positivamente en su estructura, el grupo trialquilamonio y así, las moléculas pueden disponerse ubicando el grupo cargado positivamente cerca de la superficie y los grupos cargados negativamente lo más lejos posible de la misma (Parolo et al., 2012b), lo que da como resultado una adsorción a pH 5,00. A pH 9,50, las fuerzas repulsivas parecen prevalecer y la adsorción es casi nula. Estos resultados también fueron corroborados por el ensayo de adsorción por efecto del pH, que se describen a continuación.

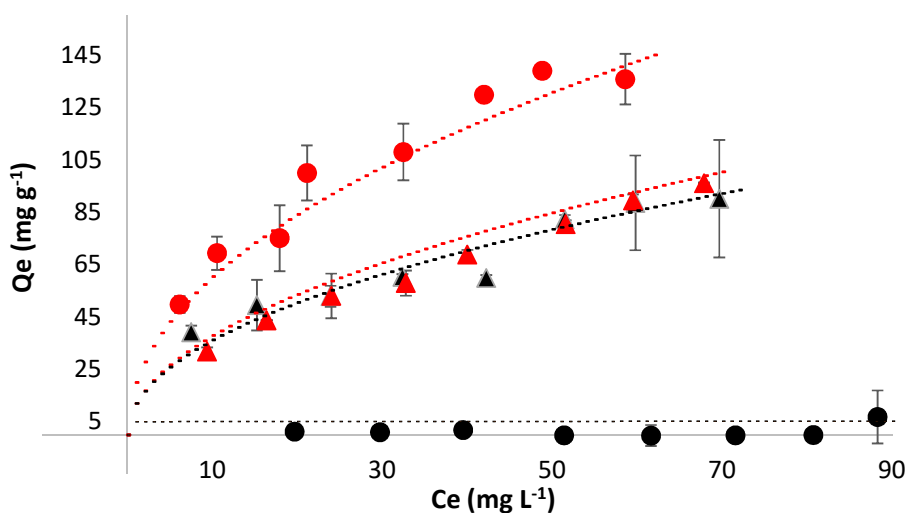


Figura 28: Isotermas de adsorción de TC: a pH 5,00 con CaCl_2 0,01 M (▲) y sin CaCl_2 0,01 M (●); a pH 9,50 con CaCl_2 0,01 M (▲) y sin CaCl_2 0,01 M (●).

El efecto del Ca^{2+} sobre las isotermas de adsorción de TC a pH 5,00 y 9,50 también se muestra en la Figura 28. Las isotermas prácticamente no cambiaron al cambiar el pH en presencia de calcio. A pH 5,00 la presencia de calcio disminuyó la capacidad de retención del GO*, mientras que a pH 9,50 el catión divalente aumentó significativamente la capacidad de retención. El resultado fue que las isotermas prácticamente coincidieron a pH 5,00 y 9,50, cuando el calcio estaba presente. Es posible que a pH 5,00 el Ca^{2+} compita con el grupo de especies de TC cargadas positivamente, que existen a este pH, disminuyendo la adsorción. Esta competencia ya no tiene lugar a pH 9,50, donde no hay especies positivas de TC, y donde se observó un efecto opuesto de Ca^{2+} , probablemente como consecuencia de la interacción

de los cationes divalentes con las especies cargadas negativamente de la TC y los grupos negativos de la superficie del GO*. Parolo et al. (2013) informaron los mismos efectos del calcio en la adsorción de TC en la superficie de montmorillonita (también cargada negativamente), postulando la formación de puentes de Ca^{2+} entre la superficie y la TC. Este parece ser también el caso con GO*, con Ca^{2+} formando puentes GO- Ca^{2+} -TC y así induciendo la adsorción de especies de TC cargadas negativamente sobre una superficie cargada negativamente.

El efecto del calcio sobre la adsorción de TC se exploró con más detalle investigando la remoción a valores de pH diferentes y a tres concentraciones de calcio diferentes. Los resultados se muestran en la Figura 29: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO. Dosaje de GO* 250 mg L⁻¹ y concentración inicial de TC de 30 mg L⁻¹.*

Figura 30: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico. Figura 31 y pueden interpretarse como una combinación entre los dos roles principales que desempeña el calcio en la adsorción de TC, es decir, competidor o cation-puente. A un pH inferior a aproximadamente 6,00, prevalece el papel competidor del calcio y, por lo tanto, la retención de TC disminuyó al aumentar la concentración de calcio a 0,001 M o 0,01 M. Por el contrario, a un pH superior a aproximadamente 6,00, el calcio parece actuar principalmente como un puente entre la superficie y las especies negativas de TC, aumentando la adsorción del antibiótico al aumentar la concentración de calcio a 0,001 M o 0,01 M. El efecto general del calcio es, entonces, aplanar las curvas de adsorción versus pH, haciendo que la remoción dependa sólo débilmente del pH.

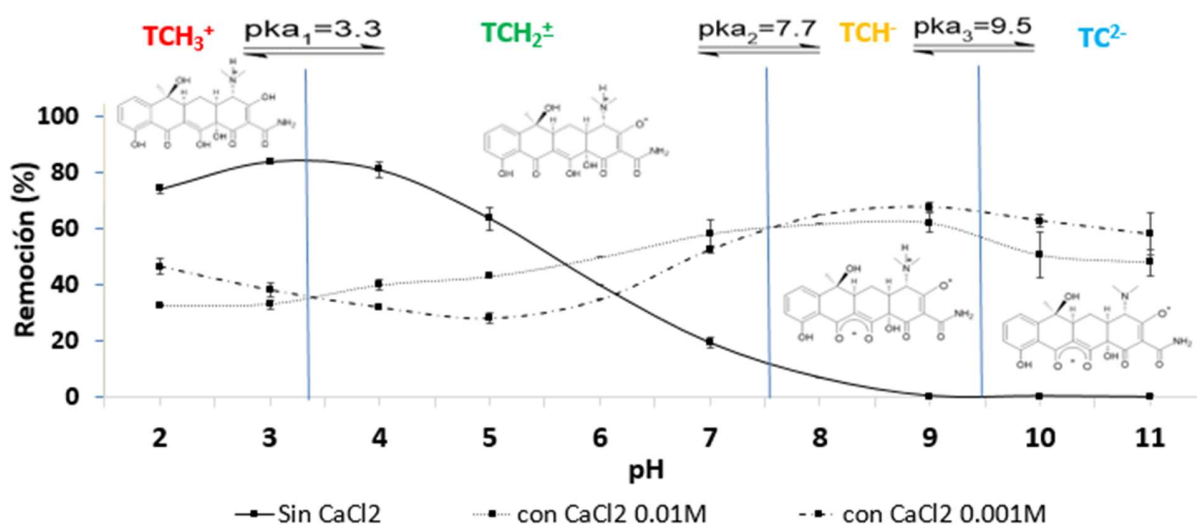


Figura 29: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO^ . Dosaje de GO^* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC de 30 mg L^{-1} .*

Figura 30: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico. Figura 31: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO^* . Dosaje de GO^* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC de 30 mg L^{-1} .

Los efectos del calcio se investigaron posteriormente trabajando con dos valores de pH extremos (2,50 y 9,50) y con seis concentraciones de calcio diferentes. Los resultados se muestran en la Figura 32,

Figura 29: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO^ . Dosaje de GO^* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC de 30 mg L^{-1} .*

Figura 30: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico. Figura 31: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO^ . Dosaje de GO^* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC de 30 mg L^{-1} .*

que presenta la remoción de TC a diferentes relaciones Ca^{2+}/TC (mol/mol), para una concentración de TC constante. A pH 2,50, donde la TC está completamente en su forma catiónica, los resultados en la Figura 32 son típicos de la competencia entre calcio y TC por los sitios de adsorción, con una disminución constante en la adsorción de TC a medida que aumenta la relación Ca^{2+}/TC . En cambio, a pH 9,50, la tendencia no es tan sencilla de interpretar. La remoción de TC aumenta al aumentar la concentración de calcio hasta una relación Ca^{2+}/TC de 11, pasa por un máximo y luego disminuye a relaciones Ca^{2+}/TC más altas. El puente de Ca puede seguir siendo responsable de la adsorción en estas condiciones. Sin embargo, es muy difícil entender completamente todo el comportamiento, especialmente por qué la retención disminuyó a concentraciones de calcio muy altas. A concentraciones muy altas de Ca^{2+} (1M) la superficie probablemente se carga positivamente, como lo sugieren los datos del potencial Zeta. Además, el hecho de que la concentración molar de Ca^{2+} sea 11000 veces mayor que la de TC puede inducir a la formación de especies Ca^{2+} -TC con baja afinidad por la superficie. De hecho, los cálculos de especiación de Parolo et al. (2012a) demostraron que a altas concentraciones de calcio y $\text{pH} > 6,00$ la especie dominante en solución en una mezcla de Ca^{2+} y TC es $\text{Ca}_2\text{TC}^{2+}$, una especie con carga neta positiva que puede tener baja afinidad por la superficie GO^* cargada negativamente.

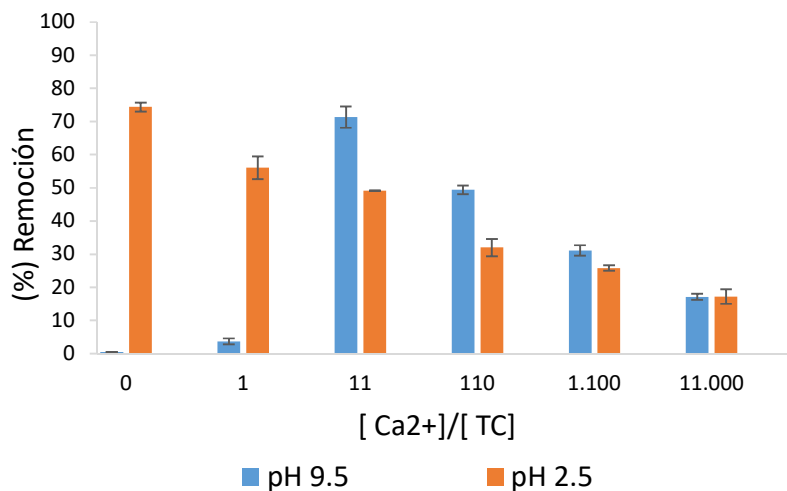


Figura 32: Efecto de la concentración de CaCl_2 sobre la adsorción de TC en GO^* a pH 9,50. Dosaje de GO^* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC 30 mg L^{-1} . Ca^{2+}/TC : relación de concentraciones molares.

4.6 Conclusiones

110

En base a los resultados obtenidos podríamos concluir que existe un efecto de la estructura del Gr de partida respecto de las estructuras obtenidas en los materiales oxidados, como así también del grado de oxidación alcanzado. Mientras más cristalino es el Gr de partida se logra una mejor intercalación del ácido entre las láminas, con el consecuente aumento del espaciado interlamilar y mayor facilidad de acceso para el agente oxidante y por consiguiente también, de exfoliación sin necesidad de incluir etapas extras de sonicación para lograr dicho efecto. A su vez, esta eficiente intercalación facilita el acceso a mayor cantidad de sitios oxidables, permitiendo así obtener sólidos más hidrofílicos.

En cuanto a las oxidaciones realizadas con la mezcla de ferrato, como se observó en los resultados de las caracterizaciones, no fueron en general eficientes ya que los productos obtenidos no lograron perder la estructura del grafito precursor y el grado de oxidación alcanzado fue bajo. Estimamos que esto pudo haberse debido a que la mezcla oxidante sintetizada no se pudo purificar convenientemente, por lo que las cantidades de K_2FeO_4 efectivamente empleadas en la síntesis fueron insuficientes. Podría sugerirse analizar la mezcla oxidante de ferrato por espectroscopía de Mossbauer, para profundizar su análisis.

Por otro lado, podemos afirmar que, entre los sólidos obtenidos, únicamente el GO* mostró la estructura típica de un óxido de grafeno. En cambio, los sólidos Gr_oxi_3 y Gr_oxi_4, si bien presentaron un alto grado de oxidación, no alcanzaron el aumento de espaciado interlaminar y ordenamiento característico. Aquí se los designó como grafitos oxidados, resaltando su material precursor, pero entendiendo que no son sólidos cristalinos.

Finalmente, se caracterizaron nanopartículas de GO* y se estudió su capacidad de remoción de TC, analizando el efecto de las variables: pH y Ca^{2+} . A partir de los ensayos de adsorción realizados, se pudo observar que la adsorción varía ampliamente con el pH y la concentración de Ca^{2+} . En ausencia de Ca^{2+} , la adsorción fue alta a pH bajo y disminuyó a medida que aumentó el pH. Se puede observar que en presencia de Ca^{2+} disminuyó la adsorción de TC a pH bajo, pero aumentó a pH alto. Se postula que en presencia de Ca^{2+} tienen lugar al menos dos procesos de adsorción diferentes: a $\text{pH} < 6,00$ hay intercambio catiónico y el Ca^{2+} se comporta como un competidor de las especies TC cargadas positivamente. A $\text{pH} > 6,00$ se favorece la formación de puentes de Ca ($\text{GO}-\text{Ca}^{2+}-\text{TC}$), aumentando la adsorción del antibiótico. En consecuencia, en presencia de Ca^{2+} , el pH no produce variaciones significativas en la adsorción de TC. La combinación de efectos de Ca^{2+} y pH es importante para optimizar el comportamiento del GO* y el uso o no de Ca^{2+} dependerá de la aplicación necesaria. Por ejemplo, no utilizar calcio en los medios adsorbentes es importante para adsorber reversiblemente la TC a pH bajo y desorberla a pH alto, lo que puede ser útil para la descontaminación y una mejor regeneración del adsorbente. El uso de Ca^{2+} , por el contrario, puede resultar muy ventajoso para emplear GO* en un sensor electroquímico, que tendrá una respuesta independiente del pH en presencia del catión, facilitando el uso del dispositivo.

CAPITULO 5. Funcionalizaciones del Óxido de Grafeno

5.1 Introducción

5.1.1 Generalidades

Debido a su capacidad dispersarse en agua como láminas de capas atómicas individuales y poder reducirse asemejándose al grafeno, el GO ha sido aplicado con éxito en numerosas aplicaciones en electrónica, películas conductoras, materiales de electrodos y compuestos, remediación de medios acuosos (Dreyer et al., 2010; Kim et al., 2012; Zhu et al., 2012).

Entre los materiales grafénicos se destacan las láminas de grafeno, GO y rGO los cuales se ilustran en la Figura 15. Entre ellos, debido a su menor costo de producción, el GO es uno de los nanomateriales de carbono más ampliamente explorados en la remediación de aguas residuales mediante tecnología de adsorción. El GO es una forma de grafeno altamente oxidado que consta de una variedad de funcionalidades de oxígeno (Chowdhury and Balasubramanian, 2014).

La incorporación de grupos funcionales que contienen oxígeno a la estructura del carbono reduce las propiedades electrónicas y mecánicas de GO en comparación con el grafeno (Gómez-Navarro et al., 2008; Suk et al., 2010), además aumenta la hidrofiliidad de GO de tal manera que se dispersa fácilmente y forma una suspensión coloidal estable en medios acuosos (Suk et al., 2010). Otras de las propiedades notables que podemos mencionar es que la elevada superficie específica y la rápida transferencia de electrones respecto de otros materiales carbonosos han hecho que el GO sea un material adecuado para aplicaciones de adsorción y reacción superficial (Shen et al., 2015). Por lo tanto, el GO tiene potencial para la eliminación de compuestos orgánicos iónicos o bien polares que contienen anillos bencénicos presentes en medios acuosos, debido a una fuerte interacción entre los grupos funcionales de estas sustancias con el sistema π - π del material (Chowdhury and Balasubramanian, 2014; Parolo et al., 2012; J. Wang et al., 2014).

A pesar de tener un alto rendimiento de adsorción, ciertas desventajas han obstaculizado el uso del GO y sus derivados en dichas aplicaciones, entre ellas la dificultad de separar sus partículas de tamaño nanométrico de la fase líquida, proceso adicional necesario para tratar el nanoadsorbente agotado (F. Liu et al., 2012). Para subsanar en parte esta dificultad, una alternativa posible es su magnetización (Ye et al., 2014). Otro aspecto negativo, en base a experiencias previas en el laboratorio donde se desarrolla este trabajo de tesis, es que las capacidades de remoción no son significativas cuando se trata de aniones o moléculas orgánicas no polares.

5.1.2 Óxido de Grafeno Reducido

El GO puede tener una restauración de la red de $C sp^2$ a través de una reducción química (Figura 15), térmica, microondas, tratamiento fotoasistido o electroquímica (o bien por métodos combinados), obteniendo un material con láminas similares al grafeno que recibe el nombre de Óxido de grafeno reducido (rGO) (Wang and Chen, 2015). Según la reducción alcanzada dichos materiales pueden contener aún grupos funcionales oxigenados, pero en menor proporción que el GO de partida lo que les da un carácter más hidrofóbico y les permite adsorber moléculas polares no iónicas (Chowdhury and Balasubramanian, 2014; Colom et al., 2020). Por lo tanto, debido a que aplicando reacciones sencillas de oxidación y reducción se puede modificar la densidad de grupos funcionales que contienen oxígeno en las nanoláminas de grafeno, estos materiales tienen un gran potencial para aplicaciones en la adsorción de contaminantes, especialmente para mezclas complejas de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Wang and Chen, 2015). Es importante entender que la gran diversidad de procesos conducirá a diferentes calidades de rGO con propiedades alteradas, según el grado de reducción logrado (Tarcan et al., 2020).

5.1.2.1 Reducción química

114

La reducción del GO con agentes reductores químicos por lo general puede realizarse a temperatura ambiente o con un calentamiento moderado. Para este tipo de reducción, el requerimiento de equipos y sobre todo de energía, así como el ambiente de reacción, no son tan críticos como en el caso de intentar una reducción sometiendo a tratamiento térmico, lo que hace que sea más económica y fácilmente realizable, con potencial de aplicación en la producción de grafeno a gran escala. Entre los agentes reductores químicos más empleados se destacan la hidrazina, los hidruros y el ácido ascórbico, los que se detallan a continuación.

El uso de **hidrazina** como reductor del óxido de grafeno fue reportado por primera vez por (Park et al., 2011; Stankovich et al., 2007). La reducción por hidrazina y sus derivados, como el hidrato de hidrazina y dimetilhidrazina (Stankovich et al., 2006), se puede lograr mediante la adición del reactivo líquido a una dispersión acuosa de GO, lo que resulta en hojas de óxido de grafeno reducido agregadas debido al aumento de su hidrofobicidad.

El **hidruro de sodio, borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y el hidruro de litio y aluminio**, se han aceptado como fuertes agentes reductores en la química orgánica. Sin embargo, estos reductores tienen muy alta reactividad con el agua, que es el disolvente principal para la exfoliación y dispersión del GO y pueden

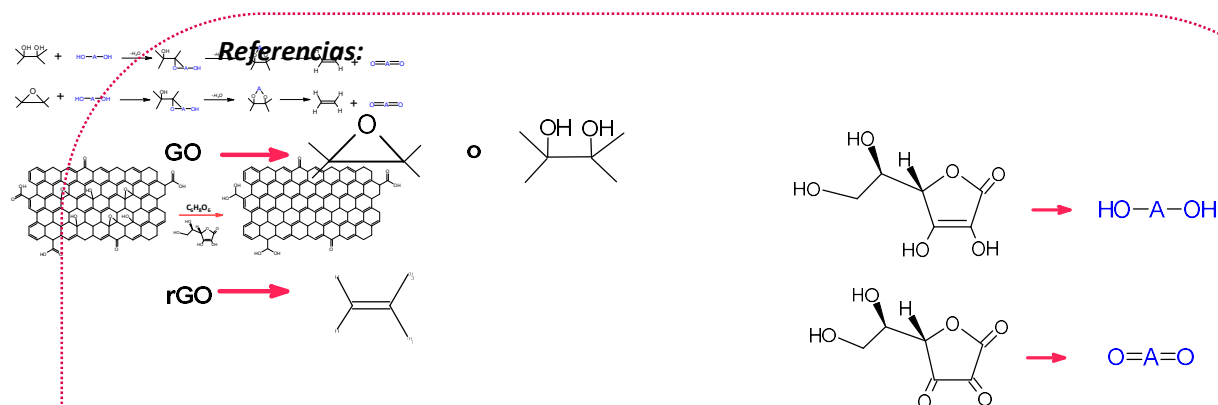
producir hidrógeno por calentamiento o almacenamiento en condiciones de humedad ambiental. La reducción del GO en agua con NaBH_4 , al inicio suele ser rápida, pero con el tiempo empieza a desprender cationes Na^+ y va elevando su valor de pH y en consecuencia la reacción se hace lenta. Sin embargo, las dispersiones de GO normalmente tienen suficiente fuerza ácida como para que su reducción sea rápida.

El NaBH_4 resulta ser tan eficaz como la hidrazina en la reducción del GO (Shin et al., 2009), siempre y cuando la reducción se lleve a cabo en medio ácido, mientras que si se lleva a cabo en medio alcalino la reducción no es tan buena. El NaBH_4 es muy eficaz en la eliminación de especies de C=O , pero tiene baja/moderada eficacia para la eliminación de los grupos epoxi y de los ácidos carboxílicos (Periasamy and Thirumalaikumar, 2000), además los grupos de alcoholes permanecen después de la reducción.

El **ácido ascórbico** es un reductor químico también reportado para la reducción del GO, el cual es considerado como un sustituto ideal de la hidrazina. Fernández-Merino et al., (2010) revelaron que el óxido de grafeno reducido obtenido presenta una relación atómica C/O de alrededor de 12.5 y una conductividad eléctrica de 77 S/cm, que fueron comparables a los producidos por la hidrazina en un experimento paralelo. Además, el ácido ascórbico no es tóxico en contraste con la hidrazina y tiene una mayor estabilidad química con el agua que el NaBH_4 .

En este trabajo se empleó para la reducción del GO* ácido ascórbico. Como mecanismo de reacción para la reducción del óxido de grafeno utilizando esta sustancia, en bibliografía se propone la sustitución nucleófila de dos pasos $\text{S}_{\text{N}}2$, el cual es un tipo de reacción de sustitución en la que un nucleófilo (rico en electrones) reemplaza en una posición electrófila (pobre en electrones) expulsando una molécula o un átomo, al cual se le denomina grupo saliente, seguido por un paso de eliminación térmica (Figura 33). El anillo de 5 miembros electroaceptores del ácido L-ascórbico hace a los grupos hidroxilos más ácidos, por lo que el ácido L-ascórbico queda listo para disociar dos protones, actuando como un nucleófilo. El óxido de grafeno contiene principalmente dos tipos de especies reactivas, incluyendo los grupos epóxidos e hidroxilos. En el caso de los epóxidos, se pueden abrir por el anión oxígeno del ácido L-ascórbico (HOAO^-) con un ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$. La reducción puede seguir por el lado posterior del ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$ produciendo una molécula de H_2O , lo que resulta en la formación de un intermediario. Por último, el intermediario puede sufrir una eliminación térmica, dando lugar a la formación de óxido de grafeno reducido. El ácido ascórbico se oxida y produce ácido dehidroascórbico. La reducción de los grupos hidroxilos es similar al caso de los epóxidos. Los hidroxilos podrían ser desplazados por los aniones del oxígeno del ácido L-ascórbico ($-\text{OAO}-$) con la parte posterior del ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$, produciendo una molécula de H_2O , lo que resulta en la formación de un intermediario. Por último, el intermediario puede

sufrir una eliminación térmica, dando lugar a la formación de rGO (Gao et al., 2010). Este mecanismo se esquematiza en la siguiente figura.



Reducción de grupos hidroxilos:

Reducción de grupos epóxidos:

Mecanismo propuesto para la reducción de GO a rGO con ácido ascórbico:

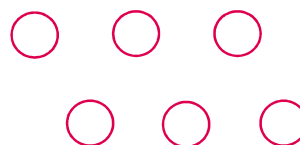


Figura 33: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico.

Algunos trabajos recientes han demostrado que los materiales magnéticos, que contienen en su composición nanopartículas de óxido de hierro (típicamente magnetita), pueden incorporarse en una matriz de carbono para procesos de remediación de aguas residuales. Estos materiales híbridos pueden

combinar las ventajas de ambos componentes, permitiendo una eliminación de contaminantes altamente eficiente y selectiva conjuntamente con una fácil separación de los materiales de los medios acuosos mediante la aplicación de un campo magnético externo, siendo esto una forma de subsanar la desventaja previamente planteada. Las nanopartículas magnéticas recubiertas de láminas de carbono han recibido gran atención, debido a su estabilidad química y térmica, biocompatibilidad, porosidad y afinidad hacia los sustratos hidrofóbicos (Nisticò et al., 2017).

5.1.4 Silanización de Óxido de Grafeno

Por último, frente a la desventaja de que el GO no presenta una buena remoción de moléculas hidrofóbicas o aniónicas, para compensar esta limitación se han propuesto funcionalizaciones como la silanización del GO (Bouazizi et al., 2019; He et al., 2017; Hou et al., 2010; Lee et al., 2015; Li et al., 2016). Mediante la silanización se busca modificar la superficie del GO e incorporar grupos funcionales por formación de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilos presentes en la superficie del GO y los átomos de silicio principalmente (Figura 34). Para ello, pueden emplearse agentes precursores de silano como los alcoxisilanos organofuncionales. Estas moléculas tienen propiedades tanto orgánicas como inorgánicas. Las superficies silanizadas suelen ser hidrófobas, pero las propiedades de la superficie se pueden ajustar variando las cadenas laterales del compuesto de silano (Brehm et al., 2020).

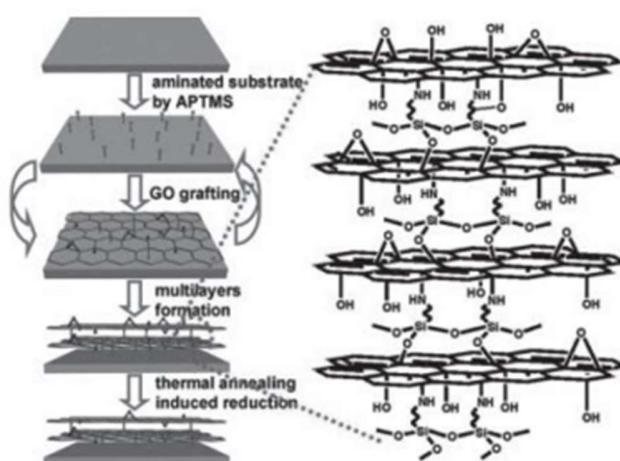


Figura 34: Ilustración esquemática de la fabricación de película multicapa de Óxido de grafeno silanizado con 3-aminopropiltrimetoxisilano (Ou et al., 2013).

5.2 Hipótesis

El GO* posee varios grupos oxigenados en su estructura y un elevado potencial Zeta negativo, lo cual lo hace óptimo para la adsorción de moléculas polares. La presencia de los grupos oxigenados además le confieren la posibilidad de funcionalizarse. La funcionalización implica un proceso químico de modificación superficial que inserta grupos funcionales en el sólido que facilitan la interacción con moléculas con diferentes propiedades y potencialmente útiles en muchas aplicaciones.

5.3 Objetivos específicos

- Reducir y magnetizar el GO* para lograr un sólido con mayor hidrofobicidad y posibilidad de optimizar su separación del medio acuoso mediante aplicación de un campo magnético externo.
- Silanizar el GO* para obtener un sólido con capacidad de remover CEs con carga negativa en las condiciones del tratamiento.
- Evaluar las capacidades de adsorción de los sólidos obtenidos en comparación con GO*, frente a moléculas polares no iónicas y aniónicas.

118

5.4 Materiales y Métodos

5.4.1 Materiales

Se empleó el GO* sintetizado en el “Capítulo 4”. Para la síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO), se utilizó ácido ascórbico (Mallinckrodt). Para la modificación química de los materiales carbonosos se utilizó el agente silanizante 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) 97% p/p en metanol (Fluka). Y para la síntesis del material magnético (rGO_m) se utilizó hidróxido de amonio (NH₄OH) con una pureza del 28-30% (Cicarelli) y sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) de la marca Anedra, y agua ultrapura del sistema de purificación de agua Sartorius modelo Arium mini del Laboratorio de Cromatografía (LCR) del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Comahue. Se usaron soluciones de KCl 0,01 M

como electrolito para mediciones de potencial Zeta y para el ajuste del pH se utilizaron soluciones de NaOH y HCl.

Las sustancias que fueron estudiadas como CEs fueron: la cafeína (CF, con pureza de 99%, Sigma-Aldrich), diclofenac sódico (DIC, Sigma Aldrich), ácido acetilsalicílico (AAS, con una pureza de $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) y clorhidrato de tetraciclina (TC, con una pureza de 99%, Parafarm). Todas las sustancias fueron utilizadas sin purificación adicional.

En los ensayos de adsorción además de los sólidos funcionalizados, se empleó también el Gr_std de Sigma-Aldrich para fines comparativos.

5.4.2 Funcionalizaciones del Óxido de Grafeno

5.4.2.1 Síntesis de Óxido de Grafeno Reducido

Para llevar a cabo la síntesis del rGO se dispersaron 650 mg de GO* en 650 mL de agua ultrapura en un balón. La dispersión se colocó en un baño de glicerina y se mantuvo a una temperatura de 50°C con agitación magnética como se observa en la Figura 35. Una vez alcanzada dicha temperatura se agregó 6,5 g de ácido ascórbico y se mantuvo en agitación por 24 h.

119



Figura 35: Dispositivo empleado para la síntesis de rGO.

Transcurrido dicho tiempo se procedió a separar el sólido del medio de reacción por centrifugación (10000 rpm durante 30 min). A continuación, se realizaron cuatro lavados del sólido con agua ultrapura y finalmente se lo llevó a estufa por 24 h a 42°C. Al material obtenido se lo denominó rGO, siendo este de color negro a diferencia de su precursor GO*, el cual presentaba una coloración marrón.

El material seco se conservó bajo atmósfera de nitrógeno en un frasco color caramelo que se colocó en desecador.

5.4.2.2 Silanización del Óxido de Grafeno

Para la silanización del GO* se dispersaron 350 mg de GO* en 100 mL de una solución de etanol y agua ultrapura 50:50 utilizando un balón de tres bocas. El sistema se conservó en agitación por una hora a 22°C.

A continuación, se colocó en un baño de glicerina a una temperatura de 70°C y se calentó a reflujo con burbujeo constante de N₂ para prevenir oxidaciones no deseadas. El dispositivo empleado para la síntesis se muestra en la Figura 36.



Figura 36: Dispositivo empleado en la síntesis de sGO.

Una vez que el sistema alcanzó la temperatura deseada de 70°C se fue agregando gota a gota 3,5 mL de solución de APTMS. Luego de 2 h a partir del agregado de APTMS se retiró el N₂ y se dejó el sistema por 24 h a 70°C y en agitación.

Transcurrido este tiempo se procedió a centrifugar la dispersión obtenida a 10000 rpm por 20 min. A continuación, se retiró el sobrenadante y el sólido separado, de coloración negra, se lavó dos veces con solución de etanol y agua 50:50, y con agua ultrapura al final. Por último, se dejó el sólido en estufa a 42°C durante 24 h. El sólido obtenido se lo denominó óxido de grafeno silanizado (sGO).

A través de esta modificación se buscaba incorporar en la superficie del GO* moléculas de APTMS. La hidrólisis en medio alcalino de los grupos metoxi presentes en el compuesto aminosilano permite las

interacciones de los grupos silanoles con los grupos oxigenados del GO*, dejando libre cierta cantidad de grupos -NH_3^+ , que permitirían obtener un sólido menos negativo, además de aprovechar la presencia de la cadena carbonada para aumentar su hidrofobicidad (Figura 5.37). A su vez, el hecho de ir agregando el APTMS gota a gota tenía por finalidad evitar entrecruzamientos entre dichas moléculas (enlaces Si-O-Si). Si bien el principal objetivo era obtener la mayor cantidad de grupos amino libres protonados en un amplio intervalo de pH, consideramos que podrían tener lugar distintas posibilidades de uniones, por ejemplo, las que se presentan en la Figura 5.38.

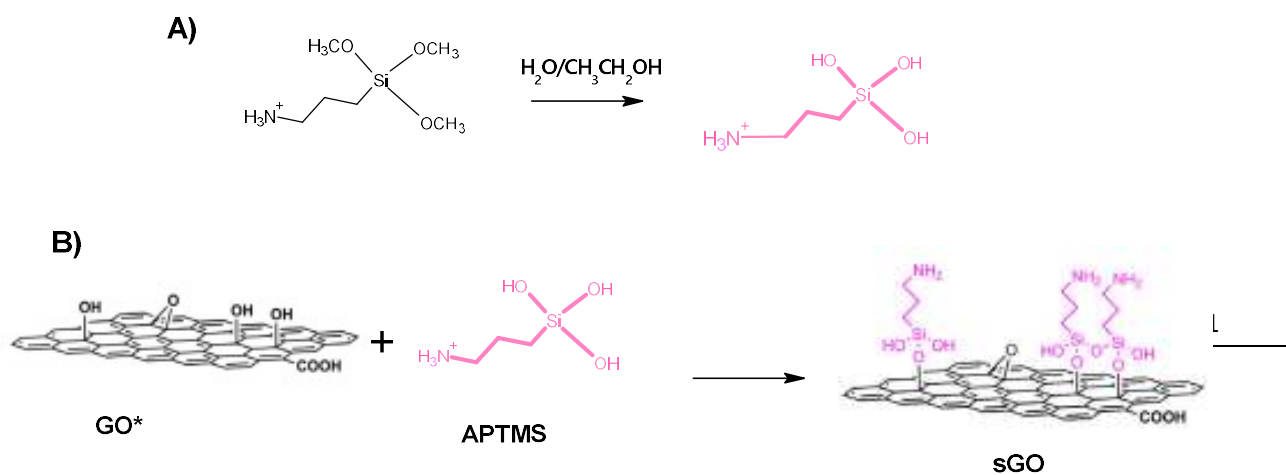


Figura 5.37: A) Hidrólisis de APTMS en medio básico. B) Ilustración esquemática de la síntesis de sGO.

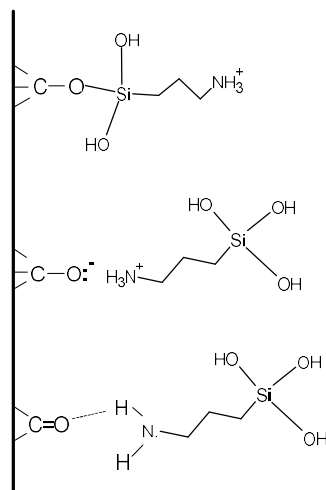


Figura 5.38: Algunas interacciones posibles en establecerse entre el APTMS y GO*.

5.4.2.3 Síntesis de Óxido de Grafeno Reducido Magnetizado

El nanocompuesto de óxido de grafeno reducido magnético (rGO_m) se preparó a partir del GO* previamente obtenido. Para lo cual se modificó un protocolo de síntesis informado anteriormente (Shan et al., 2018), utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como precursor de hierro para magnetita. Se preparó una dispersión acuosa de GO* de 1 g L^{-1} y se mantuvo en agitación constante mientras se agregaba una solución de FeSO_4 de 17 mmol L^{-1} . El pH del sistema se ajustó a un valor de 10,00-11,00 con solución de amoníaco. La mezcla se calentó a 80°C durante 10 h sin agitación y luego el material magnético obtenido se lavó con agua desionizada y se llevó a estufa a 50°C durante 1 h. Posteriormente, el material se liofilizó durante 24 h a 0,22 mbar y un secado final de 2 h a 0,14 mbar y se almacenó en un ambiente seco y oscuro. El dispositivo empleado se puede observar en las Figura 5.39-A y B. El sólido obtenido fue de color negro y se lo denominó Óxido de grafeno reducido magnetizado (rGO_m).

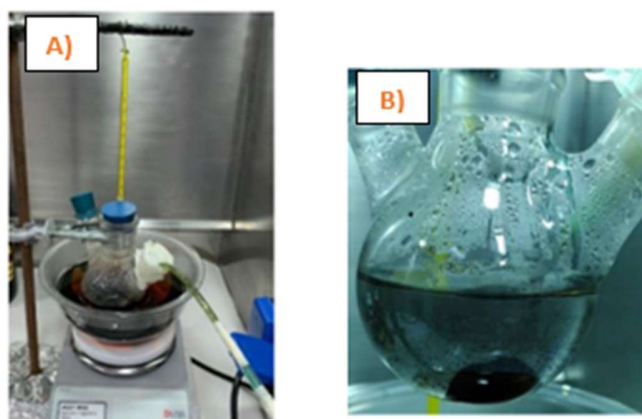


Figura 5.39: Dispositivo empleado en la síntesis de rGO_m.

5.4.3 Métodos de caracterización

A continuación, se detallan las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados: rGO, sGO y rGO_m.

5.4.3.1 Espectroscopia Infrarroja

Para el análisis FT-IR, se prepararon pastillas de rGO, sGO y rGO_m en KBr (0,3% p/p) y se registraron espectros entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de adquisición de 32 min^{-1} .

5.4.3.2 *Difracción de Rayos X*

Los patrones de DRX se registraron con un difractómetro Rigaku D-Max II-C, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) de 40 kV y 20 mA. Los escaneos se registraron entre 5° y 60° 2θ , con un tamaño de paso de $0,02^\circ 2\theta$ y una velocidad de escaneo de 2° min^{-1} . Se analizaron las muestras rGO, sGO y rGO_m.

5.4.3.3 *Análisis térmicos (TGA y DSC)*

Los datos de los análisis termogravimétricos se obtuvieron en un instrumento Mettler Toledo TGA/DSC, calentando las muestras (rGO, sGO y rGO_m) desde temperatura ambiente hasta 1000°C ($10^\circ \text{C min}^{-1}$) en atmósfera de N_2 .

123

5.4.3.4 *Espectroscopia UV-Visible*

Los espectros UV-Vis se registraron en el rango de 200 y 700 nm utilizando un espectrofotómetro Genesis 10S UV-Vis (Thermo Scientific). Para estos ensayos se prepararon 500 mg L^{-1} de dispersiones acuosas de rGO, sGO y rGO_m, luego se agitaron y una vez estabilizadas, los sobrenadantes se recogieron y midieron mediante espectroscopía UV-vis.

5.4.3.5 *Potencial Zeta*

Se utilizó un equipo Zetasizer (Nano-ZS) Malvern para medir el potencial Zeta de las nanopartículas rGO, sGO y rGO_m a diferentes valores de pH. Se prepararon suspensiones de muestra en soluciones de KCl $0,01 \text{ M}$, se ajustó el pH al valor deseado y se midió la movilidad electroforética. El potencial Zeta se calculó mediante la ecuación de Smoluchowski.

5.4.3.6 *Microscopia electrónica de transmisión*

Las micrografías TEM se obtuvieron con un microscopio TEM JEOL-100 CX II a un voltaje de aceleración máximo de 100 kV. Se utilizó para caracterizar la morfología de la superficie de rGO_m. Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de sólido en etanol mediante sonicación durante aproximadamente 15 min. Se colocaron unas gotas de esta suspensión en rejillas de malla 200 provistas de una película Formvar.

5.4.3.7 *Área Superficial*

La caracterización textural de rGO y rGO_m se realizó con isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K utilizando un equipo Micromeritic Gemini V2.0 2380. Las muestras se desgasificaron a 323 K durante aproximadamente 12 h. Los valores de área superficial se calcularon a partir del ajuste lineal de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con datos de adsorción obtenidos en el rango de presión relativa (p/p°) entre 0,01 y 0,33.

5.4.3.8 *Cuantificación de óxido de hierro en rGO_m*

El porcentaje de óxido de hierro en la muestra de rGO_m se determinó mediante calcinación (500 °C, 24 h) utilizando un horno eléctrico marca Indef modelo 760, en ambiente oxidante. En atmósfera oxidante el carbono de la estructura grafénica es completamente eliminado, por lo que fue posible calcular por diferencia de masa la cantidad de óxido de hierro presente.

5.4.4 *Ensayos de Adsorción*

Los materiales carbonosos obtenidos fueron utilizados para los ensayos de adsorción en modo *batch* de CEs. En todos los casos se consideró suficiente para alcanzar el equilibrio un tiempo de agitación de 24 h, según datos bibliográficos de cinéticas con sólidos similares en condiciones comparables (Al-Khateeb et al., 2014; Bachmann et al., 2021; Chen et al., 2023; Gao et al., 2012; Gil et al., 2018; Khalil et al., 2020; Martins Moreira et al., 2021; Moradi et al., 2022; Nam et al., 2015; Tran et al., 2020; Zhao et al., 2023).

En todos los ensayos se trabajó con volúmenes de 10 mL, empleando viales de vidrio con tapas de teflón. La agitación se llevó a cabo con un agitador orbital y la separación de los sobrenadantes una vez alcanzado el equilibrio se llevó a cabo por filtración (0,45 μm , tamaño de poro), centrifugación (20 min a 10000 rpm) o mediante separación magnética, según las características de cada sólido en dispersión acuosa. En todos los casos se trabajó por duplicado.

Las modificaciones del GO* fueron entonces desarrolladas en el marco de un PIP (Proyecto Integrador Profesional de una estudiante de Ingeniería Química).

5.4.4.1 Efecto del Dosaje

En el análisis del efecto de la cantidad de sólido en la adsorción de los CE's se empleó, en todos los casos, un volumen de 10 mL, una concentración inicial de contaminante de 30 mg L⁻¹ (CF, DIC, TC y AAS) y los siguientes dosajes de adsorbente (Gr, GO*, rGO, sGO y mGO): 50, 150, 250 y 500 mg L⁻¹ (Tabla 5. 1).

Tabla 5. 1: Ensayos de efecto del dosaje.

Sólido	Contaminante Emergente	pH
Gr_std	CF	5,00
	DIC	
	DIC	7,00
GO*	CF	5,00
	TC	
rGO	CF	5,00
	DIC	
	TC	
sGO	AAS	3,50
rGO_m	TC	5,00

5.4.4.2 Isotermas

Las isotermas de adsorción se obtuvieron empleando dosajes de sólidos Gr, GO* y sGO de 250 mg L⁻¹ y concentraciones iniciales de CE's entre 5 y 70 mg L⁻¹ a pH controlado (Tabla 5.2), a una temperatura de 22 °C.

Tabla 5.2: Isoterma de Adsorción: Gr_std, GO* y sGO.

Sólido	Contaminante Emergente	pH
Gr_std	CF	5,00
	AAS	3,50
GO*	CF	5,00
	AAS	3,50
sGO	AAS	3,50

5.4.4.3 Efecto del pH

Se analizó el efecto del pH en la retención de AAS ($pK_a=3,49$) seleccionando el sGO como adsorbente debido a que presenta grupos amino ($-NH_2$) protonables superficiales (Figura 1.4). Las condiciones de ensayo se detallan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Ensayos del efecto del pH en la adsorción de AAS en sGO.

Sólido	Dosaje ($mg\ L^{-1}$)	Contaminante Emergente	Conc. Inicial ($mg\ L^{-1}$)
sGO	250	AAS	30

5.4.5 Métodos de Análisis Cuantitativos

5.4.5.1 Espectroscopia UV-Visible

Para las mediciones utilizamos una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para poder realizar un análisis cuantitativo se realizaron curvas de calibración para los distintos contaminantes (CF, DIC y TC). Las curvas de calibración se obtuvieron con soluciones estándar preparadas con agua ultrapura ($5\ mg\ L^{-1}$ - $35\ mg\ L^{-1}$) y los máximos de absorción fueron a 273 nm para CF, 356 nm para TC y 276 nm para DIC (Tabla A-1).

5.4.5.2 Cromatografía líquida HPLC

En los ensayos de adsorción con AAS, se cuantificó a 227 nm con un cromatógrafo de líquidos HPLC Shimadzu (modelo LC 20ADXR) equipado con un detector UV-VIS (modelo SPD-20 UFLC) y una columna Shim-pack GIST-HP C18 de fase inversa (150 × 3,0 mm d.i., tamaño de partícula 3 μm). Las fases móviles utilizadas, en modo de elución en gradiente, fueron respectivamente una solución A (agua ultrapura, ajustando el pH a 3,40 con ácido acético) y una solución B (acetonitrilo). El caudal fue de 0,5 mL min⁻¹ y la inyección de la muestra el volumen fue de 5 μL. La concentración se calculó basado en el área del pico cromatográfico con el método de calibración externo (En anexo se presenta la curva de calibración en Tabla A-1).

5.5 Resultados y Discusión

5.5.1 Caracterización de nanoadsorbentes carbonosos

5.5.1.1 Espectroscopia Infrarroja

Como se presentó en el capítulo anterior, luego de la oxidación del Gr el GO* presentó grupos oxigenados, los cuales quedaron de manifiesto en los espectros FT-IR de la Figura 25. Su hidrofiliidad vendría dada por el grado de oxidación alcanzado. A continuación, se comparan los espectros de los sólidos obtenidos con cada funcionalización propuesta respecto al sólido precursor (GO*).

La Figura 5.40 muestra los espectros FT-IR del GO*, rGO, sGO y rGO_m. Para el caso particular del rGO se puede observar cómo las bandas presentes en los espectros del GO*, asociadas a modos de vibración de grupo oxigenados son de menor intensidad, obteniéndose un espectro con un perfil similar al Gr_std (Figura 25). En el espectro de rGO se pueden apreciar bandas a 1721cm⁻¹ y 1213cm⁻¹, atribuidas a grupos carbonilo y epoxi remanentes, respectivamente, evidenciando una reducción parcial de los grupos oxigenados del GO*. Por otro lado, las bandas de absorción correspondiente a C=C en 1552 cm⁻¹, también se observan en dicho sólido confirmado la presencia de los planos basales de estas estructuras grafénicas (Bazán et al., 2019; Romero et al., 2018). Al preparar dispersiones en medio acuoso del rGO, se pudo observar que las hojas se aglomeran después de la reducción química. Es decir, tienden a precipitar al cabo de poco tiempo dada su menor hidrofiliidad asociada a la menor abundancia de grupos polares en la estructura y menor potencial Zeta, como se desarrollará más adelante.

En cuanto al sGO, en comparación con GO*, podemos observar que aparecen algunas bandas nuevas como resultado de la funcionalización con APTMS. Las bandas 3390, 2931 y 2870 cm⁻¹

corresponden a grupos N-H y a vibraciones simétricas y asimétricas de grupos alquilo ($-\text{CH}_2-$), asignados a las fracciones del silano del sGO, respectivamente. Además de la aparición de deformación de N-H y vibraciones de torsión a 1571 y 766 cm^{-1} , correspondientemente relacionadas con los grupos amino, también se destacan las presencias de nuevas bandas a 1118 , 1033 , 914 y 696 cm^{-1} atribuibles a vibraciones de estiramiento de Si-O-C, Si-O-Si, Si-OH y Si-O-C, respectivamente, lo cual es una prueba más de la presencia de silano en la superficie sGO (Cao et al., 2015; C. He et al., 2017; Hou et al., 2010; Lee et al., 2015; J. Li et al., 2016). Las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento de los grupos Si-O-C, podrían provenir de APTMS o de los enlaces covalentes entre APTMS y GO*. Los grupos hidroxilo en GO* podrían reaccionar con los grupos alcoxi en APTMS y producir también así los enlaces Si-O-C entre APTMS y GO*. Dado que el sGO, luego de su síntesis, fue lavado para eliminar el APTMS sin reaccionar, los resultados de FTIR podrían ser evidencia de que el GO* había sido silanizado (J. Li et al., 2016). Se observa, además, una disminución significativa en el número de onda para la banda de estiramiento de C=O, de 1740 a 1636 cm^{-1} , presumiblemente debido a la interacción (probablemente por puente de Hidrógeno) de grupos ácido carboxílico con grupos amino en el APTMS. El número de onda disminuye porque el grupo C=O está interactuando con el $-\text{NH}_2$ y el efecto de resonancia entre C=O y el $-\text{NH}_2$ aumenta la longitud del enlace C=O y reduce la frecuencia de absorción (Zhang et al., 2013). La disminución de la intensidad en las bandas situadas a 1721 , 1420 y 1228 cm^{-1} en el espectro GO*, sugiere por un lado, que los grupos carboxilo y epóxido puedan haber también reaccionado con los grupos silano del APTMS (Lee et al., 2015). Por otro lado, otro aspecto a observar fue que, tras la silanización, el color de la dispersión GO* cambió de marrón a negro. En un estudio se sugirió que el GO se redujo parcialmente durante el proceso de silanización (Li et al., 2016), podría considerarse que las condiciones para esta funcionalización proporcionaron la energía de activación necesaria para que se lleven a cabo las reacciones de desproporción.

El espectro de rGO_m fue muy diferente al de GO*. Se observan la banda a 1552 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión de C=C de las láminas de grafeno, y la banda a 1228 cm^{-1} atribuida a la vibración de estiramiento del grupo epoxi C-O-C. La presencia de magnetita se infiere de la banda de absorción a 573 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento del Fe-O (Peralta et al., 2019). Una comparación de los espectros de GO* y rGO_m indica claramente que el GO* es el material con la mayor proporción de grupos oxigenados. La banda de magnetita a 573 cm^{-1} , junto con las reflexiones DRX del Fe_3O_4 confirman la reducción efectiva de GO* por Fe^{2+} .

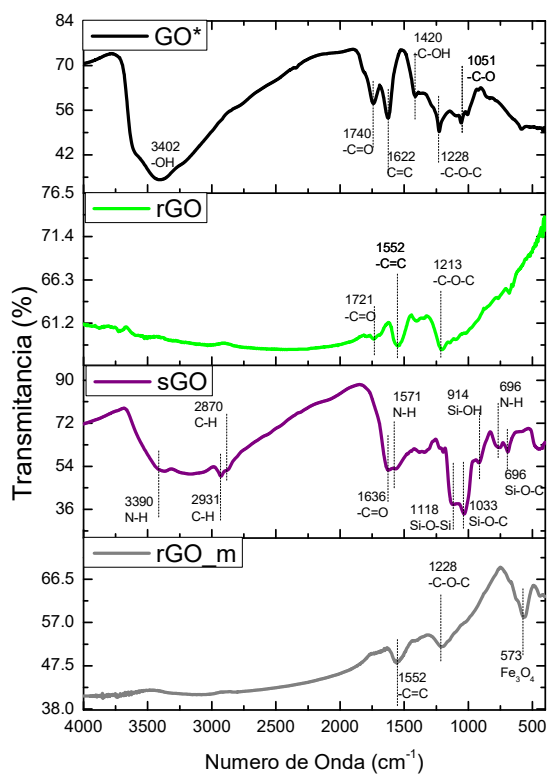


Figura 5.40: Espectros FTIR del GO*, rGO, sGO y rGO_m.

5.5.1.2 Difracción de Rayos X

En la Figura 5.41 se puede apreciar que luego de la reacción de reducción del GO*, el difractograma del rGO presenta a un pico de difracción muy ancho y en un valor de 2θ igual a $23,6^\circ$, correspondiente al plano cristalográfico (002) (Chen et al., 2018), lo que indica una estructura conjugada restaurada del Gr_std con éxito en esta muestra, debido a que su valor de 2θ es ligeramente más bajo que el del Gr_std. El difractograma obtenido evidencia la existencia de cierto desorden en dicha estructura (señales anchas) y mayor espaciamiento interlaminar en comparación con el Gr_std (Chen et al., 2018; Romero et al., 2018).

Por su parte, en el difractograma del sólido silanizado con APTMS se observa un pico de difracción en un valor de 2θ igual a $5,5^\circ$, lo cual indica que el espaciado entre las láminas aumentó a 1,60 nm, sugiriendo esto que las moléculas de silano y las cadenas de alquilo se han injertado con éxito en la superficie de las láminas (Vuppaladadiam et al., 2020). Hay que tener en cuenta que, sin embargo, un pico

de difracción residual más amplio en el valor de 2θ igual a $11,4^\circ$ indica la existencia de GO^* parcialmente sin reaccionar y otro en 2θ igual a $21,75^\circ$ que denota cierta reducción del material grafénico (Cao et al., 2015; He et al., 2017; Lee et al., 2015).

El sólido rGO_m exhibió picos de difracción típicos en $2\theta = 30,2^\circ$ (220), $35,3^\circ$ (311), $43,2^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422) y $57,1^\circ$ (511). La buena concordancia entre los principales picos de difracción de rGO_m con un patrón de referencia (número de tarjeta 01-075-1610, base de datos ICDD) sugiere que la magnetita es la principal fase cristalina de óxido de hierro en los núcleos de partículas. No se debe descartar la presencia de maghemita, ya que no se puede diferenciar eficazmente de la magnetita mediante DRX (Salazar-Camacho et al., 2013). La ausencia de los planos cristalinos correspondientes al GO^* o bien al rGO , puede atribuirse a la formación de la Fe_3O_4 entre las láminas grafénicas que impide que las mismas se vuelvan a apilar y da como resultado capas de rGO interrumpidas (Mondal et al., 2017). El contenido de magnetita en rGO_m , analizado mediante calcinación, resultó ser del 64 %.

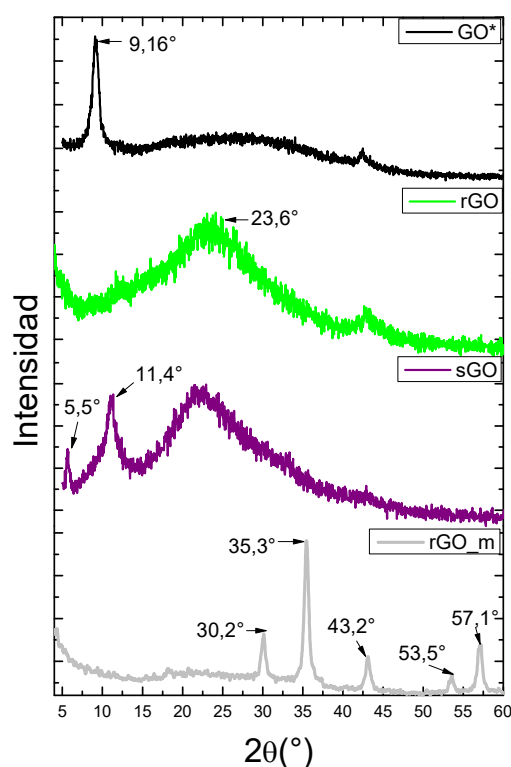


Figura 5.41: Difractogramas de rayos X de GO^* , rGO , sGO y rGO_m .

5.5.1.3 Análisis térmicos (TGA y DSC)

En la

Figura 5.42 se presentan los termogramas realizados para los distintos sólidos en un rango de temperatura de 25°C hasta 1100°C en atmósfera de N₂. En el TGA del rGO podemos observar mayor estabilidad térmica respecto al GO*. Inicialmente presenta una pérdida de masa de aproximadamente 10 % entre 50-100 °C, observándose un pico endotérmico (~50 °C) correspondiente a la eliminación de agua fisisorbida. Luego continúa una pérdida de masa aproximada del 15%, observándose un pico exotérmico alrededor de 181 °C, que corresponde a los grupos oxigenados remanentes, esto indica la disminución de los grupos funcionales de oxígeno lábiles. Puede apreciarse que no solo el porcentaje de grupos oxigenados es menor sino también el del agua debido a que es un sólido menos hidrofílico.

El sGO presenta una descomposición térmica progresiva y gradual, lo que indica una mayor estabilidad térmica que el GO*. Se observaron las siguientes pérdidas de masa: 6,27% (25-87 °C), 19,91% (87-227 °C), 36,25% (227-1100 °C). El primer tramo de pérdida de masa del sGO es debido a la eliminación del agua fisisorbida, y el segundo tramo puede asignarse a la descomposición de los grupos oxigenados remanentes en el sólido. En comparación con la curva de GO*, la masa perdida de sGO por debajo de 227 °C es mucho menor, lo que indica menor densidad de grupos oxigenados en el sGO. Las masas perdidas a temperaturas superiores de 227 °C se pueden atribuir a la pérdida de grupos superficiales oxigenados unidos químicamente al APTMS. El análisis de DSC presenta un pico endotérmico a los 50 °C, y dos picos exotérmicos, uno a 168,55 °C y otro a 290 °C, correspondientes a los procesos señalados.

Finalmente, en cuanto al sólido magnetizado, rGO_m, su termoestabilidad también fue confirmada por TGA. Como se muestra en la

Figura 5.42, el termograma muestra tres etapas de pérdida de masa. La primera etapa, desde temperatura ambiente a 100 °C, podría asignarse a la eliminación del agua (~5%). La segunda etapa se correspondería con la degradación de los grupos oxigenados remanentes de las láminas de GO* (~25%) en el rango de 100-780°C. Y, por último, una tercera etapa entre 780 °C y 900 °C, la pirólisis de los planos basales de la estructura grafénica y reducción del Fe₃O₄ (~25%), la presencia de residuos carbonosos y presencia de CO y CO₂ permitiría su reducción (Kang, 2000; Rudolph et al., 2012). En concordancia con estas tres etapas puede observarse en el análisis de DSC para este sólido: un primer pico endotérmico en 50 °C, un pico exotérmico en 195 °C y por último un proceso endotérmico de 802-857 °C.

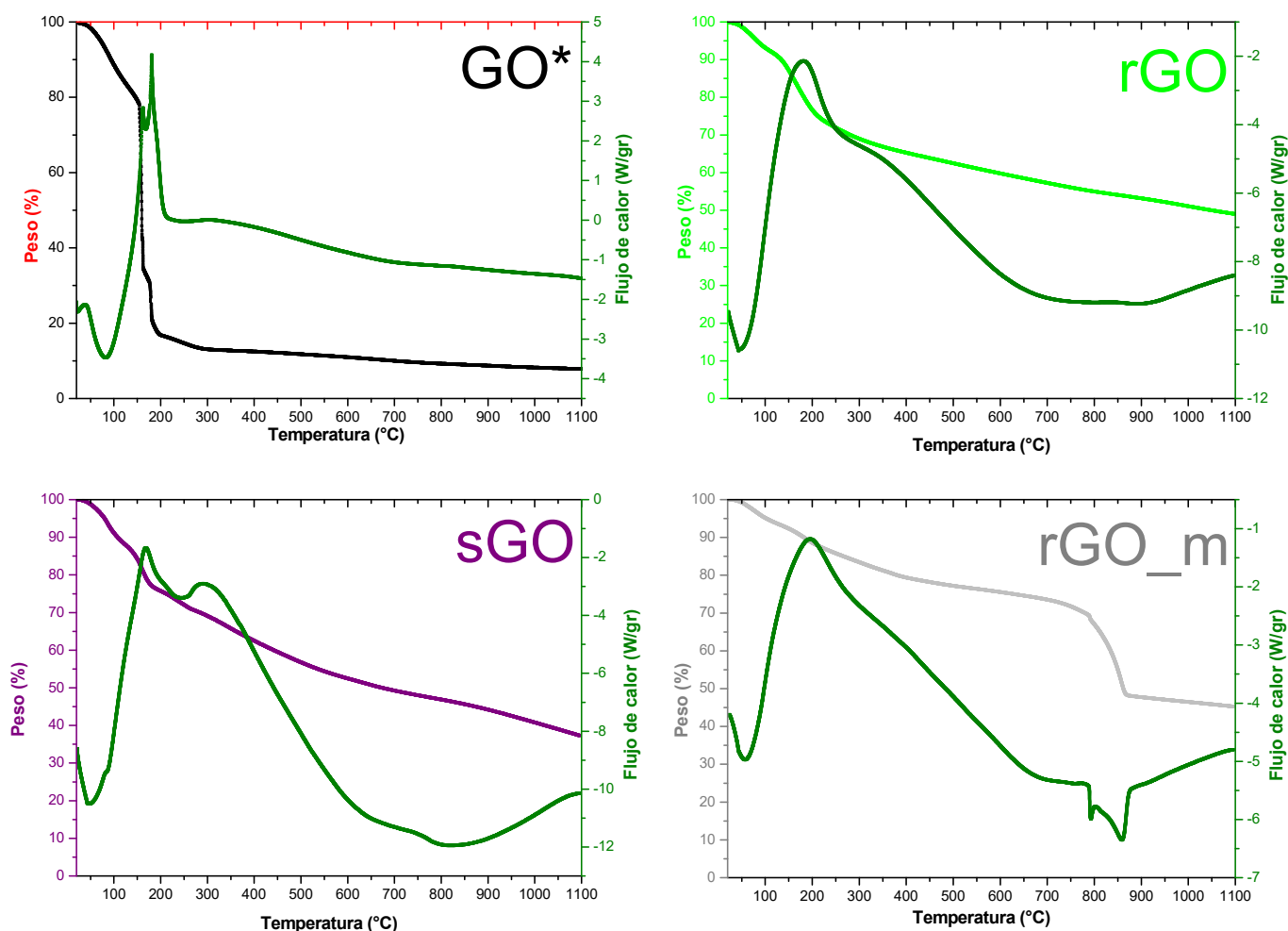


Figura 5.42: Termogramas de Gr, GO, rGO, sGO y rGO_m.

5.5.1.4 Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 5.43 se presentan los espectros de absorción de dispersiones acuosas de Gr_std, GO* y rGO (de concentración 500 mg L^{-1} y pH natural). Puede apreciarse a simple vista mayor dispersión por parte del GO*, lo cual es atribuible a su mayor hidrofilicidad debido a los grupos oxigenados presentes. Los otros dos sólidos (Gr_std y rGO) resultaron menos estables, principalmente el Gr_std que rápidamente decantó. El espectro UV-vis de GO* presentó una banda de absorción característica a 230 nm y un hombro ancho a 300 nm. La presencia de dicho hombro es evidencia de oxidación (Kartick et al., 2013; Li et al., 2017; Peng et al., 2015). Por su parte la muestra de rGO presentó una banda en 300 nm aproximadamente. Y, por último, las partículas de Gr_std sedimentaron tan rápidamente que solo quedó un sobrenadante

claro, y eso es lo que se observa en el espectro de absorción UV-visible. El espectro rGO_m no muestra bandas de absorción en el rango UV-vis, probablemente debido a la alteración en la disposición de las láminas de grafeno por la presencia de nanopartículas de magnetita (Figura A- 4: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 5: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 6: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 7: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 8: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 9: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 10: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 11: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 12: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 13: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 14: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 15: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 16: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 17: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 18: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 19: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura 5.68: Efecto dosaje de Gr_std a pH 5 y pH 7 sobre la adsorción de DIC.Figura A- 20: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 21: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 22: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 23: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 24: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 25: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 26: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 27: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 28: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 29: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 30: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 31: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 32: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 33: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 34: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

Figura A- 35: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

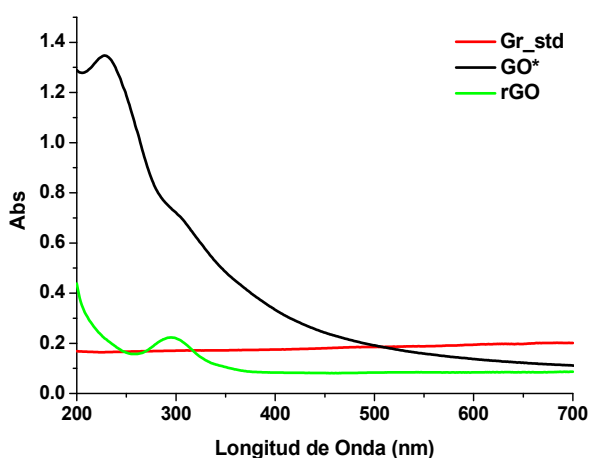


Figura 5.43: Espectros UV-Visible del Gr_std, GO* y rGO.

Los espectros de absorción de GO* están definidos por las transiciones electrónicas correspondientes a los grupos en la region UV-Vis. La característica de absorción más prominente en todas las muestras GO* son las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, que es común para enlaces aromáticos C=C. Los orbitales p del carbono se pueden combinar en fase (Figura 5.44-A) o fuera de fase (Figura 5.44-B), dando lugar a combinaciones de enlaces y antienlaces que corresponden a orbitales π y π^* , donde el orbital π tiene menos energía que el π^* , lo que permite a un fotón inducir transiciones entre π y π^* . Para GO* esta transición domina el espectro de absorción y generalmente ocurre a ~ 230 nm (Chen et al., 2011; Chen and Yan, 2010; Kochmann et al., 2012; Shang et al., 2012; Zhang et al., 2012). Además de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, un espectro de absorción típico del GO, parece tener un hombro a ~ 300 nm, que se observa en la Figura 5.45, que se atribuye a la transición $n \rightarrow \pi^*$ en los enlaces C=O correspondiente a los grupos funcionales que contienen C sp^2 unido a oxígeno (Chen et al., 2011; Chen and Yan, 2010; Hummers and Offeman, 1958; Kochmann et al., 2012; Shang et al., 2012; Zhang et al., 2012). Esta transición involucra la promoción de un electrón de un par solitario de un orbital no enlazante n al orbital antienlazante π^* . Dado que, en la escala de energía, el orbital no enlazante está entre π y π^* (Figura 5.44-C), la transición $n \rightarrow \pi^*$

es menos energética y algo desplazada hacia el rojo comparada con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La relación en intensidades máximas entre las dos bandas se puede explicar por una absorptividad molar más baja para la transición $n \rightarrow \pi^*$ en oposición a $\pi \rightarrow \pi^*$ (Dimiev and Eigler, 2017).

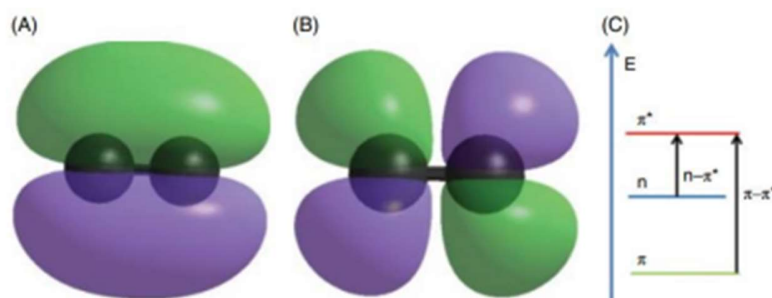


Figura 5.44: (A) Los orbitales π de un enlace $C=C$. (B) Los orbitales π^* de un enlace $C=C$. (C) Diagrama de energía de los orbitales π , π^* y n , y las transiciones entre ellos (Dimiev and Eigler, 2017).

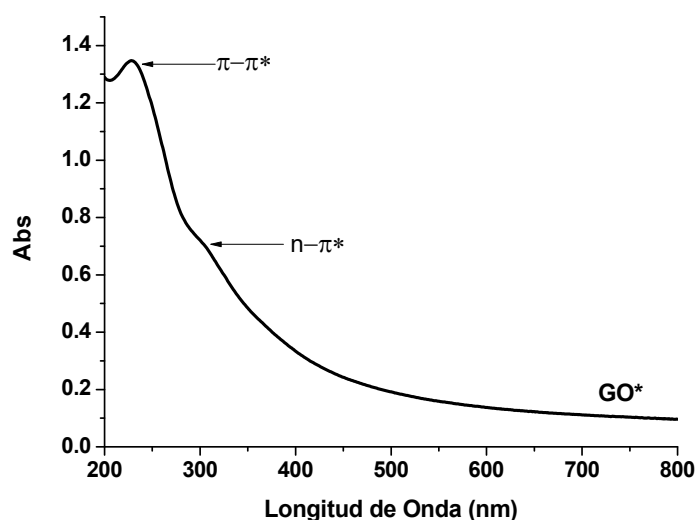


Figura 5.45: Espectro UV-Visible del GO^* . Producción propia.

La espectroscopía de absorción UV-visible puede emplearse como una posible técnica de caracterización que indica la variación en la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno en GO debido a la oxidación o reducción. Es decir, los espectros de absorción pueden ser empleados para monitorear cambios en la composición de GO. Algunos estudios muestran dichos análisis, por ejemplo, Chen and Yan (2010), en la reducción química del GO a través de la deshidratación mediada por ácido, la banda característica de absorción a ~ 300 nm correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$ en $C=O$ exhibió una disminución gradual en la intensidad (Chen and Yan, 2010). Esto fue seguido por la ampliación del

espectro, observándose una mayor absorción en el visible. Esto se explicó como resultado de dos procesos competitivos: disminución en el contenido de oxígeno, lo que produjo la supresión de la característica de absorción a 300 nm; y restauración de la red de carbono sp^2 , lo que resulta en la ampliación de la absorción en todo el visible y un aumento de la intensidad del pico de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$. Un tratamiento reductor diferente de GO con KOH (Li et al., 2012) o hidracina (Eda et al., 2010; Li et al., 2008) también causó la pérdida de absorción a 300 nm característica de absorción combinada con la ampliación hacia el visible, que se asoció con la eliminación de grupos que contienen oxígeno. En la literatura, un proceso de oxidación de óxido de grafeno reducido, que involucró ozono (Galande et al., 2011), produjo cambios completamente opuestos: un desplazamiento hacia el azul de los espectros de absorción y una reducción significativa del fondo de absorción en el visible con el tiempo de oxidación (Figura 5.46-A). Eso fue interpretado como la disminución en la estructura gráfica sp^2 (que absorbe altamente en el visible), debido a la formación de regiones sp^3 tras la oxidación.

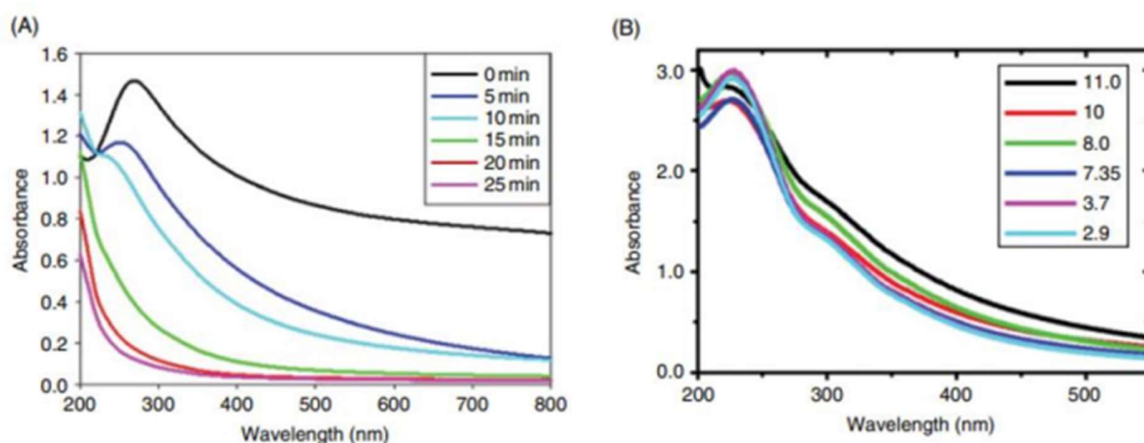


Figura 5.46: (A) Espectro de absorción de rGO oxidado vía tratamiento controlado con ozono de 0 a 25 min (Galande et al., 2011). (B) Espectro de absorción de GO a diferentes valores de pH (Dimiev & Eigler, 2017).

A diferencia de la oxidación o la reducción, un cambio en el pH del medio parecería introducir solo ligeras variaciones en los espectros de absorción UV-visible de GO, que no afectan las intensidades absolutas de las bandas (Galande et al., 2011; Zhang et al., 2012) o sus posiciones. Esto significa que, aunque el cambio de pH podría causar la protonación/desprotonación de los grupos oxigenados presentes (Galande et al., 2011), los grupos funcionales aún permanecerían intactos (esa protonación/deprotonación no afecta la energía de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$). De hecho, en el trabajo de Mei et al., (2010), observaron que tras la pasivación (eliminación de sitios reactivos oxigenados superficiales del GO por formación de amidas) de los grupos funcionales con alquilaminas, no hay cambios en las posiciones ni pérdida de las características de las bandas de absorción; además, notaron que las

bandas se hicieron más pronunciadas debido a la modificación, observándose la retención de los grupos funcionales oxigenados Figura 5.46-B. Sin embargo, efectos diferentes hemos observado en nuestro trabajo al analizar los espectros de dispersiones de Gr_std y rGO a distintos pH. Como se muestra en la Figura 5.47-A no se observó una tendencia clara en las dispersiones de Gr_std, debido a que este sólido tendía a precipitarse en forma rápida en todos los pH analizados. Por otra parte, las dispersiones de rGO a pH menores a 6,00 presentan una banda de absorción asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en 300 nm Figura 5.47-B. Pero se observaron modificaciones a partir de pH 8,00 en los espectros de absorción, además de una mayor dispersión del material en medio acuoso. Las dos bandas que se observan a pH mayores a 8,00 podrían ser asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (230nm) y $n \rightarrow \pi^*$ (~310nm). Este corrimiento en la longitud de onda de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ pone en evidencia una disminución de la extensión de la conjugación de los electrones π de las láminas en medio alcalino.

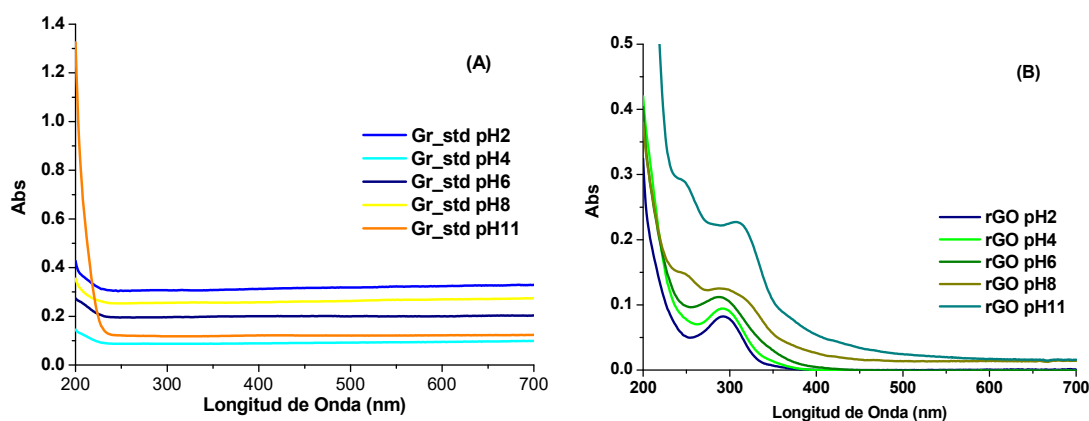


Figura 5.47: (A) Espectros UV-Visible del Gr_std a distintos pH. (B) Espectros UV-Visible del rGO a distintos pH. (Producción propia).

5.5.1.5 Potencial Zeta

En la Figura 5.49 se puede observar el potencial Zeta de los sólidos obtenidos a partir las modificaciones realizadas en el GO*. En líneas generales, los sólidos (rGO, sGO y rGO_m) presentaron una variación pronunciada de los valores de potencial Zeta para el rango de pH analizado que, a diferencia del GO*, fueron significativamente menos negativos a pH ácidos.

Puede observarse que tras la reducción del GO*, el rGO presentó valores de potencial Zeta menos negativos, lo cual es evidencia de la disminución de grupos funcionales oxigenados ionizables,

apreciándose un comportamiento similar al Gr_std a pH inferiores a 7,00. También puede observarse una menor estabilidad en medio acuoso (Figura 5.48).

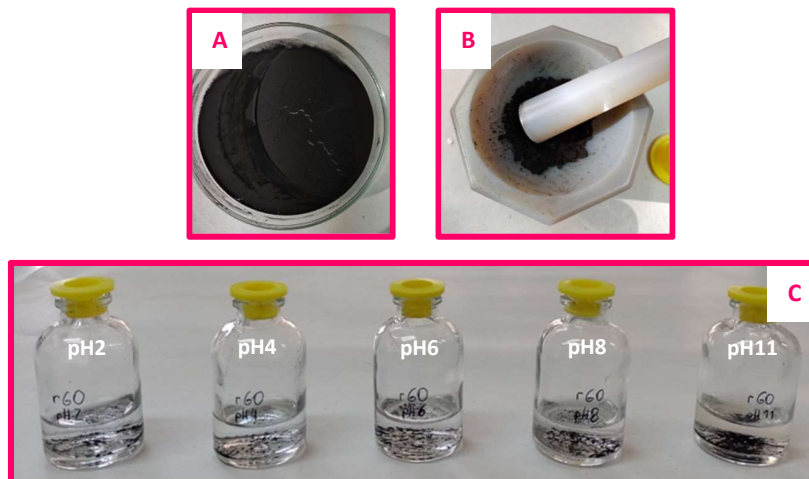


Figura 5.48: A y B) rGO luego de secado en estufa. C) Dispersiones de rGO de 250 mg L⁻¹ en agua a distintos pH.

Por su parte, en el rGO_m, como consecuencia de la reducción de GO* (Konkena and Vasudevan, 2012) y la formación de nanopartículas de Fe₃O₄, se observa una disminución importante del potencial negativo entre pH 2,00 y 6,00. La contribución de la carga positiva de la magnetita a valores de pH inferiores a 7,00 (Peralta et al., 2019) explica la pronunciada dependencia del potencial Zeta de los valores de pH (pH 2,00-6,00) para el sólido magnetizado.

Finalmente, el sGO, es el sólido que alcanzó los potenciales menos negativos en comparación a todos los sólidos analizados. Presentó un punto isoeléctrico en 5,30, lo que implica que a pH menores se encuentra con carga superficial positiva y a pH mayores, negativas. El injerto de APTMS generó una gran cantidad de grupos aminos libres en la superficie del GO*, con posibilidad de encontrarse protonados a pH ácidos (Bouazizi et al., 2019). Sin embargo, a pH alcalino se alcanzó potenciales Z con similar tendencia al resto de los sólidos. Se esperaba que tales propiedades fueran beneficiosas para la adsorción de moléculas principalmente aniónicas o, al menos, de aquellas que portan enlaces polares.

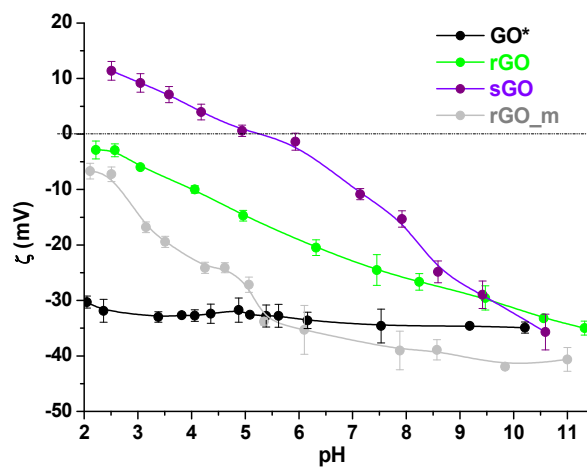


Figura 5.49: Potencial Zeta del GO*, rGO, sGO y rGO_m.

5.5.1.6 Microscopía electrónica de transmisión

De acuerdo a lo señalado en el “Capítulo 4 ” (4.5.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión), la estructura de la capa en el GO* resultante de la exfoliación del grafito se evidencia mediante análisis TEM (Figura 24_C). Como se informó en la literatura, la morfología arrugada se atribuye a la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales como grupos hidroxilo y carboxilo en el borde, y grupos carboxilo y epóxido en la parte interna de GO*. Por otro lado, en el rGO_m se produjo una red de grafeno con partículas de óxido de hierro incrustadas (Figura 5.50) . El diámetro medio de las nanopartículas de óxido de hierro (puntos oscuros) resultó ser inferior a 30 nm Figura A- 5.

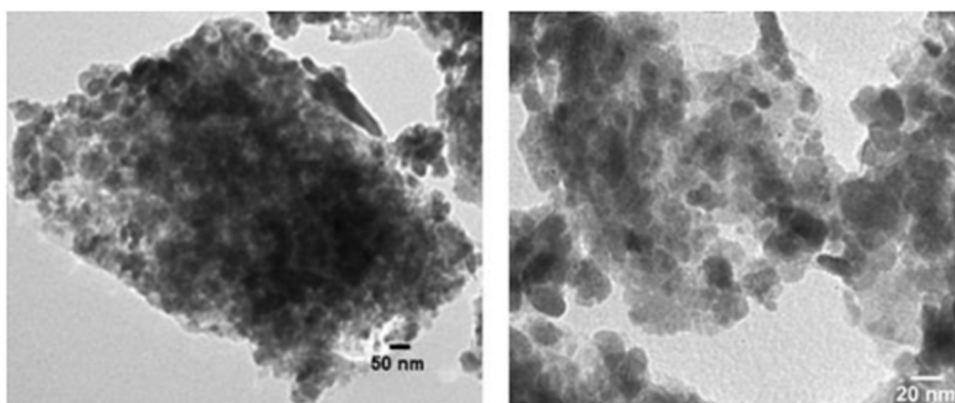


Figura 5.50: Imágenes TEM del rGO_m.

5.5.1.7 Área Superficial

Desde la oxidación del Gr_std y subsiguientes modificaciones de reducción y magnetización (sólidos rGO y rGO_m), pudo observarse que las áreas superficiales de los materiales obtenidos fueron aumentando Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Propiedades texturales de los sólidos: Gr_std, GO*, rGO y rGO_m.

Muestra	Área Superficial específica (m^2g^{-1}) ^a	Volúmen total de poro (cm^3g^{-1}) ^b
Gr_std	14,11	0,044
GO*	30,26	0,032
rGO	180,00	0,120
rGO_m	252,42	0,165

^aEl área superficial específica fue calculado por el método de BET.

^bEl volumen de poro fue calculado por el método de BJH.

Como hemos mencionado en el “Capítulo 4” (4.5.2.4 Área superficial BET), el aumento de área luego de la oxidación del Gr_std no fue significativo. Lo cual puede deberse a que el GO* es muy hidrofílico, y por tanto al no eliminar adecuadamente el agua presente en la muestra, puede tapar los poros y obtenerse por tanto valores de área menores. En base a estas observaciones, decidimos probar distintos modos de eliminación de humedad tanto para rGO como el rGO_m. Para el caso del rGO, se procedió a realizar en la muestra un tratamiento de sonicación en etanol/agua previa determinación. De esta forma se pudo apreciar entonces un aumento significativo en el área medida. Por otro lado, al sólido rGO_m, fue liofilizado según se indicó en la descripción de su síntesis, siendo éste el material que presentó mayor área superficial. La caracterización general de rGO_m muestra que se produjo una red de grafeno reducido bien definida con partículas decoradas de Fe_3O_4 .

Si bien se podría considerar que puede existir cierta contribución en el área por la presencia de la Fe_3O_4 , por ser una partícula de dimensiones nanométricas, en bibliografía se ha llegado a reportar partículas con un área de $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Mürbe et al., 2008). Por lo que podría pensarse que el proceso de secado aplicado representa a una variable de mayor impacto para dicho aumento. Si bien a nivel teórico se esperarían áreas muy superiores, en varios trabajos se han reportado valores semejantes a los obtenidos en este estudio (Bradder et al., 2011; El-Shafai et al., 2020; G. Li et al., 2013; Moges et al., 2022; Mürbe et al., 2008; Shan et al., 2018; Srinivas et al., 2011; Sui et al., 2013). En un informe anterior, se preparó un óxido de grafeno reducido magnético, siguiendo un protocolo similar a partir de un óxido de

grafeno comercial, obteniendo un material de área menor ($66,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que el sintetizado en este trabajo (Shan et al., 2018).

Consideramos que es de suma importancia optimizar los procesos de secado aplicados en esta clase de sólidos, en caso de pretender obtener áreas superficiales que puedan ser comparadas con los resultados publicados por otros autores.

5.5.2 Ensayos de Adsorción

5.5.2.1 Efecto Dosaje

Las **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y Figura 5.52, presentan la capacidad de adsorción del Gr_std frente al DIC y la CF a pH 5,00, respectivamente. Siendo muy baja para ambos compuestos, esto puede explicarse debido a la baja área superficial y la baja densidad de sitios activos en la superficie del Gr_std. En el caso del DIC también se llevó a cabo este ensayo a pH 7,00 (Figura 5.52), observándose un porcentaje de remoción menor, prácticamente nulo, lo cual se explica por las fuerzas de repulsión que se presentan, ya que el DIC se encuentra en forma aniónica y el Gr_std presenta un potencial Zeta negativo a dicho pH, además de la baja área superficial como se mencionó anteriormente.

142

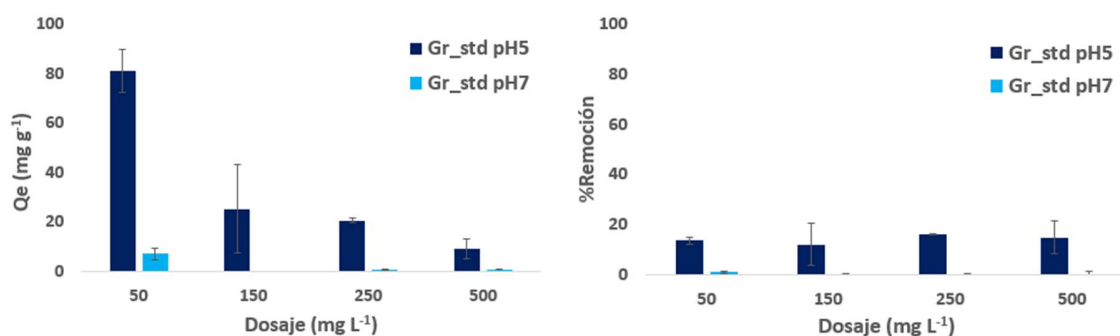


Figura 5.51: Efecto dosaje de Gr_std a pH 5 y pH 7 sobre la adsorción de DIC.

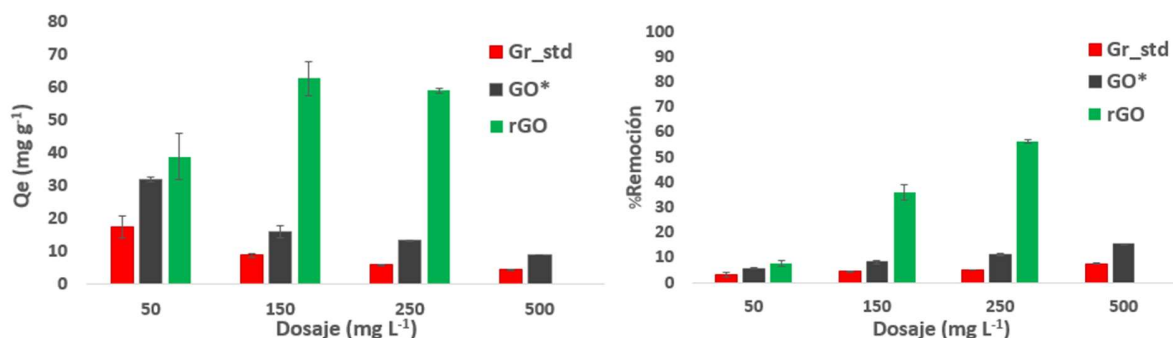


Figura 5.52: Efecto dosaje de Gr_std, GO* y rGO sobre la adsorción de CFa pH 5.

La baja adsorción del Gr_std frente a los CEs bajo análisis fue un dato importante para considerarlo como antecedente y reforzar la necesidad de funcionalizar los sólidos. Como se observa en la Figura 5.52, la adsorción de CF por parte del GO* no es significativa en las condiciones analizadas, pero resultó superior que la del Gr_std, lo cual puede deberse en parte al mayor grado de exfoliación del GO* y la posibilidad de alcanzar nuevos sitios activos, a partir de grupos funcionales oxigenados, pudiéndose formar enlaces de hidrógeno con los átomos de nitrógeno (Minyeong Hong, 2015; Yan et al., 2014). Resultados similares fueron obtenidos por Ahmed & Jung (2016) quienes reportaron que GO puede adsorber compuestos que contienen nitrógeno a través de interacción de puentes de hidrógeno. Además, Yan et al. (2014) también informaron que los grupos funcionales que contienen oxígeno pueden unirse a contaminantes orgánicos hidrofílicos a través de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, los resultados obtenidos seguían representando porcentajes de remoción muy bajos.

Por tratarse la CF de una molécula orgánica polar no iónica y el GO* presentar un potencial Zeta muy negativo, se consideró que otra posible modificación plausible de mejorar la capacidad de adsorción de CF sería la reducción del GO*, por lo que se obtuvo el rGO. Como se observa en la Figura 5.52, el rGO presentó un aumento sustancial en la capacidad de remoción de CF, esto se puede justificar debido que además de existir la posibilidad de establecerse interacciones del tipo puente de hidrógeno, con los grupos oxigenados remanentes, según la regla de Hückel, la CF es aromática y puede donar electrones π (Gibson and Fowler, 2014; Yaneva et al., 2015), por lo que las láminas de rGO pueden además adsorber moléculas donantes de carga como CF a través de interacciones π - π . Y también como se señaló en los resultados de

los ensayos de caracterización, el sólido reducido posee un área superficial significativamente mayor en comparación con sus sólidos precursores.

Realizando una comparación simultánea del efecto de la cantidad de sólido en la adsorción de CF para Gr_std, GO* y rGO, se pueden observar las siguientes tendencias:

- Por un lado, los tres sólidos presentaron un aumento del porcentaje de remoción al aumentar el dosaje de adsorbente, lo cual proporciona mayor cantidad de sitios de unión, en concordancia con lo analizado en el “Capítulo 3”. Sin embargo, tanto para el Gr_std y GO*, la capacidad de adsorción (Q_e , mg g^{-1}) disminuyó con el aumento de dosaje de adsorbente. Esto probablemente se relacione con la aglomeración de partículas lo que da como resultado la superposición de los sitios activos y la reducción del área de superficie efectiva en el adsorbente (Eaktasang and Suma, 2022; Sumathi and Alagumuthu, 2014).

- Por el contrario, al aumentar el dosaje de rGO la capacidad de adsorción (Q_e) también aumentó, ello puede deberse a una mayor disponibilidad de los sitios para la retención de CF, mediante interacciones π - π (Figura 5.52). A modo de aclaración, en dicha figura no se completó el porcentaje de remoción de CF correspondiente al dosaje de 500 mg L^{-1} , debido a que se observó en el espectro un corrimiento en la banda de absorción de la CF, lo que implica que la separación del sólido no fue efectiva y podría significar la existencia de interacción entre el rGO disperso y la CF en solución a través de los electrones π de ambas estructuras (

Figura 5.53).

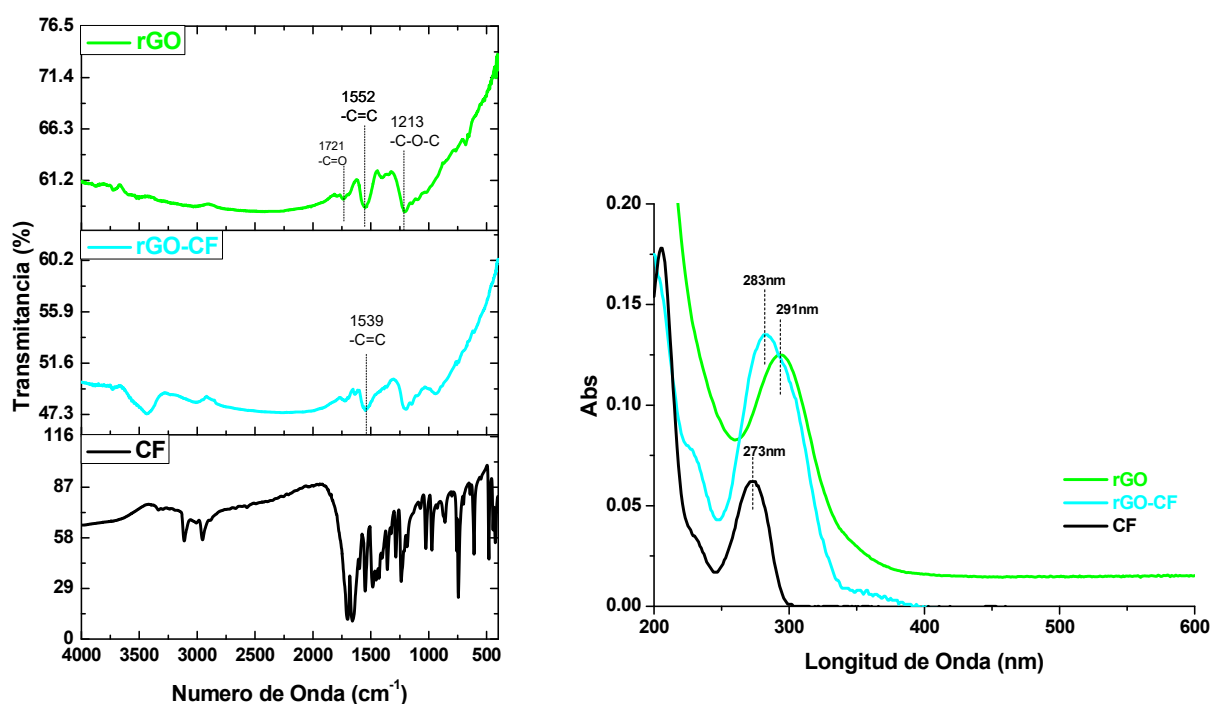


Figura 5.53: Análisis espectrofotométrico de CF. A) Espectro FTIR de rGO, adsorción rGO-CF y CF. B) Espectro de absorción de rGO, rGO-CF y CF.

Por otro lado, respecto a la adsorción del DIC, cabe aclarar que no se realizó ensayo de efecto dosaje con el GO* dado al alto potencial Zeta negativo de dicho sólido y el valor de pKa de DIC (que explicaría la existencia de especies negativas de DIC en un amplio rango de pH). Se intentó llevar a cabo ensayos de efecto dosaje con el rGO a pH 5,00 (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), observándose un corrimiento en las bandas de absorción correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del rGO y el DIC, para los distintos dosajes a partir del de 50 mg L⁻¹, esto implica la ineficaz separación del sólido y evidencia de interacciones entre el rGO con el DIC.

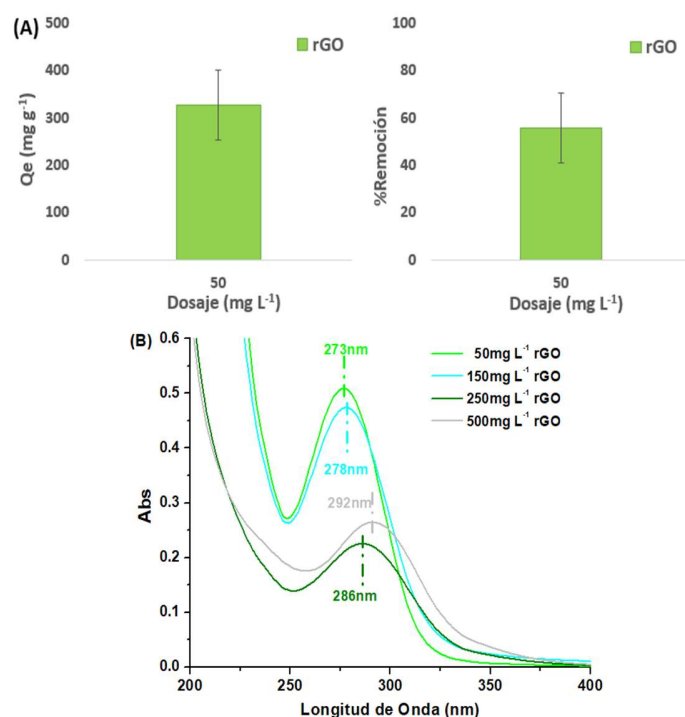


Figura 5.22: A) Capacidad de adsorción del rGO sobre la adsorción de DIC a pH 5, para un dosaje de 50 mg L (única concentración en equilibrio que pudo cuantificarse). B) Espectros de adsorción de rGO- DIC a pH5, corrimiento de la banda.

Los corrimientos en las bandas de absorción observados en algunos de los espectros correspondientes a los ensayos en los cuales se empleó el rGO, y por tanto la imposibilidad de cuantificar las concentraciones, implicó la necesidad de optimizar la separación del rGO. El rGO_m obtenido presentó una carga superficial más negativa que el rGO, por ello se realizaron ensayos de adsorción con CF y con la TC.

En relación a la CF, en este apartado solo se procede a presentar una prueba preliminar comparativa con el rGO_m y el rGO, empleando un único dosaje de 250 mg L^{-1} , concentración inicial de CF 30 mg L^{-1} y pH 5,00. De esta forma, como se observa en la (Figura 5.54) se obtuvo un porcentaje de remoción de 38,37% empleando rGO_m y un 56,45% empleando rGO (56,45%). Considerando que la proporción de Fe_3O_4 presente en el sólido magnetizado (determinada por calcinación) es de un 64 %, la diferencia entre ambos sólidos no es apreciable. En el próximo capítulo (“Capítulo 6”) se desarrollará con mayor profundidad los ensayos de adsorción del rGO_m con la CF.

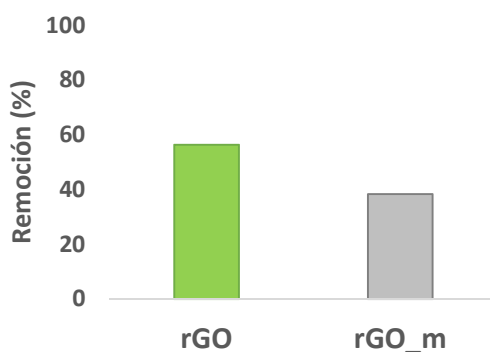


Figura 5.54: Porcentaje de Remoción de CF para rGO y mGO: Ci de CF 30 mg L^{-1} , pH 5,00 y dosaje de 250 mg L^{-1} .

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos del efecto del dosaje de la TC con los sólidos: GO*, rGO y rGO_m a pH 5,00 (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). A pH 5,00 la TC se encuentra en su forma zwitteriónica (Figura 29: Efecto del pH en presencia de Ca^{2+} sobre la adsorción de TC en GO*. Dosaje de GO* 250 mg L^{-1} y concentración inicial de TC de 30 mg L^{-1}).

Figura 30: Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de rGO con ácido ascórbico. Figura 31), y como puede observarse, las capacidades de adsorción son mayores para los sólidos rGO y rGO_m, siendo comparables entre sí. En esta clase de sólidos es posible que se establezcan mayoritariamente interacciones del tipo π - π con la TC además de presentar áreas superficiales elevadas (Hu et al., 2017; Huízar-Félix et al., 2019). Probablemente, su elevado potencial Zeta negativo, así como su menor área superficial, hacen menos favorable la adsorción de las especies zwitteriónicas de la TC sobre el GO*.

La mayor adsorción de TC se pudo observar en el sólido rGO_m, aunque como se mencionó la diferencia no es realmente significativa respecto al rGO. Sin embargo, se podría considerar que es debida

a la mayor área superficial del rGO_m respecto a los otros sólidos. Aquí también se verifica que a mayor dosaje el porcentaje de adsorción aumenta, tal como se desarrolló en el “Capítulo 3”.

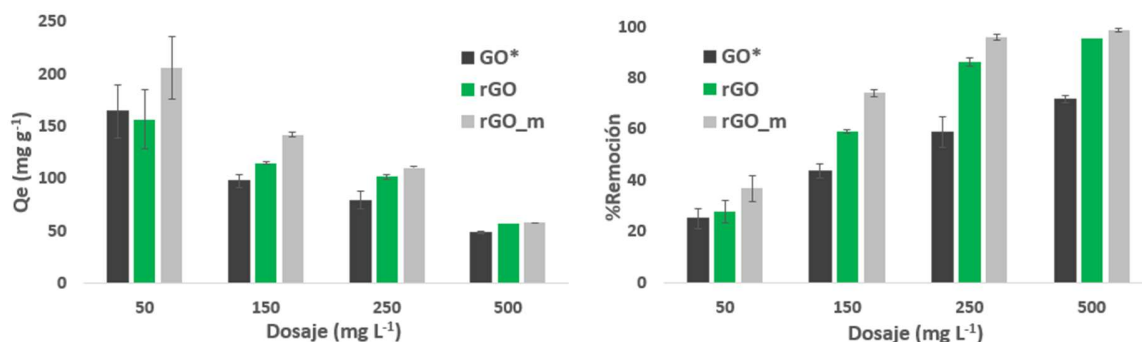


Figura 5.24: Efecto dosaje de GO*, rGO y rGO_m sobre la adsorción de TC.

Los resultados obtenidos a partir del estudio del efecto dosaje del sGO en la capacidad de adsorción de AAS a pH 3,50 se presentan en la Figura 5.55. En la cual se muestra que la eficiencia de eliminación del AAS aumentó en un 35 % cuando el dosaje de adsorbente aumentó de 50 a 500 mg L^{-1} , esto en concordancia con lo planteado en el “Capítulo 3” indica que, una mayor concentración de adsorbente proporciona mayor cantidad de sitios activos. Por el contrario, la capacidad de adsorción (Q_e) disminuyó con la dosaje de adsorbente, debido al incremento de la proximidad de la superficie y disponibilidad de sitios activos por unidad de masa, por lo que algunos sitios pudieran no ser ocupados (Wong et al., 2018). Resultados comparables obtuvo Al-Khateeb et al. (2014) en sus estudios del efecto del dosaje de adsorbente para los cuales empleó 200, 500, 1000, 1500 y 2000 mg L^{-1} de nanoplaquetas de grafeno logrando porcentajes de remoción de AAS de 25.0%, 44.6%, 62.3%, 79,1% y 94.3%, respectivamente.

Sin embargo, debido a que el sGO presentó potenciales Zeta positivos relativamente bajos, así como un punto isoeléctrico muy próximo al pKa del AAS, no permitió aprovechar las capacidades de adsorción en un rango de pH más amplio. Siendo que el pKa del APTMS es de 9,60 (del grupo amino), los resultados obtenidos podrían sugerir que el grado de silanización alcanzado no fue del todo eficiente.

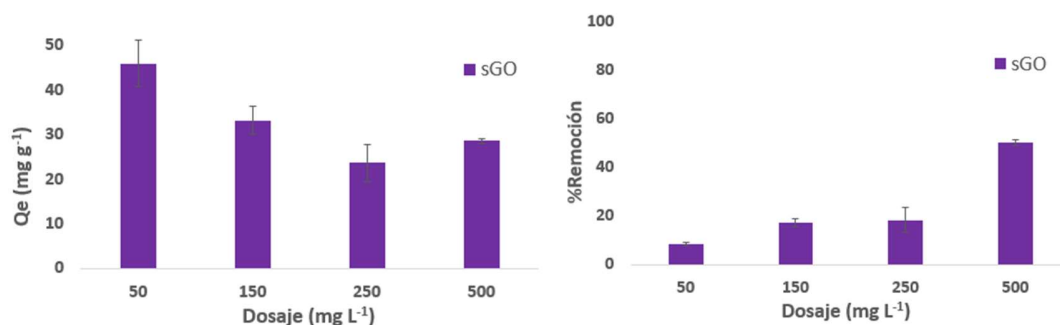


Figura 5.55: Efecto dosaje sGO sobre la adsorción de AAS.

5.5.2.2 Isotermas

La Figura 5.56 muestra las isotermas obtenidas para la CF con Gr_std y GO*. La capacidad de adsorción alcanzada por el Gr_std es muy baja, 10,82 mg g⁻¹, presentando cierto aumento, tras su oxidación, el GO* obtenido alcanzó un valor de Q_{máx} de 17,44 mg g⁻¹. Dado que la diferencia en el área superficial de ambos sólidos no es significativa (Tabla 4.3), se podría considerar que el aumento en la adsorción se deba a una mayor disponibilidad de sitios activos para la CF, atribuible a los grupos oxigenados.

En bibliografía se han encontrado diversos trabajos en los cuales se han utilizado diferentes adsorbentes carbonosos para adsorber la CF (Al-Khateeb et al., 2014; Chung et al., 2017; Galhetas et al., 2014; Sotelo et al., 2014). Galhetas et al. (2014) han usado carbones activados con K₂CO₃ y su capacidad de adsorción de CF osciló entre 169,5 y 434,8 mg g⁻¹. Sotelo et al. (2012) estudiaron la adsorción de varios CEs, entre ellos la CF, provenientes del agua ultrapura y del efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales municipal con tres materiales carbonosos: carbón activado, nanotubos de carbono de paredes múltiples y nanofibras de carbono, obteniendo los siguientes valores de Q_{máx}: 271,0, 41,6 y 28,3 mg g⁻¹, respectivamente. Al-Khateeb et al. (2014) utilizaron nanoplaquetas de grafeno (GNP) para adsorber CF y encontraron su máxima la capacidad de adsorción de 19,72 mg g⁻¹. En otro estudio (Chung et al., 2017) compararon la adsorción de CF en grafito y dos grafitos modificados, uno mediante un proceso de exfoliación electroquímica (GSEE) y el otro mediante un proceso de exfoliación electroquímica/oxidante (GSEEO), en dicho estudio, el Q_{máx} de GSEEO modificado alcanzó 1000 mg g⁻¹, en contrapartida con el grafito y el GSEE que presentaron muy baja capacidad de adsorción.

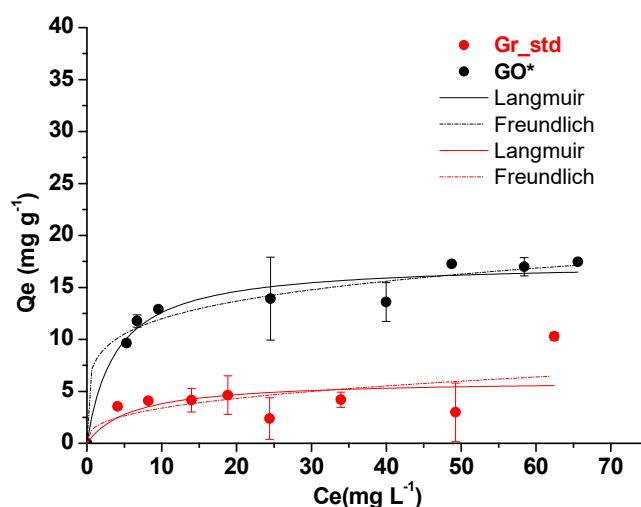


Figura 5.56: Isotermas de adsorción de CF en Gr_std y GO*.

Entre las modificaciones planteadas, la silanización tenía por objeto obtener un sólido que fuera capaz de remover especies negativas. En estos ensayos se compararon en las mismas condiciones experimentales que el efecto del dosaje (pH 3,50 y 22°C), pero con una concentración de sólido de 250 mg L⁻¹, para la remoción de AAS en medio acuoso utilizando Gr_std, GO* y sGO. Puede apreciarse en la Figura 5.57 y en la Tabla 4 que tanto el Gr_std como el GO* no lograron la remoción de dicha sustancia, dado que ambos sólidos presentan carga superficial negativa. Sin embargo, al ponerlo en contacto con el sGO, este sólido logró una capacidad de remoción máxima de 30,19 mg g⁻¹. Estos resultados confirmaron que dicha funcionalización permitió una mejora importante en la capacidad de remoción. La presencia de grupos aminos en la estructura del sólido favorecen la adsorción de AAS, ya que posibilitan interacciones del tipo ácido-base además de puentes de hidrógeno, y la presencia también de grupos funcionales oxigenados contribuyen a la posibilidad de establecer interacciones π - π con el AAS (Akpotu and Moodley, 2018; Tang et al., 2018; Zhou et al., 2019).

Si bien en bibliografía se informan distintos materiales empleados para la adsorción de AAS, entre los sólidos carbonosos encontramos el trabajo de Tang et al. (2018), en el cual se informó un GO con una capacidad máxima de adsorción de AAS de 33,64 mg g⁻¹. Por su parte, Zhou et al. (2019) trabajaron con polímeros hiperentrecruzados (HCLP) químicamente funcionalizados con una amina primaria (-NH₂), anilina, para la adsorción eficiente de compuestos aromáticos. El polímero modificado An-HCLP, se evaluó mediante la adsorción de ácido salicílico (o ácido 2-hidroxibenzoico, similar a la estructura del AAS y a partir del cual se obtiene el mismo) en soluciones acuosas. Los resultados indicaron que An-HCLP presentó Q_{máx} mayor que HCLP (574,7 mg g⁻¹ y 333,3 mg g⁻¹, respectivamente), verificando la conclusión a la cual

habían arribado, que la presencia del grupo amino permitía la interacción ácido-base y puentes de hidrógeno, los cuales representaron las principales fuerzas motrices, que permitieron mejorar la adsorción. Por su parte, también se han reportado sólidos carbonosos con capacidades de remoción sustancialmente superadoras al sGO para adsorber AAS, como es el caso de los trabajos de Akpotu & Moodley (2018) y Wong et al. (2018), en los cuales se emplearon carbón activado y MCM-41 recubiertos con GO y rGO, respectivamente (Akpotu and Moodley, 2018; Wong et al., 2018). En la Tabla 5.5 se presentan los valores de capacidad máxima de adsorción ($Q_{m\acute{a}x}$) obtenido en este estudio y se comparan con los valores de otros estudios recientes. Por lo que es posible ver la aplicación potencial del sGO para la eliminación de productos farmacéuticos como el AAS.

Tabla 5.5: Capacidades máximas de adsorción de AAS en algunos adsorbentes informados.

Adsorbente	$Q_{m\acute{a}x}$ obtenido ($mg\ g^{-1}$)	Referencia
GO	33,64	Tang et al. (2018)
Polímero hiperentrecruzados funcionalizado con anilina (An-HCLP)	574,7	Zhou et al. (2019)
carbón activado preparado a partir de hojas de té	178,58	Wong et al.(2018)
MCM-41 recubiertos con GO	322,6	Akpotu & Moodley (2018)
MCM-41 recubiertos con rGO	555,6	Akpotu & Moodley (2018)
Nanoplaquetas de grafeno	12,98	Al-Khateeb et al. (2014)
Nanotubos de carbono multipared funcionalizados (FMCNT)	58	Elamin et al. (2019)
Prístinos nanotubos de carbono multipared (PMCNT)	41	Elamin et al. (2019)
Compositos de MCM-41 de sílice mesoporosa con óxido de hierro	6,19	(Teo et al., 2016)
Óxido de grafeno silanizado (sGO)	30,19	Este estudio

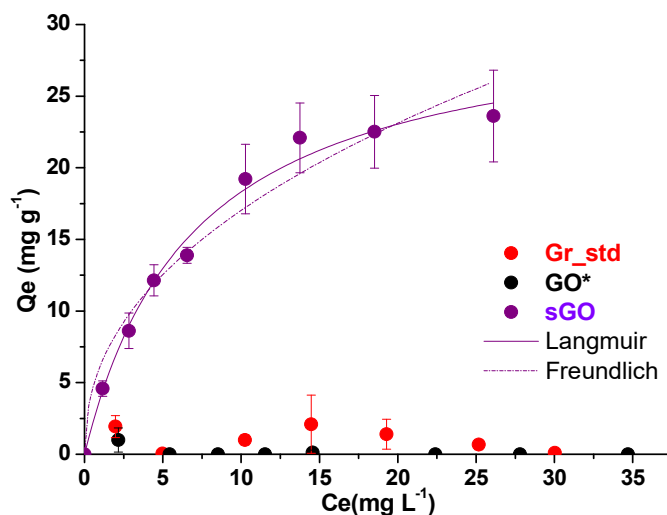


Figura 5.57: Isotermas de adsorción de AAS en Gr_std, GO* y sGO.

Como se muestra en la Tabla 4, los valores de los coeficientes de correlación (R^2) correspondientes a los ajustes obtenidos en las distintas isothermas tanto para el modelo de Langmuir como Freundlich, no presentan diferencias apreciables, salvo los ajustes correspondientes al Gr_std.

Tabla 4: Parámetros de isothermas de adsorción para la adsorción de CF en Gr_std y GO*, y AAS en sGO.

Emergente	Sólido	Langmuir		Ferundlich	
CF	Gr_std	Q_{máx} (mg g⁻¹)	10,80	K_F (mg g⁻¹)	1,80
		K_L (L mg⁻¹)	0,09	N	0,40
		R²	0,70	R²	0,83
	GO*	Q_{máx} (mg g⁻¹)	17,44	K_F (mg g⁻¹)	7,74
		K_L (L mg⁻¹)	0,26	N	0,19
		R²	0,95	R²	0,96
AAS	sGO	Q_{máx} (mg g⁻¹)	30,20	K_F (mg g⁻¹)	4,91
		K_L (L mg⁻¹)	0,14	N	0,54
		R²	0,99	R²	0,96

A partir de las ecuaciones desarrolladas en el “Capítulo 3”, obtenidas por ajustes de Langmuir (Tabla 4), se realizaron las representaciones de “f_{ads} vs D”. Como se muestra en la Figura 5.58, para las concentraciones iniciales usadas en estos experimentos, para alcanzar f_{ads} próximos a 1 (100 % PA), se requieren dosajes del orden de los g L⁻¹. Por ejemplo, en el caso de la CF para alcanzar porcentajes de remoción próximos al 80% se requerirían dosajes superiores al 2 y 5 gL⁻¹ tanto de GO* y Gr_std, respectivamente.

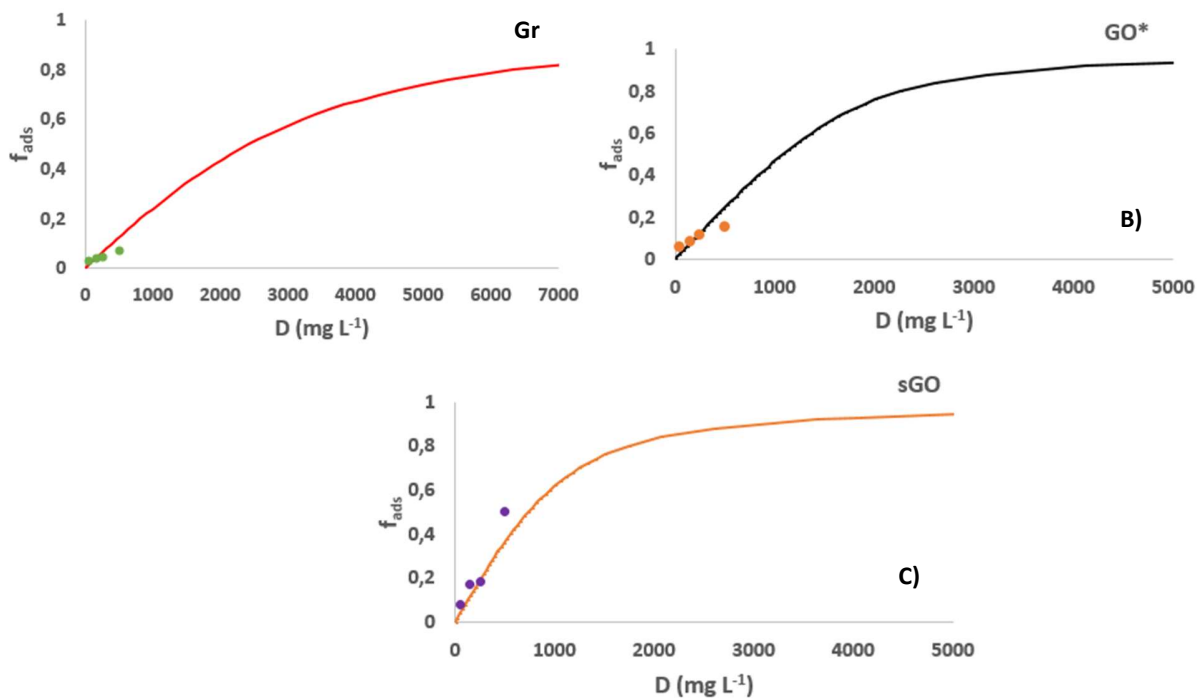


Figura 5.58: Datos de f_{ads} versus D (círculos) para la adsorción de: A) CF en Gr a pH 5,00; B) CF en GO* a pH 5,00; C) AAS en sGO a pH 3,50, junto con la predicción de la ec. 10 (línea), empleando en cada caso los parámetros obtenidos en los ajustes de Langmuir.

5.5.2.3 Efecto del pH

El AAS presenta un $pK_a=3,49$, por lo tanto, se espera que a pH menores a su pK_a se encuentre en su forma neutra, y a pH mayores deprotonado, con carga negativa. Como vimos, el punto isoeléctrico del sGO era de 5,30, por lo tanto, al observar la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede apreciar que el AAS alcanza su mayor porcentaje de remoción alrededor del pH 3,50 y comienza a decrecer a partir de ese valor, tanto si el pH aumenta o disminuye. Este comportamiento puede explicarse debido a que, a un pH de 3,50, el AAS se encuentra con presencia de 50% de especies neutras y 50% de especies cargadas negativamente. Además de ello, la magnitud del potencial Zeta del sólido es baja, por lo que esta condición contribuye a aumentar la afinidad entre el AAS y el sólido.

Luego, a medida que el pH disminuye, la superficie del sólido se vuelve más positiva, y el AAS se encuentra en su forma no ionizada mayoritariamente, lo que resulta en una disminución gradual en el porcentaje de remoción. Por otro lado, al aumentar el pH, se observa que entre los valores de 3,50 y 4,00, no hay diferencias significativas. Esto se debe a que, en este rango de pH, predominan las especies neutras

del AAS, y el potencial del sólido se mantiene prácticamente neutro. Sin embargo, a valores aún mayores de pH, se puede observar una brusca disminución en el porcentaje de remoción debido a las fuerzas de repulsión que se generan entre las especies negativas del AAS y la carga superficial negativa del sólido.

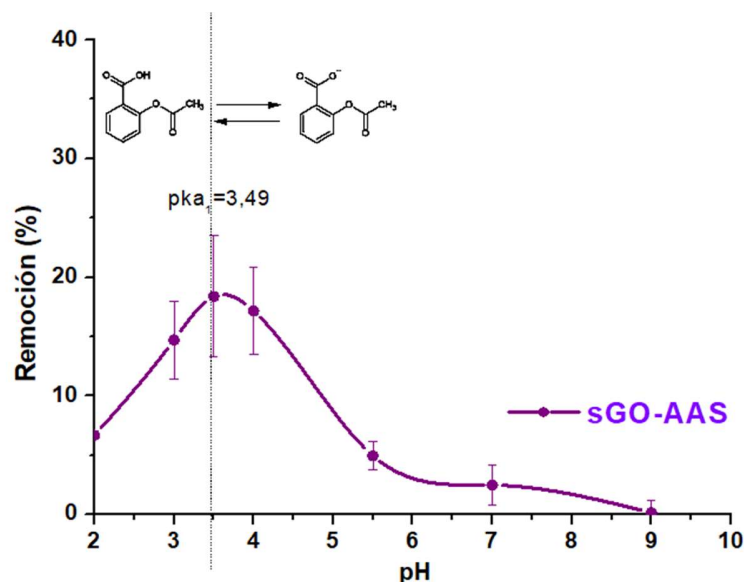


Figura 5.29: Efecto del pH en la adsorción de AAS en sGO.

5.6 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se obtuvieron evidencias experimentales que indican que fue posible llevar a cabo las funcionalizaciones propuestas. La reducción del GO* permitió obtener un sólido con mayor hidrofobicidad y mejoró la adsorción de CF en comparación con los sólidos precursores. El sólido magnético, rGO_m, presentó mayores porcentajes de remoción de TC respecto al rGO y GO*, y una óptima separación de las nanopartículas magnetizadas. En cuanto al material silanizado, es importante destacar que se logró la adsorción de especies aniónicas, aunque en un rango de pH limitado. Dichos valores pueden atribuirse a que el grado de silanización alcanzado en el sGO no fue del todo óptimo.

También como se indicó, tanto para la remoción de CF como de AAS para alcanzar altos porcentajes de adsorción se requerirían dosajes muy elevados de sólidos analizados.

En cuanto al sólido magnetizado, el cual logró también una mejor performance frente a la adsorción de CF respecto al GO*, consideramos la posibilidad de su aplicación en fotodegradación de moléculas orgánicas. En el próximo capítulo desarrollaremos estos aspectos.

CAPITULO 6. Fotodegradación

6.1 Introducción

Debido a la amplia distribución, persistencia y posible toxicidad de la CF, se han desarrollado materiales para adsorberla y eliminarla del medio acuoso en el que se encuentra (Shi et al., 2022). La investigación de los últimos años se ha orientado constantemente hacia el desarrollo de métodos eficientes o alternativas novedosas a los procedimientos convencionales de eliminación de contaminantes.

Como se mencionó previamente, la adsorción se ha utilizado ampliamente como método de remoción de contaminantes debido a su simplicidad y bajo costo. Este método es especialmente adecuado para contaminantes que no se biodegradan fácilmente y aquellos que están presentes en pequeñas concentraciones (Evgenidou et al., 2015). Los adsorbentes propuestos se basan en materiales porosos con una superficie elevada. Los sólidos porosos utilizados pueden ser de naturaleza orgánica, como carbón activado, biocarbón y biosorbentes, o inorgánicos, como en el caso de los aluminosilicatos. Además, pueden ser de naturaleza mixta, como en los materiales híbridos o nanocompositos (Bachmann et al., 2021). El GO y el rGO son dos materiales de carbono atractivos con excelente rendimiento de adsorción debido a sus propiedades fisicoquímicas, reciclabilidad y fácil producción. En la literatura, además de los resultados obtenidos en capítulos anteriores, se han informado pruebas de equilibrio y cinética en batch para evaluar el rendimiento de adsorción de diferentes materiales carbonosos. En estos materiales, como el grafeno y derivados, la superficie presenta electrones π -aromáticos debido a la estructura laminar $C sp^2$, junto con un número significativo de grupos funcionales nitrogenados, oxigenados y polares que exhiben un comportamiento hidrófilo disponible para interacciones π - π y dipolo-dipolo. Se han realizado numerosas investigaciones para adsorber CF con carbón activado (Onaga Medina et al., 2021), grafeno (Al-Khateeb et al., 2014) y derivados de grafeno, específicamente óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, porque son más fáciles de obtener que el grafeno y poseen una mayor estabilidad en disolventes polares (p. ej., agua) (Petrucci et al., 2019). En estos experimentos informados, la muestra acuosa posterior a la adsorción se recogió y se filtró o centrifugó para analizar las concentraciones residuales de CF. Aunque se obtuvieron buenos rendimientos de adsorción, los métodos de separación y recuperación del material adsorbente fueron costosos y consumieron mucho tiempo. Recientemente, las nanopartículas magnéticas, especialmente los óxidos de hierro, han atraído especial atención como adsorbentes debido a su alta capacidad de adsorción, propiedades magnéticas y biocompatibilidad, constituyendo una excelente alternativa para su uso como adsorbentes (Huang et al., 2019; Peralta et al., 2020). La integración de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro, como magnetita (Fe_3O_4) o maghemita (Fe_2O_3), con derivados del grafeno puede conducir a la formación de

nanocompuestos con características destacadas para la eliminación de contaminantes de las aguas (Qiu et al., 2018).

Estos nanocompuestos poseen una alta capacidad de adsorción y se pueden separar fácilmente con un imán, superando los problemas de separación de los materiales a base de grafeno. Además, los nanocompuestos derivados de óxido de hierro y grafeno tienen la capacidad de realizar la degradación de contaminantes orgánicos en aguas mediante el proceso foto-Fenton. Bajo una irradiación luminosa adecuada en presencia de H_2O_2 , estos nanocompuestos son capaces de generar radicales hidroxilos ($\bullet OH$), una especie reactiva de oxígeno (ROS) con alto potencial de oxidación. Los $\bullet OH$ son capaces de degradar contaminantes orgánicos a moléculas más pequeñas y eventualmente a CO_2 , agua y sales (Shi et al., 2022). El proceso foto-Fenton es reconocido por ser respetuoso con el medio ambiente, por su eficiencia y viabilidad técnica en tratamientos de agua (Kumar et al., 2019). En los últimos años, se han probado nanocompuestos de derivados de óxido de hierro y grafeno para la captura y degradación de contaminantes orgánicos, como el azul de metileno (Imran et al., 2021) y la tetraciclina (Shan et al., 2018). Uno de los principales inconvenientes del uso de sistemas foto-Fenton es el pH de la muestra de agua y la fuente de irradiación. Muchos sistemas foto-Fenton necesitan valores de pH bajos, alrededor de 3,00, para lograr tasas de degradación significativas, lo que limita su aplicabilidad (Zubir et al., 2014). Además, dado que se requieren fuentes de irradiación de luz ultravioleta para la generación de ROS, el costo del tratamiento aumenta (Ramírez-Ubillus et al., 2022). Por lo tanto, existe un mayor interés en diseñar nanocompuestos que puedan aplicarse en tratamientos de agua en condiciones más cercanas a las ambientales. En relación a la degradación de CF, existen pocos informes que evalúen la capacidad de degradación a pH superiores a 3,00, utilizando nanomateriales a base de magnetita y materiales carbonosos.

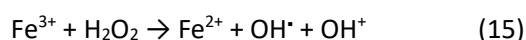
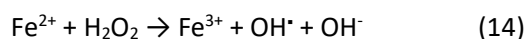
Hasta donde sabemos, solo en el trabajo de Ramírez Ubillus y colaboradores (Ramírez-Ubillus et al., 2022) se aplicaron nanocompuestos derivados de óxido de hierro-grafeno como catalizadores en el proceso de degradación del CF a diferentes valores de pH. Los ensayos se realizaron en soluciones de cafeína de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, con una dosis de catalizador sólido de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, bajo exposición directa a la luz UV. Los resultados obtenidos demostraron el importante papel del GO como soporte de magnetita, obteniendo un catalizador de alto rendimiento para generar radicales $\bullet OH$ con bajo consumo de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, se obtuvo un alto nivel de degradación de CF con una concentración inicial de CF baja y con una fuente de irradiación de luz UV.

En este Capítulo se desarrolla el empleo del sólido magnético rGO_m obtenido por medio de la reducción de GO* ("Capítulo V"), mediante iones ferrosos y la generación simultánea de nanopartículas

de magnetita en las láminas de rGO producidas. Se probó el nanocompuesto para determinar la reducción de la concentración de CF en medios acuosos mediante adsorción y degradación en condiciones de pH foto-Fenton estándar (es decir, pH = 3,00) y condiciones ácidas suaves (es decir, pH = 5,00) bajo luz solar simulada.

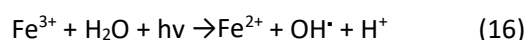
6.1.1 Fotodegradación. Generalidades

La fotodegradación sensibilizada se ha usado para degradar y/o mineralizar una variedad de compuestos orgánicos, siendo algunos de ellos de gran uso doméstico, industrial o agrícola (Kumar et al., 2019). La investigación en tecnologías como la oxidación fotocatalítica, alternativa a procesos de oxidación tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito), está plenamente justificada para estos fines. Los sistemas de oxidación avanzada, en los que se combina la energía radiante ultravioleta y un oxidante, como aire, en presencia de semiconductores estables, como el dióxido de titanio o el reactivo Fenton, se presentan como una alternativa sencilla y económica para la mineralización completa de compuestos orgánicos, para la adecuación de efluentes industriales a su vertido y posterior tratamiento de redes de saneamiento (Gogate and Pandit, 2004). La reacción de Fenton o foto-Fenton es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilos que consiste en la adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno; esta adición es conocida como reactivo Fenton, y tiene como resultado uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3,00). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica, que generan los radicales por medio de las siguientes reacciones (Gogate and Pandit, 2004; Thomas et al., 2021).



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilos reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos que aceleran el grado de oxidación. Pero también se ha estudiado cómo la radiación UV/visible acelera las reacciones Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+}), favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición indeseable de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3,00, lo cual hace necesaria su separación, mediante un proceso adicional de tipo coagulación,

sedimentación o filtración. Además, algunos intermediarios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos (Gogate and Pandit, 2004; Thomas et al., 2021). En las reacciones de Fenton tradicional el Fe^{2+} actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 dando lugar a la formación de radicales $\text{OH}^\bullet$ (reacción 14). En esta reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que los Fe^{2+} se consumen y la reacción finalmente se detiene. Este problema se intenta solucionar mediante la regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+} reduciendo el ión férrico según la reacción 16 (Thomas et al., 2021).



En un sistema homogéneo, toda la reacción ocurre en fase líquida, y en un sistema heterogéneo, la reacción ocurre en la superficie del catalizador (Kumar et al., 2019). Durante el proceso Fenton heterogéneo, los procesos de adsorción y difusión juegan un papel importante y demuestran ser beneficiosos para el rendimiento. Los radicales hidroxilos pueden eliminar e- de cualquier molécula para formar anión hidroxilo. El primer paso es más rápido debido a la rápida formación de radicales $\text{OH}^\bullet$, pero se vuelve más lenta debido a la disminución de iones Fe^{2+} y la formación de radicales $\text{OOH}^\bullet$ menos reactivos (Kumar et al., 2019). Sin embargo, la generación de radicales $\text{OH}^\bullet$ y el rendimiento general se mejora mediante la irradiación de luz ultravioleta durante un proceso foto-Fenton. En el proceso foto-Fenton, la cantidad de Fe^{2+} requerido es bastante menor. Las reacciones de Fenton y foto-Fenton se utilizan ampliamente para el tratamiento y desinfección del agua.

Los principales obstáculos asociados con la reacción foto-Fenton homogénea son su estrecho rango de pH y la necesidad de eliminar los lodos de hierro después de la reacción; ambos suman al costo del tratamiento del agua. Por lo tanto, el desarrollo de materiales de bajo costo, eficientes y que respondan a la luz visible para realizar la reacción de Fenton alrededor del pH neutro es un área activa de investigación en los Procesos de Oxidación Avanzados (Hou et al., 2013; Lv et al., 2010; O'Dowd and Pillai, 2020).

6.2 Hipótesis

El hecho de poder separar el rGO_m mediante aplicación de un imán externo posibilita simplificar su reutilización de manera práctica y sencilla. Además, se busca emplearlo para la adsorción de moléculas

que puedan interactuar con el mismo mediante interacciones π - π y dipolo-dipolo, lo que haría factible su regeneración.

Contar con partículas del Fe_3O_4 en la estructura de nuestro sólido, permite aplicarlo como un reactivo de Fenton y hacerlo viable para la degradación de moléculas orgánicas por fotodegradación.

6.3 *Objetivos*

- Evaluar la capacidad de adsorción de CF en rGO_m.
- Probar ciclos de reuso del rGO_m frente a la adsorción de CF en ensayos en batch.
- Evaluar la degradación de CF por reacciones de fotofenton empleando el sólido rGO_m.
- Analizar si existe sinergia en la disminución de concentración de CF, por efecto de adsorción y fotodegradación.
- Analizar el efecto del pH, cantidad de H_2O_2 y dosaje de sólido fotocatalizador en la disminución de la concentración de CF.
- Evaluar el mecanismo involucrado en la fotodegradación.

159

6.4 *Materiales y métodos*

6.4.1 *Materiales*

Para los ensayos de adsorción y fotodegradación se emplearon los sólidos sintetizados GO* (“Capítulo 4”) y rGO_m (“Capítulo 5”). Para la obtención de Fe_3O_4 se emplearon las sales de hierro $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Cicarelli) y $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Cicarelli) e hidróxido de amonio NH_4OH con una pureza del 28-30% (Cicarelli).

La sustancia estudiada como contaminante emergente fue la CF (con pureza de 99%, Sigma-Aldrich) la cual fue utilizada sin purificación adicional. Se usaron soluciones de NaOH y HCl para ajustar el pH. En la fotodegradación se empleó además peróxido de hidrógeno (30% v/v, Anedra).

6.4.2 *Síntesis de la Fe_3O_4 por el método de coprecipitación*

Para la síntesis de la magnetita por coprecipitación primero se disolvieron 1,000 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ y 0,435 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ en un balón de 50 mL de dos bocas con 25 mL de agua ultrapura y se lo llevó a un baño de glicerina a 80 °C sobre un calentador/agitador magnético. Para prevenir oxidaciones no deseadas se burbujeó N_2 durante toda la experiencia para desplazar el O_2 de la solución y del balón. Una vez alcanzada la temperatura deseada se agregó rápidamente 3,33 mL de NH_4OH al 25-30% y se dejó reaccionar durante 30 min a temperatura constante. Finalmente, se separó aplicando un imán externamente y se llevaron a cabo lavados con agua ultrapura. Con este proceso se obtuvo la Fe_3O_4 .

6.4.3 Estudios de adsorción

Se seleccionó la CF como fármaco modelo de CEs para explorar su comportamiento de adsorción debido a su estabilidad y alta solubilidad en agua.

Todos los estudios de adsorción se realizaron a 22 ± 1 °C por duplicado.

6.4.3.1 Cinéticas de adsorción

Se realizó la cinética de adsorción para evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Si bien en el apartado 5.4.4 Ensayos de Adsorción, se indicó una estimación prudencial de 24h para alcanzar el equilibrio, en este capítulo se llevaron a cabo concretamente dichos ensayos para poder optimizar tiempos en los estudios siguientes de reuso y fotodegradación. Las cinéticas se realizaron en erlenmeyers de vidrio tapados de 500 ml utilizando una concentración inicial de CF de 30 mg L^{-1} , utilizando un dosaje de 67 mg L^{-1} de rGO_m a pH fijo (3,00 y 5,00). La dispersión se agitó continuamente con un agitador orbital (200 rpm) a temperatura constante, se retiraron alícuotas de la dispersión en diferentes tiempos de contacto, se separaron inmediatamente (mediante un imán) y el sobrenadante obtenido se utilizó para la cuantificación de CF.

6.4.3.2 Isotermas de adsorción

Se llevaron a cabo estudios de adsorción en condiciones de equilibrio para investigar la capacidad de eliminación a diferentes concentraciones de CF ($5\text{-}140 \text{ mg L}^{-1}$) por rGO_m (250 mg L^{-1}). Para comparar las capacidades de adsorción, también se realizaron ensayos con GO* como adsorbente. Los experimentos de adsorción en batch se llevaron a cabo en viales de vidrio con una cantidad conocida de adsorbente en 10 ml de soluciones de CF. Los sistemas se agitaron continuamente con un agitador orbital (200 rpm),

luego se separó el sólido (magnéticamente o mediante centrifugación) y el sobrenadante se usó para la cuantificación.

La capacidad de adsorción en equilibrio (Q_e) se calculó con la ecuación 3 (4.4.6 Ensayos de Adsorción).

6.4.3.3 *Regeneración y reuso del adsorbente rGO_m*

Cada ciclo de reuso constó de dos etapas: adsorción y regeneración. Para la etapa de adsorción, se pusieron en contacto 62,5 mg de rGO_m con 250 mL de solución de CF de 30 mg L⁻¹ en agitación hasta alcanzar el equilibrio. Después de la separación magnética, se retiró una alícuota acuosa para determinar la concentración de equilibrio de CF y se descartó el sobrenadante restante. Posteriormente, para la etapa de regeneración, al rGO_m con CF adsorbido se le agregaron 100 mL de una mezcla de agua-etanol (50:50) y la dispersión se agitó durante 60 min. El sólido se separó magnéticamente y el rGO_m regenerado se reutilizó para experimentos posteriores de sorción de CF.

6.4.4 *Estudios de fotodegradación*

161

6.4.4.1 *Experimentos de foto-Fenton*

Los experimentos de degradación se llevaron a cabo por duplicado a temperatura ambiente en un matraz Pyrex que contenía 150 ml de solución de CF (30 mg L⁻¹) con una cantidad medida de catalizador a un pH previamente ajustado y con agitación continua. El matraz se mantuvo en la oscuridad los primeros 30 min para lograr los equilibrios de adsorción-desorción entre las moléculas del contaminante y la superficie del catalizador antes de la irradiación. Posteriormente, se añadió una cierta cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al equipo experimental y se comenzó con la irradiación de luz. Se utilizó un aparato de Abet Technologies (modelo 11002 SunLite) para simular la irradiación de luz solar (lámpara de arco de xenón de 100 w). Después de tiempos seleccionados, se tomó una muestra y se separó el catalizador magnético con un imán de neodimio externo. Luego, el sobrenadante se analizó mediante HPLC para cuantificar la CF como se detalla en la siguiente sección. Los experimentos se realizaron con rGO_m como catalizador y se evaluó el efecto del pH (3,00 y 5,00), dosaje (67 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹ y 500 mg L⁻¹) y concentración de H₂O₂ (0 mM, 10 mM y 20 mM). A modo de comparación, también se realizaron

ensayos con Fe_3O_4 pura, utilizando un dosaje de catalizador compatible con la fracción de magnetita en rGO_m (alrededor del 64 %, estimado por calcinación). Para evaluar la fotólisis de la CF, también se realizaron experimentos en presencia únicamente de H_2O_2 e irradiación. La disminución de la concentración de CF se informa como C/C_0 , donde C es la concentración de CF en un momento determinado y C_0 es la concentración inicial de CF.

6.4.4.2 Cuantificaciones de CF y Fe

La concentración de CF se determinó utilizando un UHPLC Shimadzu (modelo Nexera XR), equipado con un detector SPD-20A UFLC UV-VIS. La elución se realizó utilizando una columna Shim-pack GIST-HP C18 de fase inversa ($150 \times 3,0$ mm de diámetro interno, tamaño de partícula de $3 \mu\text{m}$), a 35°C , mediante un método de gradiente. La composición de la fase móvil de ácido acético al 0,1 % en agua miliporosa (fase móvil A), acetonitrilo (fase móvil B) se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Método Cromatográfico.

Tiempo (min)	Fase móvil B (% B)
0	5
10	50
11	5
12	5

La longitud de onda de detección se estableció en 273 nm, el caudal fue de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ y el volumen de inyección de muestra fue de $10 \mu\text{l}$. La concentración de CF se calculó en función del área relativa del pico con un método de calibración externo (En anexo se presenta la curva de calibración empleada en la Tabla A-1).

La cuantificación de las especies de hierro (II) y hierro (III) se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis (Genesis 10S UV-Vis, Thermo Scientific) mediante métodos colorimétricos de ortofenantrolina y tiocianato, respectivamente (En anexo se presentan las curvas de calibración empleadas en la Tabla A-1).

6.5 Resultados y discusión

6.5.1 Estudios de adsorción

6.5.1.1 Cinéticas e isotermas de adsorción

Los resultados de la cinética de adsorción (Figura 59) mostraron que después de 30 minutos de tiempo de contacto, el sistema alcanzó el equilibrio. Por lo tanto, todos los experimentos de adsorción en equilibrio se realizaron considerando este tiempo de contacto. Las isotermas de adsorción en GO* y rGO_m a pH 5,00 y los resultados de la regeneración y reutilización de rGO_m se muestran en la Figura 60-A. Hubo una diferencia significativa en la capacidad de adsorción de CF de rGO_m en comparación con GO*. La mayor capacidad de adsorción de las moléculas de CF para rGO_m podría explicarse por la mayor superficie específica que proporcionó sitios de adsorción para CF que mejoraron las interacciones π - π entre la red C sp^2 y el anillo aromático de CF (Al-Khateeb et al., 2014). Se utilizó el modelo de Langmuir para describir las isotermas de adsorción. Según los parámetros de ajuste, la capacidad máxima de adsorción ($Q_{m\acute{a}x}$) de CF en rGO_m fue de 56,5 mg g⁻¹ (0,29 mmol g⁻¹), mientras que para GO* resultó ser solo 17,4 mg g⁻¹ (0,09 mmol g⁻¹). Además, rGO_m mostró una mayor capacidad de adsorción de CF que otros materiales carbonosos reportados en la literatura, como compuestos de óxido de grafeno, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono con capacidades de eliminación de 14,8 mg g⁻¹, 28,3 mg g⁻¹ y 41,6 mg g⁻¹, respectivamente (Rigueto et al., 2020). Además, los ensayos de reuso indicaron que el rGO_m podría usarse en seis ciclos de adsorción consecutivos, manteniendo el material el 75% de la capacidad de eliminación inicial (Figura 60-B).

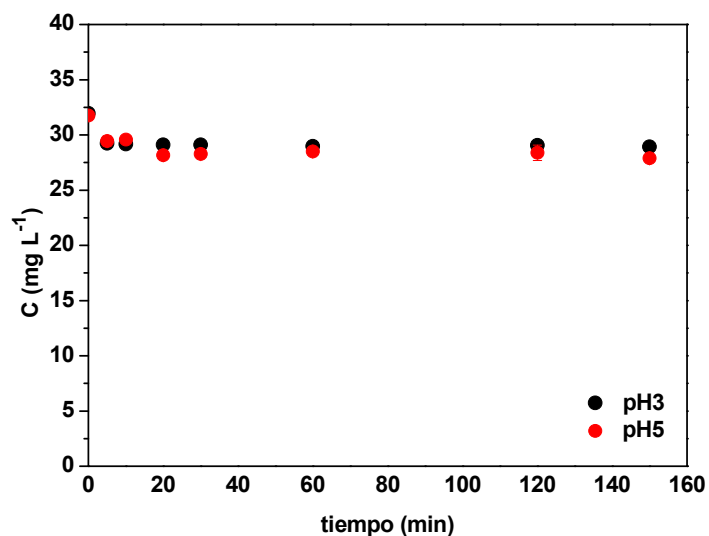


Figura 59: Cinéticas de adsorción de CF. Concentración inicial de CF: 32 mg L^{-1} , dosaje de rGO_m : 67 mg L^{-1} .

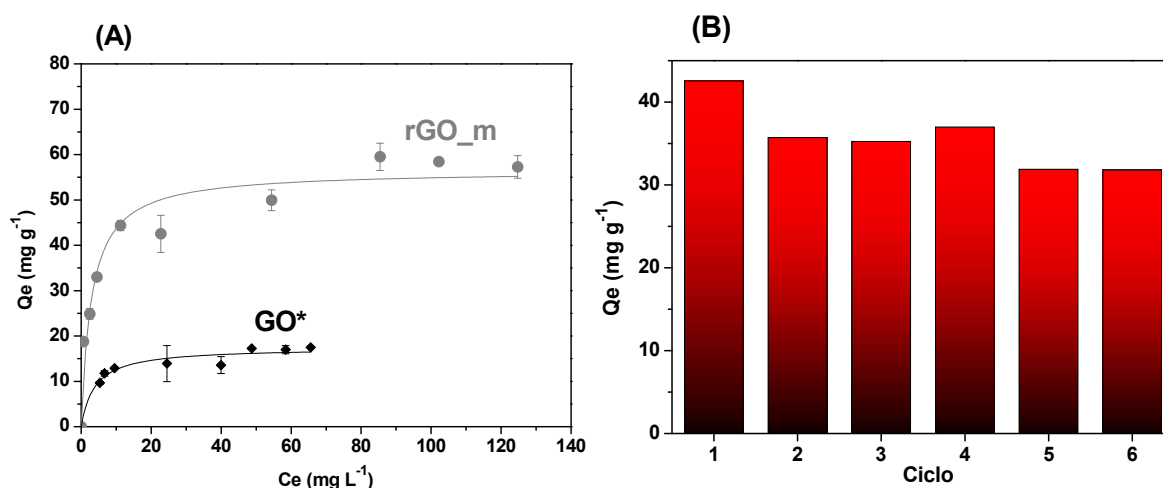
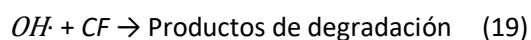
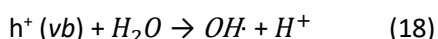
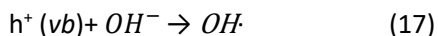


Figura 60: A) Isotermas de adsorción de CF sobre rGO_m y GO^* a pH 5,00. B) Cantidad adsorbida de CF en rGO_m después de seis ciclos de adsorción. Condiciones: pH = 5,00; $C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$ CF; Dosaje de $\text{rGO}_m = 250 \text{ mg L}^{-1}$.

6.5.2 Estudios de fotodegradación

El verdadero mecanismo subyacente a las reacciones heterogéneas de Fenton sigue sin resolverse. Sin embargo, generalmente se acepta que un sistema catalítico sólido de óxido de hierro puede generar ROS a través de un verdadero mecanismo catalítico heterogéneo o mediante la reacción homogénea de Fenton facilitada por el hierro lixiviado del sólido (Thomas et al., 2021). En el primer caso,

los óxidos de hierro tienen potencial para actuar como fotocatalizadores debido a sus propiedades semiconductoras. Irradiado con luz adecuada, un electrón de la banda de valencia puede ascender a la banda de conducción, produciendo así huecos (h⁺) y electrones (e⁻). Los agujeros de la superficie pueden reaccionar con iones hidroxilo o agua produciendo radicales hidroxilos (ecuación 17 y ecuación 18). La reacción adicional entre las moléculas altamente reactivas de ·OH y CF conducirá a productos de degradación (ecuación 19).



En el segundo caso, la disolución del hierro del catalizador sólido, especialmente en condiciones ácidas, podría contribuir a un mecanismo de Fenton homogéneo (He et al., 2016). En presencia de H₂O₂, los radicales hidroxilos se producen por oxidación del Fe(II) lixiviado (eq. 20):



Entonces, el OH[·] generado podría degradar las moléculas de CF (ecuación 19). El ciclo de Fenton se completa con la regeneración de Fe (II) (ecuación 21).

Para probar el mecanismo involucrado, se realizaron experimentos en presencia y ausencia de H₂O₂ a pH 3,00. Si la degradación se produce sin H₂O₂, entonces el nanocompuesto podría actuar como fotocatalizador. La Figura 61 informa el efecto de la concentración de H₂O₂ en la disminución de la concentración de CF por rGO_m a pH 3,00. No se observó una degradación significativa en ausencia de H₂O₂ para rGO_m ni para Fe₃O₄ puro. Con el aumento de la concentración de H₂O₂ a 10 mM, la degradación del CF aumenta al 99 % en 120 min. No se observó ningún aumento significativo en la tasa de degradación con 20 mM de H₂O₂. Por otro lado, el aumento de la concentración de H₂O₂ promueve la formación de radicales en reacción homogénea (Franzoso et al., 2017). Si ocurriera un mecanismo catalítico heterogéneo, debería producirse cierta degradación incluso en ausencia de H₂O₂. Estos hallazgos sugieren que, a pH 3,00, el proceso de oxidación implica predominantemente la reacción de Fe²⁺ soluble, es decir, a través de foto-Fenton homogéneo. Estos resultados están de acuerdo con estudios previos que

involucran nanocompuestos de óxido de hierro (Franzoso et al., 2017; Munoz et al., 2015).

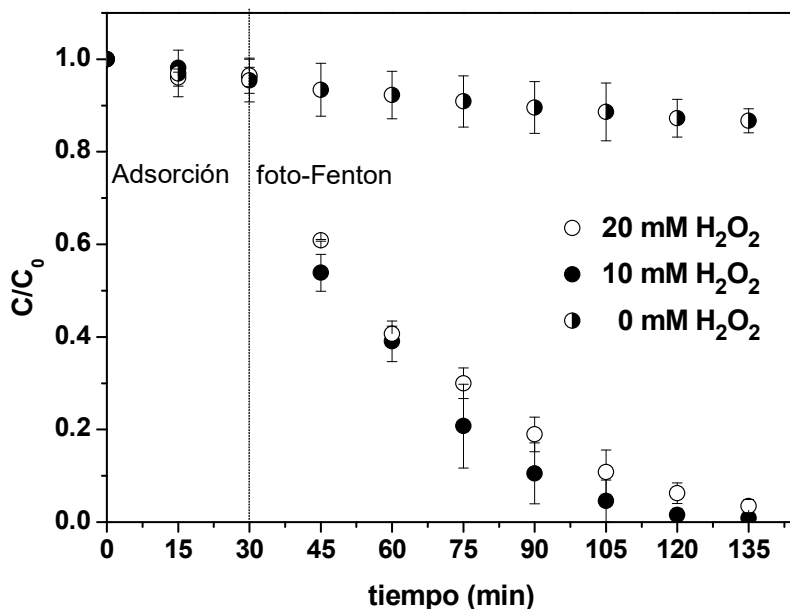
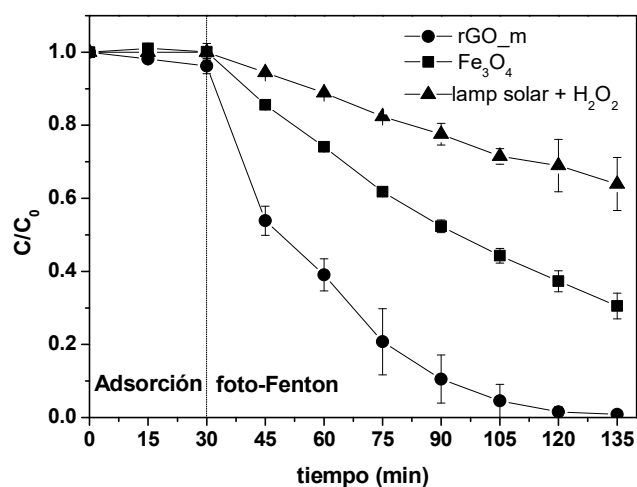


Figura 61: Efecto de la cantidad de H₂O₂ en la disminución de la concentración de CF con rGO_m. Condiciones: pH = 3.00; C₀ = 30 mg L⁻¹ CF; dosaje de rGO_m 67 mg L⁻¹.

La Figura 62 presenta la disminución de la concentración CF a pH 3,00 en diferentes condiciones. Durante los primeros 30 minutos, los ensayos se llevaron a cabo en la oscuridad, lo que condujo a la adsorción como único mecanismo de reducción sin fotodegradación. La adsorción de CF fue insignificante tanto para Fe₃O₄ como para rGO_m. Para el control se realizó un experimento con H₂O₂ y sin sólido catalítico (fotólisis directa). En estas condiciones, se observó una degradación del 36 % del CF después de 105 minutos bajo irradiación de luz solar simulada (triángulos negros en la Figura 62). Por otro lado, la adición de Fe₃O₄ aumenta junto con el H₂O₂, alcanzando al mismo tiempo un 70 % de degradación (cuadrados negros en la Figura 62). Sorprendentemente, el nanocompuesto magnético de óxido de grafeno logró una degradación completa en 90 minutos en las mismas condiciones (círculos negros en la Figura 62). Como se puede apreciar, prácticamente toda la disminución de la CF se logró mediante fotodegradación, sin adsorción significativa. La medición de Fe²⁺ soluble reveló que la dispersión de rGO_m produce concentraciones de Fe²⁺ ligeramente más altas que la dispersión de Fe₃O₄ (Figura 63). La mayor cantidad de Fe²⁺ podría generar más ROS, lo que conduciría a una mayor degradación de la CF. Esto podría deberse a una lixiviación más rápida de Fe²⁺ para rGO_m. Los grupos carboxilato restantes en las láminas de rGO podrían facilitar la disolución del hierro de la magnetita, gracias a la formación de

complejos de hierro, favoreciendo así la reacción homogénea (Franzoso et al., 2017). Sin embargo, esta lixiviación de Fe^{2+} representa sólo alrededor del 4 % del contenido total de hierro en el nanocompuesto. Además, la alta superficie de las láminas de grafeno en rGO_m permite una buena dispersión de las nanopartículas de Fe_3O_4 , favoreciendo la transferencia de masa de reactivos hacia los sitios activos y la reducción parcial de GO^* podría permitir la regeneración de Fe^{2+} (Munoz et al., 2015; Zubir et al., 2014).



167

Figura 62: Disminución de la concentración de CF mediante adsorción y/o foto-Fenton en presencia de rGO_m (67 mg L^{-1}), Fe_3O_4 (43 mg L^{-1}) y fotólisis directa. Condiciones: $\text{pH} = 3,00$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$; $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ CF. La lámpara estuvo apagada en tiempos más cortos que los indicados por la línea de puntos vertical de la lámpara, y encendida en tiempos más largos.

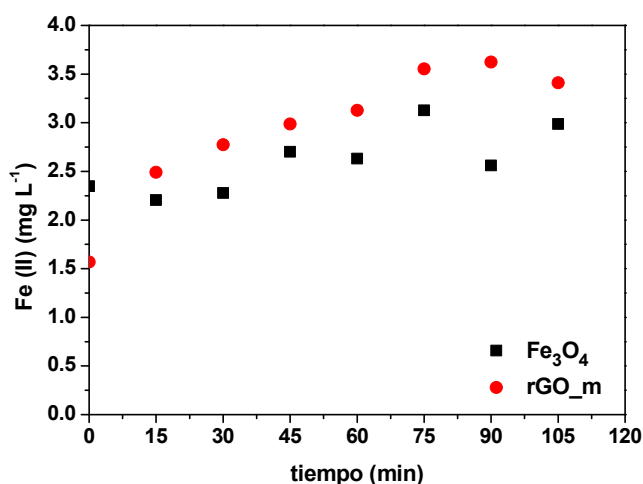


Figura 63: Evolución de la concentración de Fe (II). Condiciones: $\text{pH} = 3,00$; $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ CF; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mM}$; dosaje de rGO_m 67 mg L^{-1} ; dosaje de Fe_3O_4 43 mg L^{-1} ; lámpara solar encendida

6.5.2.1 Efecto del pH y dosaje del catalizador

El efecto del pH se probó para rGO_m usando la misma dosis de catalizador (67 mg L^{-1}) (Figura 64). La eliminación de CF disminuye del 99 % (pH 3,00) al 33 % (pH 5,00) a los 120 min. La coprecipitación del Fe^{2+} con oxihidróxidos de Fe^{3+} menos reactivos en Fenton a valores de pH más altos, lo que dificulta el ciclo catalítico $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, sería probablemente la razón principal de este comportamiento (He et al., 2016). Dado que la dosis de rGO_m fue relativamente baja (67 mg L^{-1}) en comparación con informes anteriores, se realizaron ensayos adicionales a pH 5,00 utilizando 500 mg L^{-1} del nanocompuesto magnético y una dosis comparable de Fe_3O_4 (320 mg L^{-1}). Como se puede observar en la Figura 65, solo se logró una disminución del 36 % de la CF con Fe_3O_4 pura después de 135 min. Significativamente, en condiciones comparables, rGO_m mostró una reducción del 84 % de la CF (Figura 65). A pH 5,00, la eliminación de CF por rGO_m puede explicarse por el efecto combinado de la adsorción y la fotodegradación. Alrededor del 52 % de la eliminación se logró mediante adsorción dentro de los primeros 30 minutos, de acuerdo con los estudios de adsorción. El 32 % restante se logró mediante fotodegradación. Desafortunadamente, el aumento en la dosis de catalizador de 67 mg L^{-1} a 500 mg L^{-1} no resulta en un aumento significativo de la tasa de degradación (Figura 66). También se observó un comportamiento similar a pH 3,00 (Figura 67). Una explicación razonable podría ser que las láminas reducidas de grafeno en la superficie del catalizador podrían actuar como un eliminador de las especies reactivas de oxígeno (Thomas et al., 2021). A pesar de esto, rGO_m todavía presenta una reducción notable de la CF a pH 5,00 incluso en concentraciones iniciales altas.

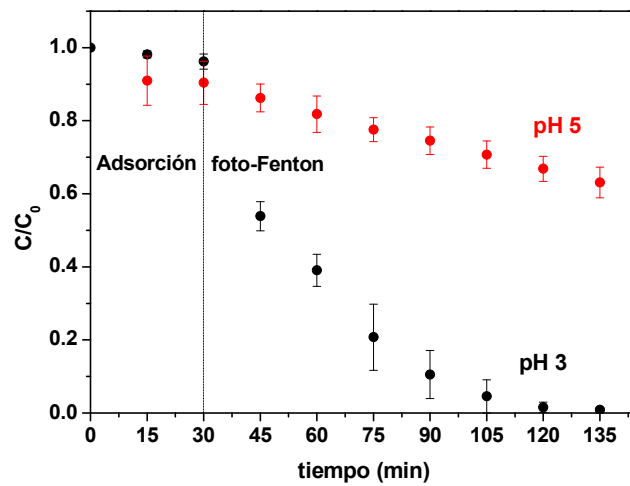


Figura 64: Efecto del pH en la remoción de CF por GO_m. Condiciones: dosaje rGO_m 67 mg L⁻¹; C₀ = 30 mg L⁻¹ CF; [H₂O₂] = 10 mM

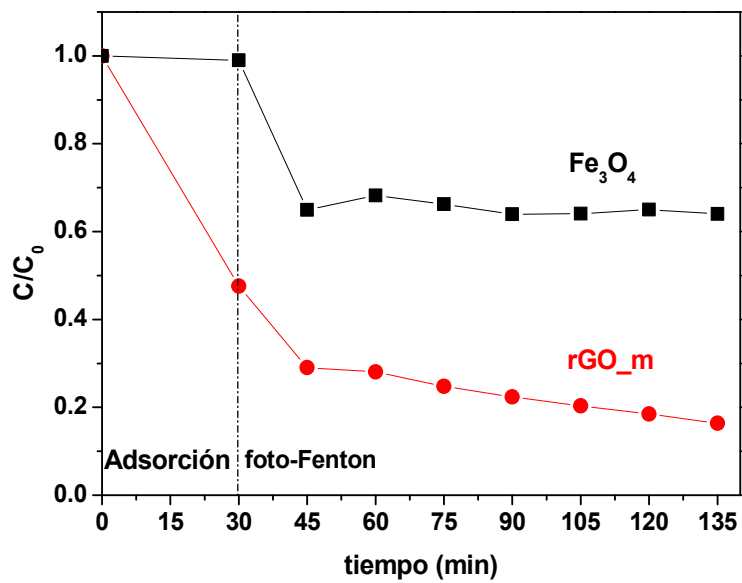


Figura 65: Disminución de la concentración de CF mediante adsorción y/o foto-Fenton en presencia de rGO_m (500 mg L⁻¹), Fe₃O₄ (320 mg L⁻¹) a pH 5,00. Condiciones: [H₂O₂] = 10 mM; C₀ = 30 mg L⁻¹ CF; La lámpara estuvo apagada en tiempos más cortos que los indicados por la línea de puntos vertical de la lámpara, y encendida en tiempos más largos.

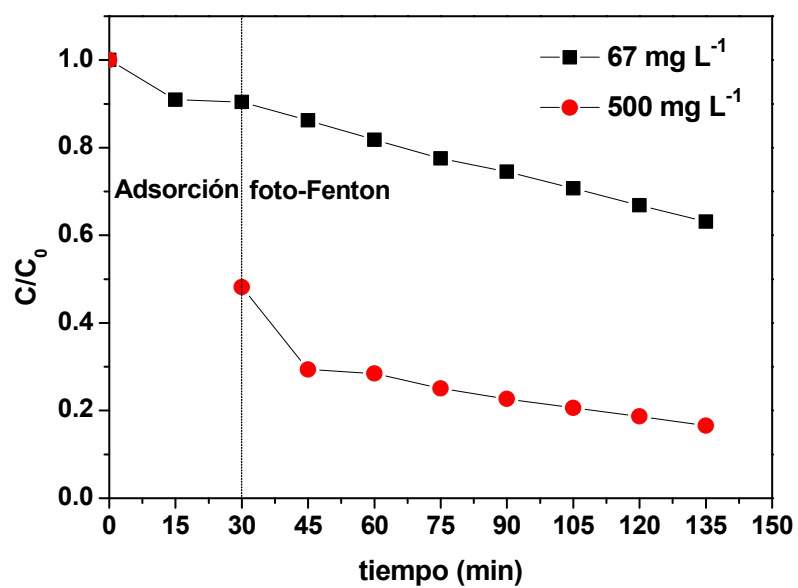


Figura 66: Efecto del dosaje del catalizador en la remoción de CF por rGO_m a pH = 5,00. Condiciones: $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ CF; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$.

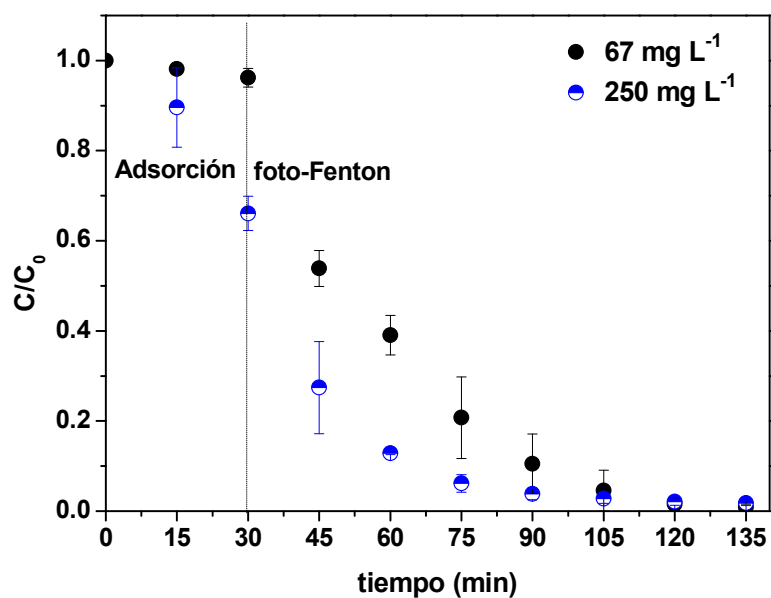


Figura 67: Efecto del dosaje de catalizador en la remoción de CF por rGO_m a pH = 3,00. Condiciones: $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ CF; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$.

6.6 Conclusiones

La síntesis aplicada resultó más simple que otros métodos de magnetización en los cuales se sintetiza por separado la Fe_3O_4 , además de requerir menor cantidad de reactivos. El nanocompuesto preparado mostró una alta capacidad de disminución de la concentración de CF y se separó fácilmente mediante un imán externo. A su vez, el rGO_m demostró un rendimiento durante seis ciclos consecutivos sin una pérdida significativa de la capacidad de adsorción de CF. El efecto combinado de los procesos de adsorción y foto-Fenton pudo verificarse sobre todo a pH 5,00. A pH 3,00 fue predominante el efecto de la foto-Fenton, para los dosajes empleados. Sin embargo, estos resultados permiten considerar la aplicación del rGO_m en la disminución de la concentración de CF en el agua tanto a pH 3,00 y 5,00 con irradiación de luz solar simulada.

Se logró mediante estos ensayos analizar el efecto del pH, cantidad de H_2O_2 , dosaje de fotocatalizador en estos sistemas. Y se pudo arribar al un posible mecanismo interviniente en la fotodegradación. Por otro lado, si bien a partir de los resultados obtenidos hemos podido estimar que la cantidad de Fe^{2+} lixiviado representa sólo alrededor del 4 % del contenido total de hierro en el nanocompuesto, esto nos podría sugerir que el sólido podría emplearse varias veces para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos. Sería interesante a futuro llevar a cabo ciclos de reusos de fotodegradación de frente a diferentes CE.

Finalmente, la reciclabilidad y estabilidad del nanocompuesto (rGO_m) resaltan su potencial prometedor para aplicaciones prácticas en la eliminación de contaminantes emergentes.

CAPITULO 7. Conclusiones generales y perspectivas futuras.

El trabajo realizado en el marco de esta tesis doctoral permitió desarrollar nanomateriales a base de carbono que presentaron capacidades adsorbentes de contaminantes de interés emergente y potencialidades para su aplicación en la descontaminación de sistemas acuosos. A partir de los resultados obtenidos se logró determinar distintas estructuras carbonosas y analizar sus capacidades de adsorción de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas del contaminante. Los estudios de adsorción iniciales permitieron analizar las condiciones óptimas para la remoción de cafeína y diclofenac sobre carbón activado obtenido a partir de un residuo de la producción de maní. El estudio se realizó tanto en forma individual como en mezclas binarias de estas sustancias. Se utilizó un modelo teórico de adsorción de Langmuir para desarrollar una ecuación que permite estimar el porcentaje de adsorción que se podrá alcanzar para cualquier sólido a partir del dosaje que se utilizará en el tratamiento. La relación de parámetros que se logró establecer en la ecuación propuesta resultó especialmente útil para comparar resultados con otros estudios, principalmente cuando las condiciones experimentales aplicadas son diferentes.

Los materiales grafénicos sintetizados presentaron grupos superficiales con capacidad para optimizar la interacción con las moléculas de adsorbatos variando las condiciones experimentales. Para obtener estos materiales se aplicaron diferentes procedimientos de oxidación de grafito. Los resultados permitieron dilucidar la gran variabilidad de productos a obtener, con diferentes grados de oxidación, de acuerdo a las condiciones de reacción. Pudimos analizar la importancia de la cristalinidad del grafito de partida para lograr una efectiva oxidación y consecuente exfoliación. Por otro lado, si bien para la síntesis del óxido de grafeno se emplearon mezclas oxidantes reportadas previamente en otros estudios bibliográficos, somos conscientes de la importancia de indagar en nuevas opciones más amigables con el ambiente, siendo esto unas de las perspectivas futuras a considerar. En líneas generales, mediante los experimentos de adsorción reportados se pudieron analizar la influencia de parámetros experimentales, en particular pH, fuerza iónica, dosaje de adsorbente, presencia de otros contaminantes, sobre la eficiencia de remoción.

A partir de estos conocimientos adquiridos respecto de la estructura de cada material carbonoso, se buscó el modo de incrementar sus potencialidades en la adsorción de contaminantes. Para ello, fueron llevadas a cabo distintas funcionalizaciones de la superficie del óxido de grafeno de acuerdo a las propiedades de los adsorbatos de interés, logrando de este modo optimizar la dispersión de los sólidos y posterior separación en fase acuosa y aumentar las capacidades de remoción. Entre las perspectivas

futuras a considerar sería importante profundizar la modificación de estos materiales mediante reacción de silanización con otras moléculas de surfactantes para lograr desarrollar materiales con potencial superficial positivo en un rango de pH más amplio al observado en nuestro estudio con el agente silanizante APTMS.

Finalmente, dadas las propiedades observadas en el sólido magnético obtenido (rGO_m), se consideró también evaluar su desempeño en otra aplicación ambiental, la fotodegradación de moléculas orgánicas de contaminantes emergentes. Si bien los resultados obtenidos han confirmado su efectividad y sinergia con la adsorción a pH 5,00, consideramos que es importante seguir evaluando las posibilidades de regeneración y reuso para el tratamiento de degradación de contaminantes. También como perspectiva a futuro sería importante evaluar productos de la degradación de las moléculas orgánicas y poder indagar en ese caso en los posibles mecanismos intervinientes.

Para concluir, dado la necesidad del desarrollo de tratamientos terciarios sustentables y económicamente viables para el tratamiento de aguas residuales en todo el mundo y sobre todo en Latinoamérica, sería imprescindible realizar estudios de ecotoxicidad de estos nanoadsorbentes para garantizar su aplicabilidad y potencial de escalado en el tratamiento de aguas residuales.

BIBLIOGRAFÍA

- Abaszade, R.G., Mamedova, S.A., Agayev, F.H., Budzulyak, S.I., Kapush, O.A., Mamedova, M.A., Nabiyeu, A.M., Kotsyubynsky, V.O., 2021. Synthesis and characterization of graphene oxide flakes for transparent thin films. *Physics and Chemistry of Solid State* 22, 595–601. <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.3.595-601>
- Abdel-Shafy, H.I., Mohamed-Mansour, M.S., 2013. Issue of pharmaceutical compounds in water and wastewater: Sources, impact and elimination. *Egyptian Journal of Chemistry* 56, 449–471. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2013.1123>
- Abdulghani, A.J., Jasim, H.H., Hassan, A.S., 2013. Determination of tetracycline in pharmaceutical preparation by molecular and atomic absorption spectrophotometry and high performance liquid chromatography via complex formation with Au(III) and Hg(II) ions in solutions. *International Journal of Analytical Chemistry* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/305124>
- Abo El Naga, A.O., El Saied, M., Shaban, S.A., El Kady, F.Y., 2019. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 285, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.062>
- Adán-Más, A., Duarte, R.G., Silva, T.M., Guerlou-Demourgues, L., Montemor, M.F.G., 2017. Enhancement of the Ni-Co hydroxide response as Energy Storage Material by Electrochemically Reduced Graphene Oxide. *Electrochimica Acta* 240, 323–340. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.070>
- Adeyeye, C.M., Li, P.K., 1990. Diclofenac Sodium. *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients* 19, 123–144. [https://doi.org/10.1016/S0099-5428\(08\)60366-4](https://doi.org/10.1016/S0099-5428(08)60366-4)
- Aguilar-Pérez, K.M., Avilés-Castrillo, J.I., Ruiz-Pulido, G., 2020. Nano-sorbent materials for pharmaceutical-based wastewater effluents - An overview. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100028>
- Ahel, M., Mikac, N., Cosovic, B., Prohic, E., Soukup, V., 1998. The impact of contamination from a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Water Science and Technology* 37, 203–210. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00260-1)
- Ahmed, A., Singh, A., Young, S.J., Gupta, V., Singh, M., Arya, S., 2023. Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 165, 107373. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107373>
- Ahmed, I., Jung, S.H., 2016. Remarkable adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel by a graphene oxide/MIL-101 composite through a combined effect of improved porosity and hydrogen bonding. *Journal of Hazardous Materials* 314, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.041>
- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

- Akpotu, S.O., Moodley, B., 2018. Application of as-synthesised MCM-41 and MCM-41 wrapped with reduced graphene oxide/graphene oxide in the remediation of acetaminophen and aspirin from aqueous system. *Journal of Environmental Management* 209, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.037>
- Al-Khateeb, L.A., Almotiry, S., Salam, M.A., 2014. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal* 248, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>
- Alazmi, A., Rasul, S., Patole, S.P., Costa, P.M.F.J., 2016. Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide. *Polyhedron* 116, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.04.044>
- Albaroodi, K.A.I., 2019. Pharmacists' Knowledge Regarding Drug Disposal in Karbala. *Pharmacy* 7, 57. <https://doi.org/10.3390/pharmacy7020057>
- Alipoori, S., Rouhi, H., Linn, E., Stumpf, H., Mokarizadeh, H., Esfahani, M.R., Koh, A., Weinman, S.T., Wujcik, E.K., 2021. Polymer-Based Devices and Remediation Strategies for Emerging Contaminants in Water. *ACS Applied Polymer Materials* 3, 549–577. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01171>
- Alnahas, F., Yeboah, P., Flidel, L., Abidin, A.Y., Alhareth, K., 2020. Expired medication: Societal, regulatory and ethical aspects of a wasted opportunity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030787>
- Álvarez, S., Ribeiro, R.S., Gomes, H.T., Sotelo, J.L., García, J., 2015. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chemical Engineering Research and Design* 95, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.001>
- Amadi, C.N., Bocca, B., Ruggieri, F., Ezejirofor, A.N., Uzah, G., Domingo, J.L., Rovira, J., Frazzoli, C., Orisakwe, O.E., 2022. Human dietary exposure to metals in the Niger delta region, Nigeria: Health risk assessment. *Environmental Research* 207, 112234. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112234>
- Anand, U., Adelodun, B., Cabrerós, C., Kumar, P., Suresh, S., Dey, A., Ballesteros, F., Bontempi, E., 2022. Occurrence, transformation, bioaccumulation, risk and analysis of pharmaceutical and personal care products from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters* 20, 3883–3904. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01498-7>
- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Orfanos, A.G., Manariotis, I.D., Tatarchuk, T., Sellaoui, L., Bonilla-Petriciolet, A., Mittal, A., Núñez-Delgado, A., 2020. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review. *Journal of Environmental Management* 261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110236>
- Antelo, J., Arce, F., Fiol, S., 2015. Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chemical Geology* 410, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.011>
- Arismendi, D., Becerra-Herrera, M., Cerrato, I., Richter, P., 2019. Simultaneous determination of multiresidue and multiclass emerging contaminants in waters by rotating-disk sorptive extraction–derivatization–gas chromatography/mass spectrometry. *Talanta* 201, 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.120>
- Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K. V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* 333, 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.062>

- Audette, R.J., Quail, J.W., 1972. Potassium, Rubidium, Cesium, and Barium Ferrates(VI). Preparations, Infrared Spectra, and Magnetic Susceptibilities. *Inorganic Chemistry* 11, 1904–1908. <https://doi.org/10.1021/ic50114a034>
- aus der Beek, T., Weber, F.A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A., 2016. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35, 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
- Bachmann, S.A.L., Calvete, T., Féris, L.A., 2021. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Science of the Total Environment* 767, 144229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144229>
- Bai, H., Li, C., Shi, G., 2011. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials* 23, 1089–1115. <https://doi.org/10.1002/adma.201003753>
- Bandosz, T.J., 2006. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York.
- Barhoum, A., 2019. Handbook of Nanofibers (2019, Springer International Publishing).
- Barrett, T.J., Lowell, R.B., Tingley, M.A., Munkittrick, K.R., 2010. Effects of pulp and paper mill effluent on fish: A temporal assessment of fish health across sampling cycles. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 440–452. <https://doi.org/10.1002/etc.36>
- Bashaar, M., Thawani, V., Hassali, M.A., Saleem, F., 2017. Disposal practices of unused and expired pharmaceuticals among general public in Kabul. *BMC Public Health* 17, 1–8. <https://doi.org/10.1186/s12889-016-3975-z>
- Bazán, A., Akashi, L., Quintana, M., Champi, A., 2019. Morphological and structural properties in graphene oxides and reduced graphene oxides. *Revista de Investigación de Física* 22, 8–16.
- Becker, L., Poreda, R.J., Bunch, T.E., 2000. Fullerenes : An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases 97.
- Begum, M.M., Rivu, S.F., Hasan, M.M. Al, Nova, T.T., Rahman, M.M., Alim, M.A., Uddin, M.S., Islam, A., Nurnahar, N., Tabassum, N., Moni, M.M.R., Roselin, R., Das, M., Begum, R., Rahman, M.S., 2021. Disposal Practices of Unused and Leftover Medicines in the Households of Dhaka Metropolis. *Pharmacy* 9, 103. <https://doi.org/10.3390/pharmacy9020103>
- Belhaj, D., Baccar, R., Jaabiri, I., Bouzid, J., Kallel, M., Ayadi, H., Zhou, J.L., 2015. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa). *Science of the Total Environment* 505, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.018>
- Beltrame, K.K., Cazetta, A.L., de Souza, P.S.C., Spessato, L., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2018. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>
- Berenice González-González, R., Parra-Saldívar, R., Ramírez-Mendoza, R.A., Iqbal, H.M.N., 2022. Carbon dots as a new fluorescent nanomaterial with switchable sensing potential and its sustainable deployment for metal sensing applications. *Materials Letters* 309, 2021–2023. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131372>
- Bergmann, Carlos P. & Machado Machado, F., 2015. Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, *Nanomaterials for Environmental Protection*.

<https://doi.org/10.1002/9781118845530.ch14>

- Bexfield, L.M., Toccalino, P.L., Belitz, K., Foreman, W.T., Furlong, E.T., 2019. Hormones and Pharmaceuticals in Groundwater Used As a Source of Drinking Water Across the United States. *Environmental Science and Technology* 53, 2950–2960. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05592>
- Bhadra, B.N., Seo, P.W., Jhung, S.H., 2016. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 301, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
- Bianco, A., Cheng, H.M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R.H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C.R., Tascon, J.M.D., Zhang, J., 2013. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 65, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>
- Bilal, M., Ashraf, S.S., Barceló, D., Iqbal, H.M.N., 2019. Biocatalytic degradation/redefining “removal” fate of pharmaceutically active compounds and antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 691, 1190–1211. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.224>
- Bilal, M., Lam, S.S., Iqbal, H.M.N., 2022. Biocatalytic remediation of pharmaceutically active micropollutants for environmental sustainability. *Environmental Pollution* 293, 118582. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118582>
- Bilal, M., Mehmood, S., Rasheed, T., Iqbal, H.M.N., 2020. Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. *Current Opinion in Environmental Science and Health* 13, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.11.005>
- Bonefeld-Jorgensen, E.C., Long, M., Bossi, R., Ayotte, P., Asmund, G., Krüger, T., Ghisari, M., Mulvad, G., Kern, P., Nzulumiki, P., Dewailly, E., 2011. Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: A case control study. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 10, 1–16. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-88>
- Boruah, P.K., Sharma, B., Hussain, N., Das, M.R., 2017. Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. *Chemosphere* 168, 1058–1067. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.103>
- Bouazizi, N., Vieillard, J., Bargougui, R., Couvrat, N., Thoumire, O., Morin, S., Ladam, G., Mofaddel, N., Brun, N., Azzouz, A., Le Derf, F., 2019. Entrapment and stabilization of iron nanoparticles within APTES modified graphene oxide sheets for catalytic activity improvement. *Journal of Alloys and Compounds* 771, 1090–1102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.240>
- Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O., Bellat, J.P., 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>
- Bradder, P., Ling, S.K., Wang, S., Liu, S., 2011. Dye adsorption on layered graphite oxide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56, 138–141. <https://doi.org/10.1021/je101049g>
- Brehm, M., Scheiger, J.M., Welle, A., Levkin, P.A., 2020. Reversible Surface Wettability by Silanization. *Advanced Materials Interfaces* 7, 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.201902134>
- Brigante, M., Parolo, M.E., Schulz, P.C., Avena, M., 2014. Synthesis, characterization of mesoporous silica powders and application to antibiotic remotion from aqueous solution. Effect of supported Fe-oxide

- on the SiO₂ adsorption properties. *Powder Technology* 253, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.008>
- Bu, Q., Cao, H., He, X., Zhang, H., Yu, G., 2020. Is Disposal of Unused Pharmaceuticals as Municipal Solid Waste by Landfilling a Good Option? A Case Study in China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 105, 784–789. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03006-5>
- Burkina, V., Zlabek, V., Zamaratskaia, G., 2015. Effects of pharmaceuticals present in aquatic environment on Phase I metabolism in fish. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40, 430–444. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.07.016>
- Cabrera-Lafaurie, W.A., Román, F.R., Hernández-Maldonado, A.J., 2012. Transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrilic acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 386, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.037>
- Cai, W., Li, Z., Wei, J., Liu, Y., 2018. Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater. *Chemical Engineering Research and Design* 140, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.008>
- Cao, L., Sun, Q., Wang, H., Zhang, X., Shi, H., 2015. Enhanced stress transfer and thermal properties of polyimide composites with covalent functionalized reduced graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 68, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.007>
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J.M., 2007. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41, 2139–2150. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.012>
- Cassani, S., Gramatica, P., 2015. Identification of potential PBT behavior of personal care products by structural approaches. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 1, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2015.10.002>
- Cela-Dablanca, R., Barreiro, A., López, L.R., Santás-Miguel, V., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2022. Relevance of sorption in bio-reduction of amoxicillin taking place in forest and crop soils. *Environmental Research* 208. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112753>
- Chaves, M. de J.S., Barbosa, S.C., Malinowski, M. de M., Volpato, D., Castro, Í.B., Franco, T.C.R. dos S., Primel, E.G., 2020. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* 734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>
- Chelangat Ngeno, E., Orata, F., Danstone Baraza, L., Odhiambo Shikuku, V., Jemutai Kimosop, S., 2016. Adsorption of Caffeine and Ciprofloxacin onto Pyrolytically Derived Water Hyacinth Biochar: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 10. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2016.04.006>
- Chen, A., Wang, N., Tian, Z., Wei, X., Lei, C., 2023. One-step synthesis of readily recyclable poplar sawdust-based porous carbon for the adsorption of tetracycline. *Industrial Crops and Products* 197, 116621. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116621>
- Chen, C., Chen, Y.C., Hong, Y.T., Lee, T.W., Huang, J.F., 2018. Facile fabrication of ascorbic acid reduced

- graphene oxide-modified electrodes toward electroanalytical determination of sulfamethoxazole in aqueous environments. *Chemical Engineering Journal* 352, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.110>
- Chen, D., Feng, H., Li, J., 2012. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews* 112, 6027–6053. <https://doi.org/10.1021/cr300115g>
- Chen, H., Chen, W., Zhao, F., 2016. Energy-efficient mobile relay deployment scheme for cellular relay networks. *Ad Hoc Networks* 51, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.adhoc.2016.08.002>
- Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G., 2013. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon* 64, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- Chen, J.L., Yan, X.P., 2010. A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets. *Journal of Materials Chemistry* 20, 4328–4332. <https://doi.org/10.1039/c000177e>
- Chen, J.L., Yan, X.P., Meng, K., Wang, S.F., 2011. Graphene oxide based photoinduced charge transfer label-free near-infrared fluorescent biosensor for dopamine. *Analytical Chemistry* 83, 8787–8793. <https://doi.org/10.1021/ac2023537>
- Chen, Xiaomei, Zhao, L., Tian, X., Lian, S., Huang, Z., Chen, X., 2014. A novel electrochemiluminescence tetracyclines sensor based on a Ru(bpy)₃²⁺-doped silica nanoparticles/Nafion film modified electrode. *Talanta* 129, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.054>
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., Gao, B., 2021. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environmental Pollution* 273, 116448. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>
- Chia, J.S.Y., Tan, M.T.T., Khiew, P.S., Chin, J.K., Lee, H., Bien, D.C.S., Siong, C.W., 2014. A novel one step synthesis of graphene via sonochemical-assisted solvent exfoliation approach for electrochemical sensing application. *Chemical Engineering Journal* 249, 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.081>
- Chiang, H.L., Chiang, P.C., Huang, C.P., 2002. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. *Chemosphere* 47, 267–275. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00216-8)
- Choi, Y., Lee, J.H., Kim, K., Mun, H., Park, N., Jeon, J., 2021. Identification, quantification, and prioritization of new emerging pollutants in domestic and industrial effluents, Korea: Application of LC-HRMS based suspect and non-target screening. *Journal of Hazardous Materials* 402, 123706. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123706>
- Chowdhury, I., Mansukhani, N.D., Guiney, L.M., Hersam, M.C., Bouchard, D., 2015. Aggregation and Stability of Reduced Graphene Oxide: Complex Roles of Divalent Cations, pH, and Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 49, 10886–10893. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01866>
- Chowdhury, S., Balasubramanian, R., 2014. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science* 204, 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>
- Chung, D.D.L., 2002. Review: Graphite. *Journal of Materials Science* 37, 1475–1489.

<https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>

- Chung, Y.T., Wang, C.K., Wang, K.S., Huang, S.Y., Chang, S.H., 2017. Facile modification of graphite sheet by novel electrochemical exfoliation/oxidant method and its adsorption of caffeine from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80, 747–753. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.012>
- Ciampi, Lee, E., Smith, Gregory, F., Knoble, B., 2006. ES 2 298 245 T3. 2 298 245.
- Colom, X., Cañavate, J., Lis, M.J., Gil, G.S.I., 2020. Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). *Afinidad* 77, 167–174.
- Couto, O.M., Matos, I., da Fonseca, I.M., Arroyo, P.A., da Silva, E.A., de Barros, M.A.S.D., 2015. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, 68–77. <https://doi.org/10.1002/cjce.22104>
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Croom, E., 2012. Metabolism of xenobiotics of human environments, 1st ed, Progress in Molecular Biology and Translational Science. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415813-9.00003-9>
- Crompton, D.M., Laitinen, R.A., Smieja, J., Cleary, D.A., 1996. Thermal Analysis of Carbon Allotropes.
- Das, P., Mandal, B., Gumma, S., 2020. Engineering of structural and surface functional characteristics of graphite oxide nanosheets by controlling oxidation temperature. *Applied Surface Science* 504, 144444. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144444>
- Daughton, C.G., 2014. Eco-directed sustainable prescribing: Feasibility for reducing water contamination by drugs. *Science of the Total Environment* 493, 392–404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.013>
- Daughton, C.G., 2007. Chapter 1 Pharmaceuticals in the environment: sources and their management. *Comprehensive Analytical Chemistry* 50, 1–58. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(07\)50001-2](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(07)50001-2)
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Devi, T.B., Ahmaruzzaman, M., 2017. Bio-inspired facile and green fabrication of Au@Ag@AgCl core–double shells nanoparticles and their potential applications for elimination of toxic emerging pollutants: A green and efficient approach for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 317, 726–741. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.082>
- Dimiev, A.M., 2012. Pristine Graphite Oxide. *Day Care and Early Education* 7, 51–53. <https://doi.org/10.1007/BF01617017>
- Dimiev, A.M., Alemany, L.B., Tour, J.M., 2013. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano* 7, 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
- Dimiev, A.M., Bachilo, S.M., Saito, R., Tour, J.M., 2012. Reversible Formation of Ammonium Persulfate / Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra 7842–7849. <https://doi.org/10.1021/nn3020147>

- Dimiev, A.M., Eigler, S., 2017. Graphene Oxide, Fundamentals and Applications, John Wiley. ed, Journal of Chemical Information and Modeling. Wiley.
- Dimiev, A.M., Tour, J.M., Science, M., Science, C., Science, N., Street, M., States, U., Materials, A.Z.E., Avenue, M., States, U., 2014. Terms of Use Mechanism of Graphene Oxide 3060–3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>
- Doczekalska, B., Kuśmierk, K., Świątkowski, A., Bartkowiak, M., 2018. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes 53, 290–297. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1421840>
- Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., Setkiewicz, M., 2016. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. Sensors (Switzerland) 16. <https://doi.org/10.3390/s16010103>
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- Dreyer, D.R., Todd, A.D., Bielawski, C.W., 2014. Harnessing the chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews 43, 5288–5301. <https://doi.org/10.1039/c4cs00060a>
- Du, M., Zheng, M., Liu, A., Wang, L., Pan, X., Liu, J., Ran, X., 2022. Effects of emerging contaminants and heavy metals on variation in bacterial communities in estuarine sediments. Science of the Total Environment 832, 155118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155118>
- Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K., Koschorreck, J., 2018. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. Environmental Sciences Europe 30. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>
- Dunn, P.J., Wells, A.S., Williams, M.T., 2010. Asymmetric Catalysis on Industrial Scale Green Chemistry and Catalysis Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis Microwaves in Organic Synthesis Handbook of Green Chemistry – Green Solvents Supercritical Carbon Dioxide Solvent-free Organic Synthesis.
- Eaktasang, N., Suma, Y., 2022. Bio-Waste-Derived Adsorbent Materials for Methylene Blue Removal in Synthetic Wastewater 8, 16–25. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7311806>
- Eda, G., Lin, Y.Y., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Chen, H.A., Chen, I.S., Chen, C.W., Chhowalla, M., 2010. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. Advanced Materials 22, 505–509. <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>
- Eigler, S., Dotzer, C., Hof, F., Bauer, W., Hirsch, A., 2013a. Sulfur species in graphene oxide. Chemistry - A European Journal 19, 9490–9496. <https://doi.org/10.1002/chem.201300387>
- Eigler, S., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Hofmann, P., Kroener, W., Geworski, A., Dotzer, C., Röckert, M., Xiao, J., Papp, C., Lytken, O., Steinrück, H.P., Müller, P., Hirsch, A., 2013b. Wet chemical synthesis of graphene. Advanced Materials 25, 3583–3587. <https://doi.org/10.1002/adma.201300155>
- Eigler, S., Hirsch, A., 2019. Controlled Functionalization of Graphene by Oxo-addends. Physical Sciences Reviews 2, 1–24. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0106>

- Eklund, P.C., Olk, C.H., Holler, F.J., Spolar, J.G., Arakawa, E.T., 1986. Raman scattering study of the staging kinetics in the c-face skin of pyrolytic graphite-H₂SO₄. *Journal of Materials Research* 1, 361–367. <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0361>
- Ekpeghere, K.I., Lee, J.W., Kim, H.Y., Shin, S.K., Oh, J.E., 2017. Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants. *Chemosphere* 168, 1211–1221. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.077>
- El-Shafai, N.M., Abdelfatah, M.M., El-Khouly, M.E., El-Mehasseb, I.M., El-Shaer, A., Ramadan, M.S., Masoud, M.S., El-Kemary, M.A., 2020. 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* 506, 144896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144896>
- Elamin, M.R., Abdulkhair, B.Y., Elzupir, A.O., 2019. Insight to aspirin sorption behavior on carbon nanotubes from aqueous solution: Thermodynamics, kinetics, influence of functionalization and solution parameters. *Scientific Reports* 9, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49331-6>
- Elorriaga, Y., Marino, D.J., Carriquiriborde, P., Ronco, A.E., 2012. Contaminantes emergentes: productos farmacéuticos en el medio ambiente. 7mo Congreso de Medio Ambiente.
- Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W., Zettl, A., 2010. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials* 22, 4467–4472. <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>
- Ersan, G., Apul, O.G., Perreault, F., Karanfil, T., 2017. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Research* 126, 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.010>
- Evgenidou, E.N., Konstantinou, I.K., Lambropoulou, D.A., 2015. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment* 505, 905–926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>
- Fernández-Merino, M.J., 2010. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem.* 114, 6426–6432. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112373>
- Foroutan, R., Peighambari, S.J., Mohammadi, R., Peighambari, S.H., Ramavandi, B., 2022. Development of new magnetic adsorbent of walnut shell ash/starch/Fe₃O₄ for effective copper ions removal: Treatment of groundwater samples. *Chemosphere* 296, 133978. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133978>
- Franklin, R.E., 1950. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. *Acta Crystallographica* 3, 107–121. <https://doi.org/10.1107/s0365110x50000264>
- Franzoso, F., Nisticò, R., Cesano, F., Corazzari, I., Turci, F., Scarano, D., Bianco Prevot, A., Magnacca, G., Carlos, L., Mártire, D.O., 2017. Biowaste-derived substances as a tool for obtaining magnet-sensitive materials for environmental applications in wastewater treatments. *Chemical Engineering Journal* 310, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.120>
- Freitas, L. de A.A., Radis-Baptista, G., 2021. Pharmaceutical pollution and disposal of expired, unused, and unwanted medicines in the Brazilian context. *Journal of Xenobiotics* 11, 61–76. <https://doi.org/10.3390/jox11020005>
- Galande, C., Mohite, A.D., Naumov, A. V., Gao, W., Ci, L., Ajayan, A., Gao, H., Srivastava, A., Bruce

- Weisman, R., Ajayan, P.M., 2011. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Scientific Reports* 1, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep00085>
- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A.P., 2014. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 433, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.043>
- Gan, T.J., 2010. Diclofenac: An update on its mechanism of action and safety profile. *Current Medical Research and Opinion* 26, 1715–1731. <https://doi.org/10.1185/03007995.2010.486301>
- Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z., Zhang, X., 2010. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials* 22, 2213–2218. <https://doi.org/10.1021/cm902635j>
- Gao, W., 2015. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Springer.
- Gao, W., Wu, G., Janicke, M.T., Cullen, D.A., Mukundan, R., Baldwin, J.K., Brosha, E.L., Galande, C., Ajayan, P.M., More, K.L., Dattelbaum, A.M., Zelenay, P., 2014. Ozonated graphene oxide film as a proton-exchange membrane. *Angewandte Chemie - International Edition* 53, 3588–3593. <https://doi.org/10.1002/anie.201310908>
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S.M., Su, X., 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 368, 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.015>
- Gao, Y.S., Xu, J.K., Lu, L.M., Wu, L.P., Zhang, K.X., Nie, T., Zhu, X.F., Wu, Y., 2014. Overoxidized polypyrrole/graphene nanocomposite with good electrochemical performance as novel electrode material for the detection of adenine and guanine. *Biosensors and Bioelectronics* 62, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.06.044>
- García, G., López-Jaramillo, P., 2008. Use of aspirin in the prevention of cardiovascular diseases.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2015. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology* 32, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Georgin, J., Dotto, G.L., Mazutti, M.A., Foletto, E.L., 2016. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.018>
- Ghanbari, F., Zirrahi, F., Olfati, D., Gohari, F., Hassani, A., 2020. TiO₂ nanoparticles removal by electrocoagulation using iron electrodes: Catalytic activity of electrochemical sludge for the degradation of emerging pollutant. *Journal of Molecular Liquids* 310, 113217. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113217>
- Gibson, C.M., Fowler, P.W., 2014. Aromaticity of caffeine, xanthine and the dimethyl xanthines. *Tetrahedron Letters* 55, 2078–2081. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.02.027>
- Gil, A., Santamaría, L., Korili, S.A., 2018. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Colloids and Interface Science Communications* 22, 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.11.007>

- Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K.L., Kaner, R.B., 2007. LETTERS A Chemical Route to Graphene for Device Applications. <https://doi.org/10.1021/nl0717715>
- Girgis, B.S., Temerk, Y.M., Gadelrab, M.M., Abdullah, I.D., 2007a. X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. *Carbon letters* 8, 95–100. <https://doi.org/10.5714/cl.2007.8.2.095>
- Girgis, B.S., Temerk, Y.M., Gadelrab, M.M., Abdullah, I.D., 2007b. X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. *Carbon letters* 8, 95–100. <https://doi.org/10.5714/cl.2007.8.2.095>
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Gomes, I.B., Maillard, J.Y., Simões, L.C., Simões, M., 2020. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. *npj Clean Water* 3. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>
- Gómez-Navarro, C., Burghard, M., Kern, K., 2008. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Letters* 8, 2045–2049. <https://doi.org/10.1021/nl801384y>
- Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
- González-García, P., 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- González-González, R.B., Morales-Murillo, M.B., Martínez-Prado, M.A., Melchor-Martínez, E.M., Ahmed, I., Bilal, M., Parra-Saldívar, R., Iqbal, H.M.N., 2022a. Carbon dots-based nanomaterials for fluorescent sensing of toxic elements in environmental samples: Strategies for enhanced performance. *Chemosphere* 300. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134515>
- González-González, R.B., Sharma, A., Parra-Saldívar, R., Ramirez-Mendoza, R.A., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., 2022b. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. *Journal of Hazardous Materials* 423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127145>
- González, N., Domingo, J.L., 2021. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in food and human dietary intake: An update of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology* 157. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112585>
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F., 2012. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* 87, 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G., 2014. Removal of emerging contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability* 79, 495–508. <https://doi.org/10.2298/JSC130314070K>
- Gudarzi, M.M., Hasan, M., Moghadam, M., 2013. Spontaneous exfoliation of graphite oxide in polar

- aprotic solvents as the route to produce graphene oxide – organic solvents liquid crystals. *CARBON* 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.093>
- Guo, Z., Zhao, C., Yin, W., Xu, J., Zhang, Y., Shang, D., Wang, Q., Wang, J., Kong, Q., 2020. Removal of tetracycline from water using activated carbon derived from the mixture of phragmites australis and waterworks sludge. *ACS Omega* 5, 16045–16052. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01524>
- Han, Q.F., Zhao, S., Zhang, X.R., Wang, X.L., Song, C., Wang, S.G., 2020. Distribution, combined pollution and risk assessment of antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding the Yellow Sea, North China. *Environment International* 138, 105551. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105551>
- Hassan, S.S.M., Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2019. Removal of pharmaceutical compounds from urine via chemical coagulation by green synthesized ZnO-nanoparticles followed by microfiltration for safe reuse. *Arabian Journal of Chemistry* 12, 4074–4083. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.009>
- He, C., Yang, Z., Ding, J., Chen, Y., Tong, X., Li, Y., 2017. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 520, 448–458. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.086>
- He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D., 2016. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)* 39, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- He, W., Wang, J., Shao, H., Zhang, J., Cao, C.N., 2005. Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K₂FeO₄: Comparison with NaOH. *Electrochemistry Communications* 7, 607–611. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.011>
- Heberer, T., 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266, 175–189. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00165-8)
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M., 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* 18, 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Heim, S., Schwarzbauer, J., Littke, R., 2004. Monitoring of waste deposit derived groundwater contamination with organic tracers. *Environmental Chemistry Letters* 2, 21–25. <https://doi.org/10.1007/s10311-003-0054-3>
- Hemavathy, R. V., Kumar, P.S., Kanmani, K., Jahnvi, N., 2020. Adsorptive separation of Cu(II) ions from aqueous medium using thermally/chemically treated Cassia fistula based biochar. *Journal of Cleaner Production* 249, 119390. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119390>
- Hernandez-Ramirez, O., Holmes, S.M., 2008. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry* 18, 2751–2761. <https://doi.org/10.1039/b716941h>
- Higginbotham, A.L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z., Tour, J.M., 2010. Lower-Defect Graphene Oxide Nanotubes 4, 2059–2069.
- Hojjati-Najafabadi, A., Mansoorianfar, M., Liang, T., Shahin, K., Karimi-Maleh, H., 2022. A review on magnetic sensors for monitoring of hazardous pollutants in water resources. *Science of the Total Environment* 824, 153844. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153844>

- Holm, J. V., Rugge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995. Occurrence and Distribution of Downgradient of a Landfill Compounds in the Groundwater Pharmaceutical Organic (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology* 29, 1415–1420. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7775.2011.01.015>
- Hontaria-Lucas, C., Lopez-Peinado, A.J., Lopez-Gonzalez, J. de D., Martín-Aranda, R.M., Rojas-Cervantes, M.L., 1995. STUDY OF OXYGEN-CONTAINING GROUPS IN A SERIES OF GRAPHITE OXIDES : PHYSICAL AND CHEMICAL. *Pergamon* 33, 1585–1592.
- Hoppen, M.I., Carvalho, K.Q., Ferreira, R.C., Passig, F.H., Pereira, I.C., Rizzo-Domingues, R.C.P., Lenzi, M.K., Bottini, R.C.R., 2019. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102862. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102862>
- Hou, J., Wan, W., Mao, D., Wang, C., Mu, Q., Qin, S., Luo, Y., 2015. Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 4545–4554. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3632-y>
- Hou, S., Su, S., Kasner, M.L., Shah, P., Patel, K., Madarang, C.J., 2010. Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide. *Chemical Physics Letters* 501, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.10.051>
- Hou, Y., Li, X., Zhao, Q., Chen, G., 2013. ZnFe₂O₄ multi-porous microbricks/graphene hybrid photocatalyst: Facile synthesis, improved activity and photocatalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.062>
- Hou, Y., Lv, S., Liu, L., Liu, X., 2020. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International* 46, 2392–2402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>
- Hu, X., Zhao, Y., Wang, H., Tan, X., Yang, Y., Liu, Y., 2017. Efficient removal of tetracycline from aqueous media with a Fe₃O₄ nanoparticles@graphene oxide nanosheets assembly. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14, 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijerph14121495>
- Huang, Z., Gong, B., Huang, C.P., Pan, S.Y., Wu, P., Dang, Z., Chiang, P.C., 2019. Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. *Journal of Environmental Management* 231, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.092>
- Huizar-Félix, A.M., Aguilar-Flores, C., Martínez-De-La Cruz, A., Barandiarán, J.M., Sepúlveda-Guzmán, S., Cruz-Silva, R., 2019. Removal of tetracycline pollutants by adsorption and magnetic separation using reduced graphene oxide decorated with α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Nanomaterials* 9. <https://doi.org/10.3390/nano9030313>
- Hummers, W.S., Offeman, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Imran, M., Alam, M.M., Hussain, S., Ali, M.A., Shkir, M., Mohammad, A., Ahamad, T., Kaushik, A., Irshad, K., 2021. Highly photocatalytic active r-GO/Fe₃O₄ nanocomposites development for enhanced photocatalysis application: A facile low-cost preparation and characterization. *Ceramics International* 47, 31973–31982. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.083>

- Jalili, R., Aboutalebi, S.H., Esrafilzadeh, D., Moulton, S.E., Razal, J.M., Wallace, G.G., 2013. Organic Solvent-Based Graphene Oxide Liquid Crystals : A Facile Route Towards Next Generation of Self-Assembled Layer-by-Layer Multifunctional 3D Architectures. <https://doi.org/10.1021/nn305906z>
- Jasinski, J.B., Dumpala, S., Sumanasekera, G.U., Sunkara, M.K., Ouseph, P.J., 2011. Observation and interpretation of adjacent Moire patterns of different shapes in bilayer graphene. *Applied Physics Letters* 99, 2012–2015. <https://doi.org/10.1063/1.3624703>
- Jena, G., Philip, J., 2022. A review on recent advances in graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion applications. *Progress in Organic Coatings* 173, 107208. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107208>
- Jiang, J., 2013. Advances in the development and application of ferrate (VI) for water and wastewater treatment. <https://doi.org/10.1002/jctb.4214>
- Jimenez, P.S.V., 1987. Thermal decomposition of graphite oxidation products DSC studies of internal combustion of graphite oxide. *Materials Research Bulletin* 22, 601–608. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90108-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90108-5)
- Jin, H., Kumar, A.P., Paik, D.H., Ha, K.C., Yoo, Y.J., Lee, Y.I., 2010. Trace analysis of tetracycline antibiotics in human urine using UPLC-QToF mass spectrometry. *Microchemical Journal* 94, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.10.010>
- Jin, X., Yu, C., Li, Y., Qi, Y., Yang, L., Zhao, G., Hu, H., 2011. Preparation of novel nano-adsorbent based on organic-inorganic hybrid and their adsorption for heavy metals and organic pollutants presented in water environment. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1672–1680. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.057>
- Kalliora, C., Mamoulakis, C., Vasilopoulos, E., Stamatiades, G.A., Kalafati, L., Barouni, R., Karakousi, T., Abdollahi, M., Tsatsakis, A., 2018. Association of pesticide exposure with human congenital abnormalities. *Toxicology and Applied Pharmacology* 346, 58–75. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2018.03.025>
- Kang, T., 2000. Study of Reduction Kinetics and Properties of Iron Oxides for COREX Process.
- Karimi-Maleh, H., Karaman, C., Karaman, O., Karimi, F., Vasseghian, Y., Fu, L., Baghayeri, M., Rouhi, J., Kumar, S., Show, P., Rajendran, S., Sanati, A., Mirabi, A., 2022. Nanochemistry approach for the fabrication of Fe and N co-decorated biomass-derived activated carbon frameworks: a promising oxygen reduction reaction electrocatalyst in neutral media. *Journal of Nanostructure in Chemistry*.
- Kartick, B., Srivastava, S.K., Srivastava, I., 2013. Green synthesis of graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13, 4320–4324. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7461>
- Kayastha, V., Patel, J., Kathrani, N., Varjani, S., Bilal, M., Show, P.L., Kim, S.H., Bontempi, E., Bhatia, S.K., Bui, X.T., 2022. New Insights in factors affecting ground water quality with focus on health risk assessment and remediation techniques. *Environmental Research* 212, 113171. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113171>
- Keerthanan, S., Bhatnagar, A., Mahatantila, K., Jayasinghe, C., Ok, Y.S., Vithanage, M., 2020. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. *Environmental Technology and Innovation* 19, 100847. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100847>

- Khalil, A.M.E., Memon, F.A., Tabish, T.A., Salmon, D., Zhang, S., Butler, D., 2020. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. *Chemical Engineering Journal* 398, 125440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125440>
- Khamparia, S., Jaspal, D.K., 2017. Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 11. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0899-5>
- Khezami, F., Gómez-Navarro, O., Barbieri, M.V., Khiari, N., Chkirbene, A., Chiron, S., Khadhar, S., Pérez, S., 2024. Occurrence of contaminants of emerging concern and pesticides and relative risk assessment in Tunisian groundwater. *Science of the Total Environment* 906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167319>
- Kim, F., Luo, J., Cruz-Silva, R., Cote, L.J., Sohn, K., Huang, J., 2010. Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite. *Advanced Functional Materials* 20, 2867–2873. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000736>
- Kim, J., Cote, L.J., Huang, J., 2012. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide. *Accounts of Chemical Research* 45, 1356–1364. <https://doi.org/10.1021/ar300047s>
- Kim, K.H., Kabir, E., Jahan, S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment* 575, 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- Kim, S.C., Carlson, K., 2006. Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed. *Water Research* 40, 2549–2560. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.036>
- Koch, K.R., 1982. Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide 59, 973–974.
- Kochmann, S., Hirsch, T., Wolfbeis, O.S., 2012. The pH dependence of the total fluorescence of graphite oxide. *Journal of Fluorescence* 22, 849–855. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-1019-8>
- Konkena, B., Vasudevan, S., 2012. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pK_a measurements. *Journal of Physical Chemistry Letters* 3, 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kovtyukhova, N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R., Mallouk, T.E., Chizhik, S.A., Buzaneva, E. V, Gorchinskiy, A.D., 1999. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations 771–778. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>
- Kraigher, B., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., Mandic-Mulec, I., 2008. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *Water Research* 42, 4578–4588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.006>
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., Kim, S., 2012. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 53, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- Krishnan, D., Kim, F., Luo, J., Cruz-Silva, R., Cote, L.J., Jang, H.D., Huang, J., 2012. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today* 7, 137–152. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.02.003>

- Kumar, A., Rana, A., Sharma, G., Naushad, M., Dhiman, P., Kumari, A., Stadler, F.J., 2019. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. *Journal of Molecular Liquids* 290, 111177. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111177>
- Kumar Rai, P., Lee, J., Kailasa, S.K., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., Ok, Y.S., Kim, K.H., 2018. A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research* 160, 420–448. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.016>
- Kumar, Shashi, Zafar, M., Prajapati, J.K., Kumar, Surendra, Kannepalli, S., 2011. Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 185, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.032>
- Kumar, V., Kim, K.H., Park, J.W., Hong, J., Kumar, S., 2017. Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 315, 210–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.008>
- Kümmerer, K., 2008. *Pharmaceuticals in the Environment: Source, Fate, Effects and Risk*.
- Kurian, M., 2021. Recent progress in the chemical reduction of graphene oxide by green reductants—A Mini review. *Carbon Trends* 5, 100120. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100120>
- Kusturica, M.P., Golocorbin-Kon, S., Ostojic, T., Kresoja, M., Milovic, M., Horvat, O., Dugandzija, T., Davidovac, N., Vasic, A., Tomas, A., 2020. Consumer willingness to pay for a pharmaceutical disposal program in Serbia: A double hurdle modeling approach. *Waste Management* 104, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.029>
- Larsson, D.G.J., de Pedro, C., Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials* 148, 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>
- Lata, S., Samadder, S.R., 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management* 166, 387–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>
- Le, G.T.T., Chanlek, N., Manyam, J., Opaprakasit, P., Grisdanurak, N., Sreearunothai, P., 2019. Insight into the ultrasonication of graphene oxide with strong changes in its properties and performance for adsorption applications. *Chemical Engineering Journal* 373, 1212–1222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.108>
- Leal, R.M.P., Figueira, R.F., Tornisiello, V.L., Regitano, J.B., 2012. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil. *Science of the Total Environment* 432, 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.002>
- Lee, C.Y., Bae, J.H., Kim, T.Y., Chang, S.H., Kim, S.Y., 2015. Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 75, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.04.013>
- Lee, Y.R., Tian, M., Kim, S.N., Ahn, W.S., Row, K.H., 2014. Adsorption isotherms of caffeine and theophylline on metal-organic frameworks. *Adsorption Science and Technology* 32, 725–735. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.9.725>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J., 1998. Structure of Graphite Oxide Revisited | 5647, 4477–4482.

- Li, C., Li, X.Z., Graham, N., 2005. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere* 61, 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.027>
- Li, C., Zhuang, Z., Jin, X., Chen, Z., 2017. A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract. *Applied Surface Science* 422, 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.032>
- Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., Wallace, G.G., 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* 3, 101–105. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- Li, G., Shang, J., Wang, Y., Li, Y., Gao, H., 2013. Effect of calcium on adsorption capacity of powdered activated carbon. *Journal of Environmental Sciences (China)* 25, S101–S105. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(14\)60636-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(14)60636-7)
- Li, J., Cui, J., Yang, Jiayun, Ma, Y., Qiu, H., Yang, Junhe, 2016. Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* 99, 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.008>
- Li, J.L., Kudin, K.N., McAllister, M.J., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R., 2006. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials. *Physical Review Letters* 96, 5–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.176101>
- Li, M., Cushing, S.K., Zhou, X., Guo, S., Wu, N., 2012. Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry* 22, 23374–23379. <https://doi.org/10.1039/c2jm35417a>
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* 91, 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>
- Li, Y.H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., Wei, B., 2003a. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 41, 2787–2792. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00392-0)
- Li, Y.H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D., 2003b. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon* 41, 1057–1062. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00440-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00440-2)
- Li, Y.X., Zhang, X.L., Li, W., Lu, X.F., Liu, B., Wang, J., 2013. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 2211–2220. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2702-1>
- Lillo-Ródenas, M.A., Carratalá-Abril, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2002. Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations. *Fuel Processing Technology* 77–78, 331–336. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00073-5)
- Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2005. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* 43, 1758–1767. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.023>
- Lim, J.Y., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Nizamuddin, S., Khalid, M., Inamuddin, 2018. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals —

- A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 66, 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028>
- Lin, J., Jiang, B., Zhan, Y., 2018. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. *Journal of Environmental Management* 217, 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.079>
- Lin, J., Zhan, Y., Wang, H., Chu, M., Wang, C., He, Y., Wang, X., 2017. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal* 309, 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.001>
- Lin, L., Jiang, W., Bechelany, M., Nasr, M., Jarvis, J., Schaub, T., Sapkota, R.R., Miele, P., Wang, H., Xu, P., 2019. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere* 220, 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184>
- Liu, F., Chung, S., Oh, G., Seo, T.S., 2012. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. *ACS Applied Materials and Interfaces* 4, 922–927. <https://doi.org/10.1021/am201590z>
- Liu, H.Q., Lam, J.C.W., Li, W.W., Yu, H.Q., Lam, P.K.S., 2017. Spatial distribution and removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in China. *Science of the Total Environment* 586, 1162–1169. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.107>
- Liu, J., Tang, J., Gooding, J.J., 2012. Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *Journal of Materials Chemistry* 22, 12435–12452. <https://doi.org/10.1039/c2jm31218b>
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- Liu, X., Huang, D., Lai, C., Zeng, G., Qin, L., Zhang, C., Yi, H., Li, B., Deng, R., Liu, S., Zhang, Y., 2018. Recent advances in sensors for tetracycline antibiotics and their applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 109, 260–274. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.011>
- Liu, Z., Zhen, F., Zhang, Q., Qian, X., Li, W., Sun, Y., Zhang, L., Qu, B., 2022. Nanoporous biochar with high specific surface area based on rice straw digestion residue for efficient adsorption of mercury ion from water. *Bioresource Technology* 359, 127471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127471>
- Lopes-Ferreira, M., Maleski, A.L.A., Balan-Lima, L., Bernardo, J.T.G., Hipolito, L.M., Seni-Silva, A.C., Batista-Filho, J., Falcao, M.A.P., Lima, C., 2022. Impact of Pesticides on Human Health in the Last Six Years in Brazil. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19. <https://doi.org/10.3390/ijerph19063198>
- Lopes, V.S.A., Riente, R.R., da Silva, A.A., Torquillo, D.F., Carreira, R. da S., Marques, M.R. da C., 2016. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 110, 572–577. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.059>
- Lorenzetti, A.S., Sierra, T., Domini, C.E., Lista, A.G., Crevillen, A.G., Escarpa, A., 2020. Electrochemically reduced graphene oxide-based screen-printed electrodes for total tetracycline determination by adsorptive transfer stripping differential pulse voltammetry. *Sensors (Switzerland)* 20, 1–12.

<https://doi.org/10.3390/s20010076>

- Lu, L.M., Qiu, X.L., Zhang, X.B., Shen, G.L., Tan, W., Yu, R.Q., 2013. Supramolecular assembly of enzyme on functionalized graphene for electrochemical biosensing. *Biosensors and Bioelectronics* 45, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.01.065>
- Lübbert, C., Baars, C., Dayakar, A., Lippmann, N., Rodloff, A.C., Kinzig, M., Sörgel, F., 2017. Environmental pollution with antimicrobial agents from bulk drug manufacturing industries in Hyderabad, South India, is associated with dissemination of extended-spectrum beta-lactamase and carbapenemase-producing pathogens. *Infection* 45, 479–491. <https://doi.org/10.1007/s15010-017-1007-2>
- Luu, T.T., Dinh, V.P., Nguyen, Q.H., Tran, N.Q., Nguyen, D.K., Ho, T.H., Nguyen, V.D., Tran, D.X., Kiet, H.A.T., 2022. Pb(II) adsorption mechanism and capability from aqueous solution using red mud modified by chitosan. *Chemosphere* 287, 132279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132279>
- Lv, H., Ma, L., Zeng, P., Ke, D., Peng, T., 2010. Synthesis of floriated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry* 20, 3665–3672. <https://doi.org/10.1039/b919897k>
- Magalhães-Ghiotto, G.A.V., Oliveira, A.M. d., Natal, J.P.S., Bergamasco, R., Gomes, R.G., 2021. Green nanoparticles in water treatment: A review of research trends, applications, environmental aspects and large-scale production. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 16. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100526>
- Maged, A., Iqbal, J., Kharbish, S., Ismael, I.S., Bhatnagar, A., 2020. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121320>
- Majidi, R., Karami, A.R., 2016. Caffeine and nicotine adsorption on perfect, defective and porous graphene sheets. *Diamond and Related Materials* 66, 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.014>
- Manna, S., Das, P., Basak, P., Sharma, A.K., Singh, V.K., Patel, R.K., Pandey, J.K., Ashokkumar, V., Pugazhendhi, A., 2021. Separation of pollutants from aqueous solution using nanoclay and its nanocomposites: A review. *Chemosphere* 280, 130961. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130961>
- Mansouri, H., Carmona, R.J., Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A., Ania, C.O., 2015. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 449, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>
- Manzo, V., Goya-Pacheco, J., Arismendi, D., Becerra-Herrera, M., Castillo-Aguirre, A., Castillo-Felices, R., Rosero-Moreano, M., Carasek, E., Richter, P., 2019. Cork sheet as a sorptive phase to extract hormones from water by rotating-disk sorptive extraction (RDSE). *Analytica Chimica Acta* 1087, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.069>
- Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide 4.
- Martín Martínez, J.M., 1990. Grafito y Carbones, Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones.
- Martins Moreira, W., Viotti, P.V., Gurgel Adeodato Vieira, M., dos Santos Gaudêncio Baptista, C.M., Neves

- Olsen Scaliante, M.H., Gimenes, M.L., 2021. Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend of kraft black liquor and tannin and its application to aspirin and paracetamol removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 608, 125597. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125597>
- Masson, S., Gineys, M., Delpeux-Ouldriane, S., Reinert, L., Guittonneau, S., Béguin, F., Duclaux, L., 2016. Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. *Microporous and Mesoporous Materials* 234, 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.001>
- Mcallister, M.J., Li, J., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A. a, Liu, J., Herrera-alonso, O.M., Milius, D.L., Car, R., Prud, R.K., Aksay, I. a, 2007. Expansion of Graphite. *Society* 19, 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
- McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrological Sciences Journal* 61, 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>
- McKay, G., Al Duri, B., 1987. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. *Chemical Engineering and Processing* 22, 145–156. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(87\)80041-7](https://doi.org/10.1016/0255-2701(87)80041-7)
- Mei, Q., Zhang, K., Guan, G., Liu, B., Wang, S., Zhang, Z., 2010. Highly efficient photoluminescent graphene oxide with tunable surface properties. *Chemical Communications* 46, 7319–7321. <https://doi.org/10.1039/c0cc02374d>
- Mele, E.J., 2012. Interlayer coupling in rotationally faulted multilayer graphenes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/15/154004>
- Melendez, J., Vargas, K., 2020. legislación en América Latina Contaminantes emergentes . Problemática ambiental asociada al uso de antibióticos . Nuevas técnicas de detección , remediación y perspectivas de legislación en América Latina Contaminantes emergentes . Problemática ambiental .
- Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Roth, S., 2007. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446, 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
- Minale, M., Gu, Z., Guadie, A., Kabtamu, D., Li, Y., Wang, X., 2020. Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review. *Journal of Environmental Management* 276, 111310. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111310>
- Minyeong Hong, A.Z., 2015. Insights into the Eco-Friendly Adsorption of Caffeine from Contaminated Solutions by Using Hydrogel Beads. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* 02. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000150>
- Moges, A., Nkambule, T.T.I., Fito, J., 2022. The application of GO-Fe₃O₄ nanocomposite for chromium adsorption from tannery industry wastewater. *Journal of Environmental Management* 305, 114369. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114369>
- Mondal, A., Maiti, S., Singha, K., Mahanty, S., Panda, A.B., 2017. TiO₂-rGO nanocomposite hollow spheres: Large scale synthesis and application as an efficient anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 5, 23853–23862. <https://doi.org/10.1039/c7ta08164b>

- Moradi, O., Alizadeh, H., Sedaghat, S., 2022. Removal of pharmaceuticals (diclofenac and amoxicillin) by maltodextrin/reduced graphene and maltodextrin/reduced graphene/copper oxide nanocomposites. *Chemosphere* 299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134435>
- Morsi, R., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Ashraf, S.S., 2018. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. *Science of the Total Environment*.
- Mu, G., Liu, H., Xu, L., Tian, L., Luan, F., 2012. Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction and Capillary Electrophoresis Determination of Tetracycline Residues in Milk. *Food Analytical Methods* 5, 148–153. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9225-1>
- Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2015. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177, 249–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- Mürbe, J., Rechtenbach, A., Töpfer, J., 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics* 110, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.037>
- Musson, S.E., Townsend, T.G., 2009. Pharmaceutical compound content of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 162, 730–735. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.089>
- Najafi, F., Norouzi, M., Zare, K., Fakhri, A., 2013. Removal of ethidium bromide by carbon nanotube in aqueous solution: isotherms, equilibrium mechanism studies, and its comparison with nanoscale of zero valent iron as adsorbent. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3, 1–7. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-60>
- Nam, S.W., Jung, C., Li, H., Yu, M., Flora, J.R.V., Boateng, L.K., Her, N., Zoh, K.D., Yoon, Y., 2015. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere* 136, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061>
- Nardulli, G., Lanás, Á., 2009. Riesgo de hemorragia digestiva con aspirina y antiagregantes plaquetarios. *Gastroenterología y Hepatología* 32, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.gastrohep.2008.02.001>
- Nebot, C., Falcon, R., Boyd, K.G., Gibb, S.W., 2015. Introduction of human pharmaceuticals from wastewater treatment plants into the aquatic environment: A rural perspective. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 10559–10568. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4234-z>
- Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P.I., Thommes, M., 2009. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 47, 1617–1628. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.050>
- Ng, K., Linder, S.W., 2003. HPLC separation of tetracycline analogues: Comparison study of laser-based polarimetric detection with UV detection. *Journal of Chromatographic Science* 41, 460–466. <https://doi.org/10.1093/chromsci/41.9.460>
- Nisticò, R., Franzoso, F., Cesano, F., Scarano, D., Magnacca, G., Parolo, M.E., Carlos, L., 2017. Chitosan-Derived Iron Oxide Systems for Magnetically Guided and Efficient Water Purification Processes from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5, 793–801. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02126>
- Nounou, B., Cattáneo, M.E., Salmón, R., Palasezze, L., Boccaleri, J., Cestona, E., Bedecarrás, F., Ranieri, F.,

- Talevi, A., Muñoz, S.M., 2009. Estudio sobre el consumo y la auto-medicación con antibióticos en la Ciudad de La Plata (Buenos Aires, Argentina). *Latin American Journal of Pharmacy* 28, 544–551.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films 306, 666–669.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene 438, 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Nyagah, D.M., Njagi, A., Nyaga, M.N., 2020. Pharmaceutical waste: overview, management and impact of improper disposal. *Journal of PeerScientinst* 3, 1–12.
- O'Dowd, K., Pillai, S.C., 2020. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104063. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>
- O'Flynn, D., Lawler, J., Yusuf, A., Parle-Mcdermott, A., Harold, D., Mc Cloughlin, T., Holland, L., Regan, F., White, B., 2021. A review of pharmaceutical occurrence and pathways in the aquatic environment in the context of a changing climate and the COVID-19 pandemic. *Analytical Methods* 13, 575–594. <https://doi.org/10.1039/d0ay02098b>
- Odoemelam, S.A., Oji, E.O., Eddy, N.O., Garg, Rajni, Garg, Rishav, Islam, S., Khan, M.A., Khan, N.A., Zahmatkesh, S., 2023. Zinc oxide nanoparticles adsorb emerging pollutants (glyphosate pesticide) from aqueous solutions. *Environmental Monitoring and Assessment* 195. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11255-0>
- Oluwole, A.O., Omotola, E.O., Olatunji, O.S., 2020. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chemistry* 14, 1–29. <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>
- Onaga Medina, F.M., Aguiar, M.B., Parolo, M.E., Avena, M.J., 2021. Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine and diclofenac solutions. *Journal of Environmental Management* 278, 111523. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111523>
- Ong, T.S., Yang, H., 2000. Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon* 38, 2077–2085. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00064-6)
- Otalvaro, J.O., Avena, M., Brigante, M., 2019. Adsorption of norfloxacin on a hexagonal mesoporous silica: isotherms, kinetics and adsorbent reuse. *Adsorption* 25, 1375–1385. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00100-x>
- Ou, X., Jiang, L., Chen, P., Zhu, M., Hu, W., Liu, M., Zhu, J., Ju, H., 2013. Highly stable graphene-based multilayer films immobilized via covalent bonds and their applications in organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials* 23, 2422–2435. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202586>
- Paleček, E., Bartošík, M., 2012. Electrochemistry of nucleic acids. *Chemical Reviews* 112, 3427–3481. <https://doi.org/10.1021/cr200303p>
- Pan, Bingjun, Pan, Bingcai, Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., Zheng, S., 2009. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*

151, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036>

- Pan, X., Qiang, Z., Ben, W., Chen, M., 2011. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China. *Chemosphere* 84, 695–700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.022>
- Pardo Lozano, R., Alvarez García, Y., Barral Tafalla, D., Farré Albaladejo, M., 2007. Cafeína: un nutriente, un fármaco, o una droga de abuso. *Adicciones* 19, 225. <https://doi.org/10.20882/adicciones.303>
- Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R.S., 2011. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon* 49, 3019–3023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>
- Parolo, M.E., Avena, M.J., Pettinari, G.R., Baschini, M.T., 2012. Influence of Ca²⁺ on tetracycline adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 368, 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.079>
- Parolo, M.E., Avena, M.J., Savini, M.C., Baschini, M.T., Nicotra, V., 2013. Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 417, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.060>
- Parolo, M.E., Savini, M.C., Vallés, J.M., Baschini, M.T., Avena, M.J., 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science* 40, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>
- Parra-Saldivar, R., Castillo-Zacarías, C., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Barceló, D., 2021. Sources of pharmaceuticals in water. *Handbook of Environmental Chemistry* 103, 33–47. https://doi.org/10.1007/698_2020_623
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C.U., Mohan, D., 2019. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews* 119, 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S., Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I., 2015. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere* 136, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.089>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., Rodriguez-Pinzón, M., 2019. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management* 237, 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., Zhao, X., Gao, C., 2015. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Communications* 6, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms6716>
- Peralta, M.E., Mártire, D.O., Moreno, M.S., Parolo, M.E., Carlos, L., 2021. Versatile nanoadsorbents based on magnetic mesostructured silica nanoparticles with tailored surface properties for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104841>
- Peralta, M.E., Nisticò, R., Franzoso, F., Magnacca, G., Fernandez, L., Parolo, M.E., León, E.G., Carlos, L., 2019. Highly efficient removal of heavy metals from waters by magnetic chitosan-based composite. *Adsorption* 25, 1337–1347. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00096-4>

- Peralta, M.E., Ocampo, S., Funes, I.G., Medina, F.O., Parolo, M.E., Carlos, L., 2020. Nanomaterials with tailored magnetic properties as adsorbents of organic pollutants from wastewaters. *Inorganics* 8, 1–27. <https://doi.org/10.3390/inorganics8040024>
- Pérez-González, A., Pinos-Vélez, V., Cipriani-Avila, I., Capparelli, M., Jara-Negrete, E., Alvarado, A., Cisneros, J.F., Tripaldi, P., 2021. Adsorption of Estradiol by Natural Clays and *Daphnia magna* as Biological Filter in an Aqueous Mixture with Emerging Contaminants. *Eng* 2, 312–324. <https://doi.org/10.3390/eng2030020>
- Pérez-Rodríguez, M., Pellerano, R.G., Pezza, L., Pezza, H.R., 2018. An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue determination. *Talanta* 182, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.058>
- Periasamy, M., Thirumalaikumar, M., 2000. <Journal of Organometallic Chemistry 609 (2000) 137–151.pdf> 609, 137–151.
- Petrucchi, R., Chiarotto, I., Mattiello, L., Passeri, D., Rossi, M., Zollo, G., Feroci, M., 2019. Graphene Oxide: A smart (starting) material for natural methylxanthines adsorption and detection. *Molecules* 24, 1–17. <https://doi.org/10.3390/molecules24234247>
- Poh, H.L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z., Pumera, M., 2012. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* 4, 3515–3522. <https://doi.org/10.1039/c2nr30490b>
- Portinho, R., Zanella, O., Féris, L.A., 2017. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management* 202, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>
- Puga, A., Rosales, E., Sanromán, M.A., Pazos, M., 2020. Environmental application of monolithic carbonaceous aerogels for the removal of emerging pollutants. *Chemosphere* 248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125995>
- Punia, P., Bharti, M.K., Chalia, S., Dhar, R., Ravelo, B., Thakur, P., Thakur, A., 2021. Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review. *Ceramics International* 47, 1526–1550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.050>
- Qiao, M., Chen, W., Su, J., Zhang, B., Zhang, C., 2012. Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China. *Journal of Environmental Sciences (China)* 24, 1047–1052. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60890-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60890-5)
- Qiu, B., Xing, M., Zhang, J., 2018. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications. *Chemical Society Reviews* 47, 2165–2216. <https://doi.org/10.1039/c7cs00904f>
- Quadra, G.R., Oliveira de Souza, H., Costa, R. dos S., Fernandez, M.A. dos S., 2017. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 1200–1218. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7789-4>
- Quadra, G.R., Silva, P.S.A., Paranaíba, J.R., Josué, I.I.P., Souza, H., Costa, R., Fernandez, M., Vilas-Boas, J., Roland, F., 2019. Investigation of medicines consumption and disposal in Brazil: A study case in a developing country. *Science of the Total Environment* 671, 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.334>

- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43, 831–841. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043>
- Ramírez-Ubillus, M.A., de Melo Costa-Serge, N., Hammer, P., Nogueira, R.F.P., 2022. Correction to: A new approach on synergistic effect and chemical stability of graphene oxide-magnetic nanocomposite in the heterogeneous Fenton degradation of caffeine (*Environmental Science and Pollution Research*, (2021), 28, 39, (55014-55028), 10.1007/s. *Environmental Science and Pollution Research* 29, 27611. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19344-2>
- Ramírez, R., Rivera, Y., 2017. Cafeína como contaminante ambiental. *Revista de Toxicología* 34, 136–142.
- Rani, P., Kumar, V., Singh, P.P., Matharu, A.S., Zhang, W., Kim, K.H., Singh, J., Rawat, M., 2020. Highly stable AgNPs prepared via a novel green approach for catalytic and photocatalytic removal of biological and non-biological pollutants. *Environment International* 143, 105924. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105924>
- Rathi, B.S., Kumar, P.S., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution* 280, 116995. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>
- Ratnam, M.V., Akilamudhan, P., Kumar, K.S., Reddy, S.N., Rao, K.N., Shaik, F., Prasad, D.M.R., 2023. Carbon-Based Nanoadsorbents for the Removal of Emerging Pollutants. *Adsorption Science and Technology* 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/3579165>
- Reichert, G., Hilgert, S., Fuchs, S., Azevedo, J.C.R., 2019. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution* 255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>
- Reinoso, R., Marsh, H., 2006. Activated Carbon.
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2014. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 86, 2813–2848. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>
- Rigueto, C.V.T., Nazari, M.T., De Souza, C.F., Cadore, J.S., Brião, V.B., Piccin, J.S., 2020. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. *Journal of Water Process Engineering* 35. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J., Ocampo-Pérez, R., 2013. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management* 131, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.024>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rocha, D.A.M., Torres, J.P.M., Reichel, K., Novotny, E.H., Estrella, L.F., Medeiros, R.O., Netto, A.D.P., 2016. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Brazilian cow milk. *Science of the Total Environment* 572, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.179>
- Rodríguez-Gil, J.L., Cáceres, N., Dafouz, R., Valcárcel, Y., 2018. Caffeine and paraxanthine in aquatic

- systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment* 612, 1058–1071. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.066>
- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rodriguez-Reinoso, F., 2002. 4.8 Carbons, in: *Handbook of Porous Solids*.
- Romero, A., Lavin-Lopez, M.P., Sanchez-Silva, L., Valverde, J.L., Paton-Carrero, A., 2018. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics* 203, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.013>
- Rosca, I.D., 2005. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid 43, 3124–3131. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019>
- Rout, P.R., Zhang, T.C., Bhunia, P., Surampalli, R.Y., 2021. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment* 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Roy, S., Soin, N., Bajpai, R., Misra, D.S., McLaughlin, J.A., Roy, S.S., 2011. Graphene oxide for electrochemical sensing applications. *Journal of Materials Chemistry* 21, 14725–14731. <https://doi.org/10.1039/c1jm12028j>
- Royer, D.J., 1961. Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 17, 159–167. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80202-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80202-9)
- Rudolph, M., Erler, J., Peuker, U.A., 2012. A TGA-FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles-Decomposition steps and magnetite reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 397, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.020>
- Rutgersson, C., Fick, J., Marathe, N., Kristiansson, E., Janzon, A., Angelin, M., Johansson, A., Shouche, Y., Flach, C.F., Larsson, D.G.J., 2014. Fluoroquinolones and qnr genes in sediment, water, soil, and human fecal flora in an environment polluted by manufacturing discharges. *Environmental Science and Technology* 48, 7825–7832. <https://doi.org/10.1021/es501452a>
- Ryu, G.H., Park, H.J., Kim, N.Y., Lee, Z., 2012. Atomic Resolution Imaging of Rotated Bilayer Graphene Sheets Using a Low kV Aberration-corrected Transmission Electron Microscope. *Applied Microscopy* 42, 218–222. <https://doi.org/10.9729/am.2012.42.4.218>
- Salazar-Camacho, C., Villalobos, M., Rivas-Sánchez, M. de la L., Arenas-Alatorre, J., Alcaraz-Cienfuegos, J., Gutiérrez-Ruiz, M.E., 2013. Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites. *Chemical Geology* 347, 233–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.017>
- Saldaña-Durán, C.E., Bernache-Pérez, G., Ojeda-Benitez, S., Cruz-Sotelo, S.E., 2019. Environmental pollution of E-waste: Generation, collection, legislation, and recycling practices in Mexico. *Handbook of Electronic Waste Management: International Best Practices and Case Studies* 421–442. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817030-4.00021-8>
- Saleh, T.A., Sarı, A., Tuzen, M., 2017. Effective adsorption of antimony(III) from aqueous solutions by

- polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 307, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.070>
- Sallmann, A.R., 1986. The history of diclofenac. *The American Journal of Medicine* 80, 29–33. [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(86\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0002-9343(86)90076-8)
- Saravanan, K.R.A., Prabu, N., Sasidharan, M., Maduraiveeran, G., 2019. Nitrogen-self doped activated carbon nanosheets derived from peanut shells for enhanced hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science* 489, 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.040>
- Sarkar, D., Shikha, Rakesh, S., Ganguly, S., Rakshit, A., 2017. Management of Increasing Soil Pollution in the Ecosystem. *Advances in Research* 12, 1–9. <https://doi.org/10.9734/air/2017/36622>
- Sattayasamitsathit, S., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., 2007. Bismuth film electrode for analysis of tetracycline in flow injection system. *Electroanalysis* 19, 502–505. <https://doi.org/10.1002/elan.200603726>
- Schierano, M.C., Panigatti, M.C., Maine, M.A., Griffa, C.A., Boglione, R., 2020. Horizontal subsurface flow constructed wetland for tertiary treatment of dairy wastewater: Removal efficiencies and plant uptake. *Journal of Environmental Management* 272, 111094. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111094>
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S., Littke, R., 2002. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water Research* 36, 2275–2287. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00452-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00452-3)
- Shalini, K., Anwer, Z., Sharma, P.K., Garg, V.K., Kumar, N., 2010. A review on pharma pollution. *International Journal of PharmTech Research* 2, 2265–2270.
- Shan, D., Deng, S., Jiang, C., Chen, Y., Wang, B., Wang, Y., Huang, J., Yu, G., Wiesner, M.R., 2018. Hydrophilic and strengthened 3D reduced graphene oxide/nano-Fe₃O₄ hybrid hydrogel for enhanced adsorption and catalytic oxidation of typical pharmaceuticals. *Environmental Science: Nano* 5, 1650–1660. <https://doi.org/10.1039/c8en00422f>
- Shang, J., Ma, L., Li, J., Ai, W., Yu, T., Gurzadyan, G.G., 2012. The origin of fluorescence from graphene oxide. *Scientific Reports* 2, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep00792>
- Shao, G., Lu, Y., Wu, F., Yang, C., Zeng, F., Wu, Q., 2012. Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation. *Journal of Materials Science* 47, 4400–4409. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6294-5>
- Shen, Y., Fang, Q., Chen, B., 2015. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: Adsorption, transformation, and detection. *Environmental Science and Technology* 49, 67–84. <https://doi.org/10.1021/es504421y>
- Shi, W., Wang, L., Wang, J., Sun, H., Shi, Y., Guo, F., Lu, C., 2022. Magnetically retrievable CdS/reduced graphene oxide/ZnFe₂O₄ ternary nanocomposite for self-generated H₂O₂ towards photo-Fenton removal of tetracycline under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology* 292, 120987. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120987>
- Shin, H.J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.M., Park, H.K., Jung, I.S., Jin, M.H., Jeong, H.K., Kim, J.M., Choi, J.Y., Lee, Y.H., 2009. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials* 19, 1987–1992.

<https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>

- Shou, Y., Zhao, J., Zhu, Y., Qiao, J., Shen, Z., Zhang, W., Han, N., Núñez-Delgado, A., 2022. Heavy metals pollution characteristics and risk assessment in sediments and waters: The case of Tianjin, China. *Environmental Research* 212. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113162>
- Sim, W.J., Lee, J.W., Oh, J.E., 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution* 158, 1938–1947. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.036>
- Simon, B.A., Dronskowski, R., Krebs, B., Hettich, B., 1987. *zyxwvutsrqponm zyxwvutsr zyxwvutsrqponmlk zyxwvutsrqponm zyxwvutsrqpon zy zyxwvutsr zyxwvutsrqp zyxwvutsrqponm zyxwvutsrqp zyxwvutsrqponm zy zyxwvutsrqpo zyxwvutsrqpon zyxwvutsrqpo zyxwvuts* 24, 139–140.
- Singh, A.K., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Raj, A., 2021. Trends in predictive biodegradation for sustainable mitigation of environmental pollutants: Recent progress and future outlook. *Science of the Total Environment* 770. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144561>
- Singh, J., Jindal, N., Kumar, V., Singh, K., 2023. Role of green chemistry in synthesis and modification of graphene oxide and its application: A review study. *Chemical Physics Impact* 6, 100185. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100185>
- Singh, K., Nancy, Kaur, H., Sharma, P.K., Singh, G., Singh, J., 2023. ZnO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis and antimicrobial applications. *Chemosphere* 313, 137322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137322>
- Sodré, F.F., Locatelli, M.A.F., Jardim, W.F., 2010. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. *Water, Air, and Soil Pollution* 206, 57–67. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0086-9>
- Song, X., Liu, H., Cheng, L., Qu, Y., 2010. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination* 255, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.011>
- Sophia A., C., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 150, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 240, 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094>
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A.R., Mateos, M.M., Hernández, S.D., Torrellas, S.A., Rodríguez, J.G., 2012. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>
- Souza, C., Majuste, D., Dantas, M.S.S., Ciminelli, V.S.T., 2018. Effect of zinc ion on copper speciation and adsorption on activated carbon. *Hydrometallurgy* 176, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.012>
- Souza, M.C.O., Rocha, B.A., Adeyemi, J.A., Nadal, M., Domingo, J.L., Barbosa, F., 2022. Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. *Science of the Total Environment* 848.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157774>

- Souza, M.C.O., Rocha, B.A., Souza, J.M.O., Jacinto Souza, J.C., Barbosa, F., 2021. Levels of polybrominated diphenyl ethers in Brazilian food of animal origin and estimation of human dietary exposure. *Food and Chemical Toxicology* 150. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112040>
- Srinivas, G., Burrell, J.W., Ford, J., Yildirim, T., 2011. Porous graphene oxide frameworks: Synthesis and gas sorption properties. *Journal of Materials Chemistry* 21, 11323–11329. <https://doi.org/10.1039/c1jm11699a>
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2008. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca²⁺, Mg²⁺, PO₃⁴⁻, and CO₂³⁻ ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 320, 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.007>
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2006. Graphene-based composite materials. *Nature* 442, 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Starling, M.C.V.M., Amorim, C.C., Leão, M.M.D., 2019. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>
- Staudenmaier, L., 1898. Darstellung der Graphitslure. (Eiogegeangeli.
- Staudenmaier, L., Mittheilung, I., Erhitzen, O.L., 1899. 1394 218.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I., 2014. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Su, X., Yuan, J., Dong, W., Sun, F., Wang, M., Dong, Z., Li, W., Du, C., 2021. Organic and nitrogenous pollutants removal paths in vegetation activated sludge process (V-ASP) for decentralized wastewater treatment by using stable isotope technique. *Bioresource Technology* 330, 124959. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124959>
- Sui, Z.Y., Cui, Y., Zhu, J.H., Han, B.H., 2013. Preparation of Three-dimensional graphene oxide-polyethylenimine porous materials as dye and gas adsorbents. *ACS Applied Materials and Interfaces* 5, 9172–9179. <https://doi.org/10.1021/am402661t>
- Suk, J.W., Piner, R.D., An, J., Ruoff, R.S., 2010. Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS Nano* 4, 6557–6564. <https://doi.org/10.1021/nn101781v>
- Sumathi, T., Alagumuthu, G., 2014. Adsorption studies for arsenic removal using activated *Moringa oleifera*. *International Journal of Chemical Engineering* 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/430417>
- Sun, T., Fabris, S., 2012. Mechanisms for oxidative unzipping and cutting of graphene. *Nano Letters* 12, 17–21. <https://doi.org/10.1021/nl202656c>

- Surana, D., Gupta, J., Sharma, S., Kumar, S., Ghosh, P., 2022. A review on advances in removal of endocrine disrupting compounds from aquatic matrices: Future perspectives on utilization of agri-waste based adsorbents. *Science of the Total Environment* 826, 154129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154129>
- Susmita, R., Dushyant, S.Y., Ullah, S.A., 2016. PHARMACEUTICAL WASTE MANAGEMENT : A REVIEW of Biomedical AND Pharmaceutical sciences. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences* 3, 192–206.
- Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány, I., 2006. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides 2740–2749.
- Tang, H., Zhao, Y., Shan, S., Yang, X., Liu, D., Cui, F., Xing, B., 2018. Theoretical insight into the adsorption of aromatic compounds on graphene oxide. *Environmental Science: Nano* 5, 2357–2367. <https://doi.org/10.1039/c8en00384j>
- Taoufik, N., Boumya, W., Janani, F.Z., Elhalil, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N., 2020. Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251>
- Tarcan, R., Todor-Boer, O., Petrovai, I., Leordean, C., Astilean, S., Botiz, I., 2020. Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C* 8, 1198–1224. <https://doi.org/10.1039/c9tc04916a>
- Tasho, R.P., Cho, J.Y., 2016. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review. *Science of the Total Environment* 563–564, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.140>
- Taxak, N., Bharatam, P. V., 2014. Drug Metabolism. *Pharmacology: Principles and Practice* 259–282. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369521-5.00008-7>
- Taylor, D., Senac, T., 2014. Human pharmaceutical products in the environment - The “problem” in perspective. *Chemosphere* 115, 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.011>
- Teo, H.T., Siah, W.R., Yuliaty, L., 2016. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 65, 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.006>
- Terrones, M., Botello-Méndez, A.R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y.I., Rodríguez-Macías, F.J., Elías, A.L., Muñoz-Sandoval, E., Cano-Márquez, A.G., Charlier, J.C., Terrones, H., 2010. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* 5, 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>
- Thomas, N., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., 2021. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials* 404, 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., Buelna, G., 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach.

- Bioresource Technology 224, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>
- Tong, A.Y.C., Peake, B.M., Braund, R., 2011. Disposal practices for unused medications around the world. *Environment International* 37, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.002>
- Topal, M., Arslan Topal, E.I., 2020. Optimization of tetracycline removal with chitosan obtained from mussel shells using RSM. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 84, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.01.013>
- Topal, M., Uslu Şenel, G., Öbek, E., Arslan Topal, E.I., 2016. Investigation of relationships between removals of tetracycline and degradation products and physicochemical parameters in municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management* 173, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.046>
- Torrellas, S.Á., García Lovera, R., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J.L., García, J., 2015. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 279, 788–798. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>
- Tran, N.H., Urase, T., Ngo, H.H., Hu, J., Ong, S.L., 2013. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresource Technology* 146, 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>
- Tran, T. Van, Nguyen, D.T.C., Le, H.T.N., Vo, D.V.N., Nanda, S., Nguyen, T.D., 2020. Optimization, equilibrium, adsorption behavior and role of surface functional groups on graphene oxide-based nanocomposite towards diclofenac drug. *Journal of Environmental Sciences (China)* 93, 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.007>
- Van Epps, A., Blaney, L., 2016. Antibiotic Residues in Animal Waste: Occurrence and Degradation in Conventional Agricultural Waste Management Practices. *Current Pollution Reports* 2, 135–155. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0037-1>
- Vargas-Berrones, K., Bernal-Jácome, L., Díaz de León-Martínez, L., Flores-Ramírez, R., 2020. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. *Science of the Total Environment* 726, 138493. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>
- Vasilachi, I.C., Asiminicesei, D.M., Fertu, D.I., Gavrilesco, M., 2021. Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. *Water (Switzerland)* 13, 1–34. <https://doi.org/10.3390/w13020181>
- Veiga-Gómez, M., Nebot, C., Franco, C.M., Miranda, J.M., Vázquez, B., Cepeda, A., 2017. Identification and quantification of 12 pharmaceuticals in water collected from milking parlors: Food safety implications. *Journal of Dairy Science* 100, 3373–3383. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-12227>
- Vélez, M.P., Arbuckle, T.E., Fraser, W.D., 2015. Maternal exposure to perfluorinated chemicals and reduced fecundity: The MIREC study. *Human Reproduction* 30, 701–709. <https://doi.org/10.1093/humrep/deu350>
- Vellinga, A., Cormican, S., Driscoll, J., Furey, M., O’Sullivan, M., Cormican, M., 2014. Public practice regarding disposal of unused medicines in Ireland. *Science of the Total Environment* 478, 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.085>
- Verma, V., Al-Dossari, M., Singh, J., Rawat, M., Kordy, M.G.M., Shaban, M., 2022. A Review on Green

Synthesis of TiO₂ NPs: Synthesis and Applications in Photocatalysis and Antimicrobial. *Polymers* 14. <https://doi.org/10.3390/polym14071444>

Verma, V., Singh, M., Singh, P.P., Singh, J., Rawat, M., 2020. Highly stable Au/Ag core-shell nanoparticles prepared via novel green approach for the abatement of nitro pollutants. *Micro and Nano Letters* 15, 822–825. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0275>

Versporten, A., Bruyndonckx, R., Adriaenssens, N., Hens, N., Monnet, D.L., Molenberghs, G., Goossens, H., Weist, K., Coenen, S., 2021. Consumption of tetracyclines, sulphonamides and trimethoprim, and other antibacterials in the community, European Union/European Economic Area, 1997-2017. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 76, 45–59. <https://doi.org/10.1093/jac/dkab177>

Vieno, N., Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International* 69, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>

Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., 2010. Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles. *Chemical Engineering Journal* 163, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.012>

Von Oskar Glemser, 1953. Zur Kenntnis des Mangan(VI)-oxyds 166.

Vuppaladadi, S.S.R., Agarwal, T., Kulanthaivel, S., Mohanty, B., Barik, C.S., Maiti, T.K., Pal, S., Pal, K., Banerjee, I., 2020. Silanization improves biocompatibility of graphene oxide. *Materials Science and Engineering C* 110, 110647. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110647>

Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, C., Jiang, F., Yang, P., Du, Y., 2014. A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 204, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.077>

Wang, H., Hu, Y.H., 2011. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, 6132–6137. <https://doi.org/10.1021/ie102572q>

Wang, J., Chen, B., 2015. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chemical Engineering Journal* 281, 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102>

Wang, J., Chen, Z., Chen, B., 2014. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. *Environmental Science and Technology* 48, 4817–4825. <https://doi.org/10.1021/es405227u>

Wang, Suqin, Yang, Z., Liu, D., Wang, Shengwei, 2010. Ultrasonic-assisted convenient chemical synthesis of battery grade potassium ferrate(VI). *Electrochimica Acta* 55, 1985–1989. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.019>

Warner, J.H., Rummeli, M.H., Gemming, T., Büchner, B., Briggs, G.A.D., 2009. Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene. *Nano Letters* 9, 102–106. <https://doi.org/10.1021/nl8025949>

Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W., Costanzo, S.D., 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment* 407, 2711–2723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>

Wei, Y., Wang, Y., Liu, C., 2015. Preparation of Potassium Ferrate from Spent Steel Pickling Liquid 1770–

1787. <https://doi.org/10.3390/met5041770>

- Whitener, K.E., Sheehan, P.E., 2014. Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials* 46, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>
- Wong, A., Scontri, M., Materon, E.M., Lanza, M.R.V., Sotomayor, M.D.P.T., 2015. Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 757, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.001>
- Wong, A., Sotomayor, M.D.P.T., 2014. Determination of carbofuran and diuron in FIA system using electrochemical sensor modified with organometallic complexes and graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 731, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.025>
- Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Mohamed, N.B., 2018. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26, 1003–1011. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.11.004>
- Xu, W., Zhao, Q., Wang, R., Jiang, Z., Zhang, Z., Gao, X., Ye, Z., 2017. Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology. *Vacuum* 141, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.031>
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W.Z., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yamamoto, K., Shiono, T., Yoshimura, R., Matsui, Y., Yoneda, M., 2018. Influence of hydrophilicity on adsorption of caffeine onto montmorillonite. *Adsorption Science and Technology* 36, 967–981. <https://doi.org/10.1177/0263617417735480>
- Yan, H., Tao, X., Yang, Z., Li, K., Yang, H., Li, A., Cheng, R., 2014. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 268, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>
- Yaneva, Z.L., Staleva, M.S., Georgieva, N.V., 2015. Study on the host-guest interactions during caffeine encapsulation into zeolite. *European Journal of Chemistry* 6, 169–173. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.6.2.169-173.1228>
- Yang, D., Paul, B., Xu, W., Yuan, Y., Liu, E., Ke, X., Wellard, R.M., Guo, C., Xu, Y., Sun, Y., Zhu, H., 2010. Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water. *Water Research* 44, 741–750. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.014>
- Ye, N., Xie, Y., Shi, P., Gao, T., Ma, J., 2014. Synthesis of magnetite/graphene oxide/chitosan composite and its application for protein adsorption. *Materials Science and Engineering C* 45, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.064>
- Yu, C., Wang, C., Chen, S., 2016a. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. *Nature Publishing Group* 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep17071>
- Yu, C., Wang, C.F., Chen, S., 2016b. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. *Scientific Reports* 6, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep17071>

- Zarrelli, A., DellaGreca, M., Iesce, M.R., Lavorgna, M., Temussi, F., Schiavone, L., Criscuolo, E., Parrella, A., Previtera, L., Isidori, M., 2014. Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. *Science of the Total Environment* 470–471, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.005>
- Zhang, T., Zhang, D., 2011. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication TIAN-YOU. *Bull. Mater. Sci.* 34, 25–28.
- Zhang, X.F., Shao, X., Liu, S., 2012. Dual fluorescence of graphene oxide: A time-resolved study. *Journal of Physical Chemistry A* 116, 7308–7313. <https://doi.org/10.1021/jp301755b>
- Zhang, Y., Zhu, Y., Lin, G., Ruoff, R.S., Hu, N., Schaefer, D.W., Mark, J.E., 2013. What factors control the mechanical properties of poly (dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide? *Polymer* 54, 3605–3611. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.057>
- Zhao, L., Dong, Y.H., Wang, H., 2010. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of the Total Environment* 408, 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.014>
- Zhao, N., Ma, Q., Zhang, B., Liu, D., Wei, Y., Li, M., Yu, T., Li, H., Shen, Y., Yuan, P., 2023. New insight into removal of tetracycline by a two-dimensional graphene-like carbon adsorbent prepared using one-step pyrolysis of spent bleaching earth: Adsorption behaviors, mechanisms and cost analysis. *Separation and Purification Technology* 327, 124950. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124950>
- Zhou, F., Man, R., Huang, J., 2019. Hyper-cross-linked polymers functionalized with primary amine and its efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution. *Journal of Chemical Thermodynamics* 131, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.024>
- Zhu, S., Liu, Y. guo, Liu, S. bo, Zeng, G. ming, Jiang, L. hua, Tan, X. fei, Zhou, L., Zeng, W., Li, T. ting, Yang, C. ping, 2017. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere* 179, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.071>
- Zhu, Y., James, D.K., Tour, J.M., 2012. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Advanced Materials* 24, 4924–4955. <https://doi.org/10.1002/adma.201202321>
- Zubir, N.A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X., Diniz Da Costa, J.C., 2014. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Scientific Reports* 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04594>

ANEXO

Tabla A-1: Curvas de calibración empleadas para la cuantificación de los CE's analizados.

Compuesto	Rango de Conc (mg L ⁻¹)	Ec. Lineal	R ²	Técnica analítica
CF	0,50-30,00	Y=0,0488x-0,009	0,999	Espectrofotometría
CF	0,10-20,00	Y=97775x+115,22	0,999	Cromatografía
DIC	0,50-30,00	Y=0,0315x-0,0074	0,998	Espectrofotometría
DIC	0,10-20,00	Y=91493x-9127,5	0,999	Cromatografía
TC pH5	4,80-48,00	(λ _{máx} =276nm) y=0,0331x-0,0012	(λ _{máx} =276nm) 1	Espectrofotometría
		(λ _{máx} =357nm) y=0,0331x+0,0016	(λ _{máx} =357nm) 1	
TC pH9	4,80-48,00	(λ _{máx} =270nm) y=0,032x-0,0352	(λ _{máx} =270nm) 0,998	Espectrofotometría
		(λ _{máx} =374nm) y=0,0352x-0,026	(λ _{máx} =374nm) 0,998	
TC pH11	4,80-48,00	(λ _{máx} =267nm) y=0,0297x+0,004	(λ _{máx} =267nm) 0,999	Espectrofotometría
		(λ _{máx} =381nm) y=0,0358x-0,0006	(λ _{máx} =381nm) 0,998	
TC pH5 0,01M CaCl ₂	4,80-48,00	(λ _{máx} =276nm) y=0,0331x+0,054	(λ _{máx} =276nm) 0,999	Espectrofotometría
		(λ _{máx} =357nm) y=0,0327x+0,00159	(λ _{máx} =357nm) 0,999	
TC pH9 0,01M CaCl ₂	4,80-48,00	(λ _{máx} =382nm) y=0,0435x-0,0218	(λ _{máx} =382nm) 0,999	Espectrofotometría
TC pH11 0,01M CaCl ₂	4,80-48,00	(λ _{máx} =386nm) y=0,0402x-0,0081	(λ _{máx} =386nm) 0,999	Espectrofotometría
AAS	1,00-35,00	Y=0,0361x-0,0059	0,999	Cromatografía
CF(*)	0,10-40,00	Y=46525x-409,9	1	Cromatografía
Fe(II)		y=0.0141x+0.0009	(λ _{máx} =510nm) 0,999	Espectrofotometría
Fe(III)		y=0.098x-0.014	(λ _{máx} =473nm) 0,999	Espectrofotometría

(*) Ensayos de fotodegradación.

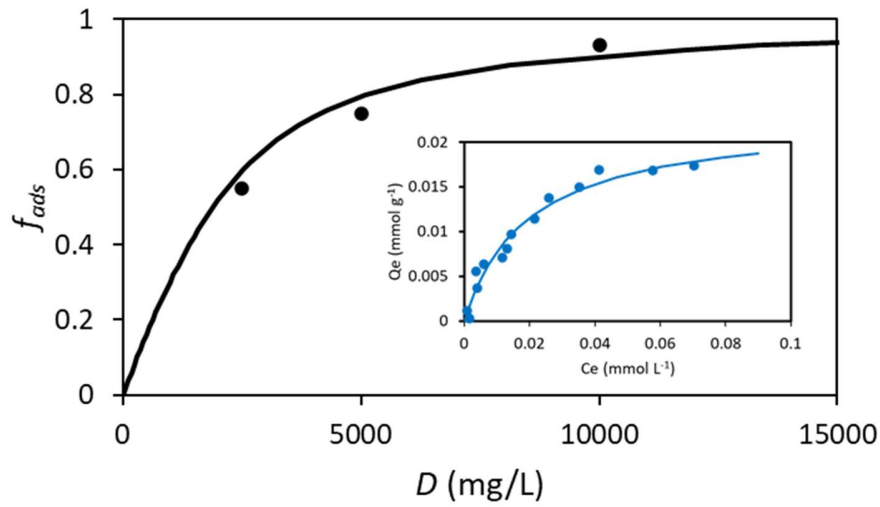


Figura A- 1: Datos de f_{ads} versus D (símbolos) para la adsorción de DIC en nanotubos de carbono de paredes múltiples, junto con la predicción de la eq. 8 (línea). pH:7,00, ci: 15 mgL^{-1} . La isoterma de adsorción (símbolos) al mismo pH se muestra en el recuadro con la predicción de la ecuación de Langmuir. 2 (línea). Ambas líneas se calcularon con los siguientes parámetros de Langmuir: K_L : $50,9 \text{ L mmol}^{-1}$, Q_{max} : $2,28 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$. Datos tomados de Gil et al. 2018.

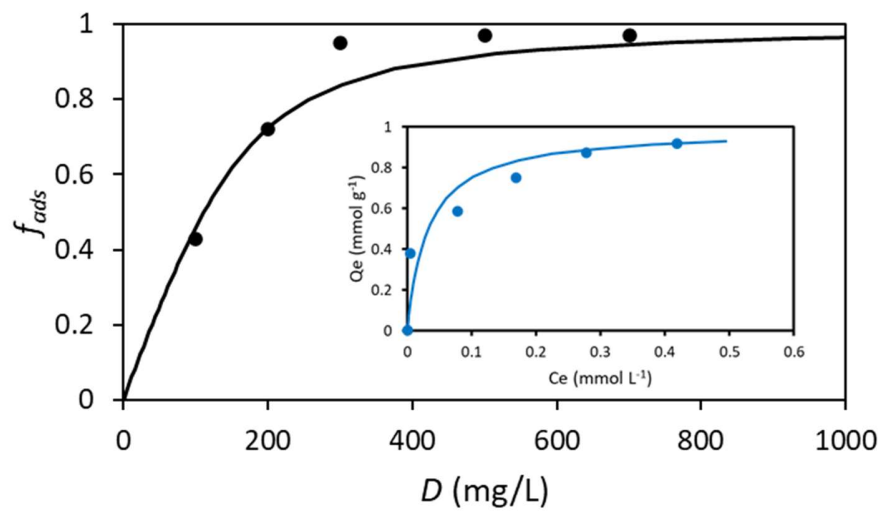


Figura A- 2: Datos de f_{ads} versus D (símbolos) para la adsorción de DIC en carbón activado, junto con la predicción de la eq. 8 (línea). pH:2,00, ci: 50 mgL^{-1} . La isoterma de adsorción (símbolos) al mismo pH se muestra en el recuadro con la predicción de la ecuación de Langmuir. 2 (línea). Ambas líneas se calcularon con los siguientes parámetros de Langmuir: K_L : $31,4 \text{ L mmol}^{-1}$, Q_{max} : $0,99 \text{ mmol g}^{-1}$. Datos tomados de Abo el Naga et al. 2019.

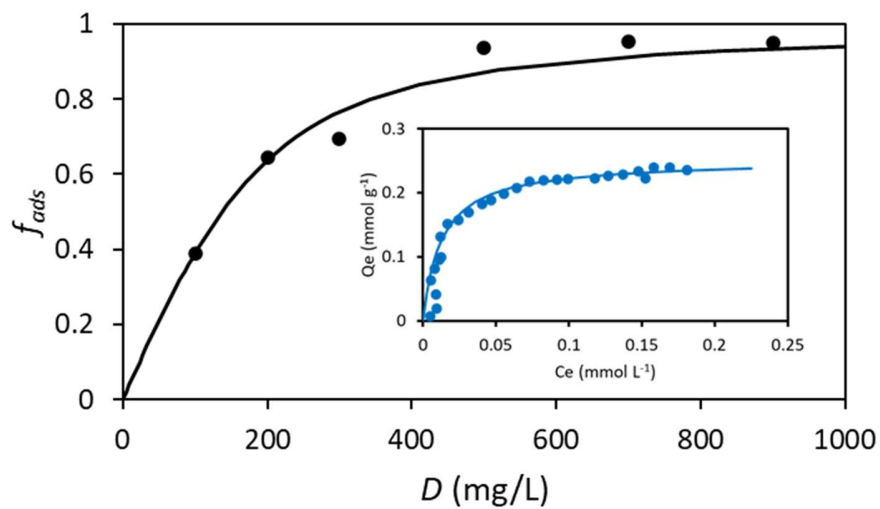


Figura A- 3: Datos de f_{ads} vs D (símbolos) para la adsorción de ametrina en un compuesto de Fe_3O_4 /grafeno, junto con la predicción de la eq. 8 (línea). pH:5,00, C_i : 10 mgL⁻¹. La isoterma de adsorción (símbolos) al mismo pH se muestra en el recuadro con la predicción de la ecuación de Langmuir. 2 (línea). Ambas líneas se calcularon con los siguientes parámetros de Langmuir: K_L : 79,6 L mmol⁻¹, Q_{max} : 0,25 mmol g⁻¹. Los datos tomados de Boruah et al. 2016.

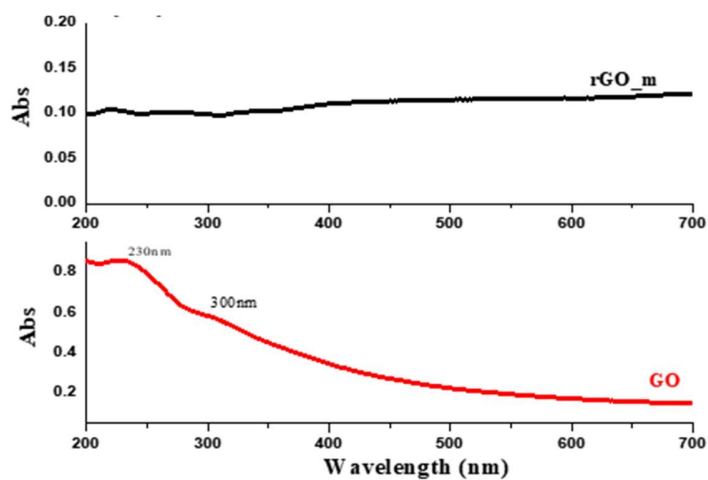


Figura A- 4: Espectros UV-Vis de rGO_m y GO*.

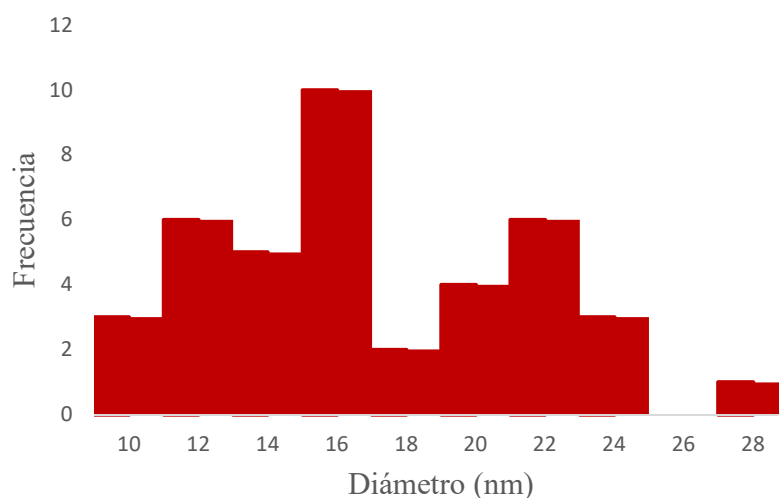


Figura A- 5: Distribución de tamaño de nanopartículas de magnetita.

Física de Moiré (RUBÉN G. BARRERA: Doctor en Física. Investigador emérito del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Responsable técnico del proyecto «Analogías en la física de sistemas bidimensionales rotados de escala atómica a escala nanométrica», modalidad sinergia. Fuente: [Física de Moiré | Conahcyt](#))

Durante mucho tiempo, uno de los problemas fundamentales en el estudio de la materia sólida fue entender por qué un material (como el cobre) conduce la electricidad, mientras que otro (como el vidrio) no lo hace. Esta cuestión pudo resolverse hasta la década de 1920, gracias a la aparición de la mecánica cuántica, que hizo posible el estudio de las propiedades de la materia sólida, a nivel fundamental. Los avances en esta materia dieron lugar, en 1940, a la publicación del libro de Frederick Seitz intitulado Teoría moderna de los sólidos. En él se estudian a detalle las propiedades de los cristales, concebidos como un agregado de átomos dispuestos en el espacio, de manera que una configuración de unos cuantos átomos (celda unitaria) se repite periódicamente en las tres direcciones del espacio. Debido a que la mayoría de las sustancias cristalizan a una temperatura suficientemente baja, el estudio de los cristales no sólo abrió un campo de investigación fundamental, sino que creó todo un bagaje conceptual para el futuro estudio de la materia en estado sólido.

Con dicho antecedente, las investigaciones acerca de las propiedades de los cristales condujeron a preguntarse ¿qué sucede ahora si el cristal no es perfecto, si tiene defectos, si está compuesto por diferentes clases de átomos (aleaciones), si está completamente desordenado (vidrios), o si se trata de un

cristal, pero de dos dimensiones? Así, surgieron una multitud de variaciones a estas preguntas con el objetivo de descubrir nuevos fenómenos físicos.

De manera paralela a este desarrollo de la física del estado sólido surgió la nanociencia, enfocada en descubrir nuevos fenómenos determinados por el tamaño nanométrico de las partículas (nanopartículas). Para ello se fabricaron cristales que imitan a los sistemas atómicos, pero que se conforman de nanopartículas; se les denominó cristales fotónicos debido a la feliz analogía entre el comportamiento de la luz en ellos y el comportamiento de los electrones en los cristales.

En este contexto, el estudio de sistemas bidimensionales apareció como un paso natural en la evolución epistémica de la física de los sólidos. Su incentivo más importante fue el descubrimiento y obtención del grafeno, un material compuesto por una sola capa ordenada de átomos de carbono ligados entre sí, formando una estructura geométrica con simetría hexagonal, como la que tiene un panal de abejas. Por este descubrimiento, los científicos Andre Geim y Konstantin Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010. Desde entonces el grafeno ha sido objeto de una multitud de estudios, lo que abrió una nueva y fructífera línea de investigación. Gracias a esto ha sido posible fabricar, de manera controlada, muestras de sistemas bidimensionales, no sólo con átomos de carbono, sino también con otro tipo de átomos. En dichos estudios se han explorado los cambios en la conductividad eléctrica y la absorción de luz cuando, en vez de una capa de grafeno, se tienen dos (bicapas) o más capas. Sin embargo, algo que sólo recientemente ha comenzado a explorarse es el comportamiento de una bicapa de grafeno, o de otro material, cuando la segunda capa se coloca rotada en un cierto ángulo con respecto a la primera. Éste es el sentido de la palabra rotado que aparece en el título del proyecto. Puede haber ciertos ángulos de rotación en los que aparecen patrones geométricos con simetrías muy peculiares. A estos patrones se les conoce como patrones de muaré, del francés *moiré*. Su nombre proviene de un tipo particular de tela, originalmente de seda, aunque actualmente también se fabrica este textil con algodón o fibra sintética. Los patrones de muaré son el resultado de la superposición de dos rejillas de líneas que pueden corresponder a fibras textiles o de cualquier otro tipo. Estudios recientes demuestran que, al cambiar el ángulo de rotación en bicapas de grafeno ocurren asombrosos cambios en la conductividad del material. Sin embargo, estudios equivalentes en sistemas nanométricos aún no han sido realizados. Por ello, en nuestro proyecto queremos aprovechar la analogía entre los sistemas bidimensionales, atómicos y nanométricos, para explorar el cambio de sus propiedades como función del ángulo de rotación. Esperamos, por ejemplo, cambios peculiares en la polarización de la luz cuando atravesase bicapas rotadas de sistemas nanométricos. Estos estudios permitirán abrir nuevos caminos para la investigación científica.