

**SÍNTESIS DE COMPOSITOS MAGNÉTICOS A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO  
Y GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO FUNCIONALIZADOS CON  
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN  
DE COLORANTES ORGÁNICOS Y METALES TÓXICOS DISUELTOS EN  
AGUA**

**IVÁN DARÍO GÓMEZ ROBAYO**



Universidad  
Industrial de  
Santander



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DOCTORADO EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2019**

**SÍNTESIS DE COMPOSITOS MAGNÉTICOS A BASE DE ÓXIDO DE  
GRAFENO Y GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO FUNCIONALIZADOS  
CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA Y SU APLICACIÓN EN LA  
REMOCIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS Y METALES TÓXICOS  
DISUELTOS EN AGUA**

**IVÁN DARÍO GÓMEZ ROBAYO**

**Trabajo de investigación como requisito para optar al título de  
DOCTOR EN QUÍMICA**

**DIRECTOR  
ENRIQUE MEJÍA OSPINO  
Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DOCTORADO EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2019**

*One, remember to look up at the stars and not down at your feet.*

*Two, never give up work.*

*Work gives you meaning and purpose  
and life is empty without it.*

*Three, if you are lucky enough to find love,  
remember it is there and don't throw it away.*

**Stephen Hawking**

## **Dedicatoria**

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial de mi vida. Por los triunfos y adversidades que me han enseñado a valorarlo cada día más. Porque mirando el trayecto en retrospectiva, jamás hubiera imaginado llegar hasta aquí.

A mis padres por ser las personas que me han acompañado durante todo el trayecto y edificaron los pilares de la persona que soy. Por ofrecer gran parte de su vida procurando hacer lo mejor de la mía.

A mi esposa, quien me ha enseñado el profundo significado del amor y me ha hecho sentir un hombre afortunado y feliz. Por brindarme tantos momentos de alegría y apoyarme incondicionalmente en las dificultades.

A los profesores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo. Gracias por su tiempo, comprensión y apoyo, así como el conocimiento que me transmitieron en el desarrollo de mi formación personal y profesional.

A mi familia, amigos, compañeros y todas las personas que de alguna manera aportaron en mi camino para construir este sueño.

## **Agradecimientos**

Agradezco especialmente a Colciencias y la gestión de Colfuturo, por brindarme patrocinio y el apoyo económico para desarrollar mis estudios a través de la Beca de Doctorado perteneciente a la convocatoria 567 de Doctorados Nacionales (2012).

Al grupo de investigación del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular por los recursos e infraestructura que me permitieron desarrollar las actividades de investigación. A los demás laboratorios pertenecientes a la UIS que me colaboraron con la obtención de algunos resultados fundamentales para la realización de mi proyecto.

A Anna Roig por permitirme realizar mi estancia doctoral en su grupo de investigación en el ICMAB (Universitat Autònoma de Barcelona) y asesorarme todo ese tiempo en esa maravillosa ciudad.

## TABLA DE CONTENIDO

|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                             | <b>24</b> |
| <b>1. MARCO CONCEPTUAL</b>                      | <b>27</b> |
| 1.1. Nanociencia y Nanotecnología               | 27        |
| 1.2. Grafito                                    | 28        |
| 1.3. Grafeno                                    | 29        |
| 1.3.1. Síntesis química de grafeno              | 31        |
| 1.4. Óxido de grafito y óxido de grafeno        | 32        |
| 1.5. Grafeno químicamente reducido (rGO)        | 36        |
| 1.6. Magnetismo                                 | 37        |
| 1.7. Curvas de histéresis magnética             | 39        |
| 1.8. Magnetita                                  | 40        |
| 1.9. Maghemita                                  | 42        |
| 1.10. Adsorción                                 | 43        |
| 1.10.1. Adsorción de gases.                     | 44        |
| 1.10.2. Adsorción en solución.                  | 46        |
| 1.11. Isotermas de Adsorción                    | 47        |
| 1.11.1. Isoterma de Langmuir                    | 48        |
| 1.11.2. Isoterma de Freundlich                  | 48        |
| 1.12. Modelos cinéticos de adsorción            | 49        |
| 1.12.1. Modelo cinético de pseudo primer orden  | 49        |
| 1.12.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden | 49        |
| 1.13. Procesos de oxidación avanzada            | 50        |

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.13.1. El proceso Fenton                                                                               | 50        |
| 1.13.2. Fenton heterogéneo                                                                              | 53        |
| <b>2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES</b>                                                      | <b>56</b> |
| 2.1. MECANISMOS DE REACCIÓN                                                                             | 58        |
| 2.1.1. Análisis del proceso sintético para la obtención del óxido de grafito                            | 58        |
| 2.1.2. Mecanismo propuesto para la oxidación del grafito                                                | 58        |
| 2.1.3. Ácido fosfórico como grupo protector de los planos basales                                       | 59        |
| 2.1.4. Reducción de las especies oxidantes remanentes                                                   | 60        |
| 2.1.5. Hidrólisis del óxido de grafito                                                                  | 60        |
| 2.1.6. Mecanismo propuesto para la reducción de óxido de grafeno a grafeno químicamente reducido (rGO). | 61        |
| 2.1.7. Mecanismo de la funcionalización del óxido de grafeno con las nanopartículas de magnetita        | 64        |
| 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS                                                                               | 67        |
| 2.2.1. Selección del grafito                                                                            | 67        |
| 2.2.2. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito                                              | 67        |
| 2.2.3. Síntesis de Óxidos de Grafeno (GOs)                                                              | 68        |
| 2.2.4. Síntesis de Grafenos Químicamente Reducidos (rGOs)                                               | 69        |
| 2.2.5. Síntesis de Compositos Magnetita-Óxido de Grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$ )         | 70        |
| 2.2.6. Síntesis de Compositos Magnetita-Grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ )                 | 71        |
| 2.2.7. Síntesis de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )                                                | 71        |
| 2.3. INSTRUMENTACIÓN                                                                                    | 72        |
| 2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN                                                                             | 75        |
| 2.4.1. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito                                              | 75        |
| 2.4.2. Análisis estructural empleando difracción de rayos X                                             | 75        |

|                                                                          |              |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.4.3. Caracterización de GOs y rGOs por espectroscopia UV-Vis           | 79           |
| 2.4.4. Análisis de dispersiones coloidales de GOs y rGOs                 | 81           |
| 2.4.5. Caracterización de materiales por espectroscopia infrarroja       | 82           |
| 2.4.6. Caracterización de materiales por espectroscopia Raman            | 84           |
| 2.4.7. Caracterización de materiales por XPS                             | 85           |
| 2.4.8. Determinación del contenido de magnetita                          | 88           |
| 2.4.9. Análisis a través de microscopia electrónica de transmisión (TEM) | 89           |
| 2.4.10. Análisis a través de microscopia electrónica de barrido (SEM)    | 94           |
| 2.4.11. Caracterización de propiedades magnéticas                        | 96           |
| 2.4.12. Análisis termogravimétrico                                       | 97           |
| 2.4.13. Determinación de área superficial.                               | 100          |
| <b>3. REMOCIÓN DE COLORANTES Y METALES</b>                               | <b>106</b>   |
| 3.1. Metales y colorantes seleccionados                                  | 112          |
| 3.2. Estudios preliminares para la selección de compositos               | 115          |
| 3.3. Isotermas de adsorción                                              | 122          |
| 3.4. Efecto del pH en el proceso de adsorción                            | 127          |
| 3.5. Cinéticas de adsorción                                              | 131          |
| 3.6. Degradación de colorantes vía Fenton heterogéneo                    | 135          |
| <b>4. CONCLUSIONES</b>                                                   | <b>139</b>   |
| <b>5. RECOMENDACIONES</b>                                                | <b>142</b>   |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                        | <b>145</b>   |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                                      | <b>14566</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                          | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Figura 1.</b> Escala del mundo nano y micrométrico                                                                    | 27   |
| <b>Figura 2.</b> Parámetros estructurales de un cristal de grafito con geometría hexagonal                               | 28   |
| <b>Figura 3.</b> Modelo de la estructura cristalina e imagen HR-TEM de una lámina de grafeno                             | 29   |
| <b>Figura 4.</b> Propiedades del grafeno prístino y su modelación como bloque estructural de otros alótropos del carbono | 30   |
| <b>Figura 5.</b> Principales métodos para la obtención de grafeno                                                        | 31   |
| <b>Figura 6.</b> Ruta general de la síntesis de grafeno químicamente reducido                                            | 32   |
| <b>Figura 7.</b> Modelos estructurales del óxido de grafeno                                                              | 34   |
| <b>Figura 8.</b> Modelo estructural propuesto del óxido de grafeno                                                       | 35   |
| <b>Figura 9.</b> Modelo estructural propuesto de grafeno químicamente reducido                                           | 36   |
| <b>Figura 10.</b> Dispersión acuosa de óxido de grafeno (GO) y grafeno (rGO)                                             | 37   |
| <b>Figura 11.</b> Clasificación de materiales de acuerdo a su comportamiento magnético                                   | 38   |
| <b>Figura 12.</b> Curva de histéresis de un material ferrimagnético                                                      | 40   |
| <b>Figura 13.</b> Celda unidad de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )                                               | 41   |
| <b>Figura 14.</b> Celda unidad de la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )                                        | 42   |
| <b>Figura 15.</b> Terminología empleada para describir los procesos de adsorción y desorción en fase líquida             | 47   |
| <b>Figura 16.</b> Materiales magnéticos empleados como catalizadores en procesos de oxidación Fenton                     | 54   |
| <b>Figura 17.</b> Ruta sintética empleada para la obtención de materiales                                                | 57   |
| <b>Figura 18.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación del grafito                                                      | 58   |
| <b>Figura 19.</b> Protección <i>in situ</i> de los dioles vecinales del óxido de grafito                                 | 59   |

|                   |                                                                                                                                                                    |            |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                   | en presencia de ácido fosfórico                                                                                                                                    | <b>Pág</b> |
| <b>Figura 20.</b> | Hidrólisis del ácido fosfórico y formación de los dioles vecinales en el GO                                                                                        | 60         |
| <b>Figura 21.</b> | Reacción general de la reducción de óxido de grafeno con hidroxilamina                                                                                             | 62         |
| <b>Figura 22.</b> | Mecanismo de reacción propuesto para la reducción del óxido de grafeno con hidroxilamina                                                                           | 63         |
| <b>Figura 23.</b> | Mecanismo de formación de óxido nitroso a partir del intermediario nitroxilo en medio básico                                                                       | 65         |
| <b>Figura 24.</b> | Reacción general de la funcionalización de óxido de grafeno con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs                                                                 | 66         |
| <b>Figura 25.</b> | Mecanismo de reacción propuesto para la funcionalización de óxido de grafeno con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs                                                | 67         |
| <b>Figura 26.</b> | Exfoliación de cristales de grafito con ultrasonido                                                                                                                | 69         |
| <b>Figura 27.</b> | Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis de óxido de grafeno                                                                                        | 72         |
| <b>Figura 28.</b> | Montajes experimentales de la síntesis de materiales                                                                                                               | 76         |
| <b>Figura 29.</b> | Difractogramas de grafito y grafito exfoliado (GE), óxidos de grafito (GOs) y los respectivos grafenos derivados (rGOs)                                            | 77         |
| <b>Figura 30.</b> | Perfiles DRX de grafitos y GOs ampliados en los intervalos de 26-27° y 7-12°, respectivamente                                                                      | 78         |
| <b>Figura 31.</b> | Micrografías de los cristales de grafito antes y después del tratamiento con ultrasonido                                                                           | 79         |
| <b>Figura 32.</b> | Perfiles DRX de las nanopartículas de a) magnetita y de los compositos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs (A-F) y b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGOs (Ar-Fr) | 80         |
| <b>Figura 33.</b> | Espectros de absorción UV-Vis de GOs y rGOs                                                                                                                        | 81         |
| <b>Figura 34.</b> | Distribuciones de potencial ζ de GOs y rGOs                                                                                                                        | 82         |
| <b>Figura 35.</b> | Espectros FT-IR de grafito, GOs, rGOs y magnetita                                                                                                                  | 83         |

|                                                                                                                                                                                      | <b>Pág.</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Figura 36.</b> Espectros FT-IR de los compositos magnéticos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs (A-F) y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGOs (Ar-Fr)                              | 84          |
| <b>Figura 37.</b> Espectros Raman del grafito, GOs, rGOs y magnetita                                                                                                                 | 85          |
| <b>Figura 38.</b> Espectros Raman de los compositos magnéticos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs (A-F) y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGOs (Ar-Fr)                              | 86          |
| <b>Figura 39.</b> Espectros XPS de los GOs y rGOs con la respectiva deconvolución de sus picos C1s                                                                                   | 87          |
| <b>Figura 40.</b> Espectros XPS de los compositos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs y b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGOs, con sus respectivas señales Fe2p en alta resolución | 88          |
| <b>Figura 41.</b> Porcentaje en peso experimental vs nominal del contenido de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en los materiales magnéticos                                            | 89          |
| <b>Figura 42.</b> Imágenes TEM de láminas de GO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs con sus respectivos patrones de difracción (SAED)                                               | 90          |
| <b>Figura 43.</b> Imágenes TEM de los materiales magnéticos sintetizados                                                                                                             | 91          |
| <b>Figura 44.</b> Imágenes HR-TEM del composito A con su respectivo patrón SAED e histograma de distribución de tamaño de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs                         | 93          |
| <b>Figura 45.</b> Imágenes SEM de GO y rGO                                                                                                                                           | 94          |
| <b>Figura 46.</b> Imagen SEM de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs y su espectro EDS                                                                                                 | 94          |
| <b>Figura 47.</b> Imágenes SEM del composito B a diferentes valores de magnificación                                                                                                 | 95          |
| <b>Figura 48.</b> Imágenes SEM de los compositos B y C, con sus respectivas imágenes de contraste para contenido de hierro                                                           | 95          |
| <b>Figura 49.</b> Curvas de histéresis magnética de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs (M) y algunos compositos magnéticos                                                           | 96          |
| <b>Figura 50.</b> Perfiles TGA de grafito, magnetita, GOs y rGOs                                                                                                                     | 98          |
| <b>Figura 51.</b> Perfiles TGA de los compositos magnéticos sintetizados Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGOs                                  | 100         |

|                                                                                                                                                                           | Pág. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Figura 52.</b> Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) y bucles de histéresis según la clasificación de la IUPAC                                                | 101  |
| <b>Figura 53.</b> Isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los compositos magnéticos A-F, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs (M) y carbón activado (CA)        | 102  |
| <b>Figura 54.</b> Modelos estructurales propuestos de compositos con diferente contenido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :GO                                               | 104  |
| <b>Figura 55.</b> Áreas de aplicación de los materiales a base de grafeno en remediación de aguas                                                                         | 107  |
| <b>Figura 56.</b> Principales estrategias para la remoción de cationes metálicos en solución acuosa empleando materiales a base de grafeno                                | 109  |
| <b>Figura 57.</b> Espectros UV-Vis de los colorantes empleados con sus respectivas curvas de calibración a pH 7                                                           | 114  |
| <b>Figura 58.</b> Tipos de interacciones presentes en la adsorción de cationes metálicos y moléculas orgánicas sobre compositos magnéticos a base de grafeno              | 117  |
| <b>Figura 59.</b> Capacidades de adsorción de los diferentes materiales sintetizados que se emplearon como adsorbentes de a) cationes metálicos y b) colorantes orgánicos | 118  |
| <b>Figura 60.</b> Modelos 3D de las moléculas de los colorantes empleados                                                                                                 | 120  |
| <b>Figura 61.</b> Modelos de isothermas de adsorción para metales                                                                                                         | 125  |
| <b>Figura 62.</b> Modelos de isothermas de adsorción para colorantes                                                                                                      | 126  |
| <b>Figura 63.</b> Potencial $\zeta$ de GO y rGO en dispersión acuosa en función del pH                                                                                    | 129  |
| <b>Figura 64.</b> Capacidad de adsorción de los compositos seleccionados para a) cationes metálicos y b) colorantes en función del pH                                     | 129  |

|                                                                                                                                                                            | <b>Pág</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figura 65.</b> Cinéticas de adsorción de cationes metálicos y colorantes orgánicos                                                                                      | 132        |
| <b>Figura 66.</b> Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para cationes metálicos                                                                               | 133        |
| <b>Figura 67.</b> Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para cationes metálicos                                                                               | 134        |
| <b>Figura 68.</b> Cinética de degradación vía Fenton heterogéneo de colorantes orgánicos, empleando $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs y compositos magnéticos como catalizadores | 138        |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                            | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Tabla 1.</b> Principales métodos químicos para la obtención de óxido de grafito                                                         | 33   |
| <b>Tabla 2.</b> Potenciales redox de algunas especies oxidantes                                                                            | 51   |
| <b>Tabla 3.</b> Principales reacciones de la química de Fenton                                                                             | 52   |
| <b>Tabla 4.</b> Especificaciones de la síntesis de los compositos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GOs y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs | 70   |
| <b>Tabla 5.</b> Información estructural del grafito y los GO's, obtenida a partir del análisis por DRX                                     | 76   |
| <b>Tabla 6.</b> Asignación de bandas y modos vibracionales en el IR de los materiales sintetizados                                         | 83   |
| <b>Tabla 7.</b> Propiedades magnéticas de algunos compositos Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>           | 97   |
| <b>Tabla 8.</b> Propiedades texturales de algunos materiales determinados a partir de la isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K    | 101  |
| <b>Tabla 9.</b> Capacidad de adsorción de metales empleando materiales a base de grafeno                                                   | 110  |
| <b>Tabla 10.</b> Capacidad de adsorción de colorantes empleando materiales a base de grafeno                                               | 111  |
| <b>Tabla 11.</b> Colorantes orgánicos empleados en los estudios de adsorción                                                               | 112  |
| <b>Tabla 12.</b> Cationes metálicos empleados en los estudios de adsorción                                                                 | 114  |
| <b>Tabla 13.</b> Compositos seleccionados que presentaron mayor capacidad de adsorción para cada contaminante modelo                       | 122  |
| <b>Tabla 14.</b> Parámetros de los modelos de isoterma de adsorción para cationes metálicos                                                | 123  |
| <b>Tabla 15.</b> Parámetros de los modelos de isoterma de adsorción para colorantes                                                        | 124  |

|                  |                                                                                      |     |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 16.</b> | Clasificación de isothermas de Langmuir de acuerdo al factor de separación ( $R_L$ ) | 124 |
| <b>Tabla 17.</b> | Hidróxidos metálicos y sus constantes de producto de solubilidad a 25°C              | 128 |
| <b>Tabla 18.</b> | Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción para cationes metálicos             | 135 |
| <b>Tabla 19.</b> | Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción para colorantes orgánicos           | 135 |

## **ABREVIATURAS**

|              |                                            |
|--------------|--------------------------------------------|
| <b>AO</b>    | Acridine orange                            |
| <b>AOPs</b>  | Advanced Oxidation Processes               |
| <b>ASTM</b>  | American Society for Testing and Materials |
| <b>ATR</b>   | Attenuated total reflectance               |
| <b>BET</b>   | Brunauer-Emmett-Teller (method)            |
| <b>CR</b>    | Congo red                                  |
| <b>CRG</b>   | Chemically reduced graphene                |
| <b>CVD</b>   | Chemical vapor deposition                  |
| <b>CWPO</b>  | Catalytic Wet Peroxide Oxidation           |
| <b>DLS</b>   | Dynamic light scattering                   |
| <b>DMF</b>   | N,N-dymethylformamide                      |
| <b>ED</b>    | Ethylenediamine                            |
| <b>EDS</b>   | Energy-dispersive X-ray spectroscopy       |
| <b>FCC</b>   | Face-centered cubic                        |
| <b>FT-IR</b> | Fourier-transform infrared spectroscopy    |
| <b>FWHM</b>  | Full width half maximum                    |
| <b>GNRs</b>  | Graphene nanoribbons                       |
| <b>GNs</b>   | Graphene nanosheets                        |
| <b>GO</b>    | Graphene oxide - graphite oxide            |
| <b>HOPG</b>  | Highly oriented pyrolytic graphite         |
| <b>LDHs</b>  | Layered double hydroxides                  |
| <b>MB</b>    | Methylene blue                             |
| <b>MG</b>    | Malachite green                            |
| <b>MNPs</b>  | Magnetic nanoparticles                     |
| <b>MO</b>    | Methyl orange                              |
| <b>MV</b>    | Methyl violet                              |
| <b>MWCNT</b> | Multi-walled carbon nanotubes              |
| <b>NMP</b>   | N-methyl-2-pyrrolidone                     |

|               |                                             |
|---------------|---------------------------------------------|
| <b>nZVI</b>   | Nano zerovalent iron                        |
| <b>PSD</b>    | Pore size distribution                      |
| <b>RB</b>     | Rhodamine B                                 |
| <b>rGO</b>    | Reduced graphene oxide                      |
| <b>RT</b>     | Room temperature                            |
| <b>R6G</b>    | Rhodamine 6G                                |
| <b>SAED</b>   | Selected area electron diffraction          |
| <b>SDS</b>    | Sodium dodecylsulfate                       |
| <b>SEM</b>    | Scanning electron microscopy                |
| <b>SQUID</b>  | Superconducting quantum interference device |
| <b>TEM</b>    | Transmission electron microscopy            |
| <b>THF</b>    | Tetrahydrofuran                             |
| <b>UV-Vis</b> | Ultraviolet-visible spectroscopy            |
| <b>XRD</b>    | X-ray diffraction                           |

## NOMENCLATURA

|                         |                                                                                                                                                                           |                                                           |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $\beta_{(hkl)}$         | Ancho del pico de difracción (hkl) a la mitad de su altura                                                                                                                | rad                                                       |
| $C_0$                   | Concentración inicial de adsorbato                                                                                                                                        | mg L <sup>-1</sup>                                        |
| $C_e$                   | Concentración de adsorbato en condición de equilibrio                                                                                                                     | mg L <sup>-1</sup>                                        |
| $C_t$                   | Concentración de adsorbato en el tiempo t                                                                                                                                 | mg L <sup>-1</sup>                                        |
| $d_{hkl}$               | Distancia entre los planos cristalinos con índices (hkl)                                                                                                                  | Å                                                         |
| $Fe_3O_4$               | Magnetita                                                                                                                                                                 |                                                           |
| $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ | Maghemita                                                                                                                                                                 |                                                           |
| $K_L$                   | Constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción                                                                                                            | L mg <sup>-1</sup>                                        |
| $K_f$                   | Constante de Freundlich, indicador de la capacidad de adsorción                                                                                                           | (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> |
| $K_{ps}$                | Constante del producto de solubilidad. Es la constante de equilibrio del equilibrio existente entre un soluto iónico sólido y sus iones en una disolución acuosa saturada |                                                           |
| $n_f$                   | Constante de Freundlich, relacionado con la energía de adsorción                                                                                                          |                                                           |
| $k_1$                   | Constante de velocidad de pseudo primer orden                                                                                                                             | min <sup>-1</sup>                                         |
| $k_2$                   | Constante de velocidad de pseudo segundo orden                                                                                                                            | g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>                      |
| $L_{(hkl)}$             | Tamaño promedio de los cristalitos medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl)                                                                                 | Å                                                         |
| $\theta$                | Ángulo de máxima intensidad de un pico de difracción                                                                                                                      | rad                                                       |
| $pH_{Pzc}$              | pH en el punto de carga cero. Se define como el pH en el cual la carga neta total de un material es neutra,                                                               |                                                           |

es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual

|                      |                                                                                                                               |                        |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>q<sub>m</sub></b> | Cantidad máxima de adsorbato por unidad de peso de adsorbente necesaria para formar una monocapa completa sobre la superficie | mg g <sup>-1</sup>     |
| <b>q<sub>t</sub></b> | Cantidad de soluto adsorbido en el tiempo t                                                                                   | mg g <sup>-1</sup>     |
| <b>V</b>             | Volumen total de la solución                                                                                                  | L                      |
| <b>m</b>             | Masa del adsorbente                                                                                                           | g                      |
| <b>H</b>             | Intensidad de campo magnético                                                                                                 | A m <sup>-1</sup> , Oe |
| <b>M</b>             | Magnetización                                                                                                                 | A m <sup>-1</sup> , Oe |
| <b>H<sub>c</sub></b> | Coercitividad                                                                                                                 | A m <sup>-1</sup> , Oe |
| <b>M<sub>R</sub></b> | Magnetización de remanencia                                                                                                   | emu g <sup>-1</sup>    |
| <b>M<sub>s</sub></b> | Magnetización de saturación                                                                                                   | emu g <sup>-1</sup>    |

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS DE COMPOSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO Y GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO FUNCIONALIZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS Y METALES TÓXICOS DISUELTOS EN AGUA\*

**AUTOR:** Iván Darío Gómez Robayo\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Grafeno, óxido de grafeno, nanocompositos magnéticos, adsorción, degradación Fenton

### DESCRIPCIÓN

Se desarrolló una ruta sintética para la obtención de nanomateriales magnéticos a base de óxido de grafeno (GO) y grafeno químicamente reducido (rGO) funcionalizados con nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs). El proceso global comprendió tres etapas generales: (i) la síntesis de óxidos de grafeno (GOs) con diferentes tiempos de oxidación empleando una variante del método de Hummers, (ii) la funcionalización *in situ* de los GOs con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (vía hidrólisis oxidativa de  $\text{Fe}^{+2}$ ) para la obtención de los híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$ , variando la relación másica de sus precursores y, (iii) la reducción química con hidroxilamina de una fracción de los compositos previamente sintetizados para la obtención de los respectivos derivados ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ ).

Los resultados obtenidos en los análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas (DRX, UV-Vis, IR, Raman, XPS), microscopías de alta resolución (SEM, TEM), magnetometría, composición elemental de hierro y análisis de área superficial, permitieron conocer aspectos fundamentales de la composición, estructura y funcionalidad de los materiales obtenidos.

Finalmente, se estudió la aplicación de los nanocompositos como adsorbentes de algunos colorantes y cationes metálicos en medio acuoso, correlacionando la información estructural obtenida en la etapa de caracterización con su funcionalidad en la remoción de estas especies químicas. Se seleccionaron los materiales con mayor capacidad de adsorción para cada contaminante modelo y se estudiaron aspectos fundamentales del proceso de adsorción empleando algunos modelos cinéticos y de isothermas. En el caso de los colorantes, también se exploró el empleo de los materiales seleccionados como catalizadores para efectuar procesos de degradación vía Fenton heterogéneo.

La ruta sintética puede escalarse con relativa facilidad y la obtención masiva de este tipo de materiales puede considerarse económicamente viable. Adicionalmente, los resultados obtenidos permiten considerar la posibilidad de implementar algunos de los materiales sintetizados en procesos de remediación de aguas, teniendo en cuenta su desempeño y procesabilidad.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Doctorado en Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Químico, Ph.D. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular.

## SUMMARY

**TITLE:** SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE AND CHEMICALLY REDUCED GRAPHENE FUNCTIONALIZED WITH MAGNETITE NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION IN THE REMOVAL OF ORGANIC DYES AND TOXIC METALS IN WATER\*

**AUTHOR:** Iván Darío Gómez Robayo\*\*

**KEYWORDS:** Graphene, graphene oxide, magnetic nanocomposites, adsorption, Fenton-like reaction

## DESCRIPTION

A synthetic route was developed to obtain magnetic nanomaterials based on graphene oxide (GO) and chemically reduced graphene (rGO) functionalized with magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs). The overall process comprised three general stages: (i) synthesis of graphene oxides (GOs) with different oxidation times using a modified Hummers method, (ii) *in situ* functionalization of the GOs with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (via oxidative hydrolysis of  $\text{Fe}^{+2}$ ) to obtain the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @GOs composites, modifying the mass ratio of the reagents and, (iii) the chemical reduction with hydroxylamine of a fraction of the material previously synthesized to obtain the respective derivatives ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGOs).

The results obtained in the characterization analysis through spectroscopic techniques (XRD, UV-Vis, IR, Raman, XPS), high resolution microscopies (SEM, TEM), magnetometry, iron elemental composition and surface area analysis, provided information about the composition, structure and functionality of the materials obtained.

Finally, the application of nanocomposites as adsorbent materials in aqueous medium was studied. Structural information was correlated with their functionality in the removal of metal cations and organic dyes. Materials with greater adsorption capacity for each model pollutant were selected and fundamental aspects of the adsorption process were studied through some kinetic and isothermal models. Finally, the catalytic activity of the nanocomposites in the degradation of the organic dyes via heterogeneous Fenton-like reaction was explored.

The synthetic route can be scaled and the mass production of these materials is economically viable. Additionally, the results obtained allow us to consider the possibility of implementing some of the materials synthesized in water remediation processes, considering their performance and processability.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Science. Chemistry School. PhD in Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, Ph.D. Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy.

## INTRODUCCIÓN

El siglo XXI ha sido denominado el Siglo del Medio Ambiente. Con la creciente población mundial, la intensificación de la agricultura y actividades industriales, la contaminación del aire, suelos, aguas y el cambio climático global, los problemas ambientales se han convertido en uno de los principales focos de atención a nivel global.

Actualmente hay un esfuerzo notable por comprender y mitigar la influencia de las actividades humanas en el medio ambiente y la salud pública. Los desarrollos recientes de la nanociencia y la nanotecnología han fomentado el interés por aprovechar las propiedades únicas de los nanomateriales en el desarrollo de aplicaciones que permitan afrontar estos desafíos y mejorar el rendimiento de los procesos existentes.

Desde su descubrimiento en el año 2004, el grafeno ha sido uno de los materiales que más ha llamado la atención en la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, térmicas, ópticas y mecánicas, lo que le ha conferido un potencial enorme para su implementación en diversas aplicaciones de tipo tecnológico y científico.

En el campo ambiental, el grafeno y sus derivados también se han venido estudiando para desarrollar nuevos materiales adsorbentes o fotocatalíticos que permitan la eliminación de sustancias contaminantes, así como en la fabricación de electrodos para la detección y monitoreo de algunas especies nocivas en el medio ambiente. La elevada área superficial, producto de su estructura bidimensional hace que este tipo de materiales sean excelentes candidatos en procesos de adsorción. Adicionalmente, también pueden considerarse una plataforma para el anclaje de nanomateriales que les confieren algunas propiedades adicionales.

En este trabajo de investigación se sintetizaron composites de óxido de grafeno (GO) y grafeno químicamente reducido (rGO) funcionalizados con nanopartículas de magnetita, los cuales se emplearon como adsorbentes para la remoción de algunas especies químicas que pueden considerarse contaminantes modelo del agua.

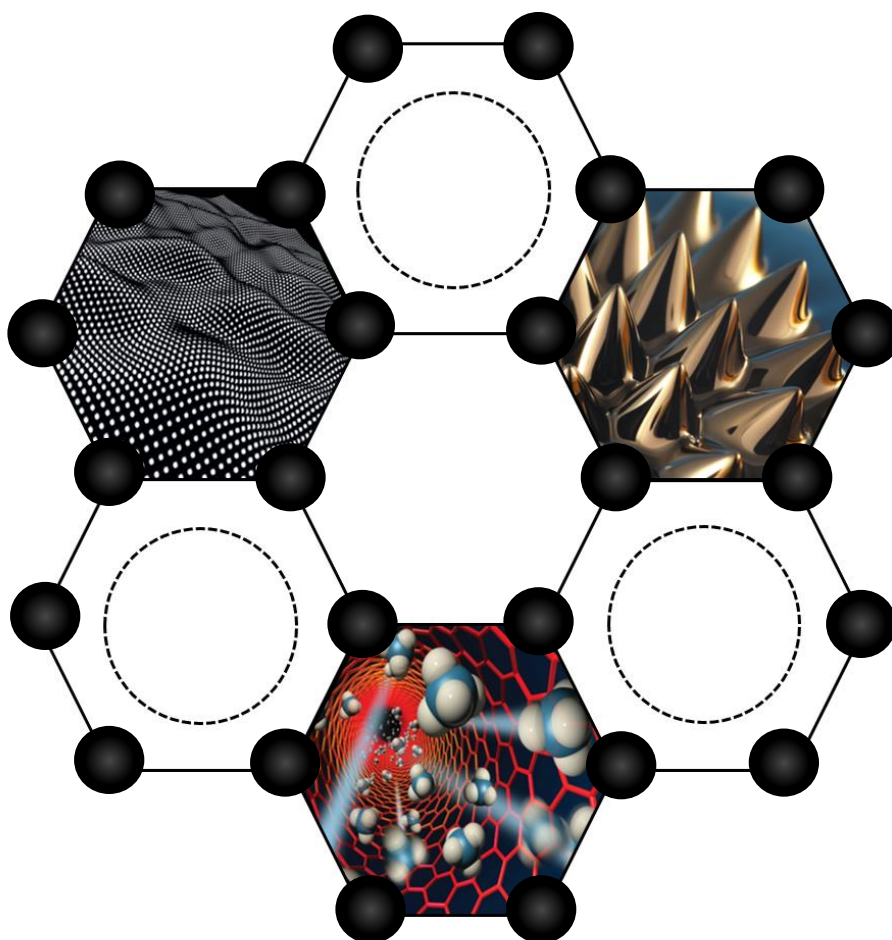
En el **Capítulo 1**, se definen algunos conceptos básicos sobre la estructura, propiedades y principales métodos de obtención de los materiales empleados, así como antecedentes de su aplicación en remediación de aguas. También se hará mención del fenómeno de adsorción y algunos modelos que se han propuesto para describir su mecanismo y cinética.

El **Capítulo 2**, corresponde al trabajo experimental que se llevó a cabo para la obtención de óxido de grafeno, grafeno químicamente reducido, magnetita y los respectivos composites magnéticos. También se discuten los análisis estructurales, resultado de la caracterización de materiales a través de diferentes técnicas espectroscópicas, microscopias de alta resolución y estudio de sus propiedades magnéticas y texturales.

En el **Capítulo 3**, se describe la aplicación de los composites obtenidos para la adsorción de cationes metálicos ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ ) y colorantes orgánicos (azul de metileno, metil violeta, rodamina B, naranja de metilo y naranja II), respectivamente. Se describe el desarrollo de experimentos preliminares para seleccionar los materiales con mayor capacidad de adsorción. Para analizar con mayor detalle el proceso de adsorción se emplearon algunos modelos de isothermas (Langmuir y Freundlich) y cinéticos (pseudo primer y segundo orden). También se estudió el efecto del pH y el desempeño de algunos composites en la degradación de las moléculas de colorantes vía Fenton heterogéneo.

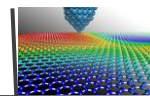
# ***CAPÍTULO 1***

## ***MARCO CONCEPTUAL***



*Graphene is a single plane of graphite that has to be pulled out  
of bulk graphite to show its amazing properties*

**Andre Geim**

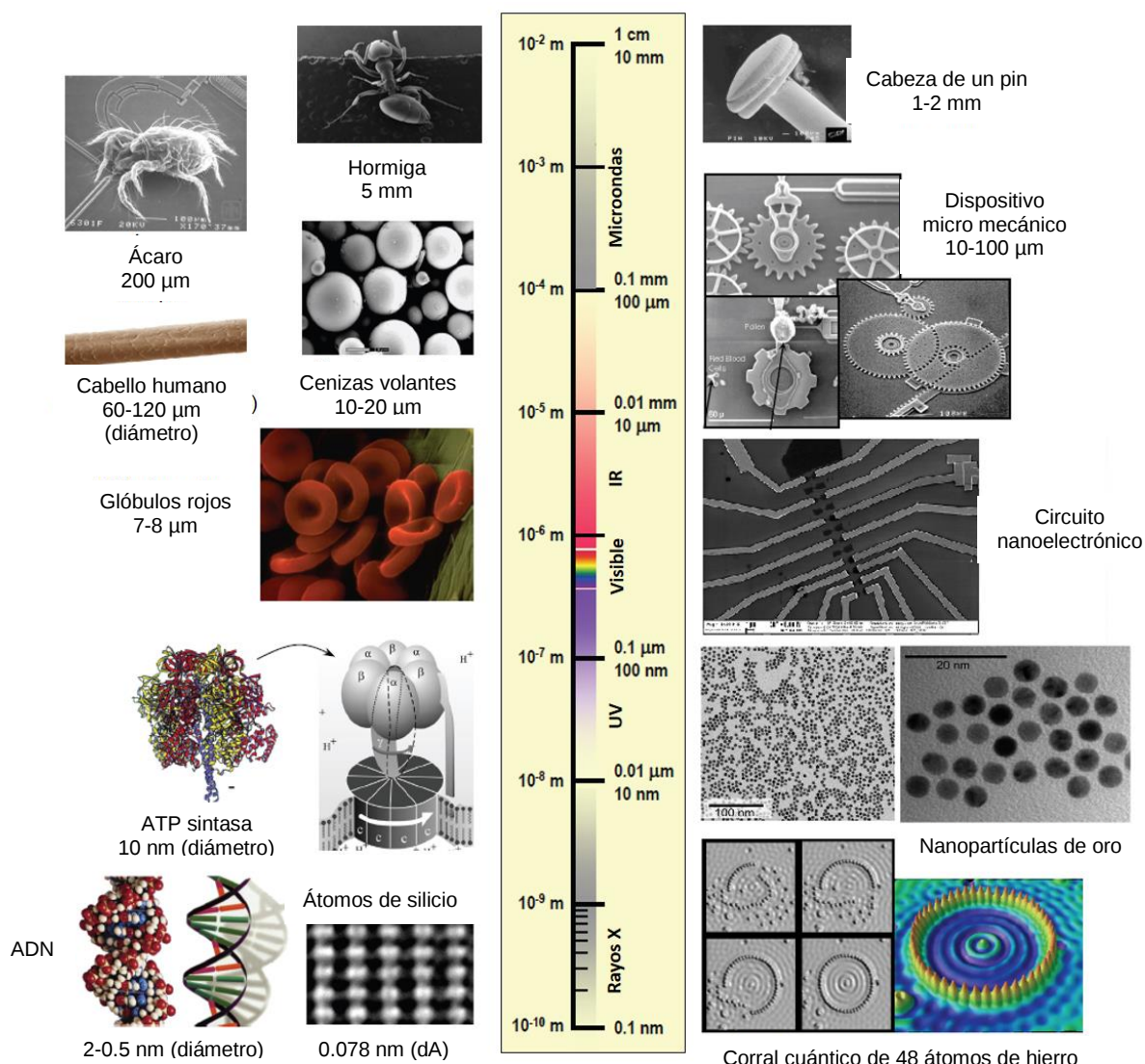


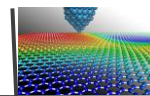
## 1. MARCO CONCEPTUAL

### 1.1.1. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia es el estudio de los materiales en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra comprendida entre 1 y 100 nm. Las propiedades, funcionalidad y fenómenos notables que exhiben los nanomateriales se relacionan estrechamente con sus pequeñas dimensiones [1].

**Figura 1. Escala del mundo nano y micrométrico.**



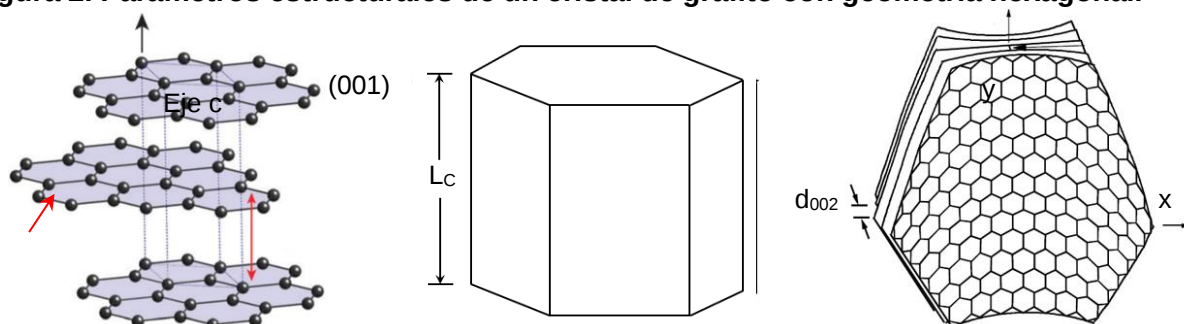


La nanotecnología es la progresión hacia la miniaturización del mundo macroscópico (ej. un motor), a objetos milimétricos (ej. el primer transistor), a dimensiones micrométricas (ej. un circuito integrado) y, finalmente al mundo nano (ej. los puntos cuánticos). La nanotecnología también puede definirse como la manipulación, control e integración de átomos y moléculas para formar materiales, estructuras, componentes y dispositivos a escala nanométrica con propósitos científicos, industriales o comerciales [2,3]. El uso de la nanotecnología en el campo de la remediación ambiental ha llevado a la acuñación de un nuevo término conocido como “nanoremediación”.

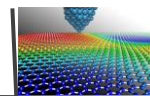
## 1.2. GRAFITO

El grafito es una forma de carbono elemental que presenta una estructura cristalina con morfología laminar. En cada plano basal, los átomos de carbono establecen enlaces covalentes y generan una red de anillos de tipo bencénico fusionados. En sus dos formas cristalinas (hexagonal y romboédrica), las láminas interaccionan “débilmente” a través de fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje c (perpendicular a los planos basales) y presentan una separación  $d_{002} \cong 3.35 \text{ \AA}$  [4,5].

**Figura 2. Parámetros estructurales de un cristal de grafito con geometría hexagonal.**



Diferentes clases de grafito se encuentran en la naturaleza y otras pueden sintetizarse artificialmente a través de procesos termolíticos (ej. grafito pirolítico altamente orientado, HOPG). El grafito en hojuelas (“flakes”) es probablemente la forma natural de grafito más empleada en reacciones químicas, incluyendo su oxidación. Se purifica para remover la contaminación heteroatómica a través de

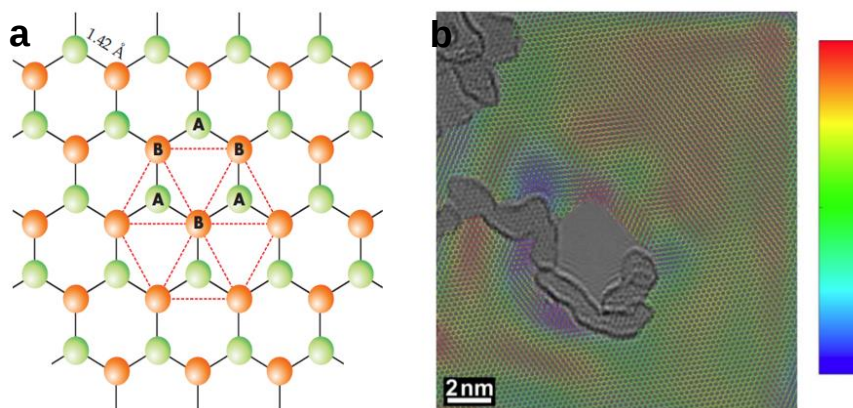


procesos de separación mecánica, flotación, tratamiento químico o térmico. Esta variedad de grafito exhibe un alto grado de cristalización y una morfología laminar muy delgada [6]. Actualmente esta clase de grafito continúa siendo el precursor más abundante y económico para la obtención de materiales a base de grafeno.

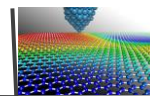
### 1.3. GRAFENO

Estructuralmente, en su forma prístina, el grafeno es un material cristalino formado por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que se encuentran densamente empaquetados en una red hexagonal semejante a un panal de abejas [5]. En un sentido más simplificado, puede definirse como el alótropo bidimensional del carbono o una lámina aislada de las tantas que se encuentran apiladas en un cristal de grafito.

**Figura 3. a) Modelo de la estructura cristalina del grafeno, b) Imagen HR-TEM de una lámina de grafeno, donde la escala de colores se asocia a la distancia observada en los enlaces C=C.**



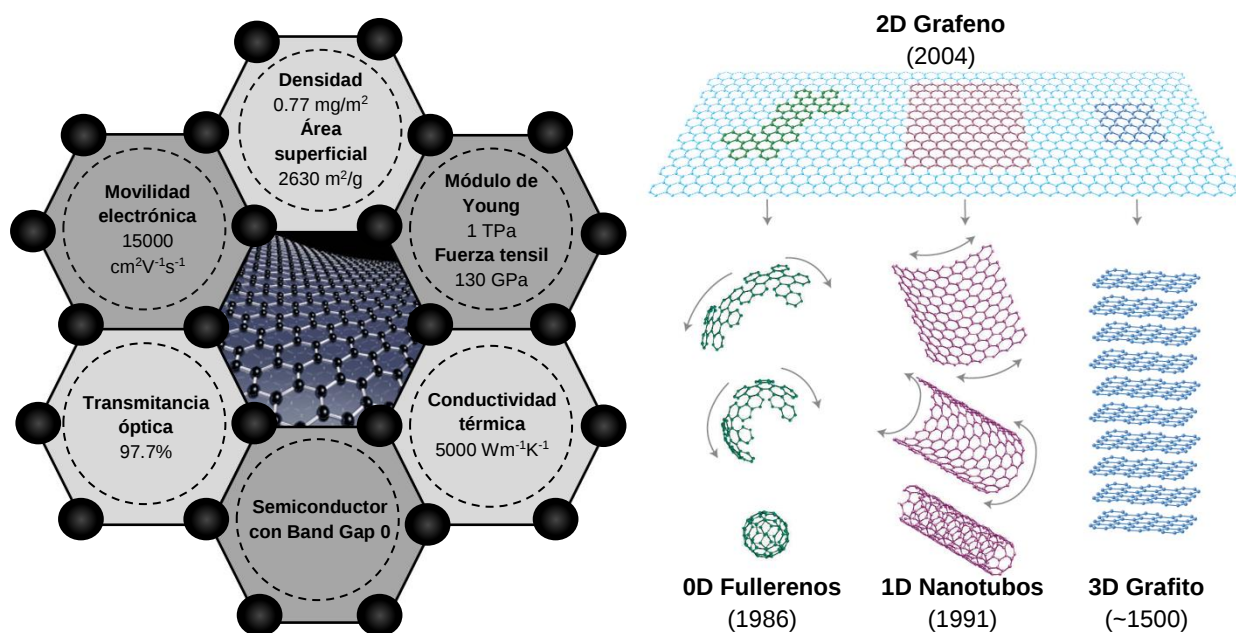
Inicialmente, el grafeno se consideró como un modelo teórico para describir la formación de otros alótropos del carbono (fig. 4) y se pensaba que las láminas no podían aislarse sin que las vibraciones atómicas a temperatura ambiente las destruyeran. Sin embargo, en el año 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov emplearon una cinta adhesiva para demostrar que el grafito podía exfoliarse hasta obtener láminas de grafeno de muy alta calidad. Este descubrimiento fue publicado



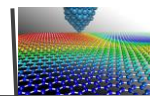
en la revista *Science* [7] y les hizo acreedores del premio Nobel de Física 2010 por la obtención, identificación y caracterización de este extraordinario material.

Ahora es conocido que el grafeno es estable porque sus vibraciones se acomodan en ondulaciones con amplitudes de  $\sim 1$  nm a lo largo de la red. Este comportamiento se origina como resultado de cierta inestabilidad vibracional en su estructura cristalina [8].

**Figura 4. Propiedades del grafeno prístino y su modelación como bloque estructural de otros alótopos del carbono.**

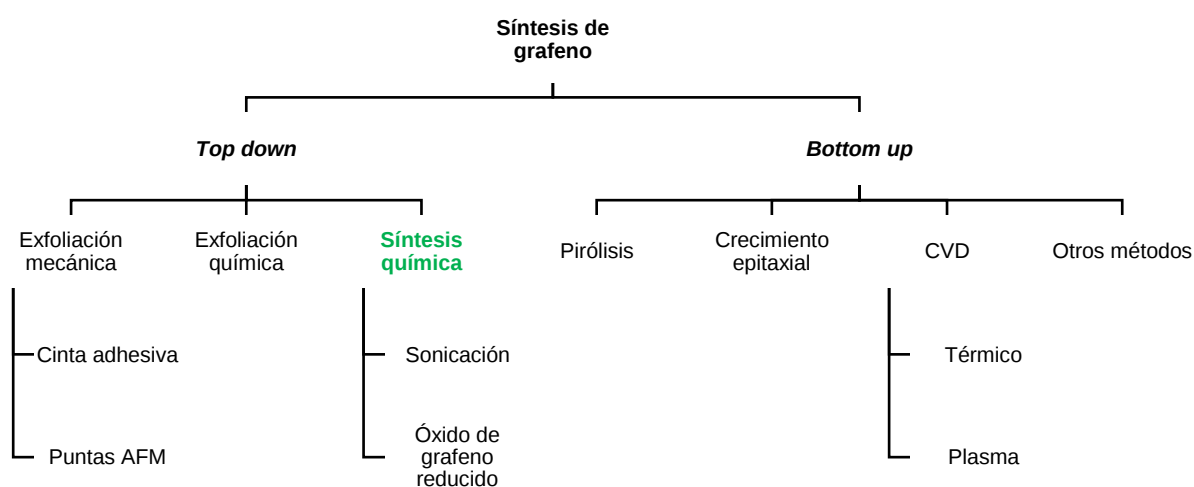


Desde su descubrimiento, se han desarrollado múltiples métodos con el propósito de obtener grafeno a gran escala. En términos generales, aquellas técnicas que proporcionan grafeno de alta calidad estructural están orientadas al desarrollo de aplicaciones donde se aprovechan principalmente las propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas [9]. Sin embargo, la principal limitación de estos procesos es su baja eficiencia como para considerar que puedan suplir la demanda del material en este contexto. Por otra parte, métodos como la síntesis química permiten escalar la obtención de grafeno, pero generan defectos estructurales en la red de carbono que afectan las propiedades anteriormente mencionadas. Lo destacable es que



este tipo de técnicas han encontrado interés en el desarrollo de otras aplicaciones que inicialmente no se habían contemplado y en las cuales incluso la presencia de esos “defectos” puede aprovecharse para optimizar su desempeño. Este es el caso del desarrollo de materiales adsorbentes, donde la presencia de grupos funcionales oxigenados no sólo permite interacciones más efectivas con las especies que se desean adsorber, sino que además brindan la posibilidad funcionalizar la red de carbono con una gran variedad de moléculas orgánicas, polímeros, biomateriales y nanomateriales [10–13].

**Figura 5. Principales métodos desarrollados para la obtención de grafeno.**



**1.3.1. Síntesis química de grafeno.** Los métodos químicos son probablemente los que más se emplean en la actualidad para la obtención de grafeno [14]. Aunque hay particularidades que los diferencian, el enfoque general es el mismo: el grafito como precursor se somete a un proceso oxidativo para incrementar la distancia interlamina. Luego, el material oxidado (óxido de grafito) se exfolia en fase líquida mediante la aplicación de ultrasonido para separar completamente las

láminas y dispersarlas en algún solvente polar afín (ej. agua, etanol, DMF, THF, etc) [15]. Finalmente, el material exfoliado (conocido como óxido de grafeno) es reducido químicamente para tratar de restablecer la conjugación original del grafito.

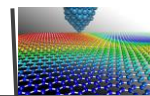
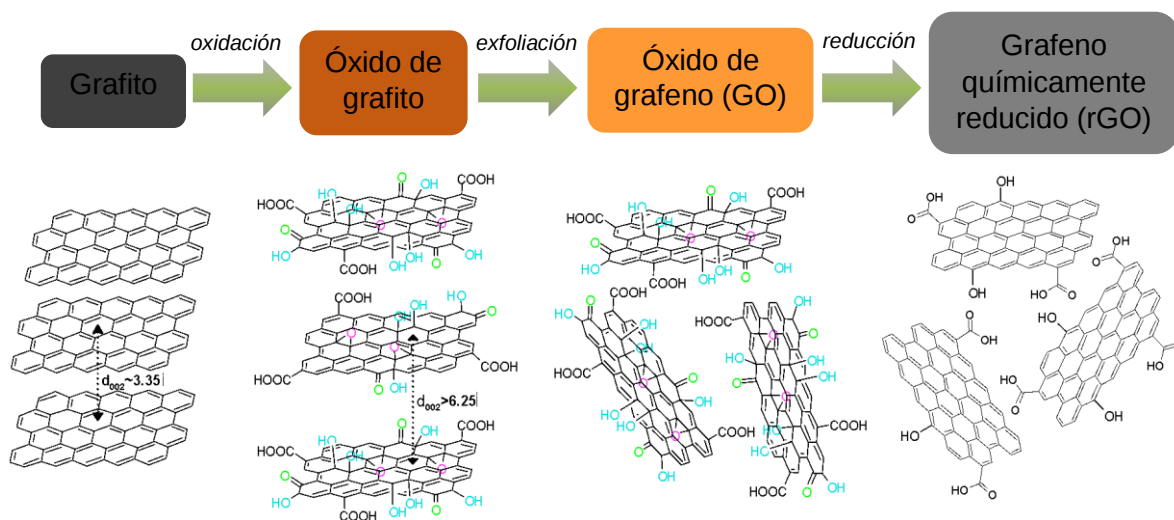


Figura 6. Ruta general de la síntesis de grafeno químicamente reducido (rGO).

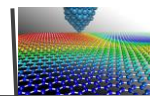


También existe una gran variedad de metodologías en las que se emplean diferentes agentes reductores y condiciones de reacción para este último paso [16]. Aunque el material obtenido suele llamarse grafeno, es más apropiado emplear términos que hagan alusión a su procedencia y estructura real como, por ejemplo, óxido de grafeno reducido (rGO) o grafeno químicamente reducido (CRG). Esto permite hacer una diferenciación clara del grafeno prístino que se obtiene en métodos como la exfoliación micromecánica de grafito.

A través de esta ruta se obtuvieron los materiales a base de grafeno en este proyecto de investigación. Los detalles de la metodología desarrollada se describirán en el siguiente capítulo.

#### 1.4. ÓXIDO DE GRAFITO Y ÓXIDO DE GRAFENO

El *óxido de grafito* puede considerarse como producto de la oxidación vigorosa del grafito en mezclas que contienen ácidos inorgánicos fuertes y compuestos con alta capacidad oxidativa. Su estructura química depende principalmente del tipo de grafito empleado como sustrato [17,18] y de las condiciones del proceso oxidativo



[19–21]. La Tabla 1 menciona algunos detalles de los principales métodos que se han empleado en la obtención de este material.

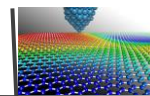
**Tabla 1. Principales métodos químicos para la obtención de óxido de grafito.**

| Método                     | Agente oxidante                        | Solvente                                                        | Tiempo reacción | Relación C/O | Resistividad ( $10^5 \Omega \cdot m$ ) | Ref. |
|----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|--------------|----------------------------------------|------|
| <b>Brodie</b> (1859)       | KClO <sub>3</sub>                      | HNO <sub>3</sub>                                                | 10 h            | 2.4-2.9      | 0.15-60                                | [22] |
| <b>Staudenmaier</b> (1898) | KClO <sub>3</sub>                      | HNO <sub>3</sub>                                                | 1-10 días       | 2.2          | 120                                    | [23] |
| <b>Hummers</b> (1958)      | KMnO <sub>4</sub><br>NaNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | 2-10 h          | 1.8-2.5      | 0.005-0.01                             | [24] |
| <b>Tour</b> (2010)         | KMnO <sub>4</sub>                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 12 h            | 0.7-1.3      | 0.2-1000                               | [25] |
| <b>Sun</b> (2013)          | KMnO <sub>4</sub>                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | 2 h             | 2.5          | 0.18                                   | [26] |
| <b>Peng</b> (2014)         | K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | 1 h             | 2.2          | 2.7                                    | [27] |

La progresión en el tiempo, se ha enfocado en generar métodos que mejoren la eficiencia del proceso oxidativo con el propósito de economizar la cantidad de ácidos y agente oxidante para una determinada cantidad de grafito. Por otra parte, también se ha enfatizado en implementar reacciones más limpias que no generen gases tóxicos como ocurría con los primeros métodos que se desarrollaron.

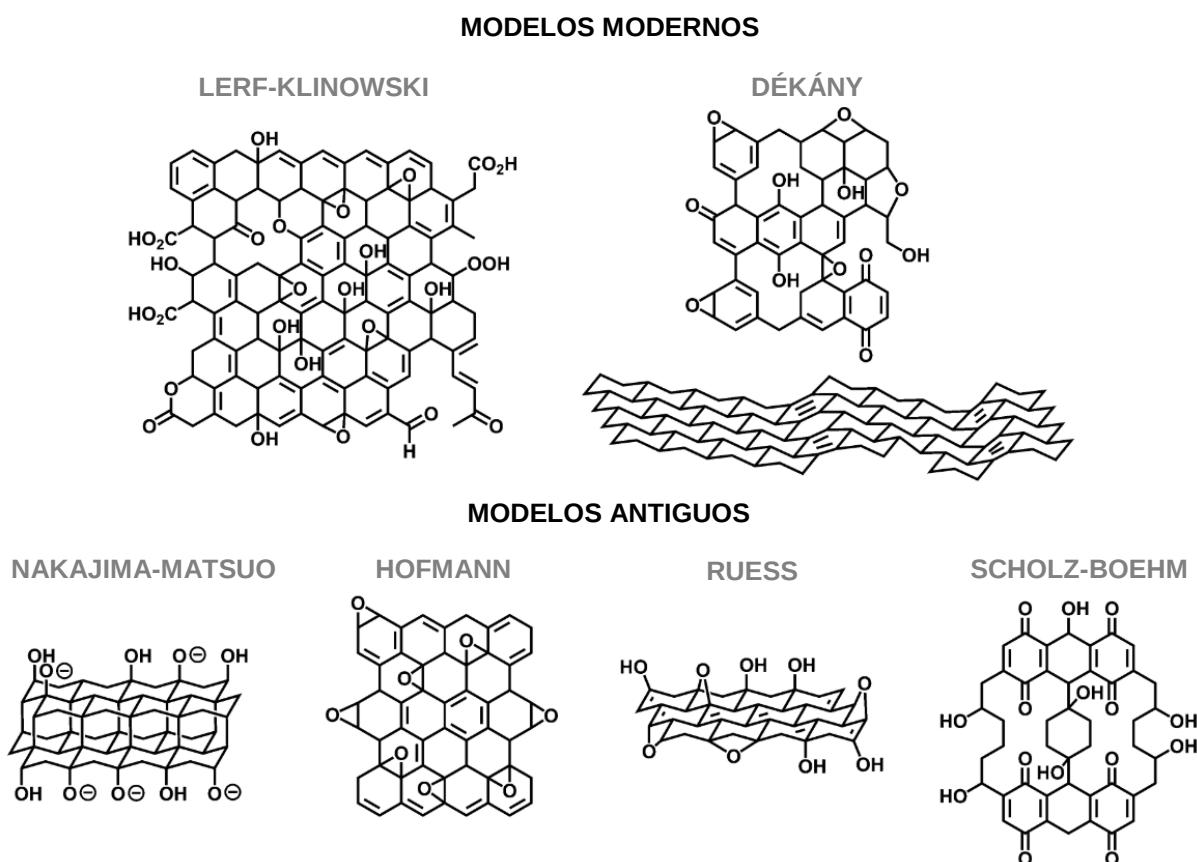
Vale la pena destacar que el método de Tour *et al.* [25] se considera una variante del método de Hummers con algunas mejoras. En primer lugar, suprime la adición de nitrato de sodio para impedir la generación de gases tóxicos de nitrógeno (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Los autores también señalan que la presencia de ácido fosfórico (en relación 9:1 v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) genera planos basales con menos defectos estructurales. El óxido de grafito que se obtiene presenta mayor nivel de oxidación y, por lo tanto, un mayor carácter polar. Esto permite llevar a cabo su conversión en óxido de grafeno con mayor facilidad, proporcionándole gran estabilidad en dispersión acuosa o solventes polares afines.

La estructura exacta del óxido de grafito ha sido difícil de determinar y aunque no se ha dilucidado por completo, se han propuesto algunos modelos que se



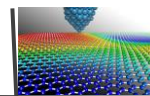
correlacionan bien con la información fisicoquímica obtenida a través de diferentes técnicas analíticas.

**Figura 7. Algunos modelos modernos (parte superior) y antiguos (parte inferior) propuestos para describir la estructura del GO [28]**



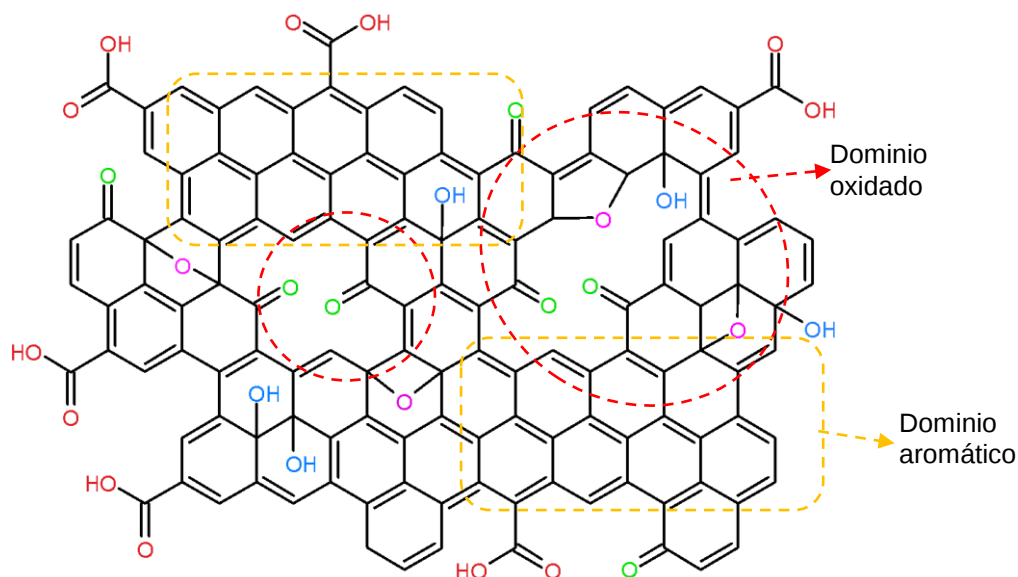
Fuente: DREYER, Daniel R.; TODD, Alexander D.; BIELAWSKI, Christopher W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 2014, vol. 43, no 15, p. 5288-5301.

De lo que se tiene claridad es que, durante la oxidación, una fracción considerable de átomos de carbono en las capas de grafito establece nuevos enlaces con átomos de oxígeno, dando origen a los grupos funcionales característicos de este material e interrumpiendo la conjugación original del grafito. Se ha considerado que los grupos hidroxilo (-OH) y epóxido (-O-) se ubican preferente en los planos basales, mientras que los grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (-COOH) predominan en la periferia. Además, la presencia de estos grupos induce un incremento en la



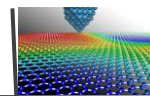
distancia interlaminar, la cual es de 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de grafito [28–30].

**Figura 8. Modelo estructural propuesto del óxido de grafeno.**



Dicha separación es suficiente para lograr que, mediante la aplicación de energía mecánica (ej. ultrasonido) en dispersiones acuosas de óxido de grafito, las láminas se separen completamente y se obtenga de esta forma *óxido de grafeno* (fig. 8). Es usual que los dos materiales se denoten indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide), por lo que es necesario analizar el contexto para identificar a cuál de los dos se está haciendo referencia.

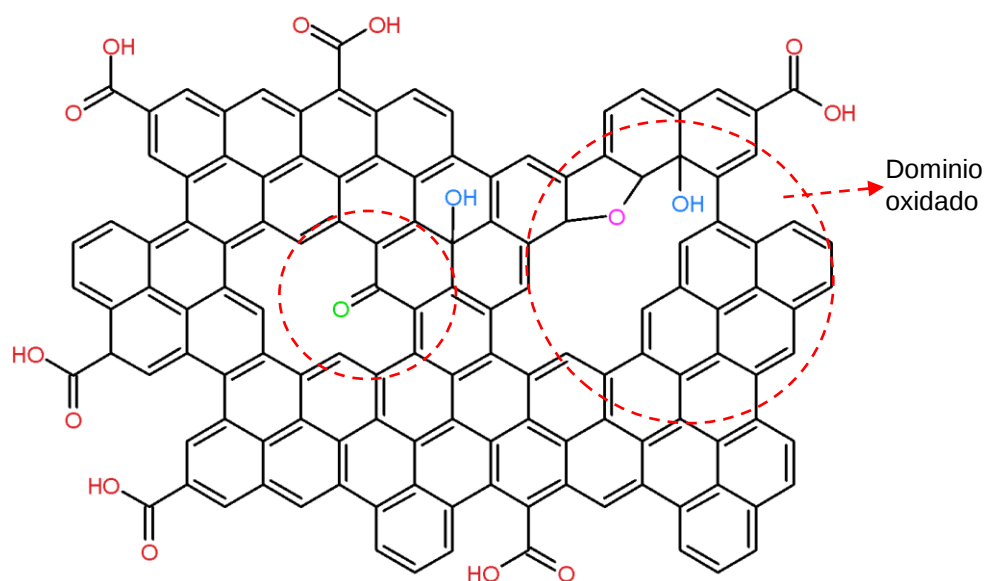
La alta densidad de defectos estructurales introducida a la red de carbono altera considerablemente las propiedades electrónicas y mecánicas con respecto al grafeno. Sin embargo, el carácter polar, la elevada área superficial y la rica densidad de grupos oxigenados le proporcionan al óxido de grafeno no sólo la posibilidad de formar dispersiones estables en distintos solventes polares, sino que además le permiten llevar a cabo una gran variedad de funcionalizaciones químicas, por lo que actualmente se le considera un bloque de construcción clave en la obtención de materiales híbridos a base de grafeno.



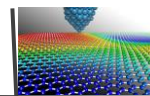
### 1.5. GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO (RGO)

Este tipo de grafeno se obtiene a partir de la reducción del óxido de grafeno mediante procesos químicos, térmicos (en atmósfera reductora o solvotérmicos), fotoreductores o asistidos por microondas [16,31,32]. La reducción de GO elimina parte del contenido de oxígeno y restablece parcialmente la conjugación original del grafito, sin embargo, la red de carbono permanece alterada principalmente por la presencia de grupos oxigenados remanentes y dominios oxidados (huecos) provenientes del proceso oxidativo.

**Figura 9. Modelo estructural propuesto de grafeno químicamente reducido.**



En principio, casi cualquier sustancia con carácter reductor podría emplearse para reducir al óxido de grafeno en alguna extensión. Los principales agentes reductores que se han empleado comprenden el uso de hidracina [33], borohidruro de sodio [30], hidroquinona [34], hidroxilamina [35], zinc y aluminio en polvo [36,37], compuestos azufrados ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SOCl}_2$ , y  $\text{SO}_2$ ) [38] y yoduro de hidrógeno [39]. Otras sustancias menos comunes también se han empleado principalmente por su baja toxicidad como, por ejemplo, ácido ascórbico [40], melatonina [41], aminoácidos [42], fito extractos [43], e incluso bacterias [44].



La reducción química se evidencia al observar que las dispersiones acuosas de óxido de grafeno toman una coloración negra, tal como se aprecia en la figura 10.

**Figura 10. Dispersión acuosa de óxido de grafeno (GO) y grafeno (rGO).**



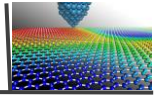
## 1.6. MAGNETISMO

La puerta de entrada al magnetismo está en comprender como los materiales responden a un campo magnético externo. Cuando un material es expuesto a un campo de magnitud  $H$  [ $\text{Am}^{-1}$ ], los momentos magnéticos responden al campo y la magnetización inducida, denotada como densidad de flujo  $\vec{B}$  [Tesla], está dado por [45]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde,  $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7}$  [ $\text{JA}^{-2}\text{m}^{-1}$ ] es la permeabilidad del vacío, y  $M$  [ $\text{Am}^{-1}$ ] la magnetización definida como  $\vec{M} = \vec{m}/V$ , donde  $m$  es el momento magnético neto de un volumen  $V$  del material.

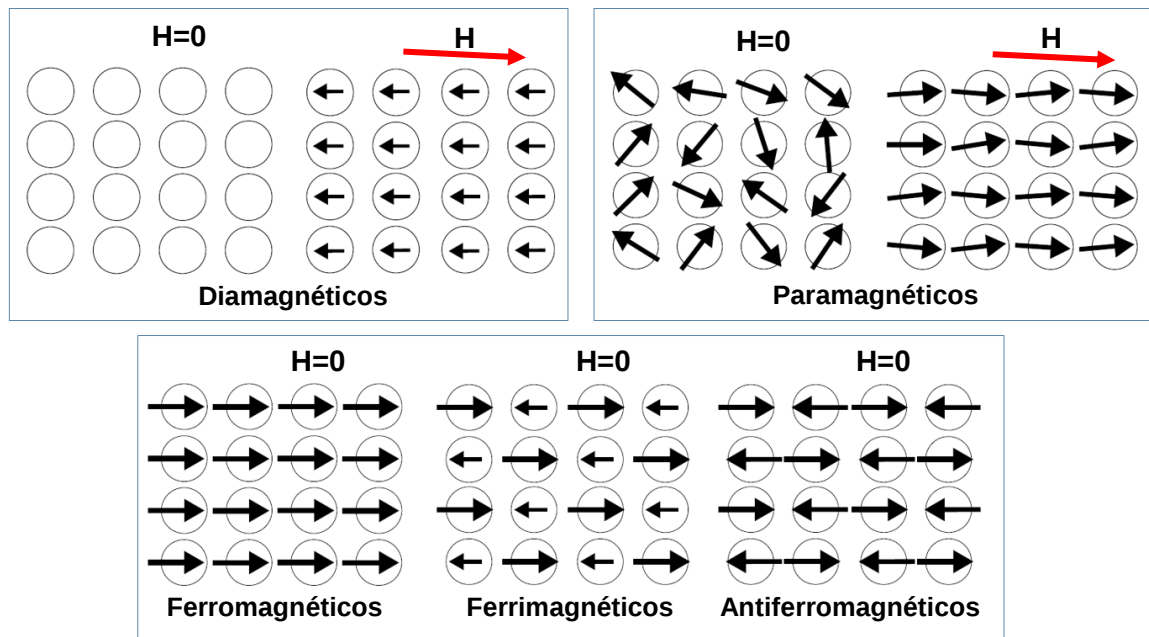
Aquellos materiales que presentan una pequeña respuesta negativa (antiparalela) o positiva (paralela) a un campo magnético  $\vec{H}$ , son conocidos como diamagnéticos y paramagnéticos, respectivamente. Por otra parte, los materiales que en ausencia de un campo presentan algún tipo de ordenamiento magnético se clasifican como ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos, dependiendo de la forma como se acoplan sus espines (fig. 11).



- **Diamagnetismo**

Un material se considera diamagnético cuando no presenta dipolos magnéticos en ausencia de un campo y muestra un débil dipolo inducido opuesto a la dirección del campo cuando este es aplicado.

**Figura 11. Clasificación de materiales de acuerdo a su comportamiento magnético en presencia o ausencia de un campo magnético  $H$ .**

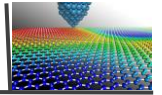


- **Paramagnetismo**

En un material paramagnético los dipolos magnéticos se alinean de forma paralela al campo y en ausencia de este se encuentran distribuidos aleatoriamente.

- **Ferromagnetismo**

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por su magnetización espontánea independientemente de la ausencia o presencia de un campo magnético externo. Los momentos magnéticos se alinean paralelos en una dirección específica dependiendo de la estructura cristalina del material. El ferromagnetismo se origina



de las interacciones de intercambio que ocurren en sólidos magnéticos ordenados. A escala macroscópica, estos materiales exhiben magnetización permanente.

- **Ferrimagnetismo**

La diferencia entre los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se relaciona con el alineamiento de los dipolos adyacentes. En ausencia de campo magnético, los materiales ferrimagnéticos presentan algunos dipolos débiles alineados de forma antiparalela con respecto a sus dipolos más fuertes y, por lo tanto, la magnetización neta se reduce.

- **Antiferromagnetismo**

Este tipo de materiales consisten en dos subredes en las cuales los momentos atómicos magnéticos están acoplados ferromagnéticamente, pero los momentos magnéticos de una subred son antiparalelos a los de la otra. Así, la magnetización neta de un material antiferromagnético es prácticamente cero.

### **1.7. CURVAS DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA**

Las propiedades magnéticas de los materiales magnéticos se pueden caracterizar principalmente por el análisis de su respuesta a un campo magnético externo aplicado ( $M$  vs  $H$ ) generando una curva conocida como bucle de histéresis. En la figura 12 se especifican los principales parámetros de interés de una curva de histéresis típica de un material ferrimagnético. Al aplicar e incrementar la magnitud de un campo magnético DC, los espines magnéticos se alinean en la dirección del campo y la magnetización alcanza una meseta, conocida como magnetización de saturación  $M_s$ . Al disminuir la magnitud del campo hasta cero, los espines comienzan a relajarse y una parte conserva su alineación, por lo que se observa una magnetización residual denotada como remanencia o magnetización remanente  $M_r$  [45].

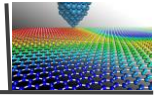
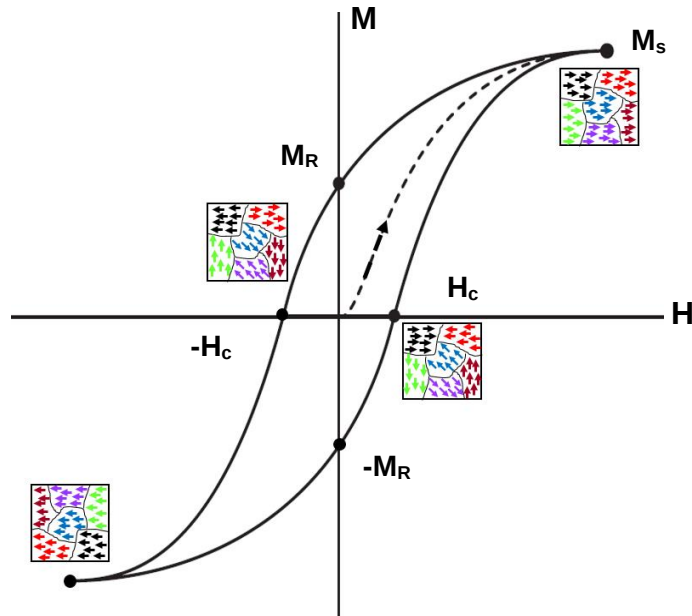


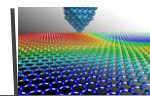
Figura 12. Curva de histéresis de un material ferrimagnético.



Finalmente, para lograr que la magnetización sea cero se debe aplicar un campo magnético en la dirección opuesta. La magnitud de ese campo requerido se conoce como coercitividad  $H_c$ , y depende tanto de las características estructurales (tamaño, forma, vacantes, impurezas o límites de grano) como de las propiedades intrínsecas (anisotropía cristalina, etc.) del material investigado.

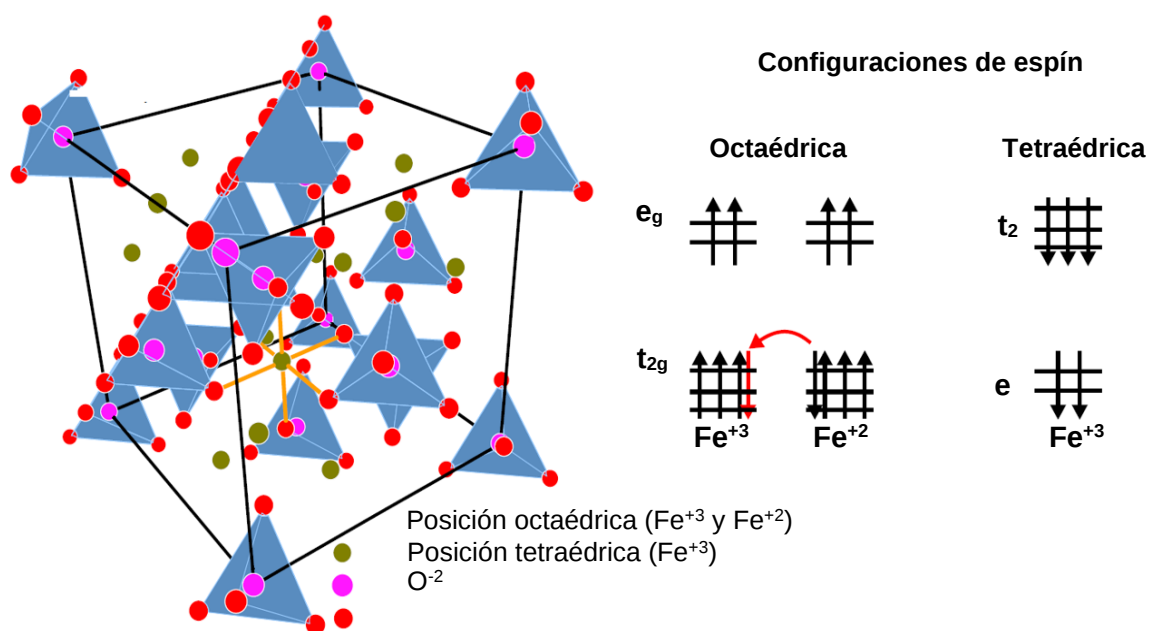
### 1.8. MAGNETITA

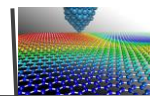
La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un mineral de óxido de hierro que presenta una (No. 227). Teóricamente, la celda unidad se compone de ocho unidades cubicas con espaciado de red de  $8.396 \text{ \AA}$ . Esta contiene 56 átomos incluyendo 32 de oxígeno, 16  $\text{Fe}^{+3}$  y 8  $\text{Fe}^{+2}$  y puede denotarse como  $(\text{Fe}^{+3})_8^{\text{Td}}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}]_8^{\text{Oh}}\text{O}_{32}$ . En la celda unidad (fig. 13), los átomos de oxígeno forman una red cúbica centrada en las caras (FCC). También, hay 32 sitios octaédricos y 64 tetraédricos ocupados por los átomos de hierro. Los cationes  $\text{Fe}^{+2}$  ocupan un cuarto de los sitios octaédricos (8  $\text{Fe}^{+2}$ ) y los  $\text{Fe}^{+3}$  también ocupan un cuarto de los octaedros (8  $\text{Fe}^{+3}$ ) y además un octavo de los tetraedros (8  $\text{Fe}^{+3}$ ) [45].



Desde el punto de vista de la configuración de sus espines, la magnetita se clasifica como un material ferrimagnético. Sus propiedades magnéticas son producto del desdoblamiento de los orbitales 3d en las posiciones octaédricas y tetraédricas (fig. 13). Los orbitales 3d se desdoblan en dos grupos llamados  $e_g$  y  $t_{2g}$  en los octaedros y  $t_2$  y  $e$  en los tetraedros debido a la influencia de los ligandos óxido. Esas configuraciones de espín indican que los cationes  $Fe^{+3}$  y  $Fe^{+2}$  tienen 5 y 4 electrones desapareados, respectivamente. Como puede observarse, en la coordinación octaédrica, los cationes  $Fe^{+3}$  y  $Fe^{+2}$  están acoplados ferromagnéticamente a través del mecanismo de doble intercambio. El electrón con espín antiparalelo (color rojo) puede intercambiarse entre dos sitios con coordinación octaédrica. Por otra parte, los cationes  $Fe^{+3}$  en posiciones tetraédricas y octaédricas están acoplados antiferromagnéticamente a través de un mecanismo de superintercambio. Esto implica que los espines  $Fe^{+3}$  se cancelan entre sí y solamente los espines no apareados de  $Fe^{+2}$  en la coordinación octaédrica contribuyen a la magnetización. Esta configuración de espines explica el comportamiento ferrimagnético observado en la magnetita.

**Figura 13. Celda unidad de la magnetita con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y representación del desdoblamiento de los orbitales 3d en su configuración octaédrica y tetraédrica.**

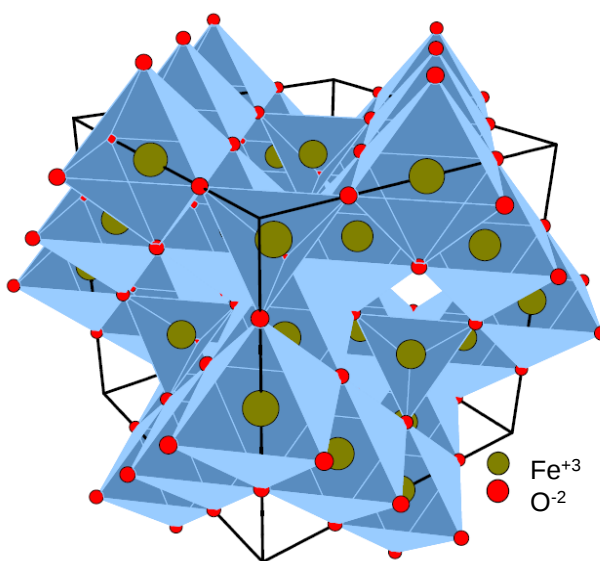




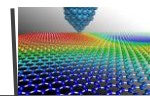
## 1.9. MAGHEMITA

Al igual que la magnetita, la maghemita tiene una estructura cristalina cúbica con un espaciado de red de 8.33 Å. De su fórmula química  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se infiere que sólo están presentes los cationes  $\text{Fe}^{+3}$  arbitrariamente distribuidos en 16 posiciones octaédricas y 8 tetraédricas dentro del empaquetamiento FCC de los átomos de oxígeno [45].

**Figura 14. Celda unidad de la maghemita con estructura cúbica  $Fd\bar{3}m$ .**



Las vacancias (Vac) de los cationes  $\text{Fe}^{+2}$  están localizadas en las posiciones octaédricas. El grupo espacial de la maghemita es  $Fd\bar{3}m$  (No. 227) y su fórmula unidad puede escribirse como  $(\text{Fe}^{+3})_8^{Td} \left[ \text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{+3} \text{Vac}_{\frac{1}{3}} \right]_8^{Oh} \text{O}_{32}$ . Este arreglo cristalino es conocido como espinela normal y dado que los espines en las posiciones octaédricas y tetraédricas están orientados de forma antiparalela, la maghemita también es un material ferrimagnético.



### 1.10. ADSORCIÓN

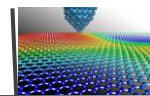
La adsorción es un proceso de enriquecimiento de especies químicas (átomos, iones o moléculas) presentes en una fase fluida (gas o líquido) cuando entran en contacto con la *superficie* de un líquido o un sólido.

Se considera un fenómeno de gran importancia tecnológica ya que algunos adsorbentes se utilizan a gran escala como desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores. También es frecuente su empleo en la separación o el almacenamiento de gases, la purificación de líquidos, la administración dosificada de medicamentos, el control de la contaminación o sistemas de filtración para protección respiratoria. Adicionalmente, los procesos de adsorción desempeñan un rol fundamental en muchas reacciones de estado sólido y mecanismos biológicos.

Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie, el área superficial es un parámetro clave de los materiales adsorbentes. En el diseño de este tipo de materiales se buscan áreas del orden de  $10^2$ - $10^3$  m<sup>2</sup>/g, las cuales se derivan de sólidos muy porosos generalmente compuestos de partículas muy finas [46].

Si la interacción entre la superficie del sólido y las especies adsorbidas es de naturaleza física, el proceso es conocido como *fisisorción*. En este caso, las interacciones se deben a fuerzas débiles de van der Waals y el proceso es reversible. Por otra parte, si las fuerzas de atracción se deben a enlaces químicos, el proceso se denomina *quimisorción* y difícilmente la desorción tendrá lugar. Bajo ciertas condiciones, ambos procesos pueden ocurrir de forma simultánea o alterna [47].

Cuando las especies químicas adsorbidas penetran la capa superficial y entran en la estructura del sólido, se utiliza el término *absorción*. A veces es difícil, imposible o irrelevante distinguir entre *adsorción* y *absorción*, por lo que resulta conveniente utilizar el término *sorción* que abarca ambos fenómenos.



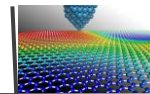
**1.10.1. Adsorción de gases.** Las propiedades de los sólidos porosos pueden dividirse en dos tipos: *químicas*, lo cual se refiere a la estructura molecular y electrónica del material (grupos funcionales, capacidad de intercambio iónico, carga electrónica superficial) que determinarán las interacciones a escala atómica; y *texturales*, que se refieren a la estructura porosa (área superficial, volumen de poros, tipos de poros) donde transitan las distintas especies químicas que pueden ser adsorbidas por la superficie activa del sólido.

Las mediciones de adsorción de gases se utilizan ampliamente para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de los poros (PSD) de una amplia variedad de materiales sólidos como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción. La medición de la adsorción en la interfaz gas/sólido también forma parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas de la naturaleza y el comportamiento de las superficies sólidas.

En el contexto de la fisisorción, es conveniente clasificar los poros según sus tamaños, en base a los fenómenos que ocurren en su llenado [48]:

- Los poros con diámetros que exceden los 50 nm se denominan *macroporos*;
- Los poros con diámetros entre 2 nm y 50 nm se llaman *mesoporos*;
- Los poros con diámetros que no superan los 2 nm se denominan *microporos*.

Los métodos más utilizados para la medición del área superficial y PSD están basados en un modelo de la isoterma de adsorción de gases. Estos métodos consisten en asignar presiones a los tamaños de poros, para lo cual se emplea un modelo de comportamiento adsorbente/adsorbato que puede estar dado ya sea por una ecuación, por datos tabulados o incluso por modelos de interacciones moleculares.



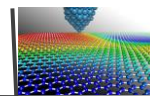
- ***Ecuación de Kelvin (1871)***

El llenado de los mesoporos de un sólido con moléculas en fase gaseosa, ocurre mediante un fenómeno bastante estudiado conocido como condensación capilar [49]. En este proceso, la adsorción multicapa de un gas en un medio poroso procede al punto en que los poros empiezan a llenarse de líquido por la condensación de dicho gas a una presión menor que la presión de vapor de saturación ( $P_{\text{sat}}$ ) del líquido puro. Esto se debe a un incremento en el número de interacciones de van der Waals entre las moléculas del gas dentro del espacio confinado de un capilar. El fenómeno se denomina así por la similitud que tiene con el llenado capilar de tubos mediante la formación de capas de líquido en los bordes y un menisco en el centro. La presencia de mesoporos se evidencia por una histéresis en la rama final de la isoterma de adsorción-desorción. Este comportamiento es modelado mediante la clásica ecuación de Kelvin [50], en la cual se relaciona la presión relativa del vapor en equilibrio con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar. De esta ecuación, es posible calcular el radio mínimo de los poros en los cuales ocurre la condensación capilar.

Para calcular la distribución de tamaños de poros a partir de esta ecuación, se necesitan conocer algunos datos como tensión superficial, volumen molar del adsorbato y espesor de la capa adsorbida.

- ***Método BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938)***

El método BET [51] se basa en el modelo cinético del proceso de adsorción de Langmuir, en el que la superficie del sólido se considera como una matriz de los sitios de adsorción. En dicho modelo, se postula un estado de equilibrio dinámico en el que la velocidad a la cual las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en sitios vacíos es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados.



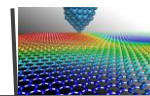
- **Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda, 1951)**

En el método BJH [52], se presenta un modelo geométrico-físico de la desorción basado en la ecuación de Kelvin. Este análisis supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de sólidos mesoporosos.

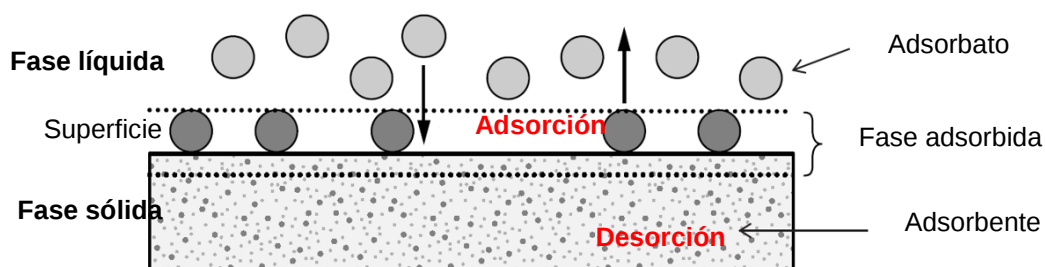
La terminología de esta sección se empleará principalmente en el capítulo 2, cuando se describa el análisis de las características texturales que se determinaron para algunos de los materiales obtenidos en esta investigación.

**1.10.2. Adsorción en solución.** En la figura 15 se han especificado algunos términos fundamentales de los procesos de adsorción en fase líquida. El material sólido que provee la superficie se conoce como *adsorbente* y las especies químicas que pueden ser adsorbidas se denominan *adsorbato*. El fenómeno de adsorción es dependiente de varios parámetros como el pH, la temperatura, la concentración del adsorbente y el adsorbato, el solvente, etc. La modificación de algunos de estos parámetros puede provocar que las especies adsorbidas se liberen de la superficie del adsorbente y queden nuevamente en disolución. Este proceso inverso se denomina *desorción* [53].

Una característica particular de los procesos de adsorción en solución es que siempre involucran una competición entre el solvente y el soluto (adsorbato). La adsorción en una interfaz líquido/sólido usualmente se evalúa por la medición del decrecimiento de la concentración de adsorbato cuando entra en contacto con el adsorbente. La isoterma de adsorción se grafica como la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente vs la concentración de equilibrio [46].



**Figura 15. Terminología empleada para describir los procesos de adsorción y desorción en solución en fase líquida.**



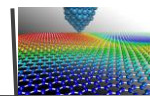
En remediación de aguas, la adsorción es uno de los mecanismos más empleados para la remoción de muchas sustancias contaminantes o indeseadas [53]. La terminología de esta sección se empleará extensamente en el capítulo 3, cuando se discuta con detalle el estudio de los compositos magnéticos obtenidos como materiales adsorbentes en la remoción de algunas especies químicas en solución acuosa.

### 1.11. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para optimizar el diseño de los sistemas de adsorción en la eliminación de contaminantes en fase acuosa, es importante comprender la relación entre la cantidad de contaminante adsorbido por peso unitario de adsorbente ( $q_e$ ) y la concentración residual del contaminante en solución ( $C_e$ ), cuando se establece el equilibrio a temperatura constante. A dicha relación se le conoce como *isoterma de adsorción* [54]. Para determinar el valor de  $q$  en un tiempo  $t$ , suele emplearse la siguiente expresión:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $q_t$  (mg/g) es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente al tiempo  $t$ .  $C_0$  y  $C_t$  (mg/L) son la concentración inicial y concentración en el tiempo  $t$ ,  $V$  (L) es el volumen de la solución y  $m$  (g) es la masa del adsorbente.



Teniendo en cuenta la complejidad de los procesos de adsorción, múltiples modelos de isotermas de adsorción se han descrito en la literatura [47]. Dos de los modelos más empleados, especialmente en estudios de materiales a base de grafeno como adsorbentes, son el de Langmuir y Freundlich [55–58].

**1.11.1. Isoterma de Langmuir.** De acuerdo a este modelo, la adsorción ocurre en sitios homogéneos y específicos de la superficie del adsorbente y una vez los sitios activos son ocupados, la adsorción finaliza, por lo que se considera que ocurre en una monocapa. La forma no lineal de esta isoterma es:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. 3}$$

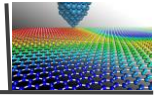
Donde  $K_L$  (L/mg) es la constante de equilibrio,  $q_m$  (mg/g) es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente (o la máxima cantidad de adsorbato por unidad de peso del material adsorbente para lograr la saturación o cobertura completa de una monocapa),  $C_e$  (mg/L) y  $q_e$  (mg/g) son la concentración en disolución y la cantidad adsorbida del adsorbato en el equilibrio, respectivamente. La forma lineal de esta isoterma es más empleada en los estudios de adsorción, ya que al graficar  $\frac{C_e}{q_e}$  vs  $C_e$  esto podría ajustarse a una línea recta indicando que el modelo es válido para el sistema estudiado:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Ec. 4}$$

**1.11.2. Isoterma de Freundlich.** Este modelo se asocia a procesos de adsorción multicapa sobre superficies heterogéneas que contienen sitios activos con diferente potencial de adsorción. La ecuación de la isoterma de Freundlich está dada por:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $K_F$  (mg/g) (L/mg) $^{1/n_F}$  es un indicador de la capacidad de adsorción y  $1/n_F$  está relacionado con la energía del proceso de adsorción. Los demás parámetros se definieron anteriormente. La forma lineal de esta isoterma puede expresarse como:



$$\log \log q_e = \log \log K_F + \frac{\log \log C_e}{n_F} \quad \text{Ec. 6}$$

Si los datos experimentales se ajustan al modelo se obtendrá una línea recta al graficar  $\log \log q_e$  vs  $\log \log C_e$ . De esta forma podrán determinarse los valores de las constantes  $K_F$  y  $n_F$ .

## 1.12. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

Con el propósito de determinar e interpretar los mecanismos y la cinética de los procesos de adsorción, varios modelos se han propuesto. Dos de los más empleados son el pseudo cinético de primer y de segundo orden [59].

**1.12.1. Modelo cinético de pseudo primer orden.** Uno de los modelos cinéticos sugerido para el proceso de adsorción en sistemas líquido/sólido es el de Lagergren, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. 7}$$

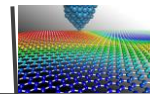
Donde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo primer orden,  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg/g}$ ) son las cantidades de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio y un tiempo  $t$  ( $\text{min}$ ), respectivamente. Al integrar la expresión anterior para la condición inicial de  $q_t = 0$ , cuando  $t \rightarrow 0$ , se obtiene la forma lineal:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ec. 8}$$

Sí la gráfica de  $\ln(q_e - q_t)$  vs  $t$  corresponde a una línea recta, la constante  $k_1$  podrá determinarse a partir del valor de la pendiente.

**1.12.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden.** Los datos cinéticos también pueden analizarse con el *modelo de Ho*. La ecuación lineal es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 9}$$



Donde  $k_2$  (g/mg.min) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. Además de los dos modelos cinéticos descritos, se han propuesto otros como por ejemplo la ecuación de Elovich, el modelo de difusión de Weber-Morris, etc.

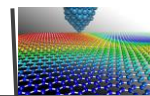
### 1.13. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Las tecnologías empleadas en el tratamiento del agua implican procesos químicos (oxidación), físicos (separación) o una combinación de estos para la eliminación de diferentes especies contaminantes. Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, "Advanced Oxidation Processes") se basan en la generación *in situ* de poderosas especies radicalarias que por su alta reactividad logran oxidar (e incluso mineralizar) una gran variedad de compuestos [60].

Históricamente, los AOPs se describieron como reacciones de degradación química que involucran al radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) en el paso primario. En 1987, Glaze *et al.* [61] definieron los AOPs como "procesos de tratamiento del agua que se efectúan casi a temperatura y presión ambiente e involucran la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para lograr la purificación del agua".

**1.13.1. El proceso Fenton.** Uno de los primeros estudios sobre la degradación de compuestos orgánicos fue publicado en 1984 por Henry Fenton [62], quien observó que el ácido tartárico en solución se descomponía al añadir pequeñas cantidades de sales ferrosas ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y peróxido de hidrógeno, pero él no investigó el mecanismo de esta reacción. En 1932, Haber y Weiss [63] fueron los primeros en proponer que el  $\text{Fe}^{+2}$  reduce el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con la formación de radicales hidroxilo.

El radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) es una de las especies oxidantes más fuertes ( $E^0 = 2.73$  V) e incluso supera a otros oxidantes convencionales como el peróxido de hidrógeno ( $E^0 = 1.31$  V) o el ozono ( $E^0 = 1.52$  V) [64]. Además, esta especie es muy reactiva y ataca a la mayoría de moléculas orgánicas con velocidades de reacción en el orden de  $10^{-6}$ – $10^{-9}$   $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [65]. Debido a su alta reactividad y baja selectividad, los radicales hidroxilo se consumen rápidamente y deben regenerarse continuamente *in situ* durante el proceso. Atendiendo a la forma en que se pueden



generar los radicales hidroxilo, los procesos pueden clasificarse como químicos, electroquímicos, sonoquímicos y fotoquímicos.

**Tabla 2. Potenciales redox de algunas especies oxidantes.**

| Especie               | E <sup>0</sup> (V, 25°C) |
|-----------------------|--------------------------|
| Flúor                 | 3,03                     |
| Radical hidroxilo     | 2,80                     |
| Oxígeno atómico       | 2,42                     |
| Ozono                 | 2,07                     |
| Peróxido de hidrógeno | 1,78                     |
| Radical perhidroxilo  | 1,70                     |
| Permanganato          | 1,68                     |
| Dióxido de cloro      | 1,57                     |
| Ácido hipocloroso     | 1,49                     |
| Cloro                 | 1,36                     |
| Bromo                 | 1,09                     |
| Yodo                  | 0,54                     |

El proceso Fenton convencional (*Fenton homogéneo*) se basa en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en la presencia de  $\text{Fe}^{+2}$  en medio ácido, proporcionando  $\text{Fe}^{+3}$ . Adicionalmente, esos cationes férricos reaccionan con el peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroperóxido y regenerando el catalizador, es decir los iones  $\text{Fe}^{+2}$ .

Si la reacción es iniciada por  $\text{Fe}^{+3}$  en lugar de  $\text{Fe}^{+2}$ , el proceso es comúnmente conocido como “tipo Fenton”, aunque este es un ciclo donde ambas especies están presentes independientemente del ion inicial. Esas son las reacciones generales que se emplean para describir de manera simplificada el mecanismo Fenton. Sin embargo, el proceso es mucho más complejo e incluye muchas otras reacciones, las cuales pueden clasificarse en los tres pasos generales de los procesos radicalarios: iniciación, propagación y terminación (tabla 3).

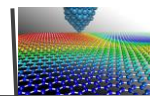


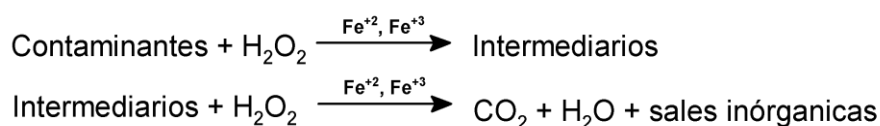
Tabla 3. Principales reacciones de la química de Fenton. [66]

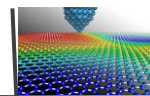
|                    | Ecuación | Reacción                                                                                          | k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Iniciación</b>  | 1        | $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$ | 55                                   |
|                    | 2        | $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{HOO}\cdot + \text{H}^+$ | $2 \times 10^{-3}$                   |
| <b>Propagación</b> | 3        | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HOO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$          | $3.3 \times 10^7$                    |
|                    | 4        | $\text{RH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$                       |                                      |
|                    | 5        | $\text{R}\cdot + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{+3}$                           |                                      |
|                    | 6        | $\text{R}\cdot + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{+2}$                          |                                      |
| <b>Terminación</b> | 7        | $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$                                            |                                      |
|                    | 8        | $\text{Fe}^{+3} + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 + \text{H}^+$           | $7.82 \times 10^5$                   |
|                    | 9        | $\text{Fe}^{+2} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^-$                        | $3.2 \times 10^8$                    |
|                    | 10       | $\text{Fe}^{+2} + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}_2$              | $1.34 \times 10^6$                   |
|                    | 11       | $\text{HOO}\cdot + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$                 | $2.33 \times 10^6$                   |
|                    | 12       | $\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$                     | $7.15 \times 10^9$                   |

Fuente: MUNOZ, M., DE PEDRO, Z. M., CASAS, J. A., y RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, vol. 176, p. 249-265.

El principal objetivo en el tratamiento del agua por oxidación Fenton es llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos aprovechando las reacciones de iniciación y propagación, intentando impedir que ocurran las reacciones de terminación, donde los radicales reaccionan entre ellos, con  $\text{Fe}^{+2}$ /  $\text{Fe}^{+3}$  o peróxido de hidrógeno, en lugar de oxidar las especies orgánicas indeseadas.

La oxidación de los contaminantes orgánicos conduce a la formación de especies intermedias, las cuales pueden continuar oxidándose hasta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y (si las moléculas contienen heteroátomos) sales inorgánicas, proceso conocido como *mineralización*. Así, el proceso global puede ser descrito por los siguientes pasos:



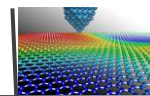


Las ventajas del proceso Fenton con respecto a otras técnicas oxidativas son la simplicidad del equipamiento necesario y las condiciones suaves de operación. El peróxido de hidrógeno es un reactivo fácil y seguro de manipular, y no tiene repercusiones negativas en el medio debido a que se descompone rápidamente en agua y oxígeno. Por otra parte, el hierro es poco costoso, seguro y amigable con el medio ambiente.

El proceso Fenton ha sido empleado de forma exitosa en el tratamiento de aguas contaminadas con cosméticos, residuos de aceites, químicos, pulpa y papel.

El primer paso en la aplicación de procesos Fenton es la homogenización del agua a tratar con agitación mecánica y el ajuste del pH y la temperatura. Después, la solución de hierro y el peróxido de hidrógeno se añaden directamente. La dosificación de hierro y peróxido suele estar en relación de 1:4-25 p/p, así como la temperatura deben establecerse experimentalmente para cada sistema a tratar, mientras que el pH óptimo es aproximadamente 3. Sólo una pequeña cantidad de  $\text{Fe}^{+2/+3}$  es requerida porque este se regenera durante el proceso. En este contexto, el uso de catalizadores sólidos que contienen  $\text{Fe}^{+2}_{(s)}$  o  $\text{Fe}^{+3}_{(s)}$ , se conoce como oxidación húmeda catalítica con peróxido (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO) u oxidación de Fenton heterogénea.

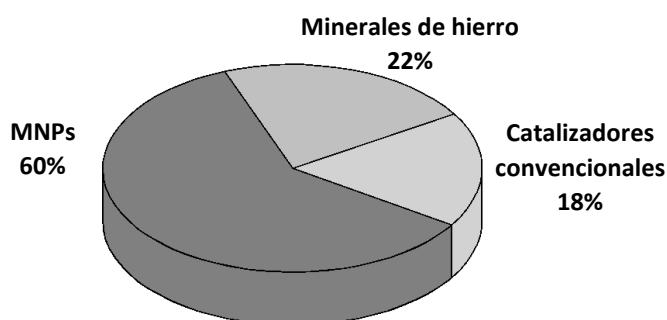
**1.13.2. Fenton heterogéneo.** Aunque el proceso Fenton ha mostrado ser efectivo para el tratamiento de contaminantes en aguas, presenta algunas desventajas que limitan su aplicación a un mayor alcance. Esto se debe a la generación de lodos, la necesidad de ajustar el pH antes y después de la reacción y, la pérdida del catalizador en los efluentes. Este proceso constituye una alternativa promisorio para la eliminación de contaminantes orgánicos, especialmente de efluentes industriales. Opera a temperaturas entre 25 y 130 °C y a presiones de 1-5 atm, empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. El principal reto de este proceso y que limita su implementación industrial, es el desarrollo de catalizadores

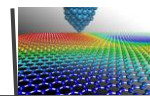


sólidos que combinen una buena actividad con una estabilidad que permita mantenerlos en operación por largos periodos de tiempo y una alta eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno.

Los materiales magnéticos empleados como catalizadores en CWPO pueden clasificarse en tres grupos generales: minerales magnéticos naturales, magnetita soportada y nanopartículas ferromagnéticas (MNPs). Estas últimas han recibido considerable atención hasta ahora, especialmente aquellas formadas por hierro con valencia cero (nZVI), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [66].

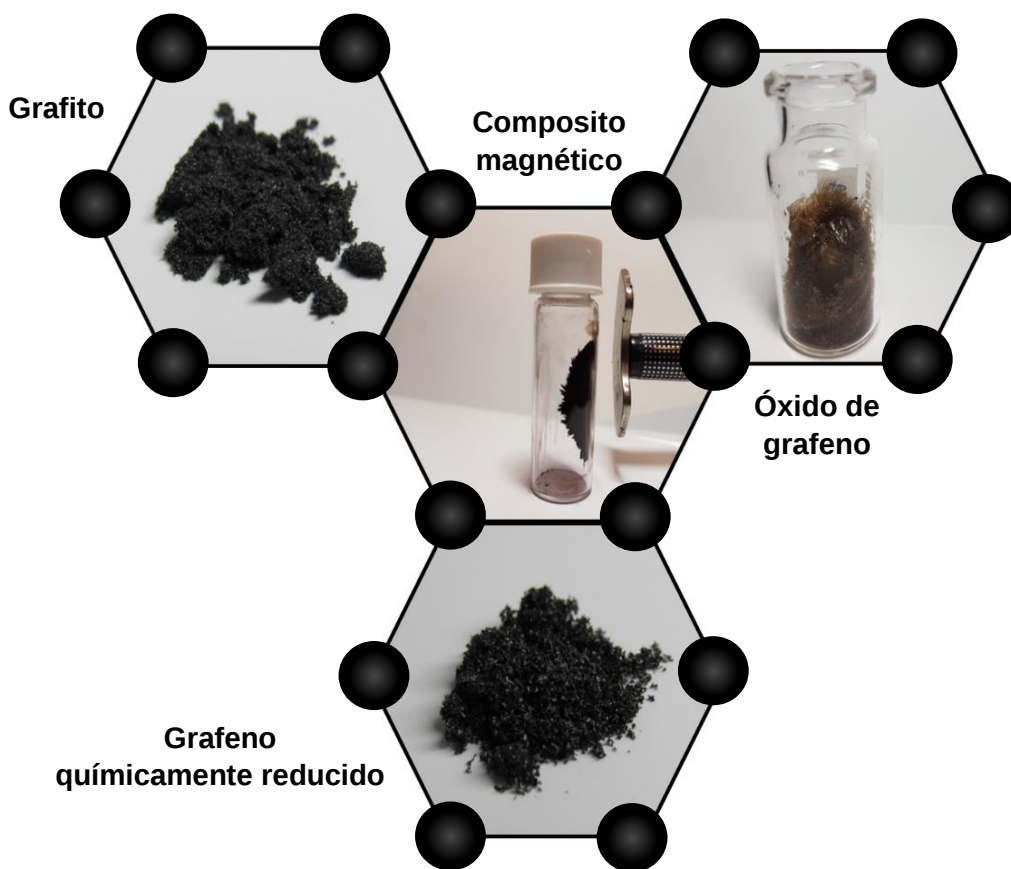
**Figura 16. Tipos de materiales magnéticos empleados como catalizadores en procesos de oxidación Fenton.**





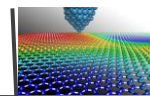
# **CAPÍTULO 2**

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES**



*En la investigación es incluso más importante  
el proceso que el logro mismo*

**Emilio Muñoz**



## 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Los diferentes procedimientos y análisis que componen este capítulo han sido realizados partiendo de una metodología común previamente desarrollada en el grupo de investigación. Aunque cada trabajo supone ser abordado con un enfoque particular, la estrategia global es la misma. Tras una extensa revisión bibliográfica se adoptó una ruta de síntesis, acondicionada a las necesidades puntuales y a los reactivos y equipamiento disponibles. Los materiales obtenidos se caracterizaron empleando diferentes técnicas analíticas con el fin de conocer su estructura y propiedades y, poder correlacionar esta información con su rendimiento en la aplicación que se pretendió desarrollar: materiales adsorbentes para la remoción de algunas especies contaminantes del agua.

La figura 17 resume la ruta sintética empleada para la obtención de los materiales de interés. El grafito fue el material precursor y se sometió a un proceso de exfoliación asistido por ultrasonido (US) para acondicionar su estructura y de esta forma optimizar su oxidación, proceso a través del cual se obtuvieron dos óxidos de grafeno con diferente nivel de oxidación (GO12h y GO24h). A partir de estos materiales se realizaron dos procesos diferentes: 1) La reducción con hidroxilamina para sintetizar los correspondientes grafenos químicamente reducidos (rGO12h y rGO24h) y, 2) La funcionalización de los GOs con nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @GOs) modificando la cantidad del precursor de hierro para la obtención de seis compositos diferentes (A-F). Finalmente, una fracción de cada uno de estos materiales se redujo químicamente empleando el mismo procedimiento con hidroxilamina y de esta forma se sintetizaron otros seis materiales magnéticos (Ar-Fr) pero con una estructura carbonácea más reducida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGOs).

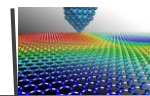
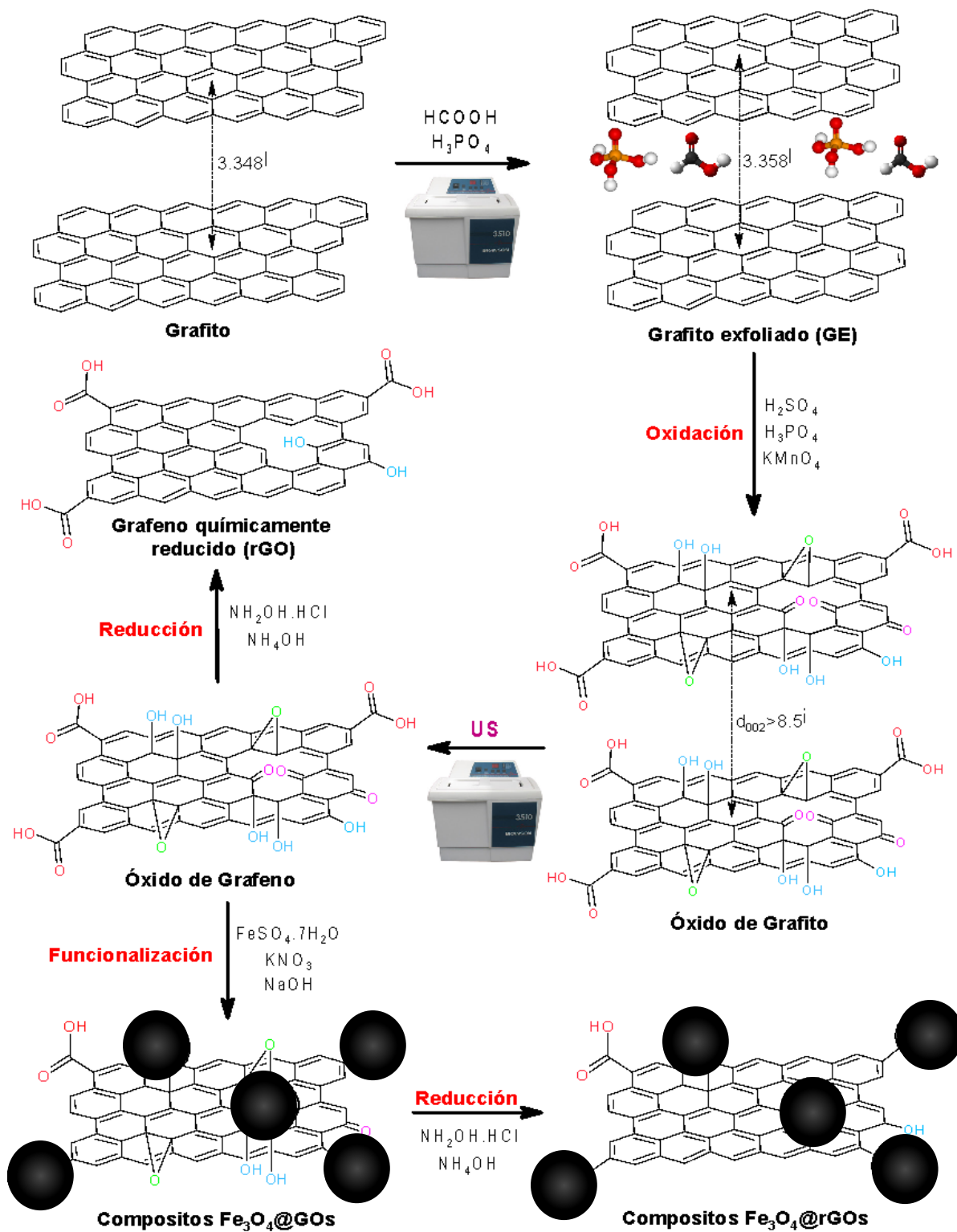
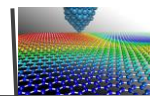


Figura 17. Ruta sintética empleada para la obtención de materiales.



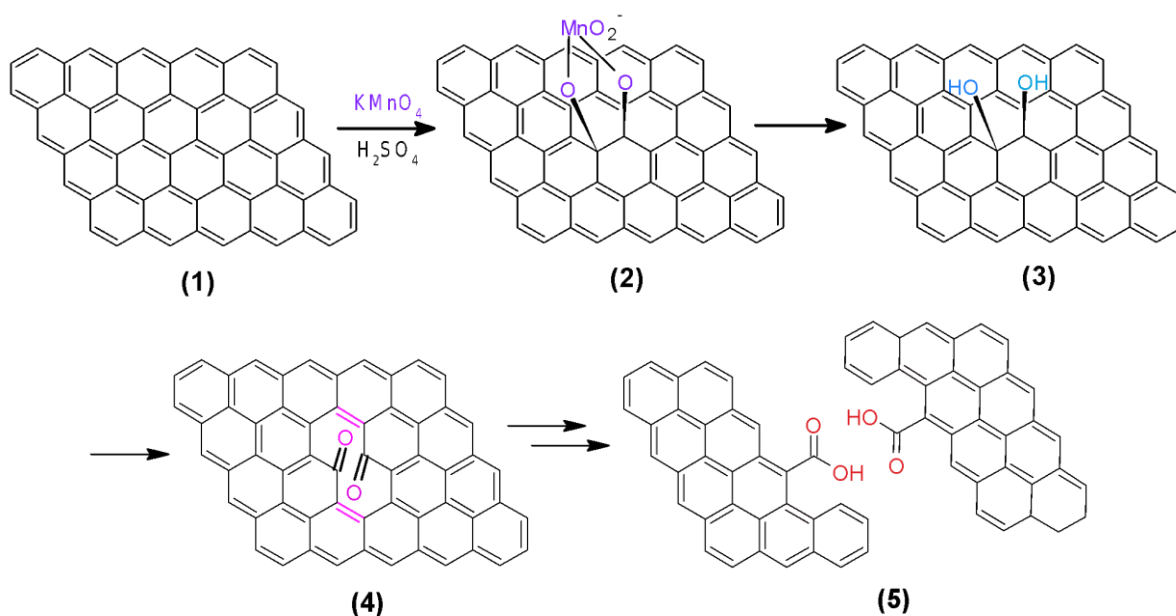


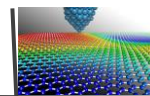
## 2.1. MECANISMOS DE REACCIÓN

**2.1.1. Análisis del proceso sintético para la obtención del óxido de grafito.** Se han formulado algunos mecanismos que pretenden describir las reacciones que ocurren durante la oxidación del grafito. El mecanismo que se describirá a continuación se basa en un estudio previo [25,67], que corresponde al método de síntesis que se escogió para la obtención de los óxidos de grafeno y en el cual se explica de forma parcial el proceso oxidativo que ocurre en los planos basales de la red de carbono.

**2.1.2. Mecanismo propuesto para la oxidación del grafito.** La oxidación de los planos basales del grafito (1) comprende la formación de un manganato (2) y se considera como determinante de la velocidad de la reacción. El intermedio (2) se convierte en un diol vecinal (3) y la oxidación subsecuente posibilita la formación de una diona (4). La yuxtaposición de las cetonas distorsiona los  $\beta,\gamma$ -alquenos (4) y la tensión generada en los dobles enlaces los hace más reactivos hacia el ataque del agente oxidante ( $\text{MnO}_2$ ).

Figura 18. Mecanismo propuesto para la oxidación del grafito.

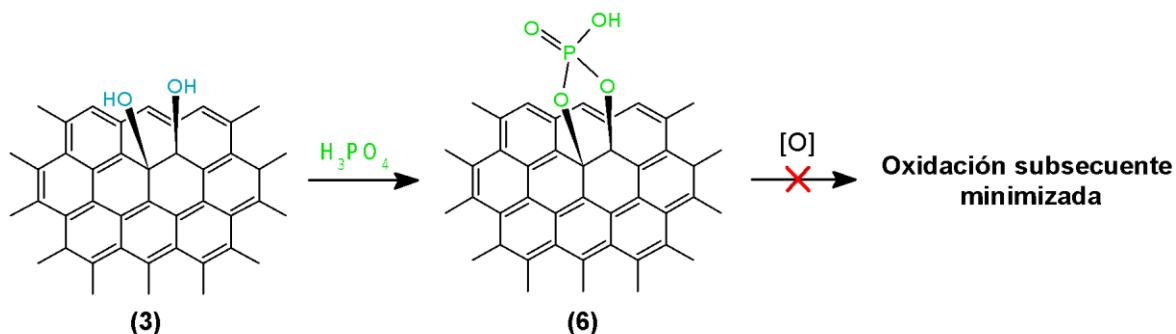


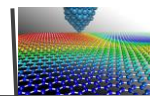


A medida que el proceso continua, se promueve la escisión de los planos basales (5), aun cuando la tensión inducida sobre los  $\beta,\gamma$ -alquenos disminuye debido a que hay un mayor espaciamiento para la proyección de los grupos carbonilo. Las cetonas en su forma protonada también pueden convertirse en ácidos carboxílicos. La oxidación descrita por esta vía explica parcialmente el por qué algunos modelos estructurales consideran que los grupos carbonilo y carboxilo se ubican en la periferia de los planos basales.

**2.1.3. Ácido fosfórico como grupo protector de los planos basales.** Estudios orientados a optimizar las condiciones de la oxidación han permitido identificar que la adición del ácido fosfórico al sistema de la reacción mejora la selectividad del proceso oxidativo presumiblemente por la protección *in situ* de los dioles vecinales (3), a través de la formación de una estructura cíclica (6). Esto previene o retarda la sobreoxidación a dionas y la subsecuente generación de huecos en la red de carbono, conocidos como dominios oxidados o distorsiones de red. Los huecos en los planos basales son irreversibles y, por lo tanto, no se pueden reparar durante los procesos de reducción química, en los cuales se pretende restablecer la conjugación original del grafito. En el procedimiento de síntesis, los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se adicionaron en una relación 9:1 v/v. Se ha comprobado que dicha proporción permite obtener óxido de grafito con menos dominios oxidados.

**Figura 19. Protección *in situ* de los dioles vecinales del óxido de grafito en presencia de ácido fosfórico.**





Existen otros compuestos que presentan un comportamiento similar al del ácido fosfórico en el sistema de la reacción, como por ejemplo el ácido trifluoroacético y el ácido bórico. Los requerimientos generales de un grupo protector son:

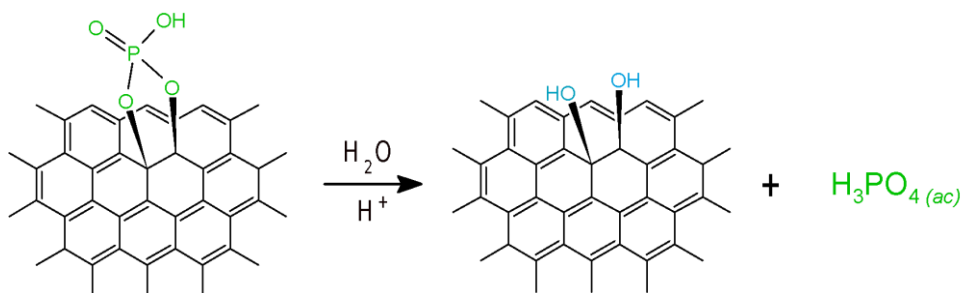
- La alta velocidad para reaccionar con los dioles vecinales.
- Que no presente reactividad con el agente oxidante.
- La hidrólisis espontánea durante la etapa de purificación del producto.

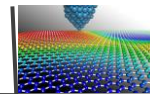
**2.1.4. Reducción de las especies oxidantes remanentes.** La reducción del ión permanganato y el dióxido de manganeso se efectúa comúnmente adicionando peróxido de hidrógeno al crudo de la reacción, proceso acompañado de efervescencia debido a la producción de oxígeno molecular [68]:



**2.1.5. Hidrólisis del óxido de grafito.** Después de efectuar la reducción de las especies oxidantes, la adición de agua al crudo de la reacción permite hidrolizar los enlaces de la estructura cíclica que forman los dioles vecinales con el ácido fosfórico. Desde una perspectiva técnica, este paso también contribuye posteriormente a la purificación del óxido de grafito porque permite diluir y eliminar por decantación gran parte de los iones y ácidos presentes en el crudo de la reacción.

**Figura 20. Hidrólisis del ácido fosfórico y formación de los dioles vecinales en el GO.**





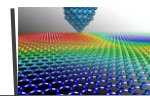
**2.1.6. Mecanismo propuesto para la reducción de óxido de grafeno a grafeno químicamente reducido (rGO).** Numerosos métodos de reducción química se han empleado para la obtención de grafeno químicamente reducido (rGO) en los últimos años. A pesar de la amplia gama de estrategias que se han abordado, se desconoce el mecanismo por el cual algunos agentes reductores permiten llevar a cabo este proceso.

Para fines de discusión, los métodos de reducción que involucran a estos agentes reductores se agrupan en dos categorías [16]:

- Métodos de reducción con mecanismos "bien apoyados": consisten en agentes reductores que se han aplicado tradicionalmente en química sintética y han demostrado modos de reacción definidos hacia grupos funcionales específicos (por ejemplo, la forma como reaccionan los hidruros metálicos con los grupos carbonilo).
- Métodos de reducción con mecanismos "propuestos": incluyen agentes reductores que no se han empleado frecuentemente para la reducción de grupos oxigenados (ej. hidroxilamina, ácido ascórbico, etc.) y esto ha limitado el estudio de su mecanismo de reacción, por lo que se han propuesto algunas rutas que intentan explicar de forma coherente la forma como actúan estos compuestos.

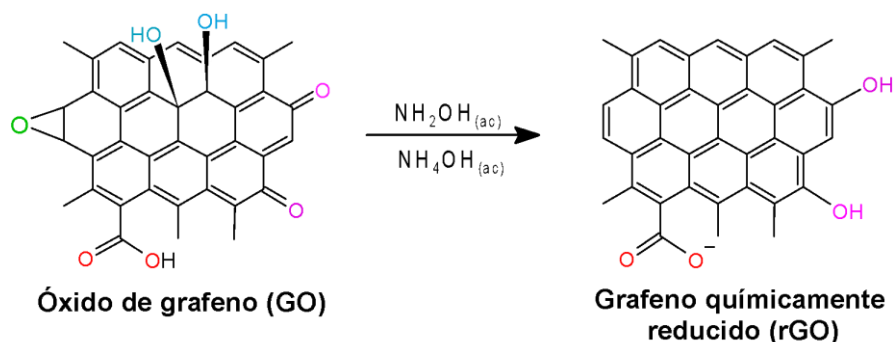
Para este proyecto de investigación se empleó hidroxilamina como agente reductor, tomando como referencia un trabajo previo en el que planteó un mecanismo poco detallado para describir la reducción de algunos grupos oxigenados [35]. El mecanismo propuesto a continuación comprende una aproximación más completa, teniendo en cuenta las reacciones que presentan este tipo de aminas con los grupos funcionales característicos del óxido de grafeno.

**Reacción general:** la hidroxilamina se emplea en solución acuosa y medio básico, debido a la adición de hidróxido de amonio. La hidroxilamina tiene la capacidad de reducir totalmente los dioles vecinales y epóxidos, parcialmente a los grupos



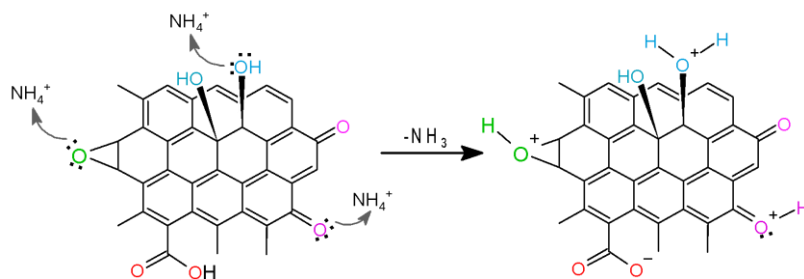
carbonilo de las cetonas y se considera que no tiene la capacidad de reducir a los grupos carboxilo.

**Figura 21. Reacción general propuesta para la reducción de óxido de grafeno con hidroxilamina**

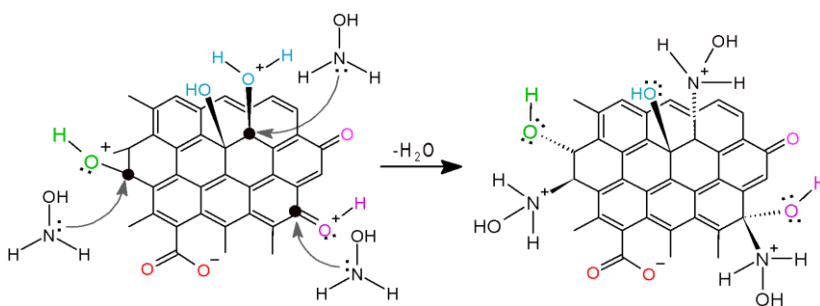


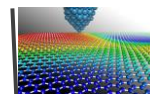
**Figura 22. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción del óxido de grafeno con hidroxilamina.**

**Paso 1.** Los pares electrónicos de los átomos de oxígeno les confieren la capacidad de remover un protón de la base conjugada ( $\text{NH}_4^+$ ) presente en el medio de reacción.



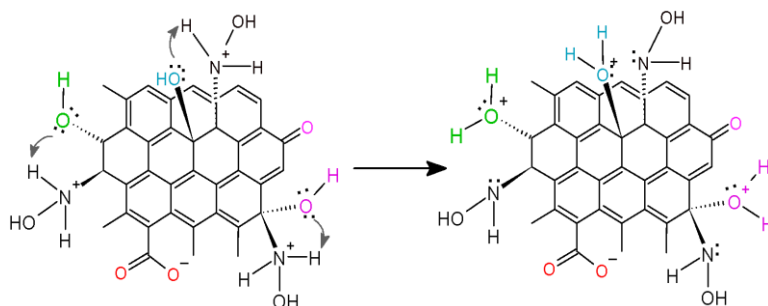
**Paso 2.** La protonación de los átomos de oxígeno genera electrodeficiencia en los carbonos adyacentes y los hace susceptibles al ataque de nucleófilos como la hidroxilamina, generando la formación de enlaces C-N. En este paso se elimina una molécula de agua sólo en el diol vecinal protonado.



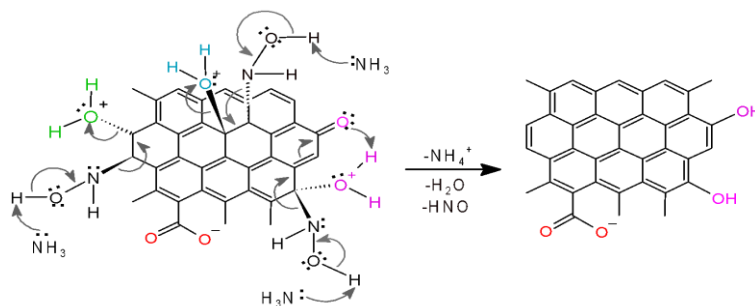


[Continuación Figura 22]

**Paso 3.** Los grupos hidroxilo adyacentes extraen un protón del nitrógeno con carga parcial positiva, el cual recupera su par de electrones libre.

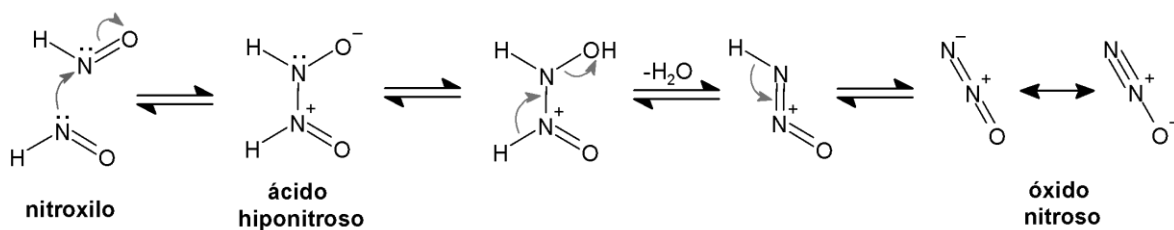


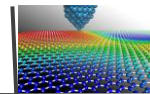
**Paso 4.** La base conjugada ( $\text{NH}_3$ ) extrae el protón del grupo hidroxilo de la amina, desencadenando el movimiento de pares de electrones que permite restablecer la conjugación electrónica de la red de carbono. Este paso comprende la eliminación de agua y de moléculas de nitroxilo ( $\text{HNO}$ ), el cual se considera un intermediario de reacción que posteriormente se transforma en otros compuestos nitrogenados.



El nitroxilo se descompone rápidamente a través de un mecanismo bimolecular ( $k = 8 \times 10^6 \text{ M.s}$ , 298 K). La reacción procede vía dimerización a ácido hiponitroso, el cual posteriormente sufre deshidratación para formar óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [69].

**Figura 23. Mecanismo de formación de óxido nitroso a partir del intermediario nitroxilo en medio básico**

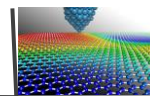




**2.1.7. Mecanismo de la funcionalización del óxido de grafeno con las nanopartículas de magnetita.** La reacción para llevar a cabo la formación de las nanopartículas de magnetita se basó en una hidrólisis oxidativa parcial de  $\text{Fe}^{+2}$  [70]. Este es un método versátil que permite obtener diferentes óxidos de hierro: goethita  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrihidrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y feroxihita ( $\delta'\text{-FeO(OH)}$ ). El producto formado depende de las condiciones de reacción. El control del pH, la velocidad de oxidación, la concentración de los reactivos y la temperatura, son los principales factores que inciden en la pureza del producto de interés y en algunos casos, es necesario acondicionar un sistema con atmósfera inerte ( $\text{N}_{2(\text{g})}$ ). Las diferentes reacciones se pueden llevar a cabo en un amplio intervalo de pH: 6-14. Entre pH 6-7, se obtiene una mezcla de goethita y lepidocrocita y la proporción de cada uno dependerá de la velocidad de la oxidación y la concentración de carbonato en el sistema. A  $\text{pH} > 8$ , se obtiene magnetita y a pH 14, goethita pura. Con una oxidación rápida (por ejemplo, adicionando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), se obtiene la feroxihita.

La reacción de oxidación/hidrólisis libera protones, por lo que, si no se añade suficiente base, el pH cae alrededor de 3 y la transformación prácticamente se limita a cero, resultando así en una oxidación incompleta.

El procedimiento empleado se escogió por su versatilidad, bajo costo, simplicidad de la ruta y proyección para efectuarse a gran escala. Además, permitió llevar a cabo la funcionalización *in situ* del GO con las nanopartículas de magnetita, dado que estas se formaron añadiendo directamente el precursor de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en dispersiones acuosas de óxido de grafeno, con un control adecuado del pH y la adición de nitrato de potasio como agente oxidante en una proporción específica. Más adelante se discutirán con detalle las proporciones de los reactivos, el montaje experimental que se implementó y las condiciones en que llevó a cabo la reacción para la obtención de los diferentes composites magnéticos, cuya principal diferencia radica fundamentalmente en el contenido de magnetita.

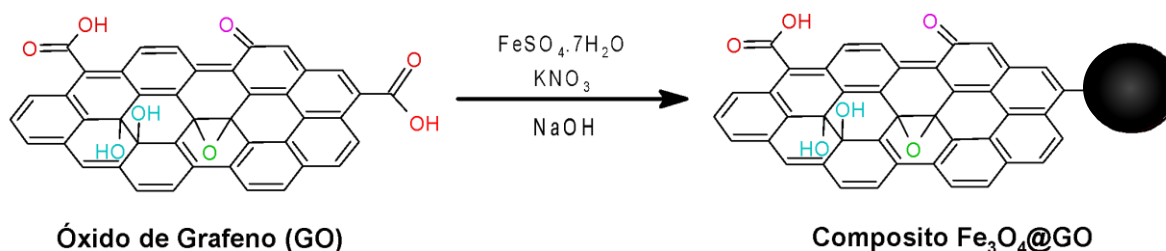


La reacción se efectuó en condiciones anaerobias debido a que el oxígeno puede sobreoxidar la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y transformarla en maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) durante la formación de las nanopartículas. El nitrato de potasio es el reactivo limitante de la reacción y se añade en una proporción que permite oxidar sólo 2/3 de los átomos de hierro, para formar el oxihidróxido de hierro correspondiente ( $\text{FeOOH}$ ). Este intermediario al reaccionar con el tercio restante de hierro  $\text{Fe}^{+2}$  (en forma de hidróxido ferroso,  $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ ), conlleva a la formación de la estructura de espinela cúbica centrada en las caras, característica de las nanopartículas de magnetita.

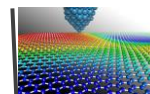
Para explicar el mecanismo, se parte del hecho de que los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del óxido de grafeno, tienen la capacidad de establecer interacciones de tipo electrostático con cationes metálicos (en este caso  $\text{Fe}^{+2}$ ) y servir como puntos de nucleación para la formación de nanopartículas [71,72]. El mecanismo propuesto se ha simplificado, ilustrando el anclaje y la formación de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs a un grupo carboxilo de la red de carbono, pero vale la pena señalar la posibilidad de que dicho proceso puede involucrar también a otros grupos funcionales oxigenados.

La funcionalización del óxido de grafeno con las nanopartículas de magnetita procede a través de la siguiente reacción:

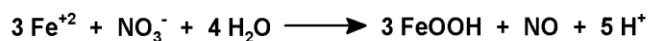
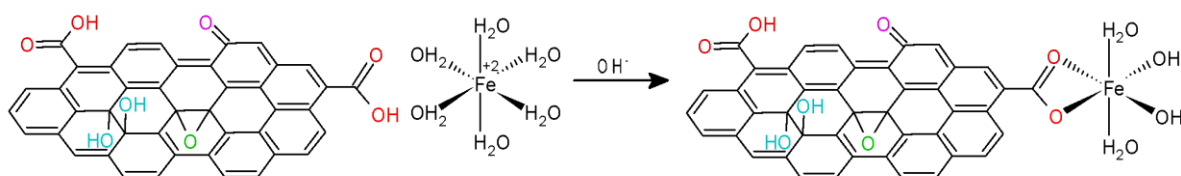
**Figura 24. Reacción general de la funcionalización de GO con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.**



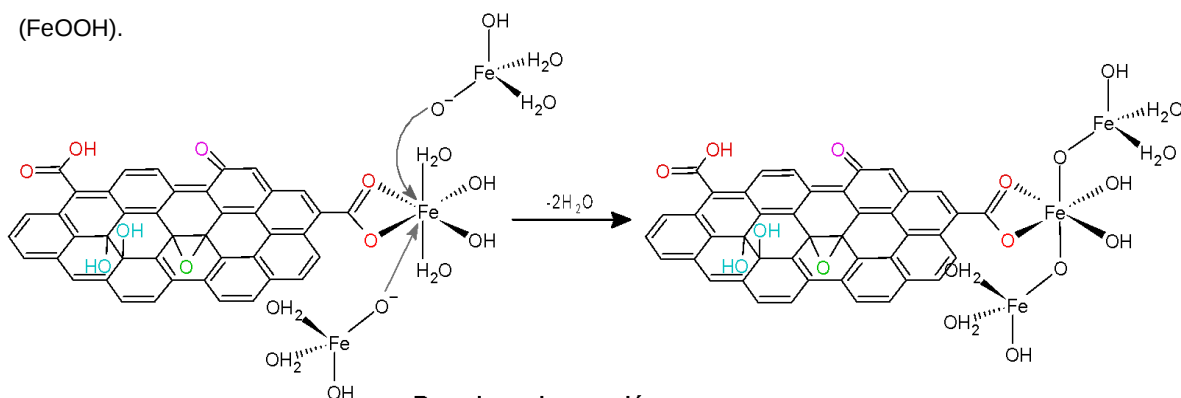
**Paso 1.** Los átomos de oxígeno del grupo carboxilo coordinan un átomo de  $\text{Fe}^{+2}$ . Los  $\text{OH}^-$  del medio también pueden desplazar moléculas de agua en la esfera de coordinación. De manera simultánea, una fracción de  $\text{Fe}^{+2}$  se oxida a  $\text{Fe}^{+3}$ , mediante la reacción con nitrato, formando el oxihidróxido de hierro correspondiente ( $\text{FeOOH}$ ).



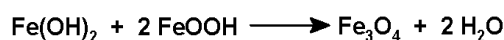
**Figura 25. Mecanismo de reacción propuesto para la funcionalización de GO con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.**



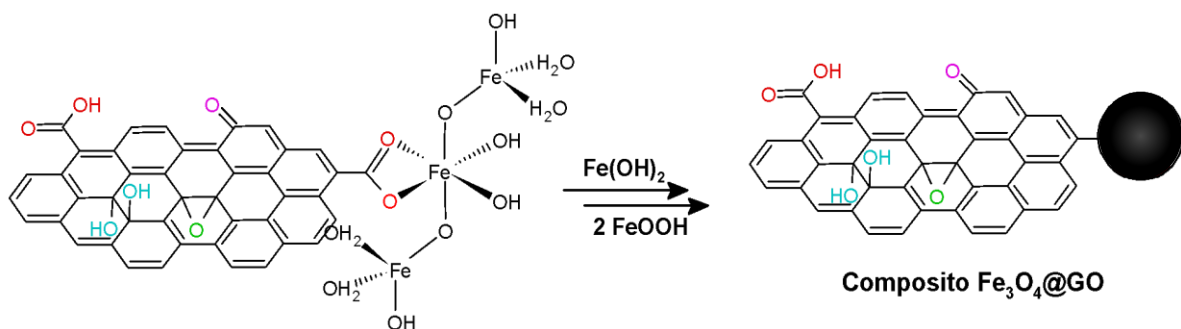
**Paso 2.** Los grupos oxigenados que coordinan al átomo de  $\text{Fe}^{+2}$ , hacen que este sea electrodeficiente y susceptible al ataque de algún nucleófilo como el oxihidróxido. Esta hipótesis se plantea teniendo en cuenta estudios previos [65,66], los cuales señalan que la formación de la magnetita puede entenderse en términos de la reacción entre una unidad de hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) y dos unidades de oxihidróxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ).

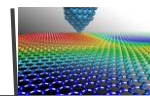


Basado en la reacción:



**Paso 3.** La reacción procede en el punto de nucleación y de esta manera se forma un cristal de magnetita.





## 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

**2.2.1. Selección del grafito.** Se empleó grafito en hojuelas (*flakes*) como material precursor para la síntesis de los materiales a base de grafeno. Dado que se desconocía la distribución de tamaño del grafito en polvo, el material fue tamizado en una malla de acero de 40  $\mu\text{m}$ . Este procedimiento se llevó a cabo como un criterio de selección que permitió obtener cristales con un tamaño menor a 40  $\mu\text{m}$ , los cuales se acondicionaron estructuralmente antes de ser sometidos al proceso oxidativo a través del cual se sintetizó el óxido de grafeno.

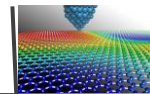
**2.2.2. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito.** Este tratamiento consistió en someter al grafito previamente seleccionado a un proceso de exfoliación en medio ácido mediante la aplicación de ultrasonido, tomando como referencia el método descrito por Y. Geng *et al* [73].

### Procedimiento:

- A un vaso de precipitado de 100 mL se adicionó 1 gramo de grafito, 25 mL de ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ , 98%) y 25 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%). La mezcla se agitó para homogeneizar y se sonicó en un baño de ultrasonido por dos horas. Los cristales de grafito se filtraron al vacío y se lavaron con suficiente agua Milli-Q (~500 mL) hasta obtener pH neutro. El material se transfirió a una caja Petri y se secó a 100  $^{\circ}\text{C}$  durante cinco horas (fig. 26).

**Figura 26. Exfoliación de cristales de grafito con ultrasonido.**

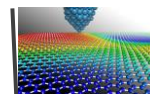




**2.2.3. Síntesis de Óxidos de Grafeno (GOs).** Se sintetizaron dos óxidos de grafeno tomando como referencia el método descrito por J. Tour *et al* [25], el cual es una variante del conocido método de Hummers, donde se omitió el empleo de nitrato de sodio y se añadió una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico en relación de 9:1 v/v. Los materiales se diferencian en el grado de oxidación, dado que se emplearon diferentes tiempos de reacción (12 y 24 horas).

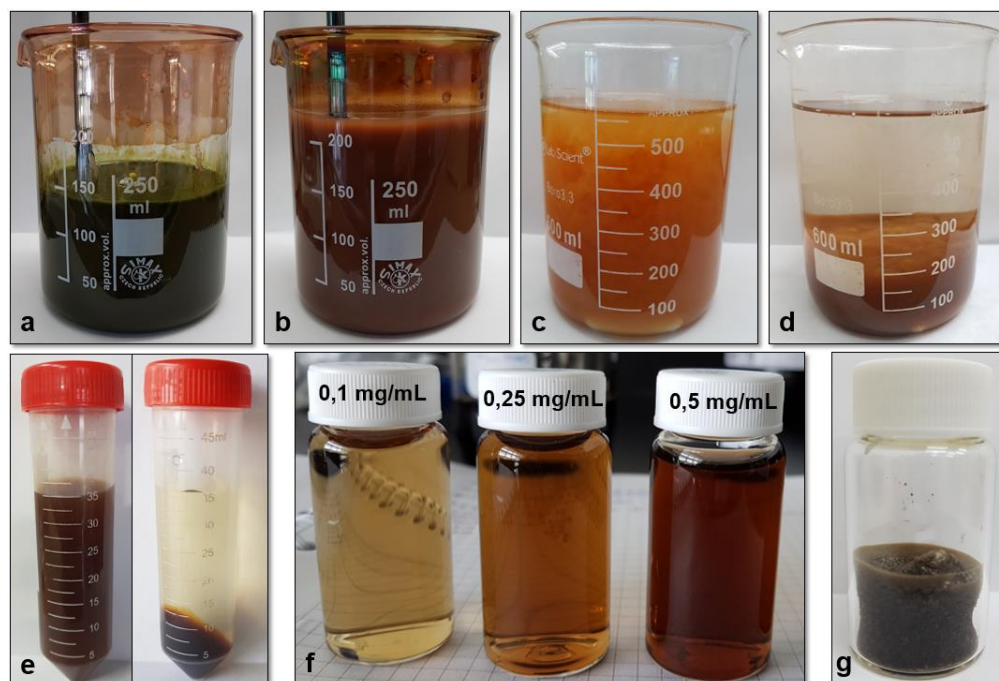
**Procedimiento:**

- **Síntesis:** a un vaso de precipitado de 250 mL se adicionó 1 g de grafito previamente exfoliado (GE), 120 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%) y 13.3 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%). La temperatura de la mezcla se ajustó a 50 °C y el sistema se mantuvo en agitación (500 rpm) durante todo el proceso. El tiempo de la reacción empezó a contar a partir del momento en que se adicionaron 6 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), a razón de 0.5 g cada 10 minutos, para evitar que la temperatura subiera considerablemente debido a que la reacción es exotérmica. Finalizada la adición de este reactivo, se completaron las 12 o 24 horas de oxidación según el caso y por esta razón se denotó cada material como GO12h y GO24h, respectivamente. Una vez concluido cada tiempo, el crudo de la reacción se transfirió a un vaso de 600 mL que contenía agua Milli-Q fría (300 mL, 5 °C). Para detener la oxidación, se adicionó lentamente peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, ~10 mL) hasta que se presentó un cambio de coloración de la mezcla de pardo a anaranjado, así como la ausencia de efervescencia en el sistema.
- **Purificación:** la dispersión acuosa de óxido de grafito se dejó en reposo para que el material decantara y un día después se eliminó el sobrenadante con un alto contenido de ácidos y sales de manganeso. Para la purificación del material, se efectuaron múltiples centrifugaciones y lavados inicialmente con ácido clorhídrico acuoso (HCl al 10% p/p, 2 veces) y luego con agua Milli-Q (7 veces), hasta observar que el pH no variaba (~pH: 5-6).
- **Dispersión:** Para la conversión de óxido de grafito a óxido de grafeno (GO), el material purificado se dispersó en 250 mL de agua y se transfirió a un vaso de precipitado donde se sonicó empleando una sonda de ultrasonido (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750, sonda 19 mm, 300 W, 90 min, pulsaciones 1s:1s).
- **Estandarización:** Para determinar la concentración de cada dispersión acuosa de GO que se preparó, se tomó un volumen específico y se liofilizó para obtener el material sólido y



conocer la masa contenida en la alícuota. La figura 27 contiene algunas imágenes representativas del proceso de síntesis de los GOs.

**Figura 27. Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis de óxido de grafeno.**

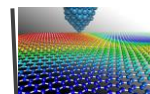


Mezcla **(a)** inicial y **(b)** final de la reacción. **(c)** Dispersión de óxido de grafito justo después de la hidrólisis y reducción de las especies oxidantes y **(d)** un día después de decantar. **(e)** Purificación del material a través de múltiples centrifugaciones y lavados con agua. **(f)** Dispersiones acuosas de óxido de grafeno después del proceso de sonicación. **(g)** Óxido de grafeno liofilizado.

**2.2.4. Síntesis de Grafenos Químicamente Reducidos (rGOs).** La obtención de los rGOs se llevó a cabo a través de la reducción de los GOs en dispersión acuosa, empleando hidroxilamina como agente reductor. A partir del GO12h se obtuvo el rGO12h y de igual manera a partir del GO24h su respectivo rGO24h. El procedimiento fue adoptado del trabajo realizado por S. Guo *et al* [35].

**Procedimiento:**

- **Síntesis:** a un balón de 250 mL se adicionaron 200 mL de dispersión acuosa de GO con una concentración de 2.5 mg/mL, 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) y 5 mL



de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 30%). La mezcla se mantuvo a 90 °C en un montaje de reflujo durante una hora.

- **Purificación:** cada material se purificó a través de múltiples centrifugaciones (x5) con agua Milli-Q hasta obtener pH neutro en el sobrenadante. Para la obtención del material sólido se procedió a liofilizar en dispersión acuosa.

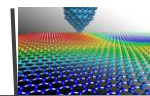
**2.2.5. Síntesis de Compositos Magnetita-Óxido de Grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$ ).** La ruta escogida para la funcionalización de los materiales a base de grafeno con nanopartículas de magnetita comprendió un mecanismo de oxidación parcial de  $\text{Fe}^{+2}$  previamente adsorbido por el óxido de grafeno y la formación *in situ* de las nanopartículas de magnetita.

**Procedimiento:**

- A un balón de 250 mL se adicionaron 200 mL de dispersión acuosa de GO con una concentración de 5 mg/mL. La mezcla se calentó a 90 °C en un sistema con atmósfera de nitrógeno y agitación vigorosa (1000 rpm). Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se procedió a añadir una solución acuosa de sulfato de hierro recién preparada ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 25 mL); las cantidades del precursor de hierro disuelto en los 25 mL se modificaron en relación con la masa del óxido de grafeno para obtener compositos con diferente contenido de magnetita (ver tabla 4). Seguida la adición de la sal de hierro, se añadió lentamente una solución de hidróxido de sodio y nitrato de potasio ( $\text{NaOH} + \text{KNO}_3$ , 25 mL). Las cantidades de estas sales fueron proporcionales a la cantidad de  $\text{FeSO}_4$ . La reacción se detuvo al completar 30 minutos y cada composito se purificó a través de múltiples centrifugaciones con etanol (5-7 veces) hasta obtener pH neutro en el sobrenadante. Cada material se dispersó en 25 mL de agua y se procedió a liofilizar.

**Tabla 4. Especificaciones de la síntesis de los compositos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.**

| Material               | Composito | Relación nominal<br>p/p $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{GO}$ | $\text{FeSO}_4$ [g] | $\text{KNO}_3$ [g] | $\text{NaOH}$ [g] |
|------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| <b>GO12h<br/>(1 g)</b> | <b>A</b>  | 1:1                                                       | 3.6                 | 0.291              | 1.44              |
|                        | <b>B</b>  | 2:1                                                       | 7.2                 | 0.582              | 2.88              |
|                        | <b>C</b>  | 3:1                                                       | 10.8                | 0.873              | 4.32              |
| <b>GO24h<br/>(1 g)</b> | <b>D</b>  | 1:1                                                       | 3.6                 | 0.291              | 1.44              |
|                        | <b>E</b>  | 2:1                                                       | 7.2                 | 0.582              | 2.88              |
|                        | <b>F</b>  | 3:1                                                       | 10.8                | 0.873              | 4.32              |
| <b>Magnetita</b>       | <b>M</b>  | 1:0                                                       | 3.6                 | 0.291              | 1.44              |



**2.2.6. Síntesis de Compositos Magnetita-Grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ ).** Dado que los grupos carboxilo del óxido de grafeno desempeñan un papel determinante en la adsorción de cationes metálicos como el  $\text{Fe}^{+2}$  se optó por funcionalizar primero los óxidos de grafeno con las nanopartículas de magnetita y luego efectuar la reducción de estos compositos con hidroxilamina para obtener los respectivos materiales  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ .

**Procedimiento:**

- Se empleó un procedimiento similar al de la reducción del óxido de grafeno con hidroxilamina (sección 2.2.4). A un balón de 250 mL se adicionaron 0.5 g de cada composito magnético dispersos en 200 mL de agua, 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) y 5 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 30%). La dispersión se calentó a  $90^\circ\text{C}$  en un montaje de reflujo durante una hora. Cada material se purificó a través de múltiples centrifugaciones (x5) con etanol hasta obtener pH neutro en el sobrenadante. Finalmente, cada material se dispersó en agua y se liofilizó.

**2.2.7. Síntesis de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).** La magnetita se obtuvo efectuando el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.5., omitiendo la adición de óxido de grafeno.

**Procedimiento:**

- Para la obtención de aproximadamente 1 gramo de magnetita, se adicionaron en el mismo orden, una solución de 25 mL con 3.6 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y luego 25 mL de una solución con 0.291 g de  $\text{KNO}_3$  y 1.44 g de  $\text{NaOH}$ . El proceso de purificación fue idéntico al citado anteriormente.

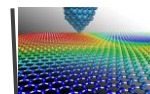
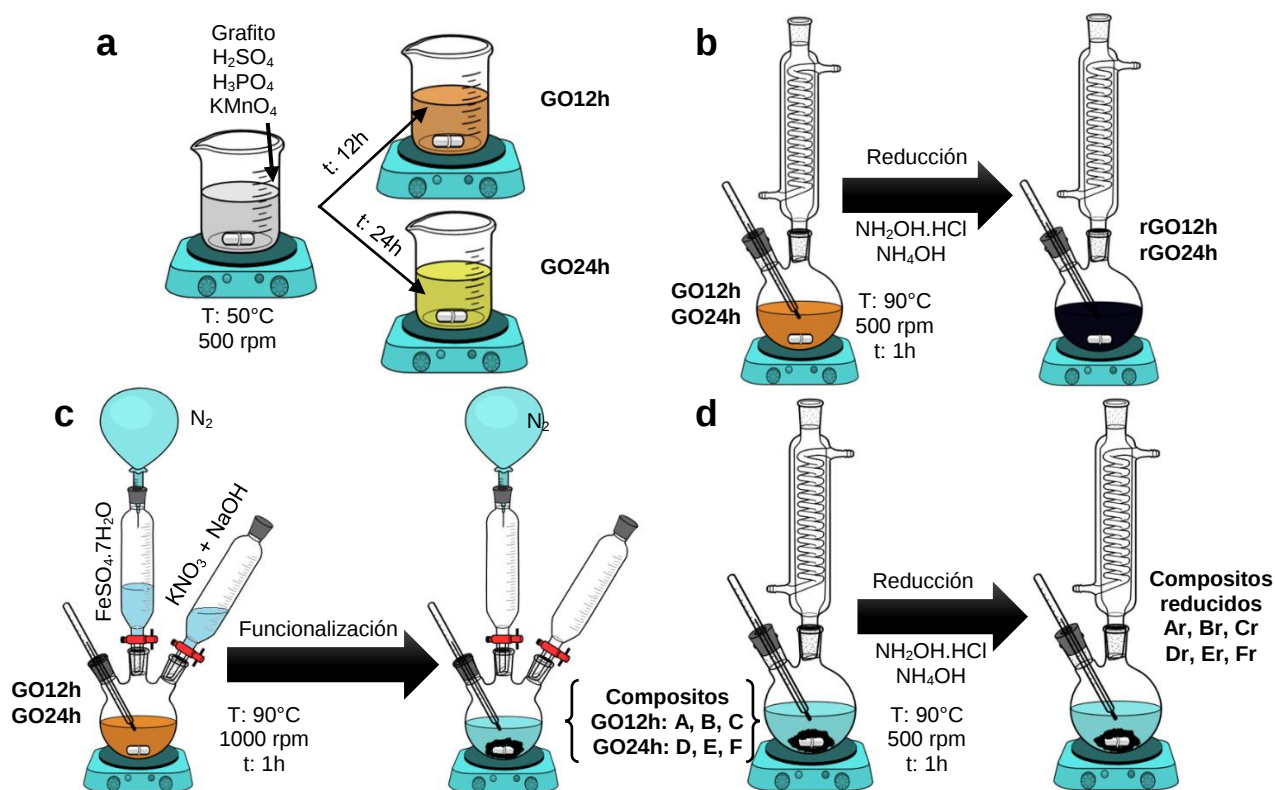


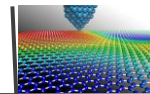
Figura 28. Montajes experimentales de la síntesis de materiales.



**a)** Oxidación de grafito y síntesis de GOs, **b)** Reducción de GOs a rGOs, **c)** Funcionalización *in situ* de GOs con  $Fe_3O_4$  NPs, **d)** Reducción de los compositos magnéticos previamente sintetizados.

## 2.3. INSTRUMENTACIÓN

**Difracción de rayos X (DRX):** se empleó un difractómetro de polvo D8 Advance (Bruker) con una fuente de radiación  $CuK\alpha$  (1.54059 Å), 40 kV y 30 mA. La velocidad de paso se fijó a 0.02°/s en el rango  $2\theta$ : 3.5-70°. Para algunas muestras el espécimen seleccionado fue montado en un protamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal para su respectiva medición. En otros casos, se adicionó una película delgada de parafina como soporte de las muestras.



**Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):** Los experimentos XPS se llevaron a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPSACenteno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K $\alpha$  monocromatizada ( $E = 1.487$  keV, FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló para las muestras utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) t.

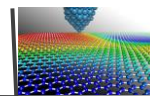
**Espectroscopia infrarroja:** se empleó un espectrófotometro FT-IR Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific) con el sistema acoplado de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros se tomaron en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , colocando previamente una pequeña cantidad de muestra sobre el cristal de diamante.

**Espectroscopia Raman:** se empleó un espectrofotómetro LabRAM HR Evolution (Horiba) con microscopio confocal acoplado, empleando el objetivo de 50x y el láser de 532 nm al 5% de potencia. Las muestras se soportaron sobre un vidrio portajetos recubierto de aluminio.

**Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis):** se empleó un espectrofotómetro UV-2600 (Shimadzu). Se analizaron dispersiones acuosas de GOs y rGOs en modo de absorción utilizando una celda de cuarzo de 1 cm.

**Microscopia electrónica de transmisión (TEM):** se empleó un microscopio JEM-1210 (JEOL) operado a 120 kV. Para cada muestra, una pequeña cantidad de material se dispersó en etanol y se depositaron un par de gotas en un grid de cobre (Lacey). Después de secar por algunos minutos, se procedió a hacer el análisis. También se registraron patrones de difracción (SAED) en algunas muestras.

**Microscopia electrónica de barrido (SEM):** algunas muestras se analizaron empleando un microscopio SEM QUANTA 200 FEG (Thermo Fisher Scientific) y otras en un SEM QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific). También se



registraron algunos análisis de composición microelemental empleando un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS).

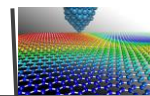
**Magnetometría:** algunas propiedades magnéticas de las muestras analizadas se determinaron con un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). El modelo del magnetómetro es un MPMS-XL (Quantum Design). Las curvas de histéresis se obtuvieron variando el campo magnético en el rango de +6000 a -6000 Oe a una temperatura de 300 K.

**Termogravimetría (TGA):** se empleó un equipo STA 449 *F3 Jupiter* (NETZSCH) y se trabajó en el rango de 32 a 1000°C a una tasa de 15°C/min. Unos pocos miligramos de cada muestra se pusieron en un crisol de alúmina y durante los análisis se trabajó con un arrastre de nitrógeno (30 mL/min).

**Potencial Zeta:** se registró el potencial Z de dispersiones acuosas de GOs y rGOs con un equipo Zetasizer Nano Series ZS90 (Malvern).

**Análisis elemental:** para la determinación de hierro se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica S4 AA System (Thermo Electron Corporation).

**Determinación de área superficial:** Las muestras se pesaron en celdas de borosilicato ( $\varnothing$ : 9 mm) y se desgasificaron a 90 °C y presión de vacío (6 Pa) en un equipo *Vac Prep 061* (Micromeritics). La captura de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a 77 K en un equipo de caracterización de superficie *3FLEX<sup>TM</sup>* (Micromeritics), en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) desde 0.0025 hasta 0.95, donde  $P_0$  es la presión de saturación de la sustancia. El análisis de los datos se realizó en el software *3FLEX V.4.05* (Micromeritics). Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET y los volúmenes y tamaños de poro por el método BJH.



## **2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**2.4.1. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito.** El incremento del área superficial del grafito mejora la eficiencia de su oxidación. La exfoliación de las hojuelas de grafito permite obtener microcristales de espesor nanométrico y con mayor área superficial.

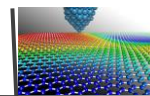
La aplicación de ultrasonido a mezclas en fase líquida con agentes intercalantes (moléculas o iones), tales como ácidos, cloruros metálicos o solventes orgánicos, es una de las principales alternativas para llevar a cabo la exfoliación de este material [73–76].

Como parte de la metodología, se implementó la aplicación de ultrasonido para exfoliar los cristales de grafito, con el propósito de mejorar la eficiencia del proceso oxidativo y optimizar la ruta sintética adoptada para la síntesis de GOs.

**2.4.2. Análisis estructural empleando difracción de rayos X.** La dimensión de los cristales de grafito en la dirección del eje  $c$  ( $L_c$  ó  $L_{002}$ ) y el espaciado interlaminar ( $d_{002}$ ), son parámetros que se pueden determinar experimentalmente a través de DRX y que permiten describir adecuadamente algunas características estructurales [77].

Los difractogramas de grafitos con alto grado de cristalización presentan un pico muy intenso debido a la difracción en el plano 002 ( $2\theta \cong 26.5^\circ$ ) y otras reflexiones muy débiles a ángulos mayores [78]. Las dos muestras de grafito (con y sin exfoliación) que se analizaron exhiben este patrón y por esta razón se infiere que la aplicación de ultrasonido (bajo las condiciones en que se llevó a cabo el tratamiento) no degradó la estructura cristalina del material.

Empleando las ecuaciones de Bragg (Ec. 10) y Scherrer (Ec. 11) se determinó la distancia interlaminar ( $d_{002}$ ) y el espesor promedio de los cristales ( $L_c$ ) de grafito y de los óxidos de grafito que se prepararon. Esta información estructural se

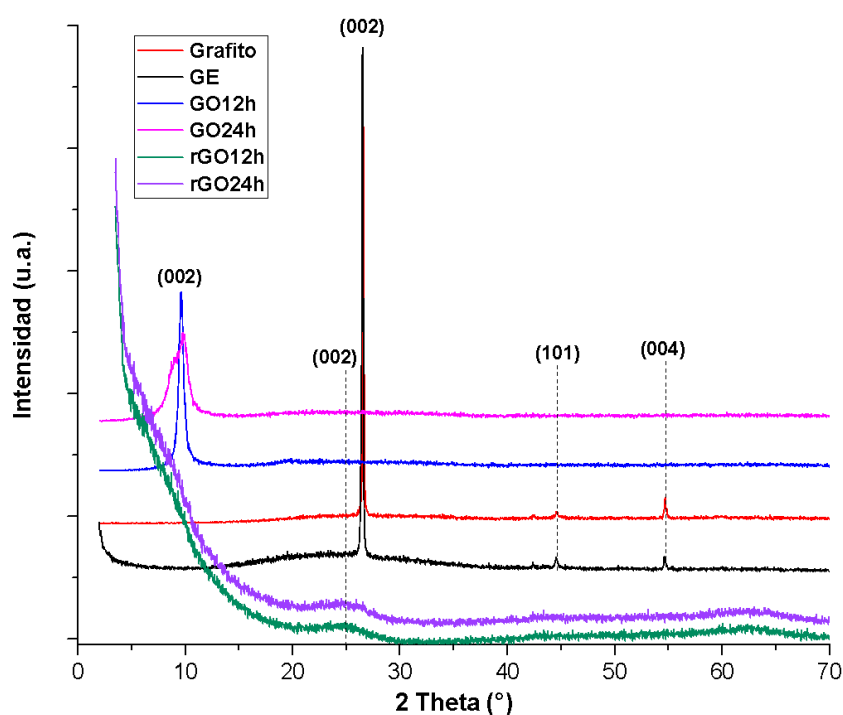


encuentra condensada en la tabla 5 y se correlaciona con los difractogramas de la figura 29.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad Ec. 10$$

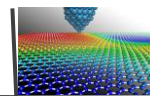
$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_{(hkl)}} \cos\theta_\beta \quad Ec. 11$$

**Figura 29.** Difractogramas del grafito y grafito exfoliado (GE), óxidos de grafito (GOs) y los respectivos grafenos derivados (rGOs).



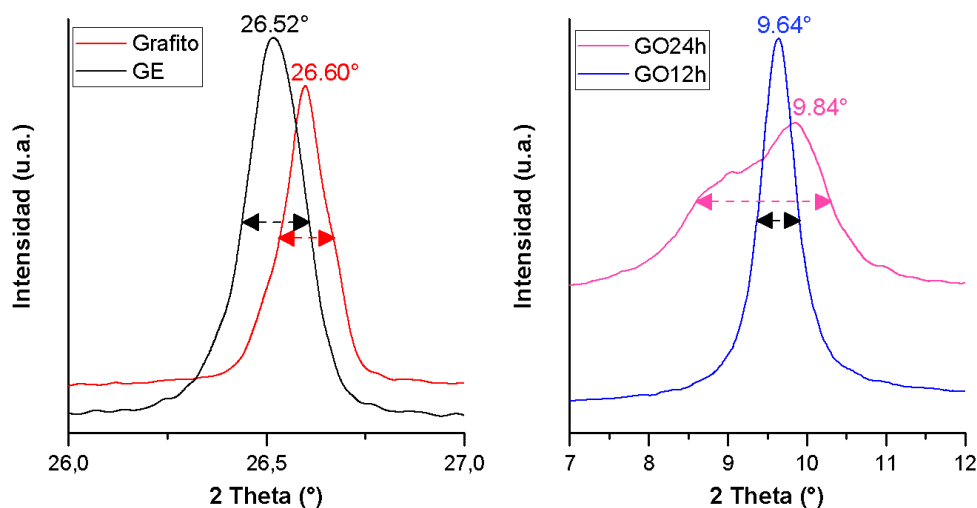
**Tabla 5.** Información estructural del grafito y los GO's, obtenida a partir del análisis por DRX.

| Material               | Reflexión 002 (2θ) [°] | $\beta_{002}$ [rad]  | $d_{002}$ [Å] | $L_c$ [Å] | N° láminas promedio |
|------------------------|------------------------|----------------------|---------------|-----------|---------------------|
| Grafito                | 26.60                  | $2.27 \cdot 10^{-3}$ | 3.348         | 610       | 182                 |
| Grafito exfoliado (GE) | 26.52                  | $2.95 \cdot 10^{-3}$ | 3.358         | 470       | 140                 |
| GO12h                  | 9.64                   | $9.32 \cdot 10^{-3}$ | 9.167         | 149       | 16                  |
| GO24h                  | 9.84                   | $3.00 \cdot 10^{-2}$ | 8.981         | 46        | 5                   |

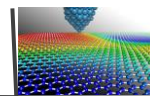


La figura 30 permite observar con más detalle las señales correspondientes a la difracción en el plano (002). Para el grafito exfoliado, el pico se encuentra ligeramente desplazado a ángulos menores en términos de  $2\theta$  y por lo tanto, su valor  $d_{002}$  es apenas mayor en comparación con el valor obtenido para el grafito original. Este resultado indica que el tratamiento con ultrasonido generó un pequeño incremento en la distancia interlamilar presumiblemente por la intercalación de moléculas de los ácidos empleados entre las capas de grafito.

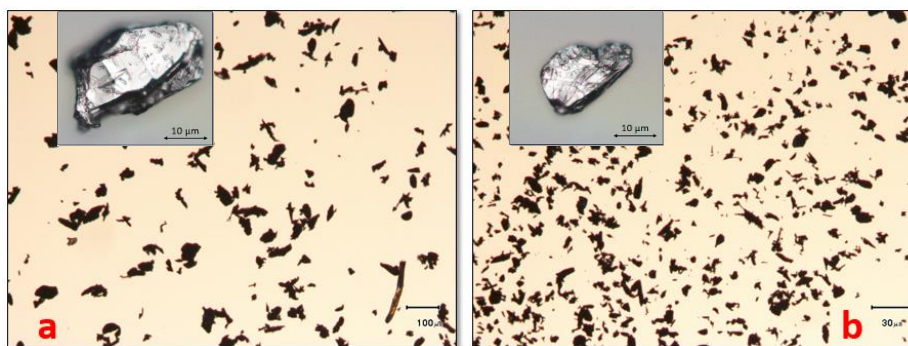
**Figura 30. Perfiles DRX de grafitos y GOs ampliados en los intervalos de 26-27° y 7-12°, respectivamente.**



Al comparar los valores de  $L_c$  se puede concluir que el tratamiento redujo el espesor de los cristales ( $\sim 20\%$ ), incrementando de esta forma su área superficial efectiva. Adicionalmente, imágenes adquiridas con microscopía óptica también revelaron la reducción del tamaño de partícula con este tratamiento (fig. 31), reafirmando el análisis planteado anteriormente con DRX. Por esta razón, este acondicionamiento se consideró favorable para mejorar la eficiencia del proceso oxidativo a través del cual se obtuvieron los óxidos de grafeno [79,80].



**Figura 31. Micrografías de los cristales de grafito.**

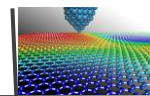


**a)** antes y **b)** después del tratamiento con ultrasonido

El pico de difracción (002) de los óxidos de grafito se encuentra desplazado hacia ángulos menores con respecto a la señal del grafito exfoliado (fig. 30). Esto indica que efectivamente la distancia interlaminar ( $d_{002}$ ) se incrementó debido al proceso oxidativo, producto de la formación de los grupos funcionales oxigenados característicos en la red de carbono [81]. Además, como era de esperarse el material más oxidado (GO24h) presenta un mayor nivel de exfoliación (partículas con un valor promedio menor de láminas de grafeno). No se observó alguna señal remanente en la posición del grafito, lo que sugiere que el proceso oxidativo se llevó a cabo de manera eficiente.

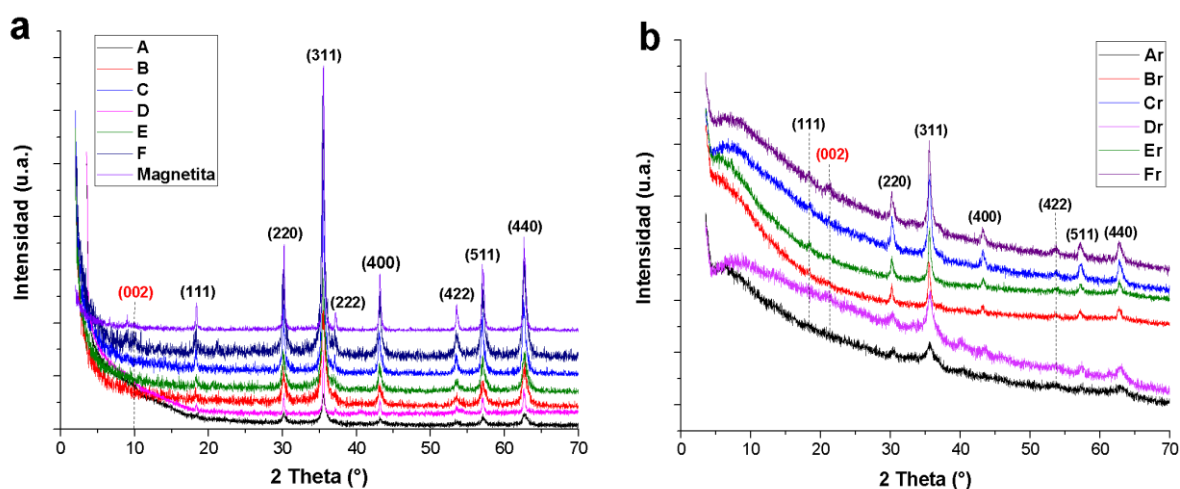
En el caso de los grafenos químicamente reducidos (rGO12h y rGO24h) no se determinaron parámetros estructurales a partir de sus difractogramas dado que la relación de intensidad señal-ruido no es óptima para hacer un tratamiento adecuado de la información espectral. Sin embargo, vale la pena indicar que el proceso de reducción de los GOs fue efectivo para el restablecimiento parcial de la estructura cristalina del grafito. Esto se evidenció por la reaparición del pico de difracción (002) ubicado en una posición cercana ( $24.90^\circ$ ) a la del grafito ( $26.52^\circ$ ). Además, se observó la desaparición de los picos de difracción previamente descritos para los GOs [34].

En el caso de los compositos magnéticos, los difractogramas se presentan en la figura 32. Las señales en las posiciones  $18.36^\circ$ ,  $30.15^\circ$ ,  $35.56^\circ$ ,  $37.17^\circ$ ,  $43.17^\circ$ ,



53.59°, 57.11°, y 62.70° corresponden a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), y (440) de la magnetita (JCPDS 89-3854) [82–84]. Es importante señalar que los patrones de difracción con picos más intensos se asocian a los materiales con mayor contenido de magnetita.

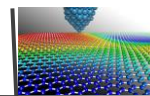
**Figura 32. Perfiles DRX de a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs y de los compositos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  (A-F) y b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$  (Ar-Fr).**



Por otra parte, una señal muy débil aparece a 9.92° en el caso de los compositos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  y 21.3° para los  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ , sugiriendo la presencia de las láminas de óxido de grafeno y grafeno, respectivamente. La razón por la que esta señal no es muy evidente se debe a que la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita ancladas a la red de carbono generan un patrón de difracción mucho más intenso, debido en parte a que las láminas de grafeno no se encuentran ordenadas como en su conformación original en los cristales de grafito [85,86].

**2.4.3. Caracterización de GOs y rGOs por espectroscopia UV-Vis.** Los espectros UV-Vis de las dispersiones acuosas de GO12h y GO24h (fig. 33) presentan una banda con un máximo de absorción a 230 nm, valor que coincide con análisis previos que se han reportado en la literatura [87,88].

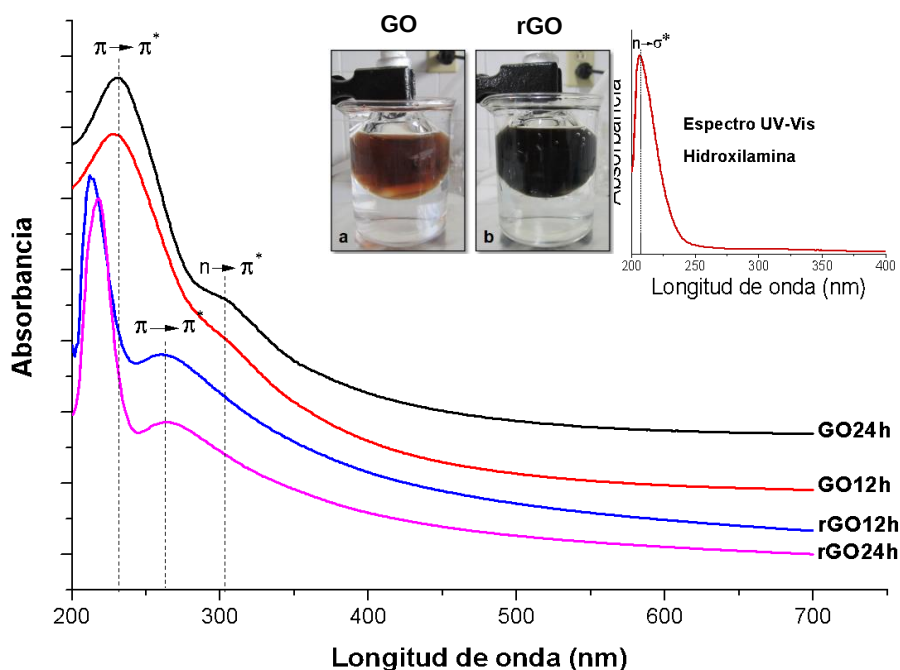
Esta señal se atribuye a la superposición de dos tipos de transiciones electrónicas:



- ✓ Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los enlaces conjugados C=C que se conservan de la estructura original del grafito.
- ✓ Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo de cetonas y ácidos carboxílicos, con  $\alpha, \beta$ -insaturaciones.

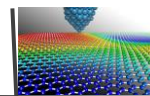
El hombro  $\sim 300$  nm se atribuye a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O.

**Figura 33. Espectros de absorción UV-Vis de GOs y rGOs.**



Durante el proceso de reducción con hidroxilamina se evidenció un cambio de coloración en la dispersión de pardo a negro, lo cual es indicio de la conversión de GO en rGO (fig. 33).

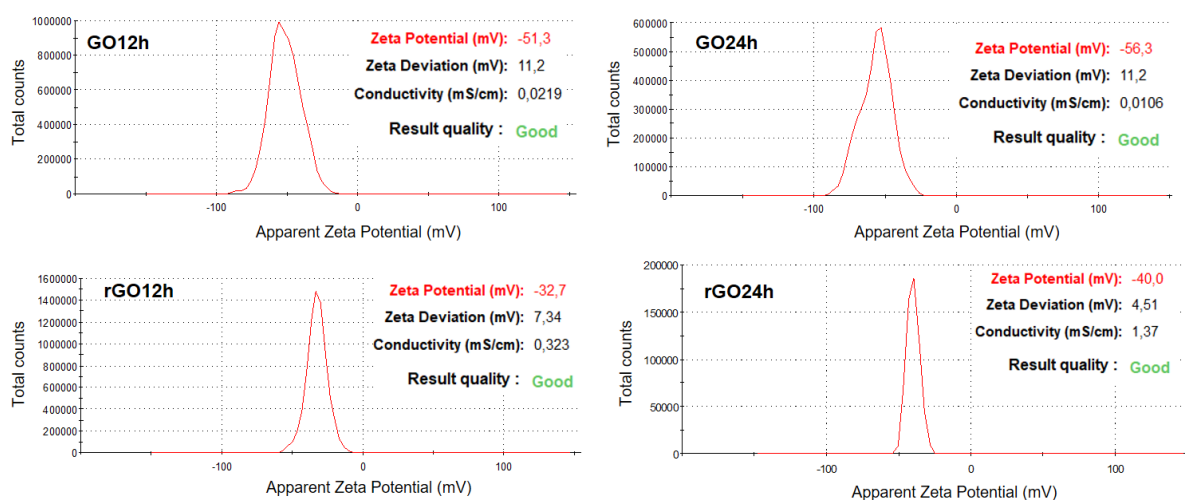
En el espectro de absorción se observa un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de máxima absorción hasta los 264 nm en los rGOs, correspondiente a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Esto se debe al restablecimiento parcial de la conjugación original del grafito por la eliminación de grupos oxigenados en los planos basales [89,90]. El hombro ubicado  $\sim 300$  nm que se atribuyó a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo en la estructura del GO, no se observó en el caso de los materiales reducidos. La banda con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  a 210 nm se debe a las



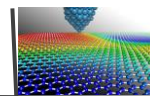
transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  de la hidroxilamina (recuadro fig. 33), teniendo en cuenta que los espectros se tomaron directamente de los crudos de reacción.

**2.4.4. Análisis de dispersiones coloidales de GOs y rGOs.** El potencial  $\zeta$  es uno de los parámetros más importantes que definen las propiedades superficiales de los sólidos estabilizados electrostáticamente en dispersiones líquidas. La figura 34 corresponde a las mediciones de potencial  $\zeta$  que se realizaron en dispersiones acuosas diluidas de los GOs y rGOs. Para los GOs se registraron valores de -56 y -51 mV (a pH 6) y para los rGOs de -40 y -32 eV (a pH 11).

**Figura 34. Distribuciones de potencial  $\zeta$  de GOs y rGOs.**

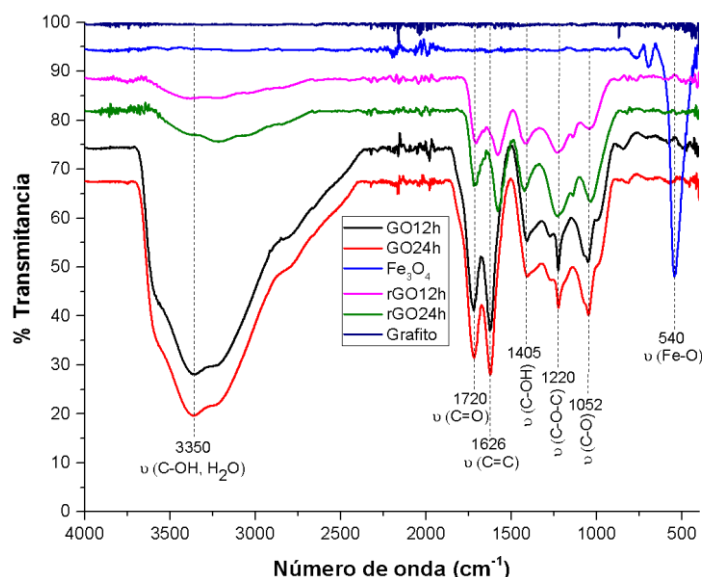


Los grupos oxigenados en la estructura de los GOs confieren mayor estabilidad coloidal en comparación a los rGOs donde el proceso de reducción remueve una fracción considerable de estos grupos [89] [91]. ASTM define a los sistemas coloidales estables como aquellos que presentan un potencial  $\zeta$  mayor a 40 mV o menor a -40 mV y metaestables en los rangos de -40 mV a -20 mV, o de 20 mV a 40 mV [92].

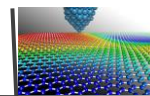


**2.4.5. Caracterización de materiales por espectroscopia infrarroja.** En el espectro IR del grafito (fig. 35) no se observan bandas debido a que su estructura cristalina presenta una simetría que no genera un cambio neto en el momento dipolar de sus enlaces con hibridación  $sp^2$ . Por el contrario, el análisis de los GOs reveló que el proceso oxidativo enriquece los planos basales del grafito con grupos funcionales oxigenados que se han descrito en la literatura: carboxilos y carbonilos ubicados principalmente en los bordes y, epóxidos e hidroxilos en los planos [93–96].

**Figura 35. Espectros FT-IR de grafito, GOs, rGOs y magnetita.**



En el caso de los materiales reducidos (rGOs) se observa que conservan en menor proporción los grupos oxigenados y que la banda correspondiente a las vibraciones de los enlaces  $C=C$  presenta un corrimiento hacia frecuencias más bajas ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Esto puede asociarse con el restablecimiento parcial de la conjugación original del grafito. En el caso de la magnetita, la vibración de los enlaces  $Fe-O$  genera una banda prominente a  $540\text{ cm}^{-1}$ . Las posiciones de las bandas, así como los modos vibracionales asociados se especifican en la tabla 6.

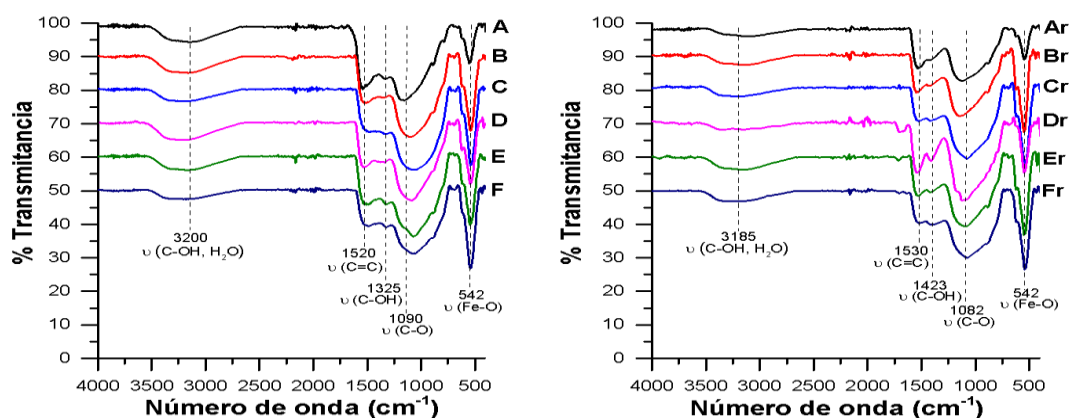


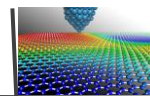
**Tabla 6. Asignación de bandas y modos vibracionales en el IR de los materiales sintetizados.**

| Materiales                     | $\nu$ C-OH, H <sub>2</sub> O (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ C=O (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ C=C (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ C-OH (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ C-O-C (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ C-O (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ Fe-O (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| GO12h<br>GO24h                 | 3350                                             | 1720                          | 1626                          | 1405                           | 1220                            | 1052                          | ----                           |
| rGO12h<br>rGO24h               | 3350                                             | 1720                          | 1580                          | 1405                           | 1220                            | 1052                          | ----                           |
| A-F                            | 3200                                             | ----                          | 1520                          | 1325                           | ----                            | 1090                          | 542                            |
| Ar-Fr                          | 3185                                             | ----                          | 1530                          | 1423                           | ----                            | 1082                          | 542                            |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ----                                             | ----                          | ----                          | ----                           | ----                            | ----                          | 540                            |

En el caso de los materiales Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GOs y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGOs (fig. 36) se observa que la intensidad relativa de las bandas asociadas a los grupos oxigenados decrece significativamente e incluso, las señales de los grupos carbonilos y epóxidos desaparecen. Esto puede deberse al hecho de que durante el proceso de funcionalización una parte de los átomos de oxígeno interaccionan electrostáticamente y coordinan átomos de Fe<sup>+2</sup> estableciendo nuevos enlaces C-O-Fe que actúan como puntos de anclaje y nucleación en el que las nanopartículas de magnetita empiezan a formarse. De igual manera, esta hipótesis también explica el desplazamiento observado en las bandas que prevalecen y esta idea se discutirá más adelante en los análisis por XPS. La banda asociada a la vibración de los enlaces Fe-O (542 cm<sup>-1</sup>) se observa claramente en todos compositos magnéticos.

**Figura 36. Espectros FT-IR de los compositos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GOs (A-F) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGOs (Ar-Fr).**

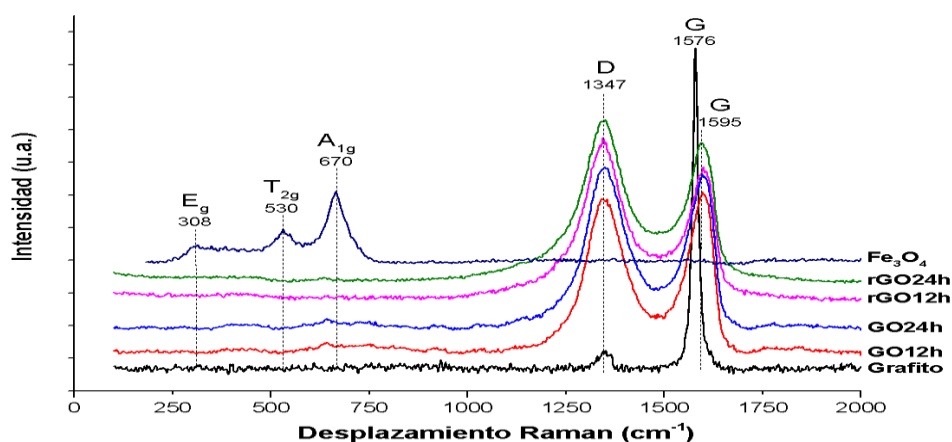


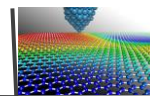


**2.4.6. Caracterización de materiales por espectroscopia Raman.** La espectroscopia Raman es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de los alótropos del carbono y otros materiales carbonáceos [97,98]. Los espectros Raman de todos los materiales analizados (excepto la magnetita) presentan las típicas bandas D y G que se han descrito ampliamente en la literatura para los materiales grafénicos [99–101]. La banda G corresponde a la dispersión de primer orden del modo  $E_{2g}$  observado en los dominios con hibridación  $sp^2$  y la banda D se asocia con defectos estructurales, carbono con hibridación  $sp^3$  o bordes que pueden romper la simetría y las reglas de selección [102,103]. En la figura 37, se observa que la banda G ( $1576\text{ cm}^{-1}$ ) es mucho más prominente que la banda D ( $1347\text{ cm}^{-1}$ ) en el grafito, indicando el alto grado de cristalinidad del material. En el caso de los GOs y rGOs, las bandas D y G presentan una intensidad similar y, esta última presenta un corrimiento de  $20\text{ cm}^{-1}$  hacia mayor número de onda respecto al grafito. Esto se debe a los defectos estructurales que se generan en la red de carbono debido al proceso oxidativo y que prevalecen aun en los materiales que se redujeron con hidroxilamina [19].

En el espectro Raman de las nanopartículas de magnetita, la banda más intensa a  $665\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional  $A_{1g}$ . Las otras bandas aparecen a  $530\text{ cm}^{-1}$  y  $310\text{ cm}^{-1}$  y, están asociadas a los modos  $T_{2g}$  y  $E_g$ , respectivamente [104,105].

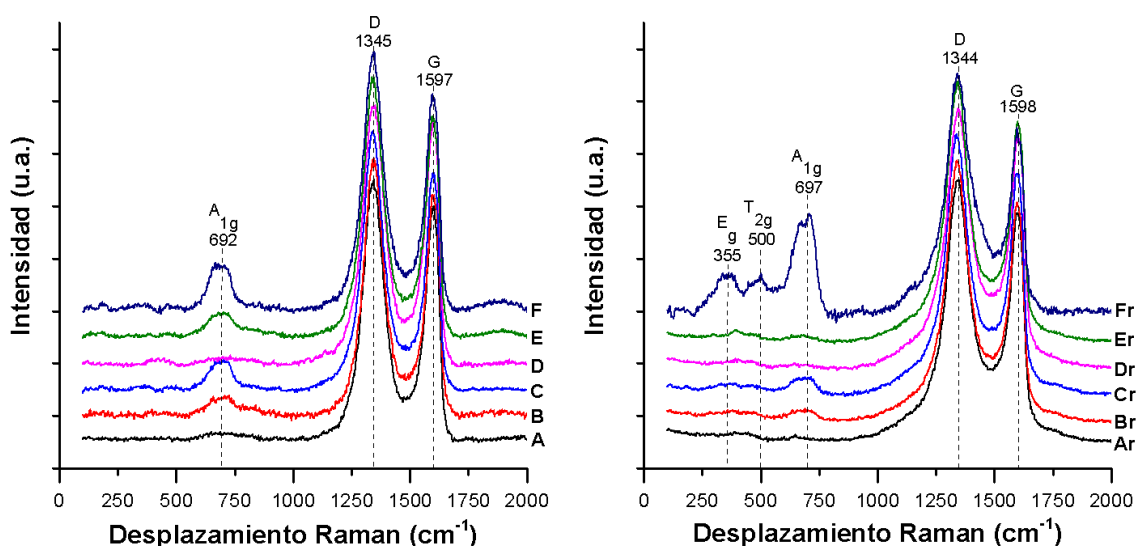
**Figura 37. Espectros Raman del grafito, GOs, rGOs y magnetita.**



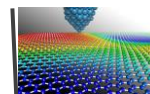


En todos los composites magnéticos, se observa la presencia de la banda  $A_{1g}$  y su intensidad es mayor en los composites que contienen más magnetita. Particularmente, en el caso del material Fr (con un alto contenido de  $Fe_3O_4$  NPs) incluso se evidencian todas las bandas descritas anteriormente para la magnetita. Como se señaló anteriormente, todos estos composites también presentan las típicas bandas D y G, en posiciones y relación de intensidades similares a los GO y rGOs.

**Figura 38. Espectros Raman de los composites magnéticos  $Fe_3O_4@GOs$  (A-F) y  $Fe_3O_4@rGOs$  (Ar-Fr)**

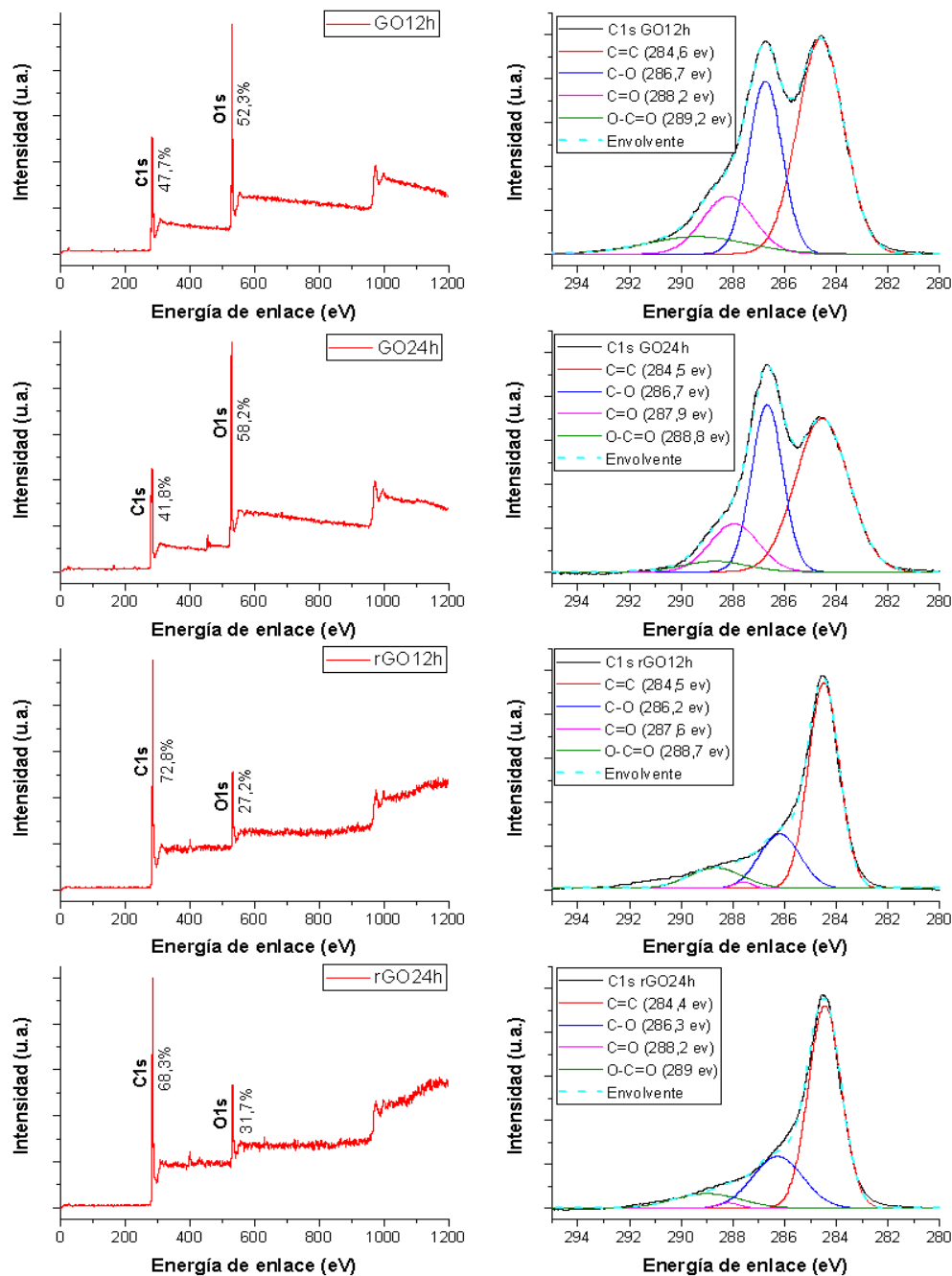


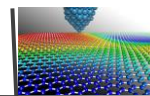
**2.4.7. Caracterización de materiales por XPS.** La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se empleó para obtener información detallada de la composición elemental de los materiales. Los picos en los espectros generales confirmaron la presencia de carbono, oxígeno y hierro (en los composites magnéticos y la magnetita). La figura 39 corresponde a los espectros XPS de los GOs y rGOs. Se evidenció que el contenido de oxígeno es mayor para el material más oxidado y decrece significativamente a través del proceso de reducción con hidroxilamina ( $GO_{24h} > GO_{12h} > rGO_{24h} > rGO_{12h}$ ). La deconvolución del pico



C1s reveló la presencia de los grupos funcionales característicos: a) enlaces C=C a 284.5 eV, b) C-O a 286.6 eV, c) C=O a 287.8 eV y, d) carbono en grupos carboxilo (O-C=O) a 289.4 eV [106,107].

**Figura 39. Espectros XPS de los GOs y rGOs con la respectiva deconvolución de sus picos C1s.**

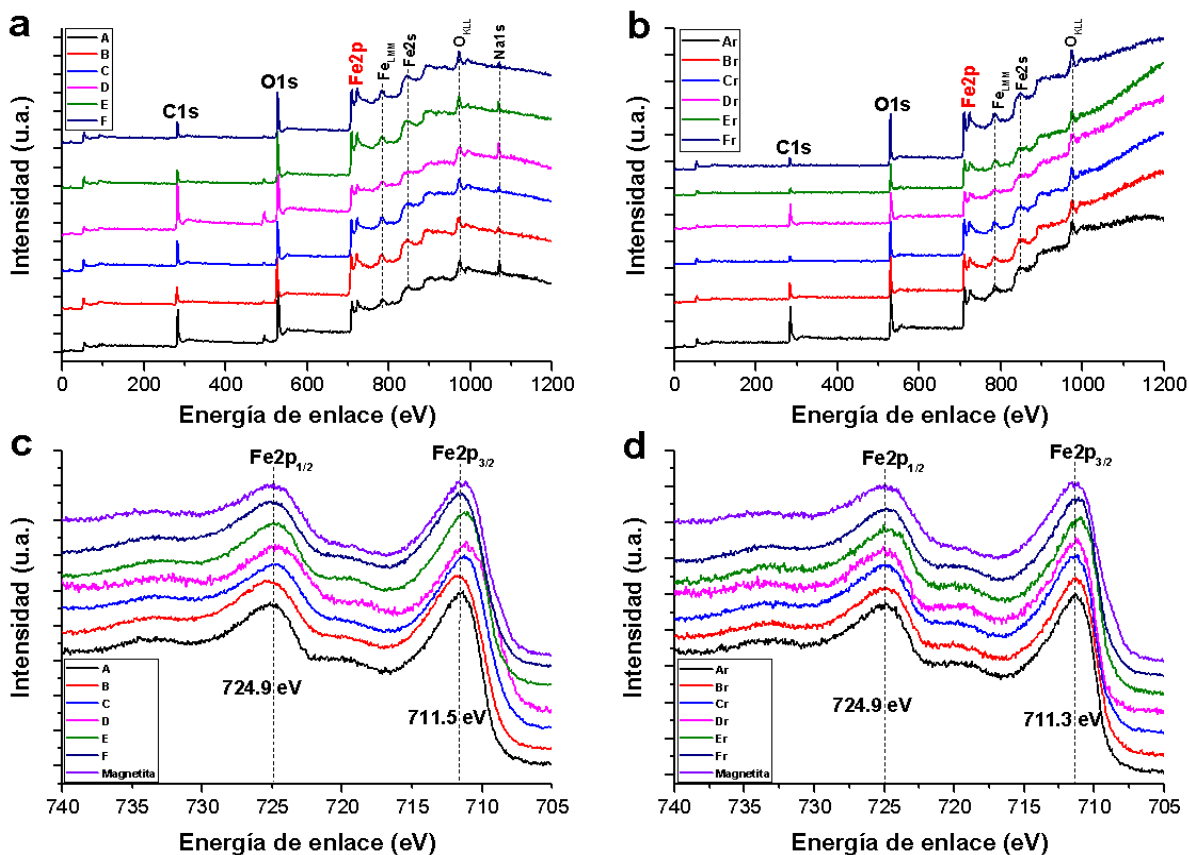


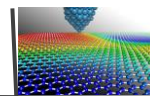


La figura 40 corresponde a los espectros XPS de los composites magnéticos y las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. En este caso además de observar los picos C1s y O1s de la red de carbono, se evidenció la presencia de hierro, correspondiente al pico Fe2p.

Finalmente, la formación de las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) también fue confirmada por los espectros Fe2p en alta resolución de los composites, en los cuales, los picos  $\text{Fe}2p_{3/2}$  y  $\text{Fe}2p_{1/2}$  se localizan a 711.3-711.5 eV y 724.9 eV, respectivamente. En el caso de la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) estas mismas señales aparecen a 710.3 eV y 724.0 eV, además de un pico satélite a 719.0 eV [108,109], lo que permite descartar la formación de este óxido de hierro durante la funcionalización o la conversión de magnetita a maghemita por oxidación generada por las condiciones ambientales en que se almacenaron los materiales.

**Figura 40. Espectros XPS de los composites a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  y b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ , con los respectivos picos Fe2p en alta resolución c) y d).**



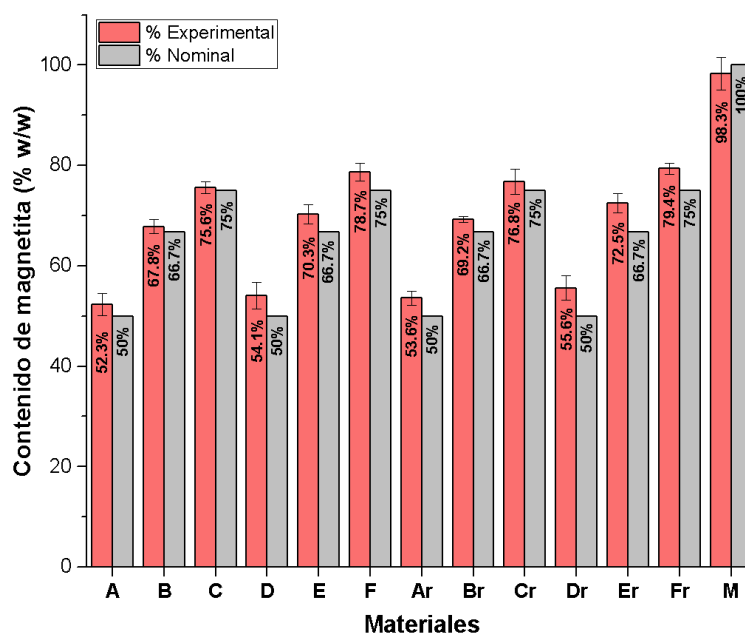


**2.4.8. Determinación del contenido de magnetita.** Para la determinación del contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en los materiales magnéticos se realizó análisis elemental de hierro por absorción atómica. En la gráfica 41 se comparan los valores nominales y experimentales del porcentaje en peso de magnetita en cada material.

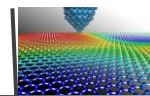
**Procedimiento:**

- En detalle, se pesó aproximadamente 10 mg de cada muestra y se sometió a digestión con agua regia (15 mL, 50°C, 1 hora). Para eliminar el material carbonáceo, las muestras se filtraron y aforaron a 50 mL. Se realizaron las diluciones pertinentes para tener lecturas de absorbancia dentro del rango de la curva de calibración durante las mediciones. Para cada material el análisis se realizó por triplicado.

**Figura 41. Porcentaje en peso experimental vs nominal del contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en los materiales magnéticos**



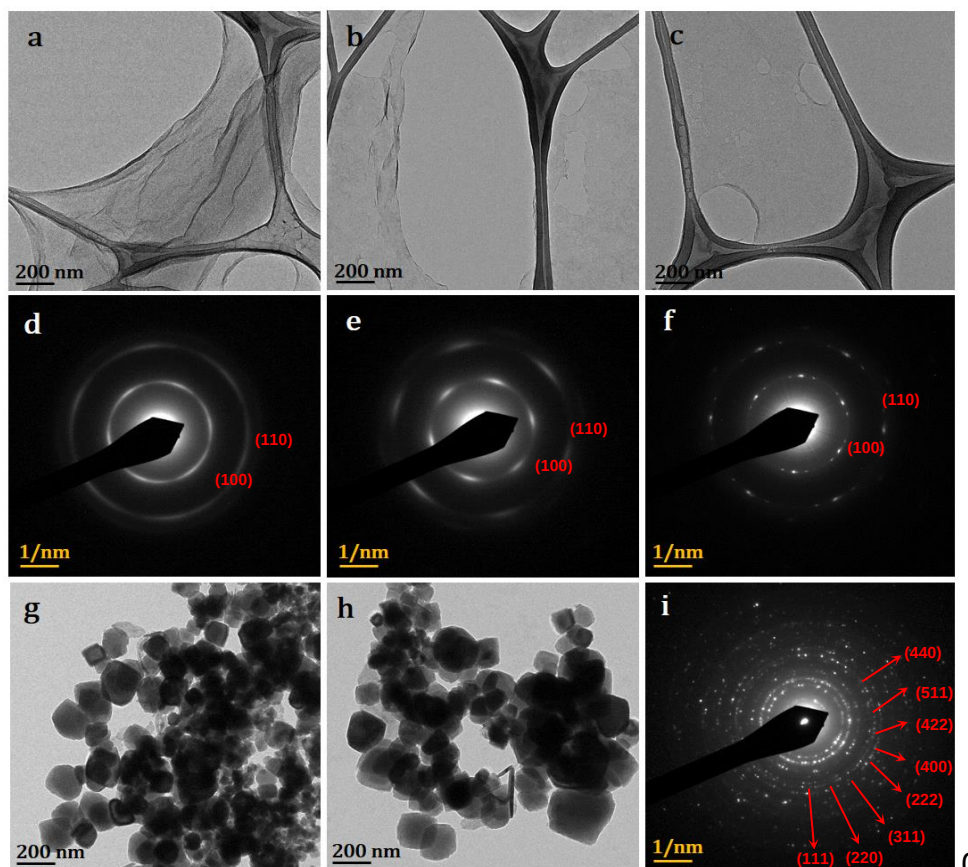
Como se puede observar, para la magnetita (M) el porcentaje es cercano al 100%. En general, en casi todos los composites el contenido de magnetita determinado experimentalmente es ligeramente mayor al valor nominal. La hipótesis que podría explicar este comportamiento se atribuye al proceso de purificación, el cual consistió en múltiples centrifugaciones y lavados con etanol. Es factible que durante este procedimiento una pequeña fracción de las láminas de GOs o rGOs que eran

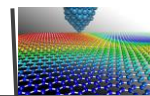


considerablemente pequeñas y con un menor contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs se hayan eliminado en el sobrenadante por su bajo peso y que esto haya generado que los materiales se enriquecieran un poco con las láminas que presentaban mayor densidad de nanopartículas y decantaban más fácilmente en cada centrifugación que se efectuó.

**2.4.9. Análisis a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM).** La morfología y algunas características estructurales de analizaron por TEM. La figura 42 a-c muestra algunas imágenes representativas del óxido de grafeno. Se observa la conformación típica en la cual las delgadas hojas con una extensión de cientos de  $\text{nm}^2$  se encuentran plegadas como un velo seda sobre el portamuestra de cobre (*grid lacey*).

**Figura 42.** Imágenes TEM de láminas de GO (a-c) con sus respectivos SAED (d-f) y,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (g, h) con su patrón de difracción (i).





También es clara la presencia de algunos dominios oxidados (huecos) en la red de carbono generados en el proceso oxidativo. Además, se observa que la transparencia de las tres muestras al haz de electrones es diferente, presumiblemente porque su espesor no es el mismo. Esta hipótesis se confirmó al analizar los respectivos patrones de difracción SAED, los cuales son representativos de todas las partículas que se observaron por TEM y permitieron plantear las siguientes observaciones: i) el patrón de anillos se debe a la presencia de varias láminas superpuestas de GO (fig. 42 a,d); ii) el patrón intermedio entre anillos y puntos posiblemente corresponde a la superposición de pocas láminas (fig. 42 b,e); iii) la difracción de puntos en tres patrones hexagonales claramente reconocibles sugiere la presencia de tan sólo tres láminas de GO (fig. 42 c,f).

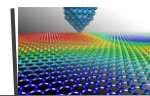
Esta diferencia puede explicarse teniendo en cuenta que los cristales de grafito presentan diversos diámetros y están compuestos por diferente cantidad de láminas de grafeno. Al efectuarse el proceso oxidativo, los cristales más delgados se oxidan con mayor facilidad y por tanto al aplicar ultrasonido al óxido de grafito, estos logran exfoliarse más fácilmente produciendo partículas con menor número de láminas que aquellos cristales con menor nivel de oxidación [19].

En el caso de los rGOs, las imágenes observadas presentan características muy similares, por lo que no se discutirá acerca de ellas.

Por otra parte, se observó que las nanopartículas de magnetita presentan una geometría cúbica y su distribución de tamaño está en el rango de 50-300 nm (fig. 42 g,h). El patrón de difracción SAED (fig. 42 i) se correlaciona muy bien con los picos de difracción que se identificaron previamente en los análisis por DRX.

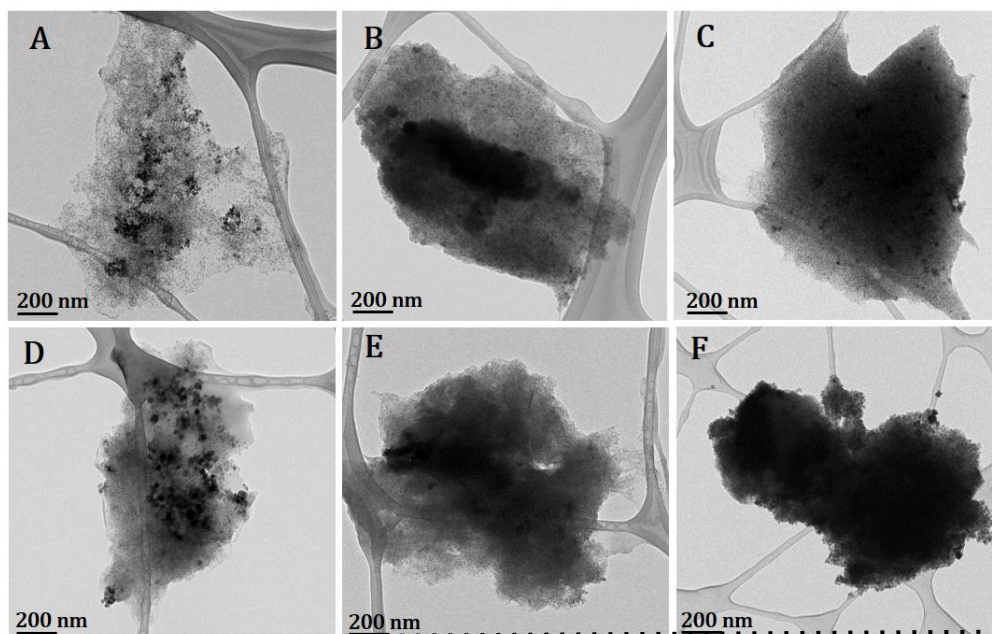
En la figura 43 se muestran imágenes TEM representativas de cada uno de los composites y se han ordenado los materiales teniendo en cuenta la cantidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs ancladas a la red de carbono de la siguiente manera: A~Ar < D~Dr < B~Br < E~Er < C~Cr < F~Fr.

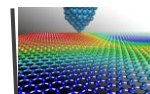
A partir de estas imágenes se pueden hacer algunas observaciones generales:



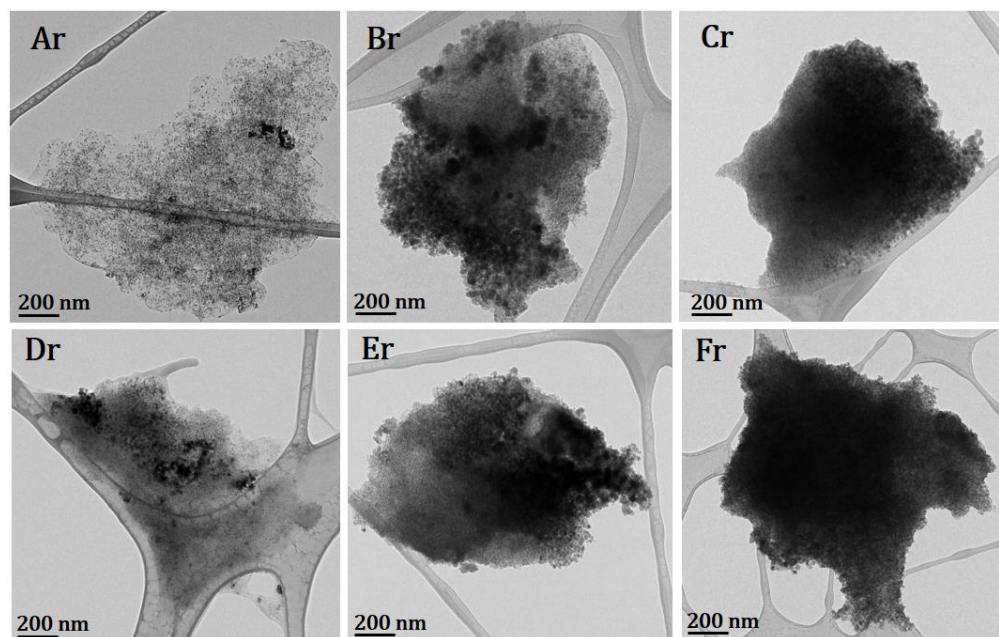
- No hay una diferencia significativa en la apariencia de composites reducidos y sus precursores (ej. Ar y A), lo que sugiere que el proceso de reducción con hidroxilamina no produce (al menos de manera apreciable) que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs se desprendan de la red de grafeno.
- Entre composites con la misma relación de masa nominal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :GO (ej. A y D), se observa que el material derivado del óxido de grafeno más oxidado presenta una densidad ligeramente mayor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs ancladas a su superficie. Esta observación es coherente, teniendo en cuenta que un mayor nivel de oxidación genera más grupos oxigenados disponibles para actuar como puntos de nucleación en el anclaje de las nanopartículas magnéticas.
- Las dos observaciones anteriores se correlacionan bien con el análisis que se hizo previamente sobre el contenido de magnetita discutido en la sección 2.4.8.

**Figura 43. Imágenes TEM de los materiales magnéticos sintetizados. Composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @GOs: A-F, Composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGOs: Ar-Fr.**



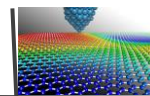


[Continuación Figura 43]

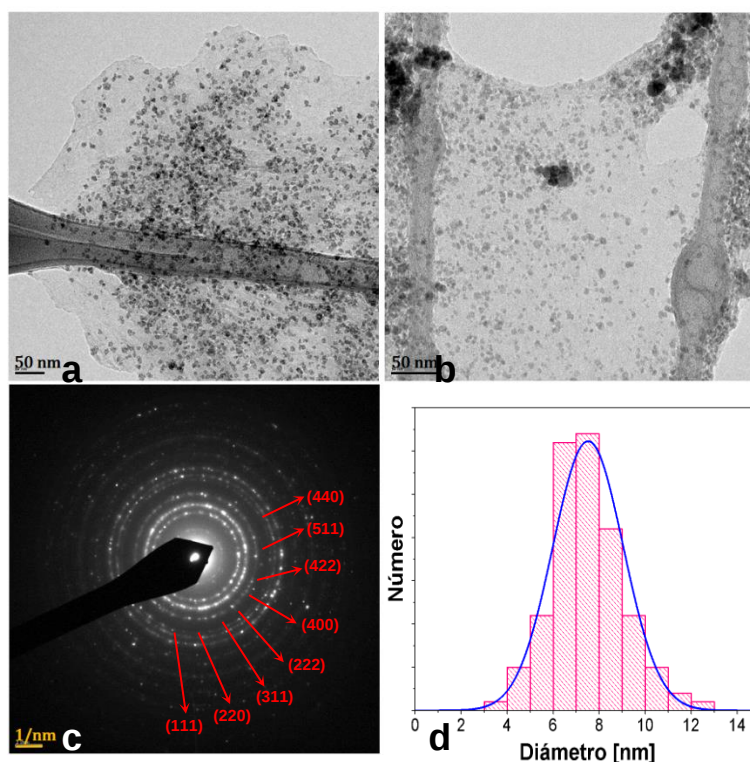


En todos los casos se observa una distribución homogénea de nanopartículas en la superficie de las láminas de grafeno y pocos agregados son apreciables.

Empleando una mayor resolución, se tomaron micrografías de óxido de grafeno con baja densidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (fig. 44 a,b). A partir de estas imágenes se construyó el histograma (fig. 44 d) y se determinó que la distribución de tamaño de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs está comprendida en el rango de 3-13 nm, con un diámetro promedio de 7 nm.



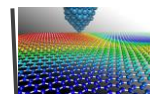
**Figura 44.** Imágenes HR-TEM del compuesto A (a,b), con su respectivo patrón SAED (c) e histograma de distribución de tamaño de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (d)



Evidentemente, el tamaño de las nanopartículas es mucho más pequeño cuando se sintetizan *in situ* (en presencia de óxido de grafeno) que cuando se sintetizan solas. Esto refuerza la hipótesis de que los grupos funcionales actúan como puntos de nucleación y por lo tanto distribuyen el precursor de hierro de tal manera que se forman mayor cantidad de nanopartículas, pero de un tamaño más homogéneo y reducido.

El patrón SAED (fig. 44 c) reveló la naturaleza cristalina de las nanopartículas presentes y corresponde al mismo patrón de difracción que se observó para las nanopartículas de magnetita, confirmando el anclaje de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs a las láminas de GO.

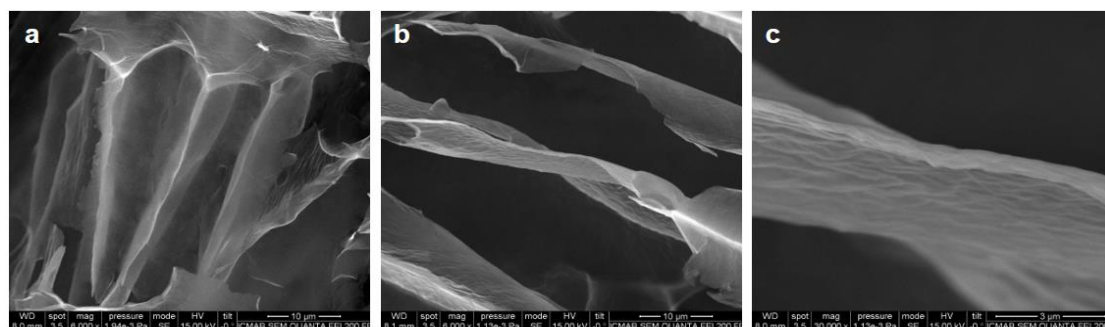
Por otra parte, no se observó que las nanopartículas se desprendieran de la red de grafeno cuando se prepararon para los análisis por TEM, dado que fue necesario



sonicar las muestras en un baño de ultrasonido para dispersarlas homogéneamente en etanol antes de depositarlas en el *grid* de cobre.

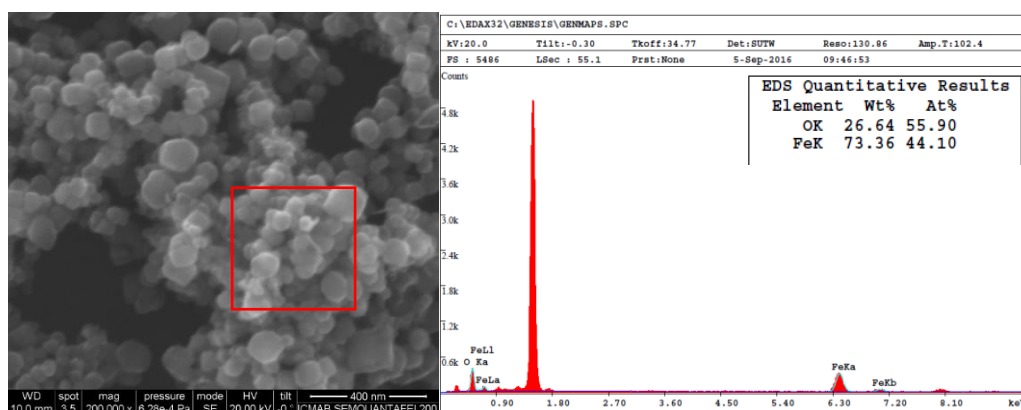
**2.4.10. Análisis a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).** Al observar GO y rGO (fig. 45 a,b) no se encuentran diferencias considerables desde el punto de vista morfológico. En ambos casos, las delgadas láminas se extienden en áreas de varios  $\mu\text{m}^2$  y adoptan la típica conformación que se asemeja a un ‘velo de seda’. A una magnificación mayor (fig. 45 c) se observa que las láminas presentan ondulaciones y este comportamiento les confiere una mayor estabilidad estructural.

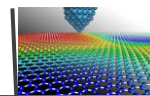
Figura 45. Imágenes SEM de GO (a) y rGO (b,c).



Las imágenes SEM también confirmaron la morfología cuboide de las nanopartículas de magnetita y la distribución de tamaños coincide con la que se reportó previamente en los análisis TEM (~50-300 nm).

Figura 46. Imagen SEM de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs y su espectro EDS.

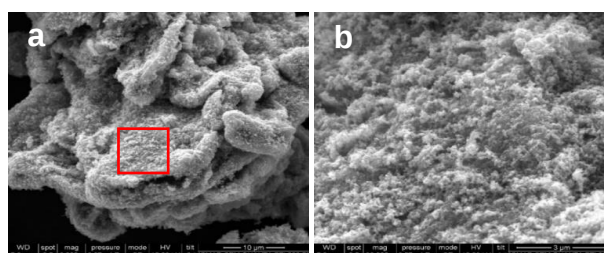




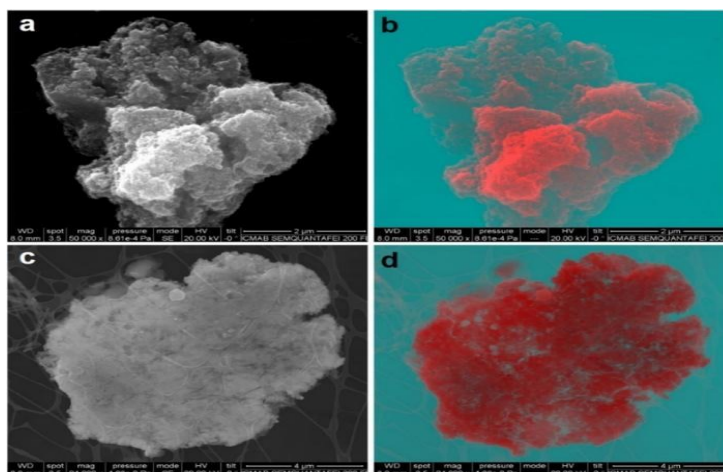
De acuerdo al perfil EDS, la composición atómica del área seleccionada corresponde a 55.9% O y 44.1% Fe. Teóricamente, en la magnetita estos porcentajes son 57.14% O y 42.86% Fe.

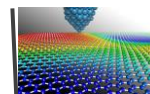
En los análisis por SEM, los materiales previamente liofilizados se pusieron directamente sobre una cinta conductora de carbono para fijarlos firmemente al portamuestra. A diferencia de la preparación por TEM, en este caso no fue posible dispersar previamente los materiales en algún solvente volátil para luego depositarlo en la cinta, dado que los solventes alteraban el adhesivo de la cinta. Es por esta razón, que en las imágenes SEM, las partículas de los composites se encuentran agregadas tal como se puede apreciar en la figura 47a. Al emplear una magnificación mayor, (fig. 47b), se observa que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs recubren prácticamente toda la superficie carbonácea. No se emplearon magnificaciones muy altas porque las imágenes no presentaban buena resolución.

**Figura 47. Imágenes SEM del compuesto B a diferentes valores de magnificación.**



**Figura 48. Imágenes SEM de los composites B (a) y C (c), con sus respectivas imágenes de contraste para contenido de hierro (b) y (d).**



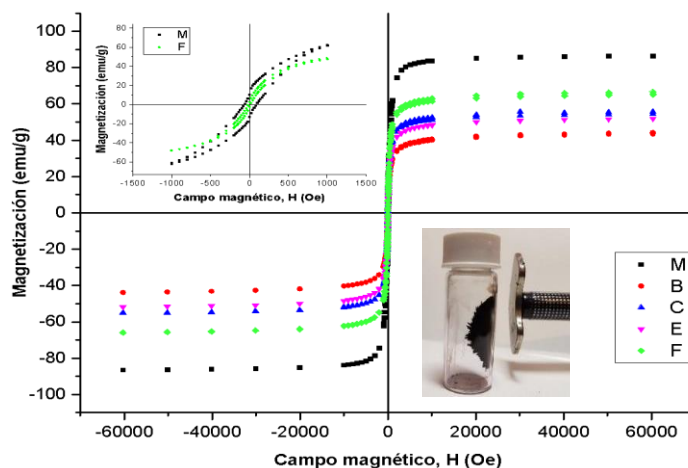


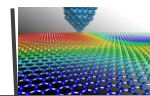
En la figura 48 a,c se observan dos imágenes SEM que corresponden a los compositos B y C, respectivamente. Las imágenes a color (fig. 48 b,d) se relacionan con la composición elemental y el color rojo se asignó al elemento con mayor peso atómico (hierro en este caso). En ambos materiales, la superficie de óxido de grafeno (o rGO) se encuentra homogéneamente cubierta por nanopartículas de magnetita.

**2.4.11. Caracterización de propiedades magnéticas.** Se determinaron algunas propiedades magnéticas tomando como muestras representativas los compositos B, C, E, F y las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs como referencia. Los análisis se realizaron empleando un equipo SQUID a temperatura ambiente (300 K). La figura 49 corresponde a la magnetización de los materiales en función de un campo magnético variable (M vs H) y las curvas resultantes presentan la típica forma de S. Evidentemente, las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs exhiben la mayor magnetización de saturación (86 emu/g) y este valor es cercano al de otros trabajos que se han reportado en la literatura [110,111]. Aunque la magnetita también es un material ferrimagnético, los valores de  $M_s$  que se han reportado oscilan entre 60-80 emu/g [104].

En los compositos se observa que el valor de  $M_s$  decrece proporcionalmente al porcentaje de magnetita que contienen (ver tabla 7).

**Figura 49. Curvas de histéresis magnética de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (M) y algunos compositos magnéticos.**





Vale la pena señalar que en las parejas de materiales que se sintetizaron con la misma relación nominal (B-E y C-F),  $M_s$  es mayor para aquel que contiene óxido de grafeno de 24 horas. Como se discutió en una sección anterior, al incrementar el nivel de oxidación se forman más grupos funcionales en la red de grafeno que tienen la capacidad de coordinar  $Fe^{+2}$  y actuar como puntos de nucleación para la formación de las nanopartículas magnéticas. Estos resultados son coherentes con los análisis TEM y de composición elemental (contenido de hierro) que se discutieron previamente.

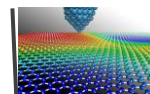
**Tabla 7. Propiedades magnéticas de algunos composites  $Fe_3O_4@GO$  y  $Fe_3O_4$ .**

| Material precursor | Composito     | Relación nominal $Fe_3O_4$ : GO | % en masa de $Fe_3O_4$ | $M_s$ [emu/g] | $M_R$ [emu/g] | $H_c$ [Oe] |
|--------------------|---------------|---------------------------------|------------------------|---------------|---------------|------------|
| GO12h              | B             | 2:1                             | $67.8 \pm 1.4$         | 44            | 0.36          | 5          |
|                    | C             | 3:1                             | $75.6 \pm 1.2$         | 55            | 1.08          | 4.4        |
| GO24h              | E             | 2:1                             | $70.3 \pm 1.9$         | 51            | 1.25          | 7.5        |
|                    | F             | 3:1                             | $78.7 \pm 1.7$         | 66            | 2.4           | 13         |
| $Fe^{+2}$          | $Fe_3O_4$ NPs | 1:0                             | $98.3 \pm 3.2$         | 86            | 10            | 90         |

La histéresis puede verse claramente en todos los casos, tal como se ilustra en el recuadro superior de la figura 49. Además, es claro que las muestras presentan comportamiento ferromagnético, dado que los valores de magnetización remanente ( $M_R$ ) y coercitividad ( $H_c$ ) son diferentes de cero [112]. En el recuadro inferior se observa la atracción magnética que exhibe el composito E al ser expuesto a un campo magnético externo, generado por un imán convencional.

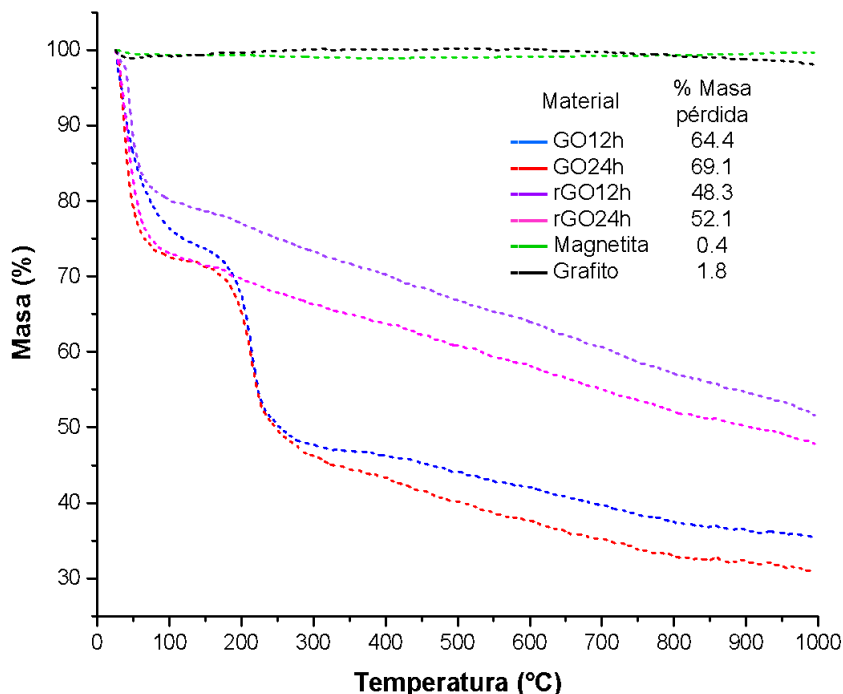
**2.4.12. Análisis termogravimétrico.** Los dos materiales que presentan mayor estabilidad térmica son el grafito y la magnetita, con puntos de fusión de 3500 °C y 1597 °C, respectivamente. La pérdida de masa registrada hasta los 1000 °C es insignificante en ambos casos (fig. 50).

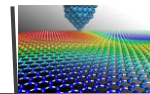
Aunque el óxido de grafeno se considera térmicamente metaestable, la pérdida de masa por debajo de los 100 °C se atribuye generalmente a la desorción de



moléculas de agua, aunque algunos autores señalan que también se presenta la descomposición de grupos epóxido acompañada por el desprendimiento de  $\text{CO}_2$  [29,113]. El cambio donde se observa mayor pérdida de masa se registra en el intervalo de 180-250 °C, producto de la descomposición de los grupos oxigenados lábiles en  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{H}_2\text{O}$  [33,114]. En este proceso ocurre una rápida liberación de gases, generalmente acompañada por la expansión térmica del material. Por esta razón se recomienda tener en cuenta la cantidad de muestra a emplear en relación al tamaño del crisol. Analizando los perfiles del GO12h y GO24h, se observa que este último es térmicamente menos estable, precisamente por contener más grupos funcionales oxigenados en su estructura. Después de los 280 °C, la tasa de pérdida de masa es prácticamente constante y se considera que después de una degradación prolongada, la estructura del óxido de grafeno se asemeja a la de los ácidos húmicos [113].

**Figura 50. Perfiles TGA de grafito, magnetita, GOs y rGOs (15°C/min en atmósfera de nitrógeno).**

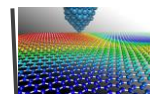




Por otra parte, en los rGOs se observa que son térmicamente más estables que sus precursores GOs y no se registra una pérdida abrupta de masa después de los 100 °C. Esto también puede explicarse como resultado de la reducción con hidroxilamina, proceso en el cual se remueven buena parte de los grupos funcionales oxigenados que generan la mayor pérdida de masa en los GOs y se restablece parte de la conjugación original del grafito, que como se discutió anteriormente presenta gran estabilidad térmica en el rango de temperatura empleado. De forma análoga a los GOs, también se observa que el rGO24h es un poco menos estable que el rGO12h. En general, tanto los GOs como los rGOs presentan un carácter higroscópico considerable, dada la pérdida de masa que se observa antes de los 100 °C.

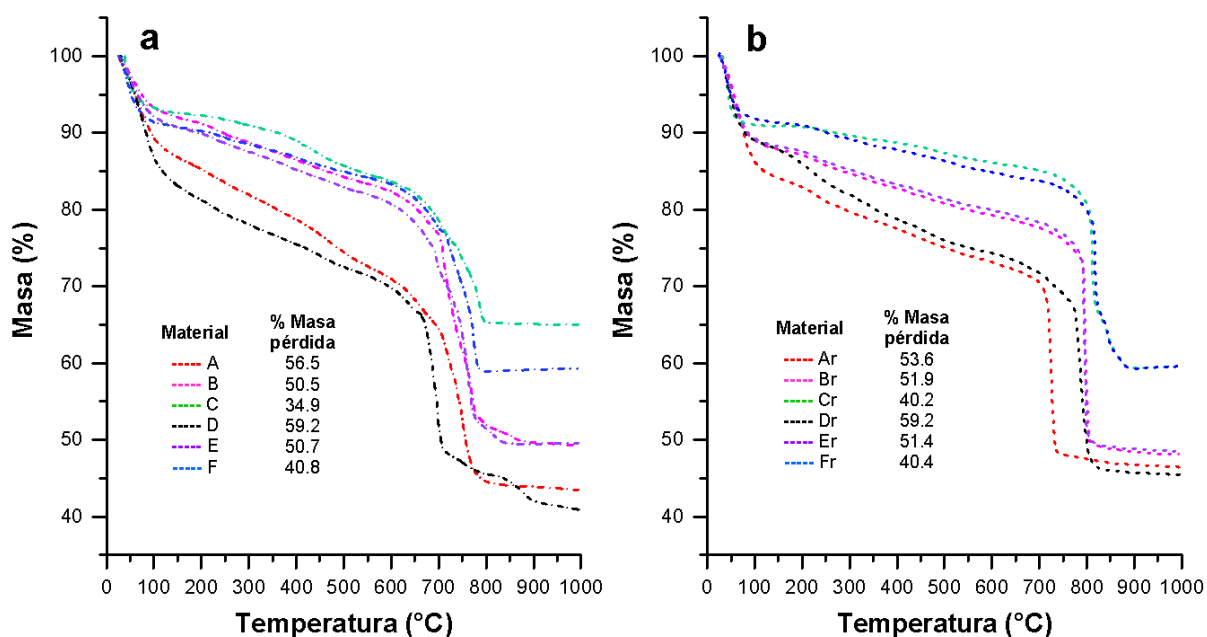
En la figura 51 se encuentran los perfiles TGA de los composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  (A-F) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$  (Ar-Fr). Las observaciones más relevantes son las siguientes:

- Los perfiles TGA son similares en ambos grupos: antes de 100 °C la pérdida de masa nuevamente se asocia a la desorción de agua. En el intervalo entre 100 °C y las temperaturas donde se observa un cambio brusco en la pendiente ( $T > 700$  °C), se atribuye la pérdida de masa a la descomposición constante de los grupos oxigenados más lábiles. Después de esta temperatura hay una pérdida abrupta entre 660-810 °C para el primer grupo y 700-870 °C para el segundo grupo. Esto presumiblemente puede asociarse a la descomposición de aquellos grupos que participaron en la coordinación de  $\text{Fe}^{+2}$  acompañado del desprendimiento de NPs de magnetita que pierden sus puntos de anclaje con la red de carbono. Esta hipótesis se plantea por el hecho de que el porcentaje de masa total que se pierde es mayor al contenido de GO o rGO en cada material, y que se relaciona directamente con el contenido de magnetita que se discutió previamente en los resultados de absorción atómica. En este caso se asume que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs no presentan una pérdida significativa de masa debido a su descomposición o cambio de fase cristalina tal como se mencionó inicialmente en esta sección.

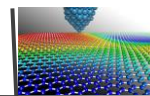


- Los materiales reducidos (Ar-Fr) presentan mayor estabilidad térmica que sus precursores (A-F) y por lo tanto pierden menos masa durante el análisis. El cambio observado después de los 700°C también empieza a ocurrir a temperaturas mayores para los compositos Ar-Fr. La estabilidad térmica de todos los materiales en relación con su estructura carbonácea sigue el siguiente orden GO24h < GO12h < rGO24h < rGO12h.

**Figura 51. Perfiles TGA de los compositos magnéticos sintetizados a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  y b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ .**



**2.4.13. Determinación de área superficial.** Los análisis de fisisorción se llevaron a cabo para estudiar las principales características texturales de los compositos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ , las nanopartículas de magnetita y un carbón activado de uso comercial (CA). En la tabla 8, se especifican los valores de área superficial determinados por el método BET [51] y, el volumen y tamaño de poro, los cuales se determinaron empleando el método BJH [52].

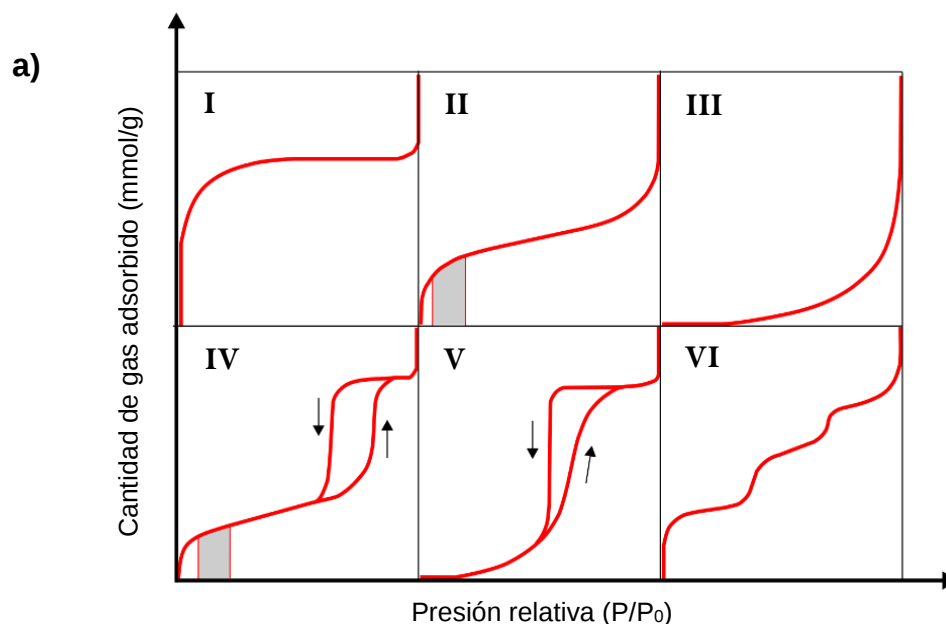


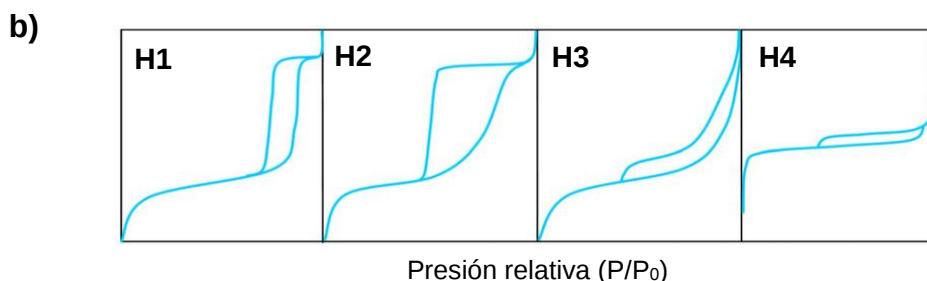
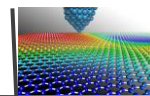
**Tabla 8. Propiedades texturales de algunos materiales determinados a partir de la isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.**

| Muestra                        | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | V <sub>prom</sub> poro<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Ø <sub>prom</sub> poro<br>(nm) | Tipo de<br>isoterma | Tipo de<br>histéresis |
|--------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| A                              | 90                                      | 0.04                                           | 3.0                            | IV                  | H2                    |
| B                              | 153                                     | 0.14                                           | 4.4                            | IV                  | H3                    |
| C                              | 146                                     | 0.14                                           | 4.9                            | IV                  | H3                    |
| D                              | 95                                      | 0.03                                           | 2.9                            | IV                  | H2                    |
| E                              | 140                                     | 0.11                                           | 5.3                            | IV                  | H3                    |
| F                              | 125                                     | 0.14                                           | 6.3                            | IV                  | H3                    |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 17                                      | 0.04                                           | 10.8                           | IV                  | H3                    |
| CA                             | 799                                     | 0.35                                           | 4.8                            | IV                  | H3                    |

Las isotermas de adsorción experimentales registradas en la literatura para una amplia variedad de sistemas gas-sólido, presentan múltiples formas. Sin embargo, la mayoría de ellas pueden agruparse convenientemente en seis clases de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (fig. 52 a). Además, aunque las isotermas tipo IV son comunes, la forma exacta del bucle de histéresis puede variar de un sistema a otro (fig. 52 b) [46].

**Figura 52. a) Tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) y b) bucles de histéresis según la clasificación de la IUPAC (Adaptado de [48]).**

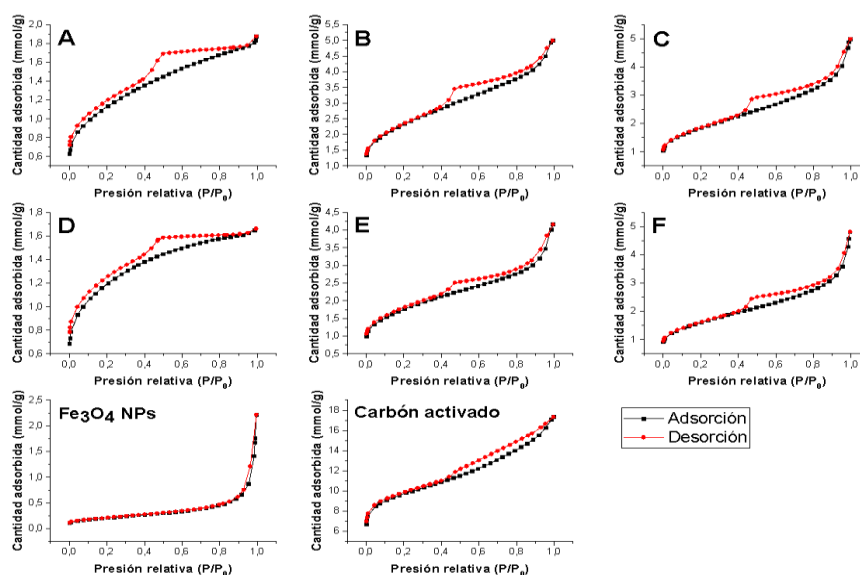


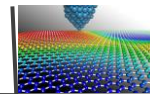


Fuente: SING, K.; EVERETT, D.; HAUL, R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.; ROUQUÉROL, J. y SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure Appl. Chem, 1985, vol. 57, p. 603–619.

En la figura 53, se observa que el proceso de fisisorción para todos los materiales analizados puede describirse apropiadamente con una isoterma tipo IV, la cual es característica de sólidos con estructura mesoporosa, es decir, con tamaños de poro comprendidos entre 2 y 50 nm. El comportamiento de esta isoterma es similar al de la tipo II a bajas presiones, pero presenta un bucle de histéresis distintivo, asociado al fenómeno de condensación capilar y las propiedades percolativas del sólido [46]. Las ramas inferior y superior se generan a partir de la adición y extracción progresiva de gas (llenado y vaciado de los mesoporos) en el material, respectivamente.

**Figura 53. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de los compositos magnéticos A-F,  $Fe_3O_4$  NPs (M) y carbón activado (CA).**

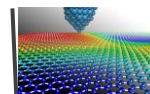




En un trabajo de investigación previo, se encontró que el contenido de nanopartículas de magnetita influye determinantemente en el comportamiento de las láminas de óxido de grafeno y la conformación estructural que presentan estos nanomateriales [72]. El estudio reveló que a porcentajes en peso de GO superiores al 10%, la tendencia de agregación de las láminas de GO por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  *stacking* es mayor, tal como se aprecia en los modelos estructurales propuestos (fig. 54). Desde otra perspectiva, al incrementar el contenido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, se inhiben este tipo de interacciones y el espaciamiento entre las láminas de GO aumenta, lo cual se traduce en áreas superficiales, volúmenes y tamaños de poro mayores. Los valores de las características texturales de los compositos obtenidos concuerdan con este análisis. Este comportamiento, se atribuye a la integración de nanopartículas cuasi-cero dimensionales (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) sobre la superficie de un material 2D (óxido de grafeno) [115].

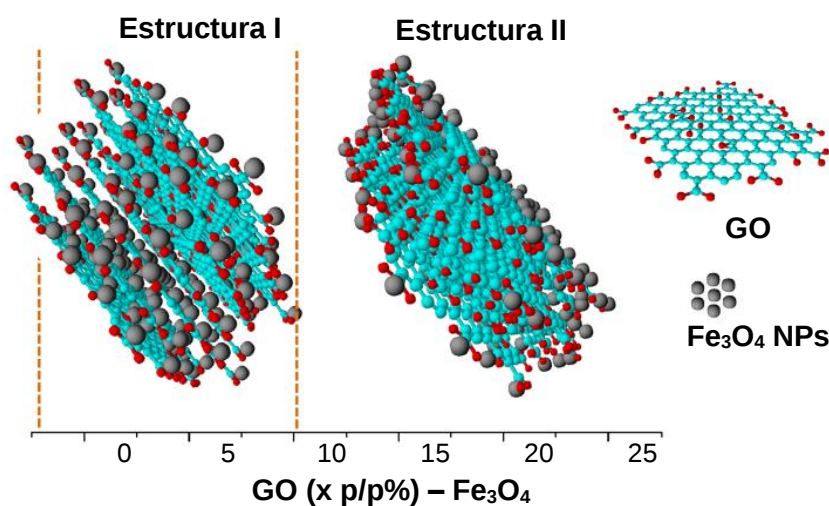
Aunque el carbón activado comercial que se analizó presenta un área superficial y volumen de poro promedio considerablemente mayores que los compositos magnéticos a base de GO, como se discutirá en el siguiente capítulo, las diferencias en cuanto a las capacidades de adsorción de los dos tipos de materiales no son tan significativas, e incluso algunos de los compositos sintetizados exhiben una mayor capacidad de adsorción de algunas especies químicas en solución acuosa que el carbón activado.

Otro aspecto relevante está relacionado con las formas de las histéresis observadas y, presumiblemente se deben al contenido de magnetita en los materiales, de acuerdo al análisis descrito anteriormente. Los compositos A y D, cuyo contenido de magnetita es el más bajo, presentan bucles de histéresis tipo H2, los cuales están dados por estructuras de poros complejas en las que los efectos de red son importantes. El bucle también se asocia con el bloqueo de poros cuando la distribución de tamaños de los anchos de los cuellos de poro es grande. Se han observado ejemplos de este tipo de bucles de histéresis con espumas de sílice mesocelular y ciertas sílices mesoporosas después de un tratamiento



hidrotérmico. Por otra parte, los demás materiales presentan bucles tipo H3 con dos características distintivas: (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma tipo II y, (ii) el límite inferior de la rama de desorción se ubica normalmente en el punto  $P/P_0$  inducido por cavitación. Este tipo de histéresis es característico de agregados no rígidos de partículas con estructura laminar [116].

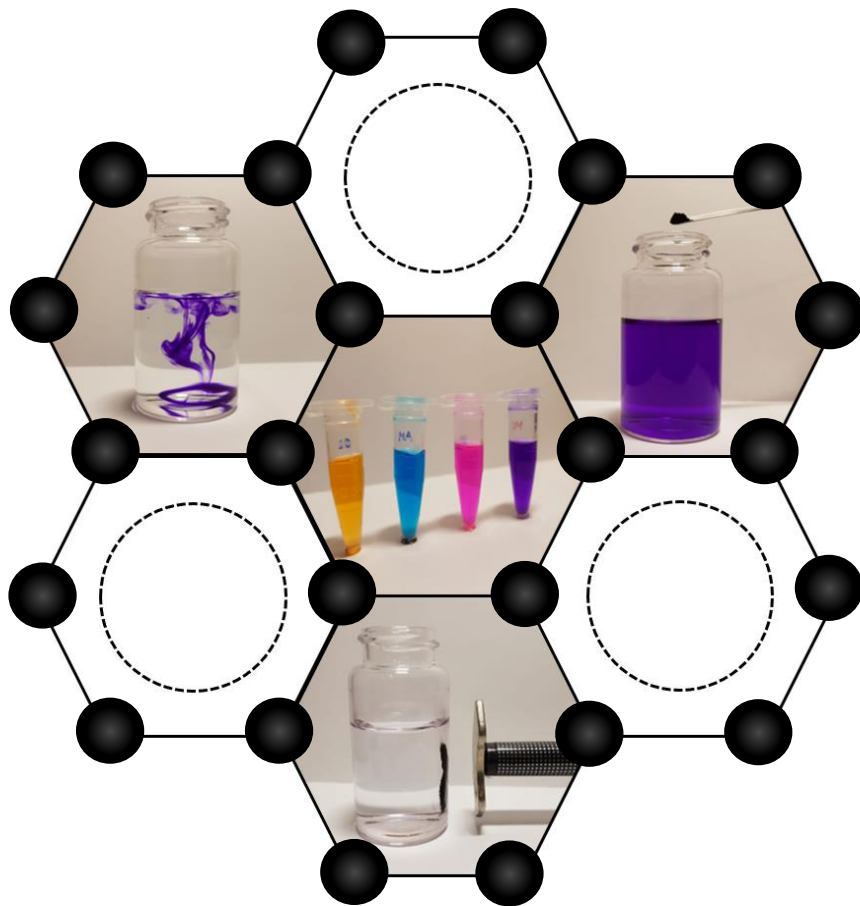
**Figura 54. Modelos estructurales propuestos de composites con diferente contenido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :GO [72].**



Fuente: ZUBIR, N.A.; YACOU, C.; MOTUZAS, J.; ZHANG, X. y DINIZ DA COSTA; J. C. Structural and functional investigation of graphene oxide- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. Sci. Rep, 2014, vol. 4, p. 1–8.

# ***CAPÍTULO 3***

## ***REMOCIÓN DE COLORANTES Y METALES***



*Look deep into nature, and then  
you will understand everything better.*

**Albert Einstein**

### 3. REMOCIÓN DE COLORANTES Y METALES

Con el descubrimiento del grafeno y sus interesantes propiedades estructurales, se inició una carrera intensa por el desarrollo de técnicas que permitieran su obtención de forma masiva. Paralelamente, se promovió el desarrollo de múltiples aplicaciones para este novedoso material e incluso, se llegó a considerar que en pocos años podría sustituir al silicio en el mundo de la electrónica.

Los métodos químicos surgieron como una alternativa para suplir la necesidad de obtener grafeno a escala industrial. Sin embargo, se determinó que el material obtenido por esta ruta (grafeno químicamente reducido, rGO) presentaba algunas diferencias estructurales comparadas con el grafeno prístino que limitaban su implementación en algunos de los enfoques planteados al momento de descubrirlo. Esto incentivó la exploración de otras áreas de aplicación donde el rGO y su precursor (óxido de grafeno, GO) despertaron gran interés. Uno de los ejemplos más llamativos, ha comprendido su estudio como materiales adsorbentes en procesos de remediación de aguas, principalmente para la remoción de moléculas orgánicas que incluyen colorantes [117], fenoles [118], pesticidas [119] y fármacos [120]; cationes metálicos: i) en procesos de desalinización [121] y, ii) remoción de metales tóxicos [122]; tratamiento de emulsiones agua-crudo [123] y eliminación de microorganismos patógenos [124].

**Figura 55. Áreas de aplicación de los materiales a base de grafeno en remediación de aguas.**



Inicialmente, el GO y el rGO se emplearon sin ningún tipo de modificación y se encontró que sus capacidades de adsorción eran altas para una gran variedad de sustancias contaminantes, comparadas con las de otros adsorbentes convencionales [125]. Sin embargo, este enfoque se vio limitado por la dificultad de extraer y recuperar los materiales del medio una vez concluía el tratamiento, empleando métodos poco eficientes para tratar grandes volúmenes de agua como por ejemplo centrifugación o filtración.

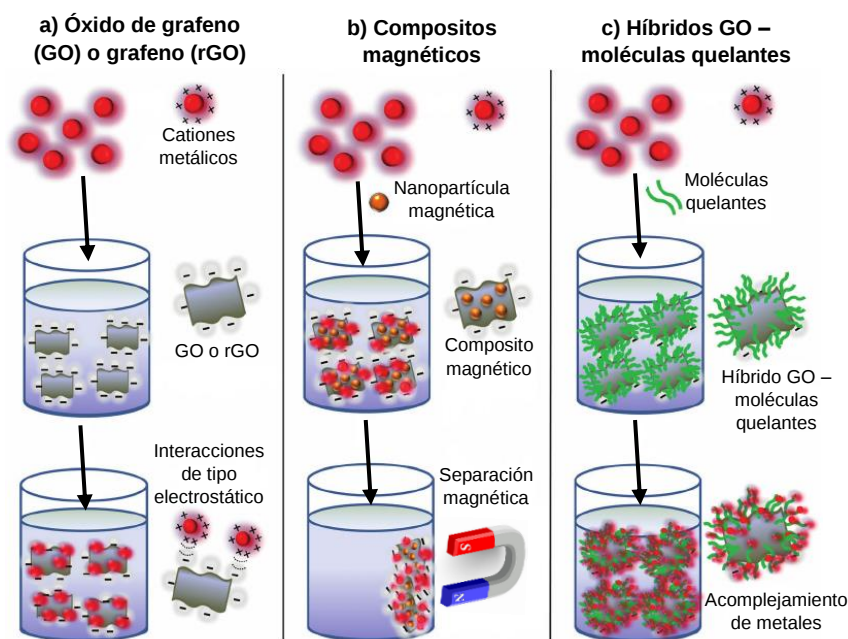
Por otra parte, la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ha atraído importante interés en la ciencia de materiales debido a sus propiedades únicas, que incluyen su magnetismo, actividad catalítica, biocompatibilidad y baja toxicidad [72,126–128]. En particular, se ha encontrado que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs pueden catalizar reacciones como la de Fischer-Tropsch [129], Haber-Bosch [130], Fenton (catálisis ambiental) [66,131–133] y presentar actividad tipo peroxidasa [131,134–136]. Sin embargo, estas nanopartículas tienden a formar agregados en fase acuosa debido a fuertes interacciones dipolares anisotrópicas, perdiendo así su dispersabilidad y consecuentemente, su

aprovechamiento en muchas aplicaciones [137]. Por lo tanto, es conveniente inmovilizarlas en soportes adecuados con el propósito de preservar sus propiedades [138]. En este sentido, el óxido de grafeno es considerado un potencial candidato para la inmovilización y el soporte de sistemas nanoestructurados. Esto se debe principalmente a su elevada área superficial asociada a su estructura bidimensional y a la reactividad que le confieren sus grupos funcionales oxigenados. Además, las NPs soportadas preservan sus propiedades características y contribuyen a inhibir la agregación de las láminas de óxido de grafeno, por lo que este acoplamiento comprende una interacción sinérgica entre ambos componentes. En contraste, la carencia de grupos funcionales en la superficie del grafeno prístino limitan su capacidad para inmovilizar directamente las NPs sobre su superficie, haciendo más favorable la utilización de GO como un material de soporte en el ensamblaje de nanocompuestos a base de grafeno [72].

En el caso particular de la funcionalización de óxido de grafeno con nanopartículas de magnetita, las propiedades magnéticas de estos materiales compuestos permiten su manipulación en presencia de un campo magnético externo, facilitando su procesabilidad y recuperación en medio acuoso. Así, por ejemplo, en la remoción de cationes metálicos tóxicos, se han abordado principalmente dos estrategias para optimizar la utilización directa del óxido de grafeno como material adsorbente: i) la obtención de compositos magnéticos y ii) la formación de híbridos con moléculas quelantes que contribuyen a acomplejar los metales en disolución (fig. 56)

En el caso de la remoción de moléculas orgánicas con materiales a base de grafeno, también se ha explorado la funcionalización de la red de carbono con nanopartículas metálicas, óxidos metálicos y polímeros.

**Figura 56. Principales estrategias para la remoción de cationes metálicos en solución acuosa empleando materiales a base de grafeno [125].**



Fuente: PERREAULT, F.; FONSECA DE FARIA, A. y ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. Chem. Soc. Rev, 2015, vol. 44, p. 5861–5896.

Otro aspecto importante de la incorporación de nanopartículas de magnetita deriva de su actividad catalítica, lo cual brinda la posibilidad de degradar sustancias orgánicas a través de procesos de oxidación avanzada (Fenton heterogéneo). El interés que ha despertado este tipo de nanocompuestos ha motivado la exploración de rutas para su obtención, así como el estudio de los parámetros que afectan su desempeño en los procesos de adsorción y/o degradación en los que se han ido implementando.

Las tablas 9 y 10 resumen algunos estudios previos sobre el empleo de materiales a base de grafeno en remediación de aguas que contienen cationes metálicos o colorantes orgánicos como contaminantes modelo, respectivamente.

**Tabla 9. Capacidad de adsorción de metales empleando materiales a base de grafeno**

| Adsorbente                                                  | Reducción GO         | Metal   | Adsorción (mg/g)     | Ref.  |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|---------|----------------------|-------|
| GO                                                          |                      | Au(III) | 108 (25 °C, pH 6)    | [139] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GNS/LDH                     | –                    | As(V)   | 73.1                 | [140] |
| GNS                                                         | Hidrógeno            | As(III) | 138 (RT)             | [141] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GNS                         | Hidracina            | As(III) | 13.1                 | [142] |
| GO                                                          | –                    | Cd(II)  | 106.3 (30 °C)        | [143] |
| GO                                                          | –                    | Cd(II)  | 14.9 (RT)            | [144] |
| TiO <sub>2</sub> /GO                                        | –                    | Cd(II)  | 72.8                 | [144] |
| GNS                                                         | Borohidruro de sodio | Cr(VI)  | 43 (20 °C)           | [145] |
| Fe <sup>0</sup> -GNS                                        | Borohidruro de sodio | Cr(VI)  | 162.6 (20 °C)        | [145] |
| ED-RGO                                                      | –                    | Cr(VI)  | 5.0 (33 °C)          | [146] |
| Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Si-S-O-GNS | –                    | Cr(VI)  | 1.0 (RT)             | [147] |
| GO                                                          | –                    | Co(II)  | 68.2 (30 °C)         | [143] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO                          | –                    | Co(II)  | 13.0–22.7 (30–70 °C) | [148] |
| GO                                                          | –                    | Cu(II)  | 46.6 (RT)            | [149] |
| GO-Gelatina/chitosán                                        | –                    | Cu(II)  | 120 (RT)             | [150] |
| GO                                                          | –                    | Hg(II)  | 35 (RT)              | [151] |
| GO-SH                                                       | –                    | Hg(II)  | 190 (RT)             | [151] |
| GNS-SH                                                      | SDS                  | Hg(II)  | 22 (RT)              | [151] |
| GNS-polipirrol                                              | Hidracina            | Hg(II)  | 980 (20 °C)          | [152] |
| GO                                                          |                      | Ni(II)  | 62.3 (33 °C, pH 5.7) | [153] |
| MnO <sub>2</sub> /GNS                                       | Hidracina            | Ni(II)  | 46.5–66.0 (25–45 °C) | [154] |
| GO                                                          | –                    | Pb(II)  | 35.6 (RT)            | [144] |
| GO                                                          | –                    | Pb(II)  | 842–1850 (20–60 °C)  | [155] |
| GO                                                          | –                    | Pb(II)  | 367 (25 °C)          | [156] |
| GO-EDTA                                                     | –                    | Pb(II)  | 479 (25 °C)          | [156] |
| GO/chitosán                                                 | –                    | Pb(II)  | 99 (RT)              | [157] |
| GO-gelatina/chitosán                                        | –                    | Pb(II)  | 100 (RT)             | [150] |
| TiO <sub>2</sub> /GO                                        | –                    | Pb(II)  | 65.6                 | [144] |
| GNS-EDTA                                                    | Agua                 | Pb(II)  | 228 (25 °C)          | [156] |
| SiO <sub>2</sub> -GNS                                       | Hidracina            | Pb(II)  | 113.6 (25 °C)        | [158] |
| GO                                                          |                      | Pd(II)  | 81 (25 °C, pH 6)     | [139] |
| GO                                                          |                      | Pt(IV)  | 71 (25 °C, pH 6)     | [139] |
| GO                                                          | –                    | Zn(II)  | 30.1 (RT)            | [144] |
| TiO <sub>2</sub> /GO                                        | –                    | Zn(II)  | 88.9                 | [144] |
| GO                                                          | –                    | U(VI)   | 299 (RT, pH 4)       | [159] |

**Tabla 10. Capacidad de adsorción de colorantes empleando materiales a base de grafeno**

| Adsorbente                                           | Reducción GO                                  | Colorante        | Adsorción [mg/g]              | Ref.  |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| GO                                                   | –                                             | MB               | 351                           | [160] |
| GO                                                   | –                                             | MB               | 714                           | [161] |
| GO                                                   | –                                             | MB               | 1939                          | [162] |
| GO esponja                                           | –                                             | MB               | 397                           | [163] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GO                   | –                                             | MB               | 167.2 (25 °C)                 | [164] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> –GO | NH <sub>3</sub>                               | MB               | 97.0–111.1 (25–60 °C)         | [165] |
| GNs                                                  | Hidracina                                     | MB               | 154–204 (20–60 °C)            | [166] |
| G-aerogel                                            | Vitamina C                                    | MB               | 152.8 (RT)                    | [167] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | Hidrotérmico                                  | MB               | 43.8 (25 °C)                  | [168] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | NH <sub>3</sub>                               | MB               | 45.3                          | [169] |
| TiO <sub>2</sub> –GNs                                | NaOH                                          | MB               | 83.3                          | [170] |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –GNs                | Polietilenglicol                              | MB               | 34.7 (25 °C)                  | [171] |
| CNT–GNs                                              | –                                             | MB               | 81.97                         | [172] |
| GO                                                   | –                                             | AO               | 1428                          | [173] |
| GNs                                                  | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | AO               | 3333                          | [173] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GO                   | –                                             | NR               | 171.3 (25 °C)                 | [164] |
| G-aerogel                                            | Vitamina C                                    | RB               | 133.6 (RT)                    | [167] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | Hidrotérmico                                  | RB               | 13.2 (RT)                     | [174] |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –GNs                | Polietilenglicol                              | RB               | 22.5 (25 °C)                  | [171] |
| Arena–GNs                                            | –                                             | R6G              | 55(30 °C)                     | [175] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | Hidrotérmico                                  | MG               | 22 (RT)                       | [174] |
| GO                                                   | –                                             | MG               | 248                           | [160] |
| GO esponja                                           | –                                             | MV               | 467                           | [163] |
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –GNs                | NaOH                                          | MO               | 71.5                          | [176] |
| G-aerogel                                            | Vitamina C                                    | Fucsina          | 142.7 (RT)                    | [167] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | Hidracina/NH <sub>3</sub>                     | Fucsina          | 89.4                          | [177] |
| G-aerogel                                            | Vitamina C                                    | Fucsina ácida    | 43.2 (RT)                     | [167] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  | NH <sub>3</sub>                               | CR               | 33.7                          | [169] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GNs                  |                                               | Pararosanilina   | 198.2 (25 °C)                 | [178] |
| Fe–GNs                                               | NaBH <sub>4</sub>                             | Methyl blue      | 75–375 (RT)                   | [179] |
| GO                                                   | –                                             | Methyl blue      | 43.5 (30 °C)                  | [180] |
| MCGO                                                 | –                                             | Methyl blue      | 95.2 (30 °C)                  | [180] |
| Chitosán/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GO          | –                                             | Reactive Black 5 | 391, 401, 425 (25, 45, 65 °C) | [181] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –GO                   | –                                             | Reactive Black 5 | 188 (25 °C)                   | [182] |

En el capítulo anterior se describió la síntesis y caracterización de los compositos magnéticos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$  (A-F) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$  (Ar-Fr). La estrategia desarrollada consistió en funcionalizar primero los óxidos de grafeno con las nanopartículas de magnetita para obtener los materiales  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GOs}$  y posteriormente, reducir cierta cantidad de estos compositos para obtener los respectivos derivados a base de grafeno químicamente reducido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGOs}$ ).

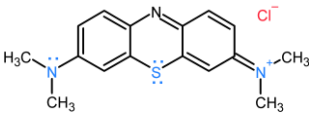
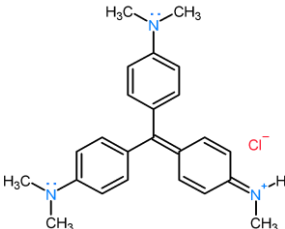
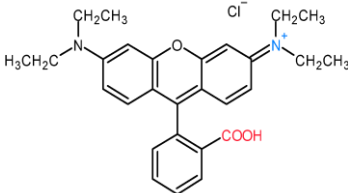
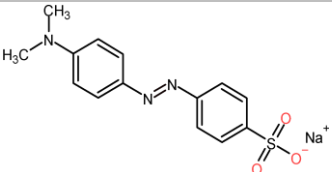
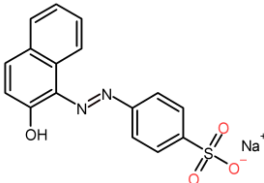
El presente capítulo tratará de la aplicación de estos materiales a la remoción de algunos cationes metálicos ( $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ) y colorantes orgánicos (azul de metileno (AM), metil violeta (MV), rodamina B (RB), naranja de metilo (NM) y naranja II (OII)) empleados como contaminantes modelo en estudios de remediación de aguas. En ambos casos se exploró el proceso de adsorción y con los colorantes adicionalmente se realizaron algunos estudios sobre su degradación vía Fenton heterogéneo, adicionando peróxido de hidrógeno como fuente de radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ).

La razón por la que se emplearon relaciones 1:1 o superiores en cuanto al contenido en peso de magnetita con respecto al óxido de grafeno, se fundamentó en la necesidad de obtener compositos con óptimas propiedades magnéticas para lograr una separación rápida y efectiva de los materiales al emplearlos en medio acuoso.

### **3.1. METALES Y COLORANTES SELECCIONADOS**

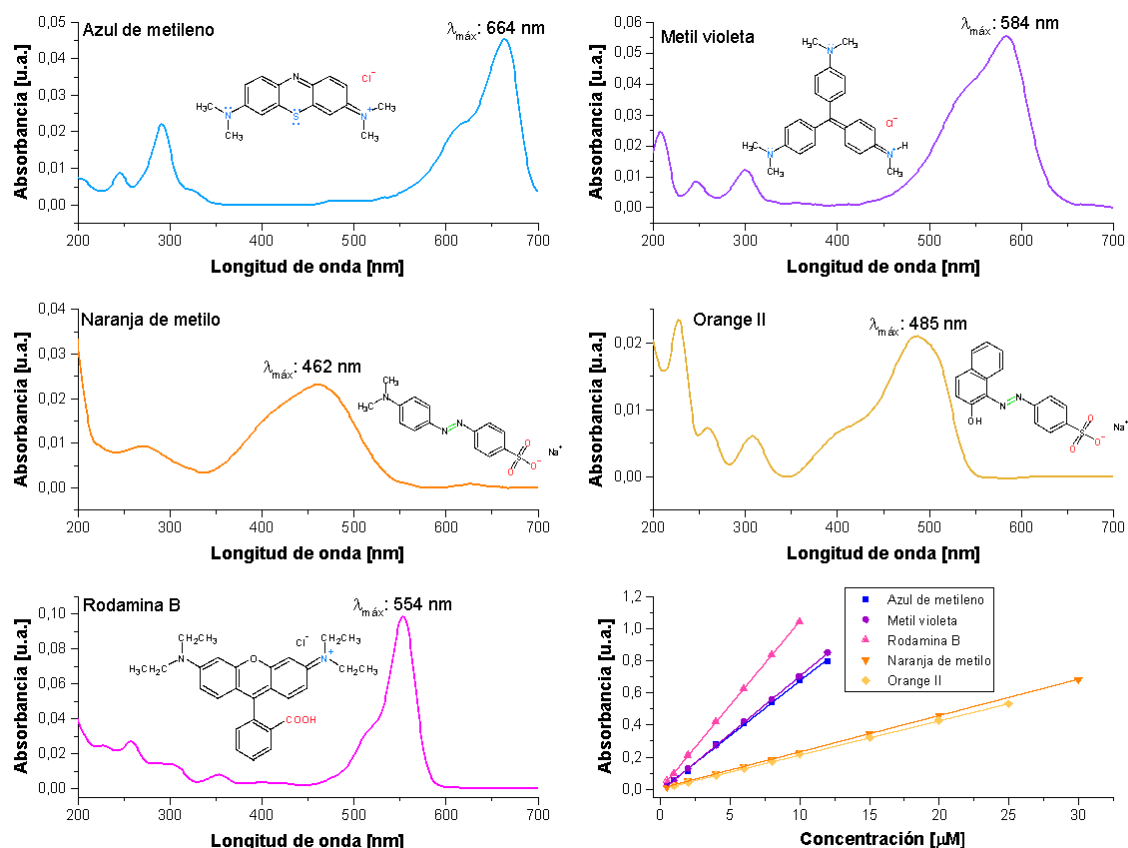
En detalle, se seleccionaron cinco colorantes orgánicos y cinco cationes metálicos, que se han empleado extensamente como contaminantes modelo en estudios de remediación de aguas con materiales adsorbentes. Algunas especificaciones de estas sustancias se describen a continuación.

**Tabla 11. Colorantes orgánicos empleados en los estudios de adsorción.**

| Colorante                                                                                                             | Fórmula estructural                                                                 | $\lambda_{\text{máx}}$ [nm] | Tipo de colorante | pKa (25°C)        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Azul de metileno</b><br><b>(AM)</b><br>$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$<br>319.85 g/mol            |    | 664                         | Catiónico         | 2.6<br>[183,184]  |
| <b>Metil violeta</b><br><b>(MV)</b><br>$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$<br>393.96 g/mol          |    | 584                         | Catiónico         | 0.8<br>[183,184]  |
| <b>Rodamina B</b><br><b>(RB)</b><br>$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$<br>479.01 g/mol                |    | 554                         | Anfótero          | 3.1 [185]         |
| <b>Naranja de metilo</b><br><b>(NM)</b><br>$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$<br>327.33 g/mol |  | 462                         | Aniónico          | 3.76<br>[183,184] |
| <b>Orange II</b><br><b>(O2)</b><br>$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$<br>350.32 g/mol         |  | 485                         | Aniónico          | 8.26<br>[183,184] |

Los espectros UV-Vis de los colorantes empleados con sus respectivas curvas de calibración a pH 7 se presentan en la figura 57. En los estudios donde se trabajó a diferentes valores de pH tanto en colorantes como en metales, se realizaron las curvas de calibración correspondientes para posteriormente determinar la concentración de las muestras analizadas.

**Figura 57. Espectros UV-Vis de los colorantes empleados con sus respectivas curvas de calibración a pH 7.**



**Tabla 12. Cationes metálicos empleados en los estudios de adsorción.**

| Metal                  | Compuesto                        | Formula                                                       | Peso fórmula [g/mol] |
|------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|
| <b>Co<sup>+2</sup></b> | Nitrato de cobalto hexahidratado | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | 291.04               |
| <b>Cu<sup>+2</sup></b> | Acetato de cobre monohidratado   | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 199.65               |
| <b>Pb<sup>+2</sup></b> | Nitrato de plomo                 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$                                    | 331.21               |
| <b>Cd<sup>+2</sup></b> | Nitrato de cadmio tetrahidratado | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$          | 308.47               |
| <b>Ni<sup>+2</sup></b> | Nitrato de níquel hexahidratado  | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | 290.81               |

### 3.2. ESTUDIOS PRELIMINARES PARA LA SELECCIÓN DE COMPOSITOS

En primera instancia, se efectuaron estudios comparativos para determinar cuál composito presentaba mayor capacidad de adsorción para cada uno de los contaminantes modelo. Los materiales se saturaron con cada sustancia en disolución acuosa (metal o colorante) y luego se determinó la cantidad adsorbida por cada uno de ellos bajo las mismas condiciones experimentales.

#### Procedimiento:

- **Metales:** para cada material, se prepararon 20 mL de solución acuosa 1 mM (pH 5) de cada metal. En el caso de los compositos magnéticos se adicionaron 10 mg y para los GOs, rGOs y carbón activado tan sólo 2.5 mg (debido a que su capacidad de adsorción es mayor y el experimento requería saturar los materiales adsorbentes). Las muestras se agitaron durante 24 horas para establecer la condición de equilibrio. Luego, se determinó la concentración del metal en disolución empleando absorción atómica y finalmente, se calculó la cantidad adsorbida por cada material. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado para analizar su reproducibilidad.
- **Colorantes:** para cada material, se prepararon 50 mL de solución acuosa 100  $\mu$ M (pH 7) de cada colorante. En lo demás, se empleó la misma metodología que para los metales, adicionando las mismas cantidades de cada material y determinando las concentraciones en equilibrio por espectroscopia UV-Vis.

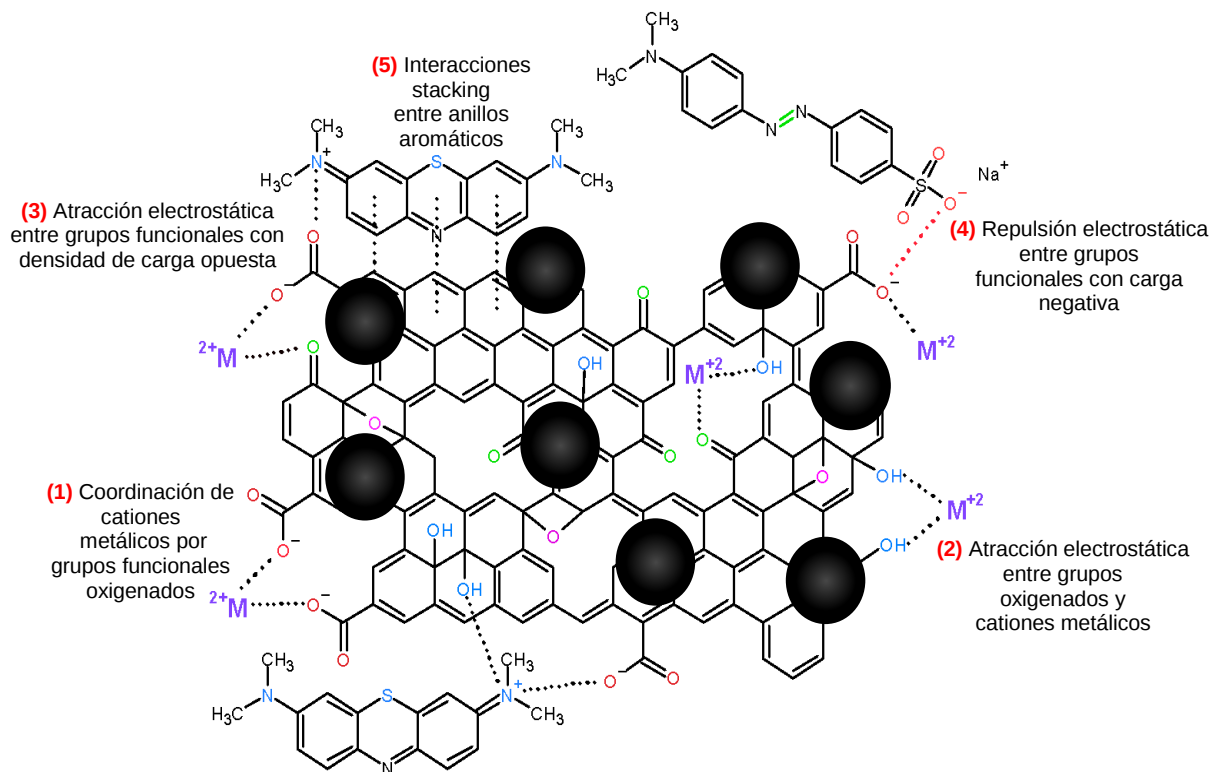
#### Análisis de resultados

Para explicar los resultados de la adsorción de metales y colorantes, se ha propuesto un modelo estructural de un composito magnético (fig. 58) basado en estudios previos que describen los principales tipos de interacciones que pueden presentarse entre la red de carbono funcionalizada y especies atómicas o moleculares como los cationes metálicos divalentes ( $M^{+2}$ ) y los colorantes orgánicos [186,187]. En estos últimos, es factible que sus moléculas contengan grupos funcionales que les confieran una carga específica y esta puede ser dependiente del pH de la disolución, razón por la cual se indicaron anteriormente los valores de pKa en la tabla 11.

Entre las interacciones más relevantes, se destacan las siguientes:

- Interacciones de tipo electrostático entre los grupos oxigenados del GO (rGO) y especies con carga electrónica. En el caso de los cationes metálicos estas interacciones son las que contribuyen principalmente al proceso de adsorción (1) y (2). Con las moléculas orgánicas puede presentarse atracción entre los grupos carboxilo y átomos con carga parcial positiva (3). También es posible que se presente repulsión electrostática cuando los grupos carboxilo interaccionan con otros grupos funcionales cargados negativamente (4).
- Las fuerzas de Van der Waals también contribuyen significativamente en los procesos de adsorción. Se destacan las interacciones de tipo  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking* entre la estructura aromática de moléculas orgánicas y dominios aromáticos en la red de carbono de los materiales a base de grafeno (5). La conformación 3D de las moléculas aromáticas tiene un rol importante en el establecimiento de este tipo de interacciones, ya que estas son favorables cuando los anillos aromáticos presentan una orientación paralela a los dominios conjugados de la red de carbono, tal como ocurre en las láminas que conforman los cristales de grafito. Otro tipo de interacciones que no se consideran tan importantes en el mecanismo de adsorción, comprende la formación de puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo y amino, por ejemplo.

**Figura 58. Tipos de interacciones presentes en la adsorción de cationes metálicos ( $M^{+2}$ ) y moléculas orgánicas sobre compositos magnéticos a base de grafeno. Adaptado de [186].**



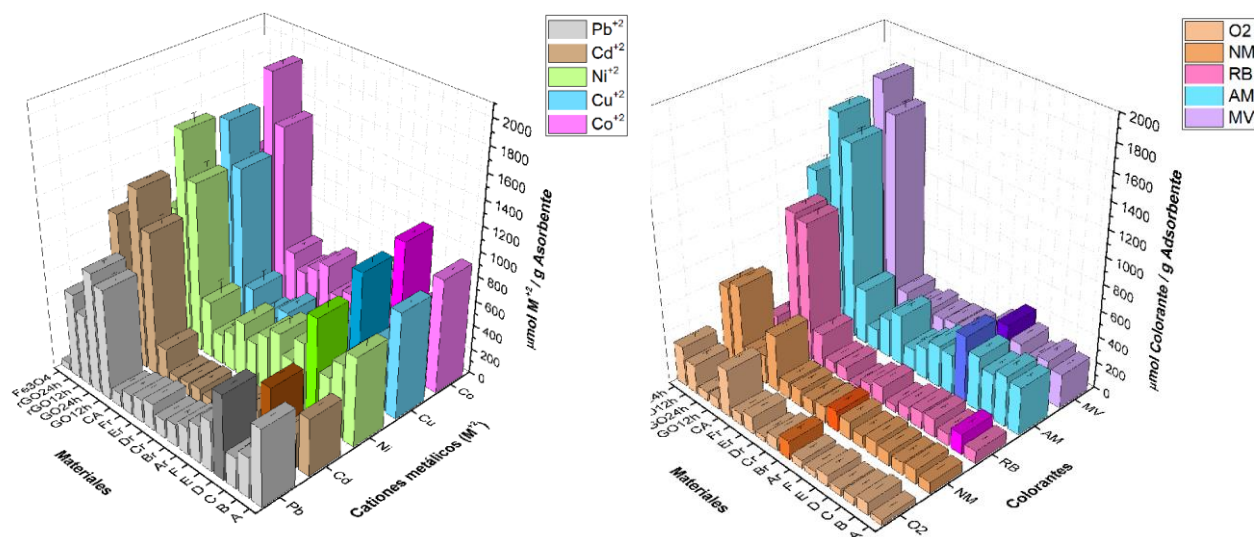
Fuente: UPADHYAY, R.K.; SOIN, N. Y ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. RSC Adv, 2014, vol. 4, p. 3823–3851.

La predominancia de las interacciones de tipo electrostático o las  $\pi \rightarrow \pi$  stacking dependerá de varios factores incluyendo la estructura química de las especies en disolución (grupos funcionales, conformación 3D e impedimento estérico), la densidad de grupos oxigenados en la red de grafeno, el pH, entre otros.

Los resultados de adsorción de los materiales empleados se han condensado en la figura 59. Las capacidades de adsorción se indican en  $\mu\text{mol/g}$  en lugar de  $\text{mg/g}$ , ya que estas unidades permiten comparar adecuadamente las cantidades adsorbidas por cada material. Para cada especie, se ha señalado en un color más oscuro el composito con mayor capacidad de adsorción y estos materiales se escogieron para llevar a cabo

otros estudios del proceso de adsorción que se discutirán en secciones posteriores de este capítulo.

**Figura 59. Capacidades de adsorción de los diferentes materiales sintetizados que se emplearon como adsorbentes de a) cationes metálicos y b) colorantes orgánicos.**



A partir de los resultados obtenidos, se exponen los siguientes análisis:

La capacidad de adsorción de las nanopartículas de magnetita fue baja con respecto a los demás materiales, por lo que la remoción de los contaminantes modelo, se atribuyó prácticamente a las interacciones establecidas con la estructura carbonácea.

Los óxidos de grafeno son los materiales que presentaron mayor capacidad de adsorción de especies catiónicas. Adicionalmente, el GO24h superó al GO12h y esto se atribuye a la mayor densidad de grupos oxigenados en su estructura que le proporcionan la capacidad de establecer más interacciones electrostáticas efectivas. En cuanto a los composites magnéticos, esta tendencia se mantuvo, dado que aquellos materiales a base de GO adsorbieron mejor las especies catiónicas que los que se redujeron químicamente con hidroxilamina. Se determinó que los materiales A y D, cuya relación másica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$  fue la más baja (1:1), presentaron la mayor capacidad de adsorción de cationes metálicos. Este resultado, presumiblemente se

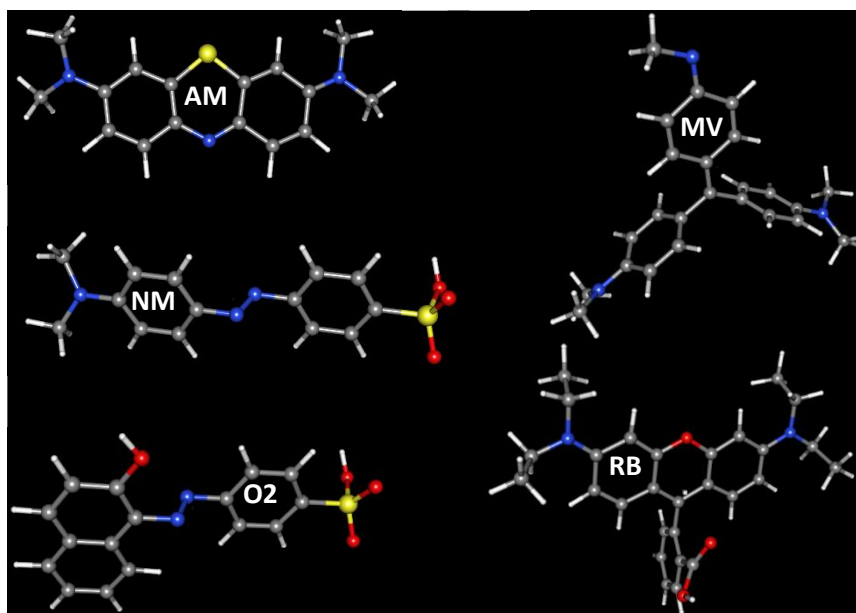
debe al hecho de que estos compositos contienen menos nanopartículas de magnetita y por consiguiente poseen más grupos oxigenados disponibles, teniendo en cuenta que las interacciones con los cationes metálicos son de tipo electrostático. Adicionalmente, estos materiales adsorbieron mejor los metales que los colorantes catiónicos básicamente por dos razones: i) los metales son divalentes y por lo tanto la atracción electrostática es más fuerte y ii) presentan menor tamaño y menor impedimento estérico, lo que les permite interactuar de forma más efectiva con los grupos oxigenados.

En el caso de los colorantes, el proceso de adsorción es más complejo debido a que sus estructuras aromáticas no sólo comprenden interacciones de tipo electrostático (de atracción y/o repulsión) sino también  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking*.

Como se señaló anteriormente, la adsorción de colorantes catiónicos (AM y MV) también fue mayor al emplear los compositos a base de GO (sin reducción química). Se determinó que el composito E presentó la mayor capacidad de adsorción de estos dos colorantes y esto se atribuye al hecho de que este material es derivado del GO24h, lo que nuevamente comprende mayor densidad de grupos oxigenados y la posibilidad de tener más interacciones efectivas de tipo electrostático. Adicionalmente, a diferencia de los cationes metálicos, las moléculas de colorantes orgánicos son de mayor tamaño y esto puede tener un efecto importante en el proceso de adsorción. Tal como se discutió en el estudio de propiedades texturales, aquellos compositos con una relación de carga 2:1 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs:GO presentaron los mayores valores de área superficial, al igual que algunos de los valores más altos de volumen y diámetros de poro, lo cual podría relacionarse con el hecho de tener poros más accesibles espacialmente, donde un mayor número de moléculas tendrían la posibilidad de embeberse en el volumen disponible. La estructura plana de las moléculas de AM (fig. 60) también favorece el establecimiento de interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking*, a diferencia de las moléculas de MV, donde los anillos aromáticos se orientan alternadamente entre sí, lo que dificulta la superposición favorable sobre los dominios conjugados de la red de carbono. Esto permite explicar de alguna forma por qué el AM se adsorbe mejor

que el MV en el compuesto E. Otro aspecto importante que vale la pena destacar, comprende el hecho de que la adsorción de los colorantes catiónicos fue mayor que para la rodamina B (anfótera) y los colorantes aniónicos, proporcionando indicio de que las interacciones electrostáticas tanto de atracción como de repulsión son las que mayor efecto tienen en los procesos de adsorción en este tipo de sistemas.

**Figura 60. Modelos 3D de las moléculas de los colorantes empleados.**



En el caso de la rodamina B, se determinó que el material que mejor adsorbe este colorante es el compuesto B, el cual al igual que el compuesto E, presenta una relación 2:1 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs:GO, pero una estructura menos oxidada al ser un derivado del GO12h. En este punto, es importante tener en cuenta que la rodamina B se encuentra en forma de zwitterión debido a que sus grupos amino y carboxilo (desprotonado a pH 7) presentan cargas positiva y negativa, respectivamente. De esta forma, aunque hay interacciones de atracción electrostática con el grupo amino, también pueden presentarse repulsiones con el grupo carboxilo, el cual se encuentra estéricamente menos impedido, haciendo más favorables las interacciones de repulsión. En este sentido, un compuesto menos oxidado presenta más dominios aromáticos que permiten establecer un mayor número de interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking* efectivas en el proceso

de adsorción. Al analizar la estructura 3D de una molécula de rodamina B (fig. 60), se puede intuir que para que ocurra una interacción efectiva con un dominio aromático de la red de grafeno, la orientación adecuada debe darse a través de la superposición paralela de la región conjugada de la molécula. Esta orientación también es favorable para la interacción de atracción electrostática con la región cargada positivamente de la molécula y genera un mayor distanciamiento entre los grupos carboxilo.

A diferencia de lo que sucedió con los óxidos de grafeno, los grafenos químicamente reducidos (rGOs) son los materiales que mejor adsorbieron los colorantes aniónicos (NM y O2). Esto se debe a la menor densidad de grupos oxigenados en su estructura, lo cual reduce las repulsiones electrostáticas con los grupos sulfonatos cargados negativamente de dichas moléculas. Además, el restablecimiento de la conjugación de estos materiales, producto del proceso de reducción al que se sometieron, también favorece que se establezcan un mayor número de interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking*, las cuales son las interacciones efectivas que participan en el proceso de adsorción en este caso. En cuanto a los materiales magnéticos, el composito Br fue el que presentó mayor capacidad de adsorción, a pesar de que la diferencia con otros materiales no fue tan significativa tal como se evidenció en los colorantes catiónicos. La estructura reducida de este composito comprende un análisis semejante al que se ha realizado para los rGOs. Además, es uno de los materiales derivados del GO12h, el óxido de grafeno con menor grado de oxidación.

En general, los resultados obtenidos concuerdan con trabajos similares reportados previamente en la literatura [117,122,188–190]

La tabla 13 indica los compositos que se seleccionaron para cada contaminante modelo con su respectiva capacidad de adsorción. De forma anticipada se ha anexado la capacidad de adsorción correspondiente al modelo de Langmuir, el cual como se expondrá más adelante, presentó la mejor correlación con los datos experimentales de isothermas de adsorción que se construyeron.

**Tabla 13. Compositos seleccionados que presentaron mayor capacidad de adsorción para cada contaminante modelo.**

| Especie<br>adsorbida   | Composito<br>adsorbente | $q_m$                 |        | $q_m$ (Langmuir) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------|------------------|
|                        |                         | [ $\mu\text{mol/g}$ ] | [mg/g] | [mg/g]           |
| <b>Pb<sup>+2</sup></b> | <b>D</b>                | 683                   | 141.6  | 135.1            |
| <b>Cu<sup>+2</sup></b> | <b>D</b>                | 1011                  | 64.3   | 71.4             |
| <b>Cd<sup>+2</sup></b> | <b>D</b>                | 513                   | 57.7   | 55.6             |
| <b>Ni<sup>+2</sup></b> | <b>D</b>                | 848                   | 49.8   | 49.3             |
| <b>Co<sup>+2</sup></b> | <b>D</b>                | 1067                  | 62.9   | 59.9             |
| <b>AM</b>              | <b>E</b>                | 512                   | 164.1  | 172.4            |
| <b>MV</b>              | <b>E</b>                | 408                   | 160.9  | 151.5            |
| <b>RB</b>              | <b>B</b>                | 154                   | 74.0   | 76.9             |
| <b>NM</b>              | <b>B<sub>r</sub></b>    | 156                   | 51.0   | 50.5             |
| <b>O2</b>              | <b>B<sub>r</sub></b>    | 140                   | 49.1   | 47.4             |

### 3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una vez se determinó cuál de los compositos magnéticos presentaba la mayor capacidad de adsorción de cada metal y colorante, se seleccionaron estos materiales para estudiar con mayor detalle el proceso de adsorción, empleando los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, los cuales han sido comúnmente aplicados en estudios de remediación de aguas con materiales a base grafeno y se describieron de forma general en la sección 1.11.1 y 1.11.2.

#### Procedimiento:

- **Metales:** se prepararon 20 mL de soluciones acuosas (pH 5, 298 K) en el rango de concentración de 50-400  $\mu\text{M}$  (concentraciones iniciales,  $C_0$ ) para cada metal. A todas las muestras se les adicionaron 2 mg del composito D (el cual presentó la mayor capacidad de adsorción de los cinco metales) y se agitaron durante 24 horas, estableciendo la condición de equilibrio. Se tomaron alícuotas y se efectuaron algunas diluciones para determinar las concentraciones finales a través de espectroscopia de absorción atómica.
- **Colorantes:** se prepararon 25 mL de soluciones acuosas (pH 7, 298 K) de cada colorante en el rango de concentración de 50-200  $\mu\text{M}$  (para AM y MV) y 25-175  $\mu\text{M}$  (para RB, NM y O2). A todas las muestras se les adicionó 5 mg del respectivo composito y se desarrolló la misma

metodología que para los metales, determinando las concentraciones a través de espectroscopia UV-Vis.

Con el procedimiento descrito anteriormente, fue posible determinar la concentración de equilibrio ( $C_e$ ) y la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) por los compositos seleccionados para cada valor de concentración inicial ( $C_0$ ) que se empleó.

Las figuras 61 y 62 corresponden a las gráficas de las isotermas y el ajuste de los datos con los modelos de Langmuir y Freundlich. En todos los casos se evidenció que el ajuste lineal con el modelo de Langmuir fue mejor que el de Freundlich, lo que sugiere que los compositos magnéticos se comportan como superficies homogéneas (monocapa) con puntos de adsorción equivalentes, a pesar de la complejidad estructural que se deriva de los diferentes grupos funcionales presentes en la red de carbono y las nanopartículas de magnetita ancladas a su estructura. Esta hipótesis también se refuerza por el hecho de que los datos experimentales alcanzan una meseta de saturación a altos valores de  $C_e$ . Esta tendencia de saturación se contempla en el modelo de Langmuir, pero no en el de Freundlich [191].

En las tablas 14 y 15 se especifican los valores de las constantes y coeficientes de correlación de los dos modelos.

**Tabla 14. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción para cationes metálicos.**

| Modelo     | Constantes   |                | Metal – Composito adsorbente |                      |                      |                      |                      |
|------------|--------------|----------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|            |              |                | Pb <sup>+2</sup> - D         | Cd <sup>+2</sup> - D | Ni <sup>+2</sup> - D | Cu <sup>+2</sup> - D | Co <sup>+2</sup> - D |
| Langmuir   | $q_m$        | [mg/g]         | 135.1                        | 55.2                 | 49.3                 | 71.4                 | 59.9                 |
|            |              | [ $\mu$ mol/g] | 652.0                        | 491.1                | 840.0                | 1123.6               | 1016.4               |
|            | $K_L$ [L/mg] |                | 0.89                         | 2.06                 | 0.28                 | 0.25                 | 0.40                 |
|            | $R_L$        |                | 0.013 - 0.098                | 0.011 - 0.079        | 0.132 - 0.549        | 0.043 - 0.238        | 0.024 - 0.146        |
|            | $r^2$        |                | 0.9992                       | 0.9998               | 0.9908               | 0.9921               | 0.9965               |
| Freundlich | $n_F$        |                | 14.8                         | 23.6                 | 2.3                  | 1.88                 | 3.3                  |
|            | $K_F$ [mg/g] |                | 101.2                        | 47.1                 | 13.5                 | 14.5                 | 23.1                 |
|            | $r^2$        |                | 0.9681                       | 0.9735               | 0.9330               | 0.9805               | 0.8687               |

**Tabla 15. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción para colorantes.**

| Modelo     | Constantes   |          | Colorante – Composito adsorbente |               |               |               |               |
|------------|--------------|----------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|            |              |          | AM - E                           | MV - E        | RB - E        | NM - Br       | O2 - Br       |
| Langmuir   | $q_m$        | [mg/g]   | 172.4                            | 151.5         | 76.9          | 50.5          | 47.4          |
|            |              | [μmol/g] | 548.4                            | 384.6         | 167.0         | 154.3         | 135.3         |
|            | $K_L$ [L/mg] |          | 4.39                             | 1.20          | 0.21          | 0.39          | 0.67          |
|            | $R_L$        |          | 0.004 - 0.014                    | 0.010 - 0.040 | 0.054 - 0.284 | 0.043 - 0.238 | 0.024 - 0.146 |
|            | $r^2$        |          | 0.9998                           | 0.9993        | 0.9982        | 0.9989        | 0.9997        |
| Freundlich | $n_F$        |          | 8.2                              | 12.9          | 3.8           | 5.1           | 7.2           |
|            | $K_F$ [mg/g] |          | 123.5                            | 110.7         | 26.4          | 23.8          | 27.9          |
|            | $r^2$        |          | 0.7754                           | 0.9869        | 0.8504        | 0.9768        | 0.9532        |

En un proceso de adsorción descrito por el modelo Langmuir, es posible estimar si la adsorción es favorable o desfavorable calculando el valor de una constante adimensional ( $R_L$ ), definida por la siguiente expresión [192]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad Ec. 12$$

El término  $R_L$  es conocido como factor de separación y se correlaciona con el tipo de isoterma de acuerdo a la siguiente tabla:

**Tabla 16. Clasificación de isotermas de Langmuir de acuerdo al factor de separación ( $R_L$ ).**

| Valor de $R_L$ | Tipo de isoterma |
|----------------|------------------|
| $R_L = 0$      | Irreversible     |
| $0 < R_L < 1$  | Favorable        |
| $R_L = 1$      | Lineal           |
| $R_L > 1$      | Desfavorable     |

Los valores tabulados de  $R_L$  que se determinaron tanto para metales como colorantes se encuentran en el rango  $0 < R_L < 1$ . Esto permite concluir que, de acuerdo al modelo de Langmuir, los procesos de adsorción fueron favorables en todos los casos bajo las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo. Adicionalmente, los valores de  $q_m$  determinados por el modelo de Langmuir son cercanos a los que se determinaron inicialmente en la sección anterior, donde se seleccionaron los compositos con mayor capacidad de adsorción (ver tabla 13).

Figura 61. Modelos de isotermas de adsorción para metales.

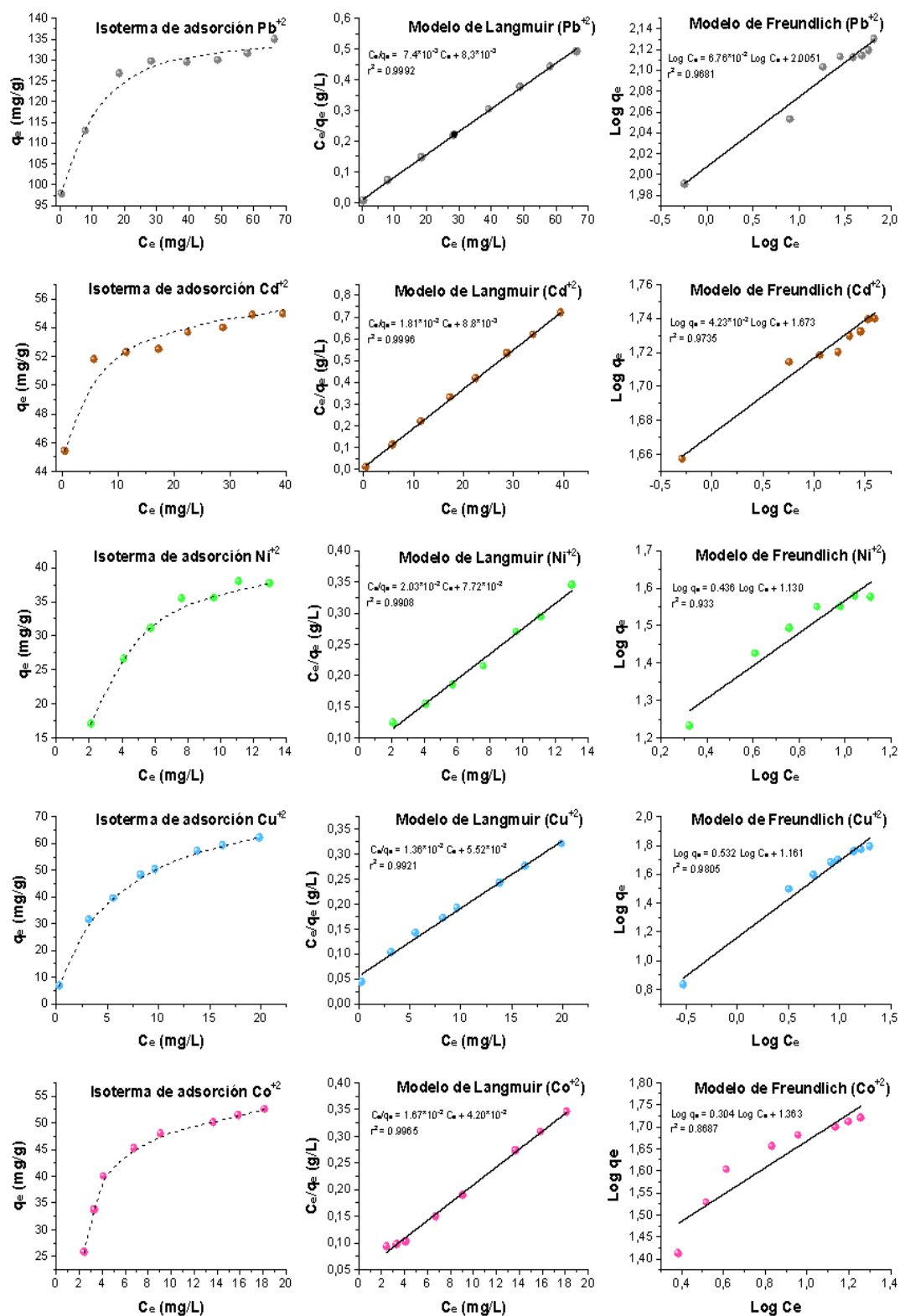
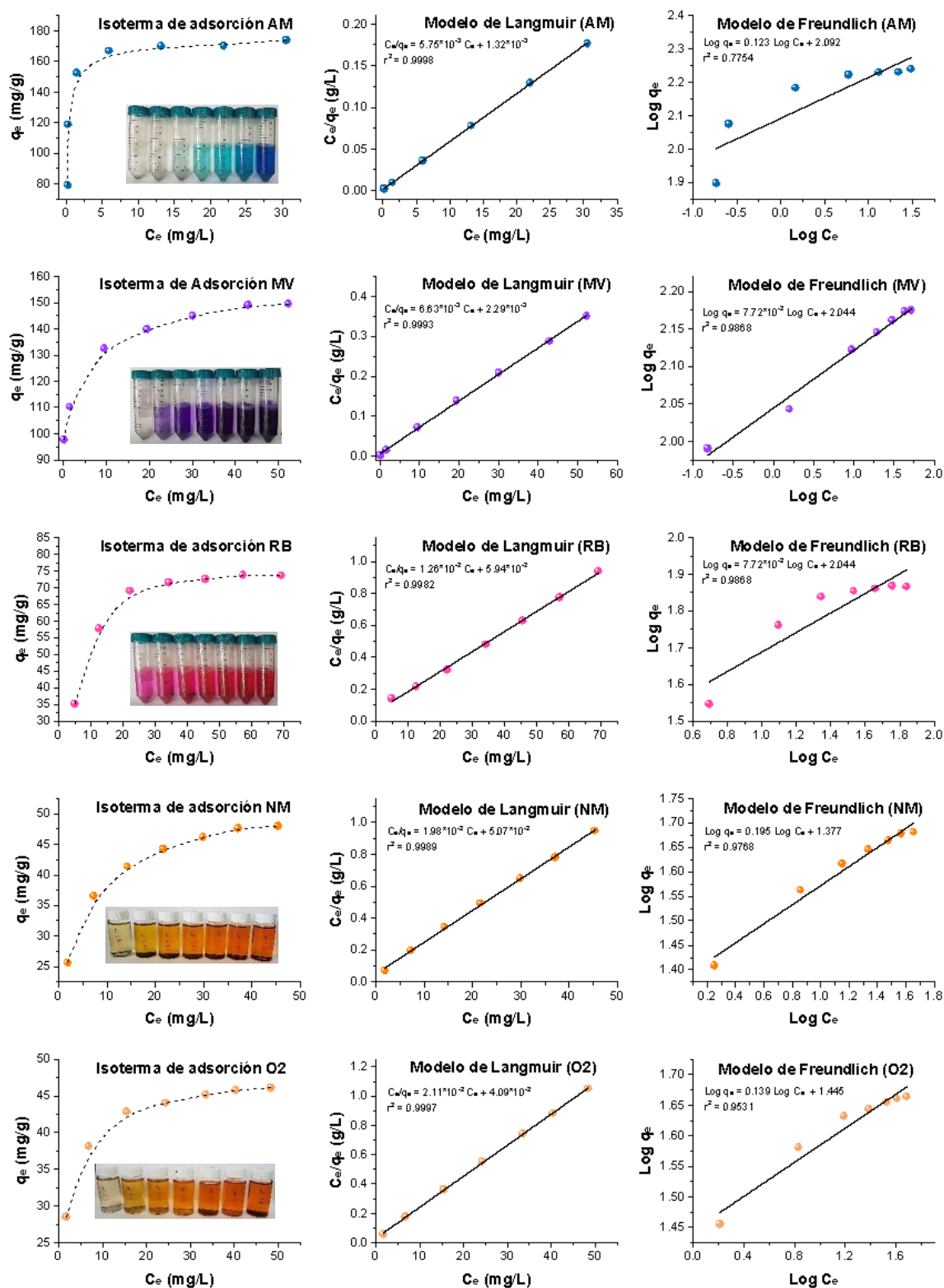


Figura 62. Modelos de isotermas de adsorción para colorantes.



### 3.4. EFECTO DEL PH EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

El pH es un factor determinante en los procesos de adsorción debido a que las interacciones adsorbente-adsorbato pueden variar significativamente en función de este parámetro. Esto generalmente ocurre cuando las interacciones de tipo electrostático tienen una influencia notable y tanto la carga en la superficie del material adsorbente como de las especies participantes son dependientes del pH del medio.

#### Procedimiento:

- **Metales:** para cada metal se prepararon 20 mL de soluciones acuosas (298 K) con una concentración de 250  $\mu\text{M}$ . El pH se ajustó en el rango de 3 a 8 para todos los metales, excepto el cobre (pH 3-6). A todas las muestras se les adicionaron 2 mg del compuesto D y se agitaron durante 24 horas, estableciendo la condición de equilibrio. Se tomaron alícuotas y se efectuaron algunas diluciones para determinar las concentraciones finales a través de espectroscopia de absorción atómica.
- **Colorantes:** en el caso de los colorantes se prepararon nueve soluciones (25 mL, 150  $\mu\text{M}$ ) a las que se les ajustó el pH en el intervalo de 3-11. Se añadieron 5 mg de cada compuesto previamente seleccionado y se desarrolló la misma metodología que para los metales, determinando las concentraciones a través de espectroscopia UV-Vis.

#### Análisis de resultados

En el caso de los cationes metálicos puede presentarse su precipitación en forma de hidróxidos a ciertos valores de pH. Debido a la baja solubilidad de estas sales, se tuvo en cuenta el rango de pH de trabajo para llevar a cabo los experimentos de adsorción y de esta forma, evitar el error de atribuir un aumento en la capacidad de adsorción de los compuestos empleados cuando realmente se trata de la precipitación del hidróxido metálico correspondiente. En la tabla 17 se indican los valores correspondientes de las constantes del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ). Teniendo en cuenta estos valores, así como la concentración de los cationes metálicos en cada experimento, se determinó el pH por encima del cual, la precipitación ocurre. El valor del pH se relaciona con el cociente de reacción ( $Q$ ), el cual permite establecer el sentido en el que el proceso debe avanzar para alcanzar el equilibrio. Las posibles relaciones entre  $Q$  y  $K_{ps}$  se resumen de la siguiente manera:

- Si  $Q > K_{ps}$ , hay precipitación hasta que  $Q = K_{ps}$
- Si  $Q = K_{ps}$ , existe un equilibrio (disolución saturada)
- Si  $Q < K_{ps}$ , el sólido se disuelve hasta que  $Q = K_{ps}$

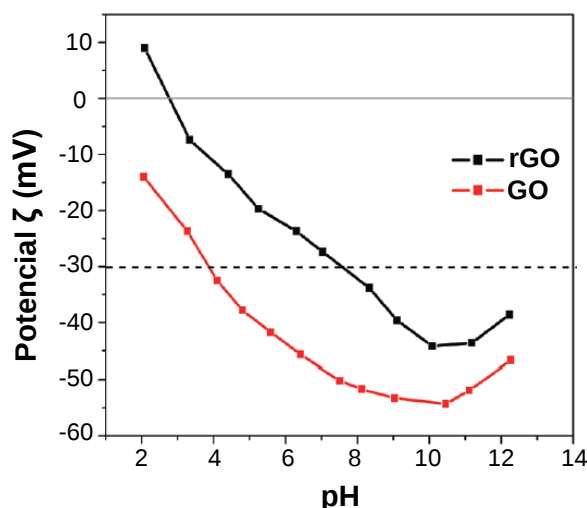
**Tabla 17. Hidróxidos metálicos y sus constantes de producto de solubilidad a 25°C.**

| Hidróxido                 | $K_{ps}$             | pH donde $Q = K_{ps}$ |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|
| <b>Co(OH)<sub>2</sub></b> | $1,3 \cdot 10^{-15}$ | 8.36                  |
| <b>Cu(OH)<sub>2</sub></b> | $4,8 \cdot 10^{-20}$ | 6.14                  |
| <b>Cd(OH)<sub>2</sub></b> | $2,5 \cdot 10^{-14}$ | 9.00                  |
| <b>Ni(OH)<sub>2</sub></b> | $6,0 \cdot 10^{-16}$ | 8.19                  |
| <b>Pb(OH)<sub>2</sub></b> | $8,0 \cdot 10^{-16}$ | 8.25                  |

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se trabajó hasta pH 8 para los cationes  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  y pH 6 para  $\text{Cu}^{+2}$ .

La relación entre el pH y el potencial  $\zeta$  del GO y rGO se ha estudiado previamente [89,193,194]. El potencial  $\zeta$  en dispersión acuosa de los dos materiales se hace más negativo al incrementar el pH del medio, tal como se puede apreciar en la figura 63. Esto se atribuye principalmente a la deprotonación de los grupos carboxilo presentes en su estructura. También, se ha evidenciado que, para todos los valores de pH, el GO tiene un potencial  $\zeta$  más negativo que su correspondiente rGO, debido a que el proceso de reducción remueve parte de los grupos oxigenados en la red de carbono.

**Figura 63. Potencial  $\zeta$  de GO y rGO en dispersión acuosa en función del pH [193].**

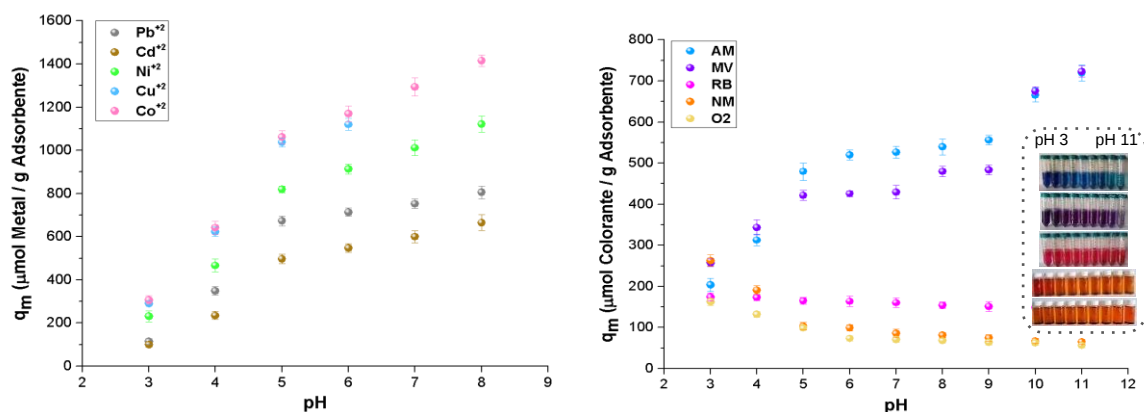


Fuente: KONKENA, B. Y VASUDEVAN, S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. J. Phys. Chem. Lett, 2012, vol. 3. Pag. 867–872.

Además, es importante tener presente que algunos grupos funcionales de los colorantes pueden proporcionarles una carga diferente a sus moléculas dependiendo del pH de la solución. Esto se asocia a los valores de  $pK_a$  que se indicaron en la tabla 11.

Los estudios de adsorción revelaron que la capacidad de adsorción de los materiales seleccionados depende significativamente del pH en la mayoría de los casos, tal como se puede apreciar en la figura 64.

**Figura 64. Capacidad de adsorción de los composites seleccionados para a) cationes metálicos y b) colorantes en función del pH.**



Para las especies catiónicas se evidenció una mayor capacidad de adsorción al incrementar el pH y el efecto fue bastante notable. Los compositos D y E se seleccionaron para la adsorción de los metales y los colorantes catiónicos (AM y MV), respectivamente. Los dos materiales son derivados del óxido de grafeno más oxidado (GO24h) y por lo tanto, al presentar mayor cantidad de grupos carboxilo en su estructura, la densidad de carga negativa asociada a la superficie carbonácea también aumenta con el pH del medio [194]. Esto les permite establecer un mayor número de interacciones de tipo electrostático efectivas con las especies catiónicas.

En el caso de la rodamina B, la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente al incrementar el pH debido a que el grupo carboxilo ( $pK_a = 3.1$ ) de las moléculas se desprotona, incrementando las repulsiones electrostáticas con la superficie cargada negativamente del composito B, derivado del GO12h. El hecho de que la capacidad de adsorción no disminuya considerablemente puede ser producto del establecimiento de interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking*, las cuales contribuyen a que los grupos carboxilo de las moléculas se orienten alejados de los grupos oxigenados de la red de grafeno.

El incremento del pH también disminuyó la capacidad de adsorción de los colorantes aniónicos con el composito Br. El efecto fue un poco mayor que el observado para la rodamina B y esto se debe a que las interacciones electrostáticas entre los grupos sulfonatos de las moléculas y la superficie carbonácea cargada negativamente son meramente repulsivas. Sin embargo, el proceso de reducción al que se sometió este composito, también posibilita que se establezcan interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking* que contrarrestan en alguna medida dichas interacciones de repulsión. Esta hipótesis puede explicar el por qué la capacidad de adsorción de este material no decrece demasiado con el aumento del pH.

En general, los resultados observados del efecto del pH, concuerdan con otros estudios que se han reportado en la literatura [117,189].

**3.5. Cinéticas de adsorción.** Los procesos de adsorción generalmente implican cuatro pasos diferentes: a) transferencia externa de masa en la fase líquida, b) difusión en la interfaz, c) transferencia de masa intraparticular y d) adsorción en los sitios activos [191]. Sin embargo, de los cuatro pasos, el efecto de la difusión en la interfaz y la adsorción en los sitios activos sobre la cinética de adsorción es insignificante, mientras que la transferencia de masa externa y la transferencia de masa intraparticular afectan considerablemente a la cinética del proceso [117]. La cinética de adsorción de los cationes metálicos y los colorantes orgánicos se estudió mediante los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, descritos brevemente en las secciones 1.12.1 y 1.12.2.

**Procedimiento:**

- **Metales:** para cada metal se preparó una solución acuosa 50  $\mu\text{M}$  (V: 0.25 L, 298 K, pH: 5). En  $t=0$  se adicionaron 20 mg del composito D bajo agitación constante y se tomaron alícuotas cada cierto tiempo hasta completar una hora. Se efectuaron las diluciones necesarias para determinar las concentraciones finales a través de espectroscopia de absorción atómica. Los valores experimentales de  $q_e$  se determinaron midiendo la concentración final después de 24 horas.
- **Colorantes:** para cada colorante se preparó una solución acuosa 50  $\mu\text{M}$  (V: 0.25 L, 298 K, pH: 7). En  $t=0$  se adicionaron 50 mg del composito previamente seleccionado (sección 3.2). En lo demás, se empleó la misma metodología que para los cationes metálicos, determinando las concentraciones por espectroscopia UV-Vis.

**Análisis de resultados**

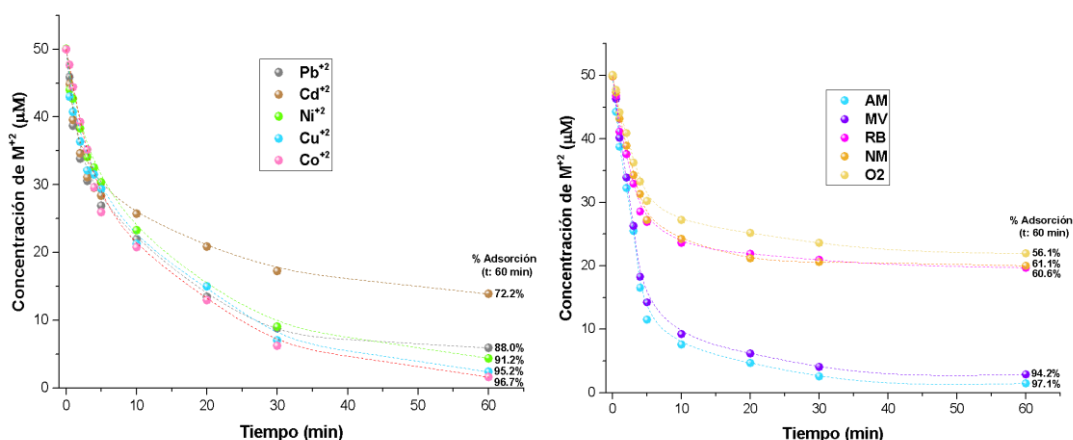
En la figura 65 se observa que la cinética de adsorción de los dos grupos de sustancias adsorbidas y se indican las respectivas eficiencias de remoción para las condiciones en que se realizaron los experimentos. Evidentemente, la concentración de cada sustancia adsorbida disminuye con el tiempo y la pendiente relacionada con la tasa de adsorción es alta durante los primeros minutos, especialmente para las especies catiónicas, donde también se determinaron los porcentajes más altos de remoción. La alta tasa de adsorción en las etapas iniciales puede deberse a la disponibilidad de un gran número de sitios vacantes que se saturan con el tiempo. Además, el equilibrio

empieza a establecerse a partir de una hora, principalmente en el caso de los colorantes.

Este estudio también permitió confirmar que la capacidad de adsorción de los materiales empleados es mayor para los cationes metálicos, teniendo en cuenta que, aunque se trabajó a la misma concentración en todos los casos, con los metales se adicionó menos de la mitad del compuesto seleccionado en comparación con los colorantes (20 mg vs 50 mg).

Los correspondientes modelos de pseudo primer y segundo orden se construyeron a partir de los datos de las cinéticas de adsorción y los parámetros determinados a partir de estas gráficas se encuentran especificados en las tablas 18 y 19.

**Figura 65. Cinéticas de adsorción de cationes metálicos y colorantes orgánicos.**



**Figura 66. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para cationes metálicas (T: 25 °C, C<sub>0</sub>: 50 µM, 0.25 L, pH: 5, 20 mg compuesto D).**

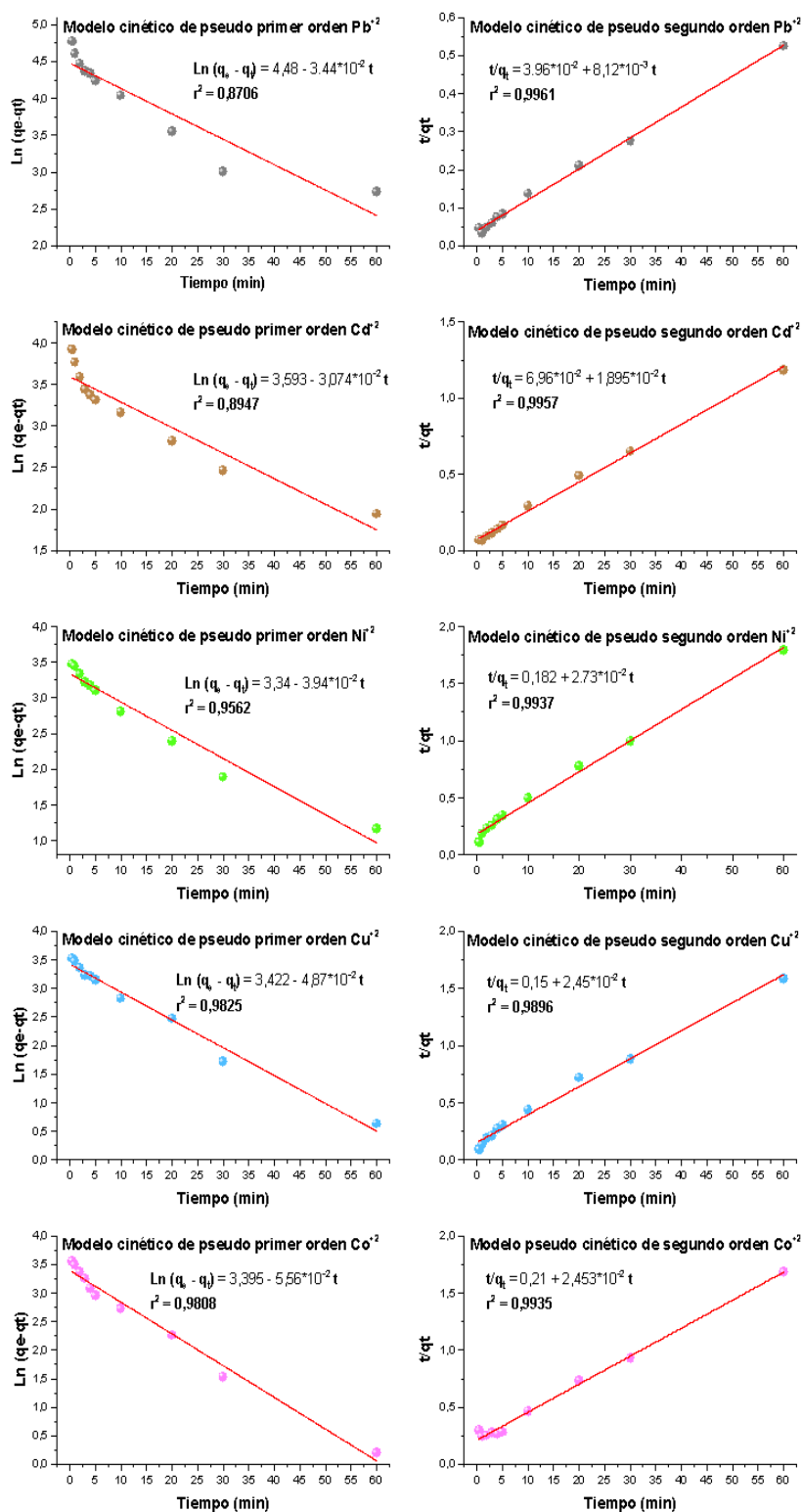
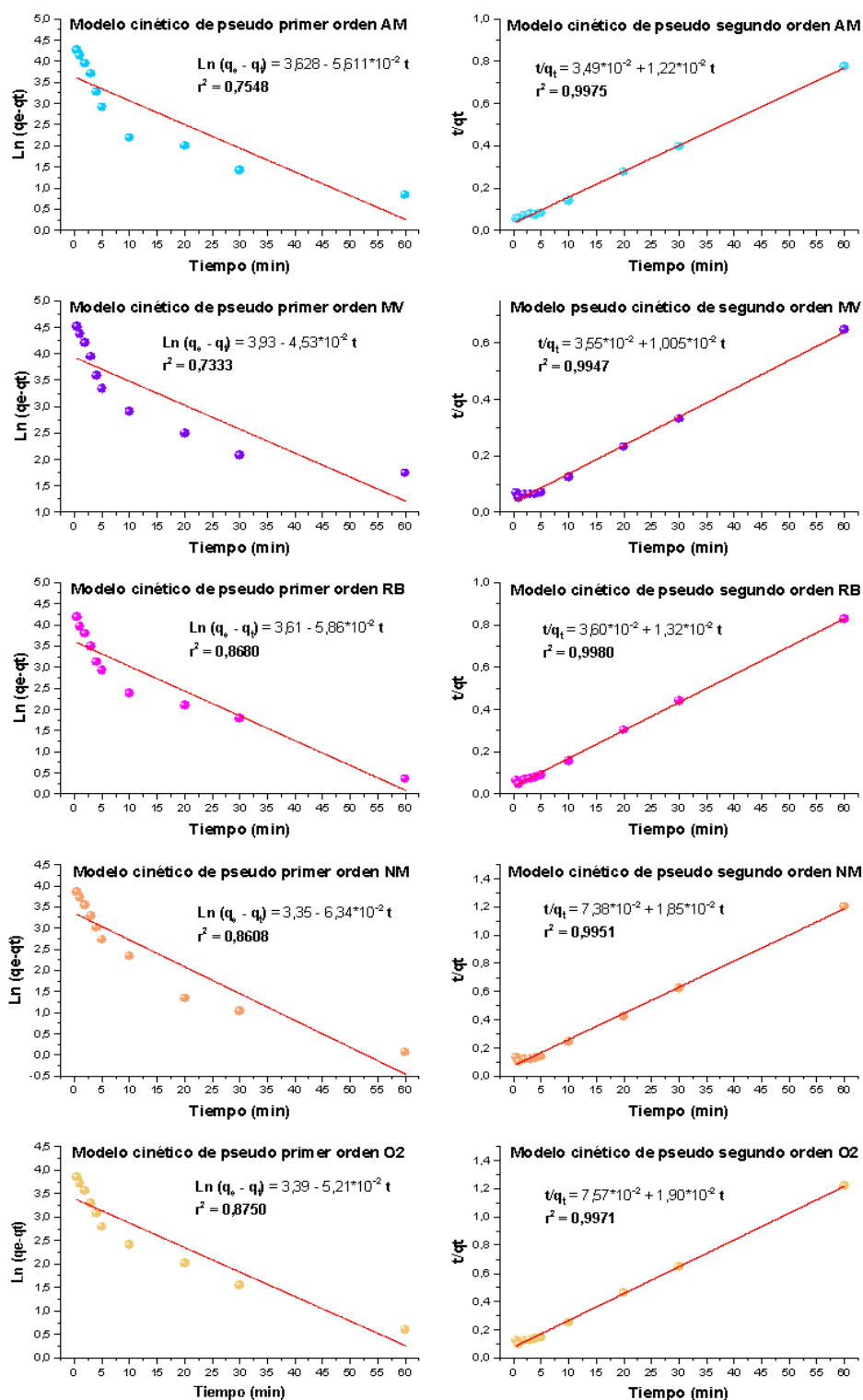


Figura 67. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para cationes metálicos (T: 25 °C, C<sub>0</sub>: 50 µM, 0.25 L, pH: 5, 50 mg compuesto).



**Tabla 18. Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción para cationes metálicos.**

| Modelo                             | Constantes                          | Catión metálico – Composito adsorbente |                       |                       |                       |                       |
|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                    |                                     | Pb <sup>+2</sup> - D                   | Cd <sup>+2</sup> - D  | Ni <sup>+2</sup> - D  | Cu <sup>+2</sup> - D  | Co <sup>+2</sup> - D  |
| q <sub>e</sub> experimental (mg/g) |                                     | 126.9                                  | 54.6                  | 35.8                  | 37.4                  | 38.9                  |
| Pseudo-primer orden                | k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | 3.44*10 <sup>-2</sup>                  | 3.07*10 <sup>-2</sup> | 3.94*10 <sup>-2</sup> | 4.87*10 <sup>-2</sup> | 5.56*10 <sup>-2</sup> |
|                                    | q <sub>e</sub> (mg/g)               | 88.2                                   | 36.3                  | 28.2                  | 30.6                  | 29.8                  |
|                                    | r <sup>2</sup>                      | 0.8706                                 | 0.8947                | 0.9562                | 0.9825                | 0.9808                |
| Pseudo-segundo orden               | k <sub>2</sub> (g/mg.min)           | 8.12*10 <sup>-3</sup>                  | 1.9*10 <sup>-2</sup>  | 2.73*10 <sup>-2</sup> | 2.45*10 <sup>-2</sup> | 2.45*10 <sup>-2</sup> |
|                                    | q <sub>e</sub> (mg/g)               | 123.4                                  | 52.6                  | 36.6                  | 40.8                  | 40.8                  |
|                                    | r <sup>2</sup>                      | 0.9961                                 | 0.9957                | 0.9937                | 0.9896                | 0.9935                |

**Tabla 19. Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción para colorantes orgánicos**

| Modelo                             | Constantes                          | Catión metálico – Composito adsorbente |                       |                       |                       |                       |
|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                    |                                     | AM - E                                 | MV - E                | RB - B                | NM - Br               | O2 - Br               |
| q <sub>e</sub> experimental (mg/g) |                                     | 78.5                                   | 97.3                  | 76.2                  | 52.8                  | 49.9                  |
| Pseudo-primer orden                | k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | 5.61*10 <sup>-2</sup>                  | 4.53*10 <sup>-2</sup> | 5.86*10 <sup>-2</sup> | 1.85*10 <sup>-2</sup> | 7.57*10 <sup>-2</sup> |
|                                    | q <sub>e</sub> (mg/g)               | 37.6                                   | 50.9                  | 36.9                  | 28.5                  | 29.7                  |
|                                    | r <sup>2</sup>                      | 0.7548                                 | 0.7333                | 0.8680                | 0.8608                | 0.8750                |
| Pseudo-segundo orden               | k <sub>2</sub> (g/mg.min)           | 4.27*10 <sup>-3</sup>                  | 2.84*10 <sup>-3</sup> | 4.83*10 <sup>-3</sup> | 4.63*10 <sup>-3</sup> | 4.77*10 <sup>-3</sup> |
|                                    | q <sub>e</sub> (mg/g)               | 81.9                                   | 99.5                  | 75.8                  | 54.1                  | 52.6                  |
|                                    | r <sup>2</sup>                      | 0.9975                                 | 0.9947                | 0.9980                | 0.9951                | 0.9971                |

Como se ha reportado en estudios previos, se encontró que el modelo cinético de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales, lo cual se evidencia a partir de la linealidad y los respectivos valores de los coeficientes de correlación.

Los valores de q<sub>e</sub> determinados a partir de este modelo también son consistentes con los que se determinaron experimentalmente en la selección de los compositos con mayor capacidad de adsorción.

### **3.6. DEGRADACIÓN DE COLORANTES VÍA FENTON HETEROGÉNEO**

Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de los compositos magnéticos previamente seleccionados a través de la degradación de los colorantes modelo vía Fenton heterogéneo.

### **Procedimiento:**

- Los experimentos se diseñaron comparando la actividad catalítica de las nanopartículas de magnetita y cada uno de los compositos magnéticos previamente seleccionados. Estos primero se saturaron antes de emplearse en los procesos de degradación con el fin de descartar que la concentración inicialmente disminuyera debido a su capacidad de adsorción. Se prepararon soluciones acuosas 50  $\mu\text{M}$  de cada colorante (V: 0.25 L, pH 3-4, 298 K) y peróxido de hidrógeno (0.1 M). Cada una de estas soluciones se adicionó al composito previamente saturado y se determinó la concentración en diferentes tiempos hasta completar 3 horas, empleando espectroscopia UV-Vis. Cada experimento se repitió cuatro ciclos más, pero sólo se evaluó la concentración final para determinar el porcentaje de degradación en el periodo de 3 horas.

**Nota:** Fue esencial mantener agitación constante en el sistema para dispersar homogéneamente los materiales que actúan como catalizadores y evitar de esta forma que precipiten, condición en la cual se observó que su actividad catalítica decrece considerablemente.

### **Análisis de resultados**

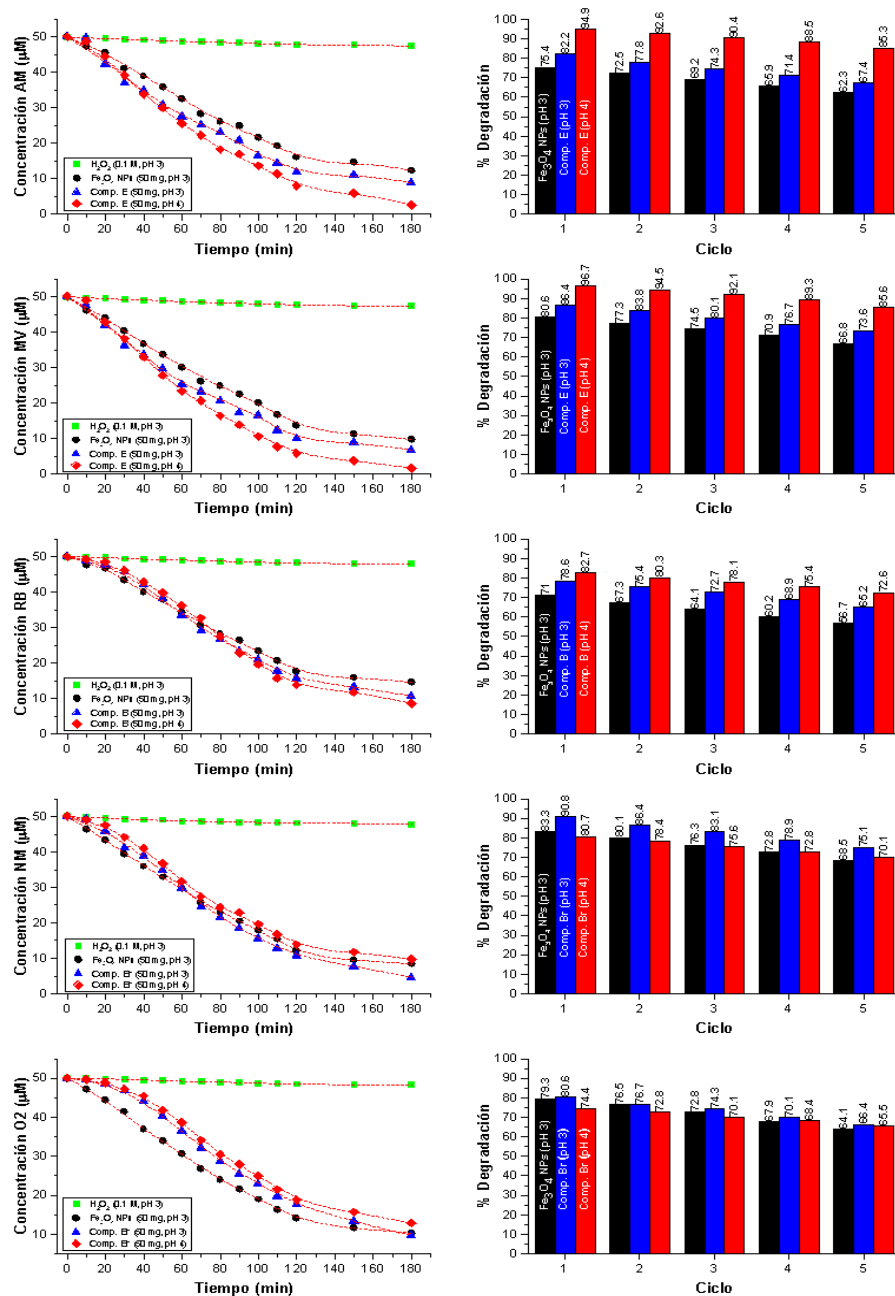
La cinética del primer ciclo de degradación para cada colorante se muestra en la figura 68 y en las gráficas del frente se especifican los porcentajes de degradación en cada ciclo que se llevó a cabo. A continuación, se discuten las consideraciones más importantes:

- La capacidad degradativa del peróxido de hidrógeno es muy baja en ausencia de un catalizador que promueva su descomposición en las especies radicalarias propias del proceso Fenton.
- Los compositos empleados presentaron mayor capacidad degradativa que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs a pH 3. También, es importante señalar, que los compositos se saturaron previamente a los experimentos de degradación para descartar una disminución en la concentración de los colorantes debida al proceso de adsorción. En estas condiciones, cada composito debió degradar inicialmente las moléculas adsorbidas en el proceso de saturación para liberar sitios activos que les permitieran degradar las moléculas presentes en solución. Es por esta razón que la tasa de degradación fue mayor para las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs durante los primeros minutos y con esto se esperaba que si los materiales no se hubieran

saturado, el porcentaje de remoción (adsorción + degradación) hubiese sido aún mayor en el periodo de tiempo en que se llevaron a cabo los experimentos.

- La degradación de las moléculas de colorantes ocurre principalmente en la interfaz sólido-líquido de los compositos magnéticos, donde la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) es producto de la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por los sitios activos ( $\equiv \text{Fe}^{2+}/\equiv \text{Fe}^{3+}$ ) de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. De acuerdo a estudios previos [72,195,196], la capacidad degradativa de las nanopartículas de magnetita soportadas en materiales a base de grafeno se potencializa a través de un efecto sinérgico entre los dos materiales principalmente por los siguientes factores: (1) el GO/rGO actúa como una superficie de anclaje donde las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs se encuentran uniformemente distribuidas, inhibiendo su aglomeración y favoreciendo los procesos de transferencia de masa. En este punto vale la pena señalar que, aunque en los experimentos se empleó la misma cantidad de magnetita y de compositos (50 mg), estos últimos sólo contienen alrededor de un 75% de magnetita. Sin embargo, las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs formadas durante la funcionalización *in situ* presentan un tamaño reducido que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs sin funcionalizar, tal como se evidenció en los análisis TEM. Las NPs más pequeñas presentan una mayor relación superficie-volumen, lo cual se traduce en un mayor número de interacciones con las moléculas circundantes y una mayor actividad catalítica [134]. Otro aspecto importante tiene que ver con la distribución homogénea de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs soportadas a la red de carbono, en contraposición a las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs dispersas en medio acuoso que presentan una mayor tendencia a aglomerarse, lo cual reduce su actividad catalítica [196]; (2) la superficie carbonácea adsorbe las moléculas de colorante y las mantiene en la proximidad de los sitios activos donde se generan las especies radicalarias; (3) los dominios conjugados presentes en la estructura del GO/rGO, les confiere un comportamiento de materiales semiconductores que facilita la transferencia de electrones en el proceso Fenton con los sitios activos y permite una regeneración más eficiente de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  en las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.

Figura 68. Cinética de degradación vía Fenton heterogéneo de colorantes orgánicos, empleando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs y compositos magnéticos como catalizadores.



- También se determinó que el pH tiene un efecto notable en el proceso de degradación. Al trabajar a pH 4, se evidenció que la capacidad degradativa del composito E fue mayor que a pH 3 para los colorantes catiónicos. En el caso de

los colorantes aniónicos se observó el comportamiento opuesto con el composito Br y para la rodamina B, la diferencia no fue considerable al emplear el composito B. Estos resultados se relacionan directamente con la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales empleados a los dos valores de pH en que se trabajó, es decir, se evidenció un mayor porcentaje de degradación al pH en el cual cada material también presentó una mayor capacidad de adsorción. Dicho comportamiento, refuerza la hipótesis de que la adsorción debida al GO/rGO permite aproximar las moléculas de los colorantes a la interfaz con las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs soportadas en la red de carbono, donde se generan los radicales que permiten la degradación de estos compuestos.

- En cuanto a la reusabilidad de los materiales, se encontró que su capacidad catalítica disminuyó paulatinamente con cada ciclo. Además, dicho decaimiento fue mayor a pH 3 y esto puede atribuirse presumiblemente a que las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs se solubilizan a una mayor velocidad a este pH [197,198].

#### 4. CONCLUSIONES

Se logró la obtención de diferentes compositos magnéticos a base de grafeno, a través de la funcionalización de óxidos de grafeno (GO12h/GO24h) con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. La estrategia desarrollada consistió en la formación *in situ* de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs a través de la oxidación parcial de  $\text{Fe}^{+2}$ , empleando dispersiones acuosas de óxido de grafeno como medio de reacción. Se considera que los grupos oxigenados del GO logran coordinar los átomos de hierro y luego procede la nucleación y crecimiento de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs en la red de carbono. Además de variar la proporción del precursor de  $\text{Fe}^{+2}$  para sintetizar materiales con diferente carga de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (~50-75% p/p), cierta cantidad de los materiales obtenidos se redujo químicamente con hidroxilamina lo que derivó en la obtención de otro conjunto de materiales con una estructura a base de

rGO. La ruta de síntesis desarrollada es sencilla y relativamente económica, por lo que eventualmente podría escalarse para la obtención masiva de estos materiales.

Las diferentes técnicas espectroscópicas proporcionaron información fundamental acerca de la estructura de los materiales obtenidos como, por ejemplo, el nivel de oxidación y grupos oxigenados asociados a la estructura carbonácea, el tamaño y distribución de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs en la red de grafeno, entre otros aspectos. Los análisis mediante fisisorción de nitrógeno permitieron conocer detalles interesantes en cuanto a la relación del contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs con el área superficial y los tamaños y volúmenes de poro. El estudio de las propiedades magnéticas permitió determinar valores de  $M_s$  en el rango de 44-66 emu/g, los cuales son adecuados para manipular y extraer los materiales en medio acuoso con la ayuda de un campo magnético externo. La información obtenida a través de todo el proceso de caracterización posteriormente permitió relacionar la estructura de los materiales sintetizados con su capacidad de adsorción de las especies modelo que se escogieron.

El proceso de adsorción de los composites magnéticos puede describirse apropiadamente con la isoterma de Langmuir y el modelo cinético de pseudo segundo orden. Además, se determinó que la capacidad de adsorción de estos materiales fue influenciada principalmente por los siguientes factores:

- ✓ *El pH de la solución:* para los colorantes se lograron capacidades de adsorción en el rango de 140-512  $\mu\text{mol/g}$  y para los cationes metálicos entre 513-1067  $\mu\text{mol/g}$  a pH 7 y 5, respectivamente. Sin embargo, se encontró que la capacidad de adsorción puede cambiar considerablemente en función del pH, teniendo en cuenta que las interacciones de tipo electrostático entre los grupos oxigenados propios de la red de carbono y las especies en solución son dependientes de este parámetro. La adsorción en pH alcalino fue favorable para especies cargadas positivamente como los cationes metálicos (pH 7-8) y los colorantes AM y MV (pH 10-11). En contraposición, la adsorción de las especies aniónicas (NM y O2) fue más favorable en medios ácidos (pH 3-4). En el caso de la rodamina B, al tratarse

de una molécula anfótera, no se observó un efecto considerable del pH en cuanto a su adsorción por parte del composito B.

- ✓ *El contenido de magnetita:* de acuerdo a los análisis de las propiedades texturales, la cantidad de magnetita con que se funcionalizó la estructura carbonácea, modificó notablemente el área superficial de los materiales y esto se vió reflejado en su capacidad de adsorción. Para los cationes metálicos el área superficial no tuvo un efecto considerable y predominó el nivel de oxidación del composito D. Sin embargo, en el caso de los colorantes orgánicos, los compositos B, Br y E presentaron algunos de los valores más altos de área superficial al igual que de diámetros y volúmenes de poro promedio y presumiblemente esto les permite tener interacciones más efectivas con las moléculas de colorantes que son comparativamente más voluminosas que los cationes metálicos.
- ✓ *El nivel de oxidación de la estructura carbonácea:* las interacciones electrostáticas de atracción y de repulsión son favorables cuanto mayor es el nivel de oxidación de la red de carbono con especies catiónicas y aniónicas, respectivamente. Por el contrario, los materiales más reducidos se perfilan más como adsorbentes que establecen un mayor número de interacciones tipo  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking* lo que les confiere una mayor capacidad de adsorción de especies aniónicas aromáticas.

Los compositos magnéticos seleccionados presentaron una mayor actividad catalítica en el proceso Fenton comparada con las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs solas y esto se atribuye al efecto sinérgico de los dos materiales componentes. La estructura a base de grafeno actúa como plataforma para el anclaje y la distribución homogénea de las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Además, los grupos oxigenados y dominios aromáticos presentes en la red de carbono son los que confieren el carácter adsorbente a los compositos. Por otra parte, las  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs aportan las propiedades magnéticas y permiten una fácil manipulación y extracción de los materiales en medio acuoso. Estas nanopartículas también desempeñan el rol principal como catalizador de las reacciones propias del proceso Fenton, a través de las cuales se lleva a cabo la degradación de los colorantes

orgánicos. En este sentido, la capacidad adsorbente de los materiales empleados y el pH fueron los factores que mayor influencia tuvieron en la eficiencia de este proceso. Se lograron porcentajes de degradación alrededor del 95% con los colorantes catiónicos y mayores al 80% en el caso de los aniónicos, empleando concentraciones relativamente altas de cada colorante.

## 5. RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta que el composito que presentó la mayor capacidad de adsorción de los cationes metálicos es derivado del GO24h y presenta la relación más baja en cuanto al contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs en el rango empleado, se recomienda explorar materiales que presenten un mayor nivel de oxidación de la estructura carbonácea y un porcentaje más bajo de óxido de hierro. Estas modificaciones permitirían aprovechar en mayor medida la funcionalidad de los grupos oxigenados presentes en la red de carbono, a los cuales se atribuye la capacidad de adsorción de estas especies. También es interesante emplear un mayor espectro de cationes, donde se varíe, por ejemplo, el estado de oxidación de los metales y los contraiones presentes en las sales que los contienen, proporcionando una comprensión más detallada del proceso de adsorción de estas especies, lo cual a su vez permitiría sugerir modificaciones estructurales de los materiales adsorbentes que mejoren su capacidad de adsorción de acuerdo a las necesidades puntuales de la aplicación.
- En el caso de los colorantes catiónicos se recomienda preparar compositos con una composición similar al del material E, pero con un mayor nivel de oxidación en la estructura carbonácea que incremente el número de grupos oxigenados y permita establecer más interacciones electrostáticas efectivas con estas moléculas. En el caso de los colorantes aniónicos es factible que un composito

con una estructura más reducida mejore su capacidad de adsorción, al hacer más favorables las interacciones  $\pi \rightarrow \pi$  *stacking* establecidas entre moléculas aromáticas y los dominios conjugados de la red de grafeno.

- Tanto en la adsorción de metales como moléculas orgánicas se recomienda estudiar el efecto de la temperatura y la fuerza iónica en el proceso de adsorción. Estos parámetros también pueden tener un efecto notable en la capacidad de adsorción de los compositos empleados, tal como se evidenció con el pH.
- Estudiar con mayor detalle el proceso degradativo vía Fenton heterogéneo, evaluando otros parámetros experimentales como la temperatura, concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y cantidad de catalizador que se adiciona. Esto permitirá determinar con mayor precisión las condiciones óptimas a aplicar en un proceso real. También es importante llevar a cabo un seguimiento del proceso degradativo empleando técnicas analíticas (ej. cromatografía, espectrometría de masas) que permitan obtener información acerca del mecanismo de reacción y los subproductos de degradación, con el propósito de evaluar si las especies finales efectivamente corresponden a los productos esperados en un proceso de mineralización ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) o si corresponde a sustancias que pueden presentar una toxicidad mayor que las moléculas de las cuales proceden. También se recomienda explorar la aplicación de estos compositos en procesos de remediación de aguas contaminadas con otras especies orgánicas como pesticidas, fármacos o hidrocarburos.
- Una estrategia llevar a cabo un proceso de remediación de aguas con moléculas orgánicas como los colorantes empleados, puede abordarse realizando los procesos de adsorción y degradación por separado. Es decir, inicialmente se pueden optimizar las condiciones del proceso de adsorción en un sistema y luego, transferir los compositos con las especies adsorbidas de interés a un reactor donde se ajusten las condiciones óptimas del proceso de degradación vía Fenton heterogéneo. Esta recomendación puede ser útil por ejemplo en un

proceso en el cual se requiera tratar grandes volúmenes de agua y donde añadir directamente el peróxido de hidrogeno, conllevaría a que esta sustancia se encuentre muy diluida, disminuyendo la tasa de degradación considerablemente.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHMID, Günter. Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons, WILEY-VCH, Weinheim, 2004, ed. 2. doi:10.1006/mthe.2002.0686.
- [2] RAO, Chintamani Nagesa Ramachandra; MÜLLER, Achim y CHEETHAM, Anthony K. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications. WILEY-VCH, Weinheim, 2004. doi:10.1002/352760247X.ch17.
- [3] HORNYAK, Gabor L.; Moore, Jhon J.; Tibbals, H. F. y Dutta, Joydeep. Fundamentals of nanotechnology. Taylor & Francis Group, 2009. doi:10.1109/MNANO.2009.934215.
- [4] LI, Z. Q.; LU, C.; XIA, Z.; ZHOU, Y. y LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Carbon N. Y., 2007, vol. 45, no 8, p. 1686-1695. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038.
- [5] TERRONES, Mauricio; BOTELLO-MÉNDEZ, Andres; CAMPOS-DELGADO, Jessica; LÓPEZ-URÍAS, Florentino; VEGA-CANTÚ, Yadira; RODRÍGUEZ-MACÍAS, Fernando J.; ELÍAS, Ana L.; MUÑOZ-SANDOVAL, Emilio; CANO-MÁRQUEZ, Abraham; CHARLIER, Jean-Christophe y TERRONES, Humberto. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. Nano today, 2010, vol. 5, no 4, p. 351-372. doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010.
- [6] WISSLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. Journal of power sources, 2006, vol. 156, no 2, p. 142-150. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.064.
- [7] NOVOSELOV, Kostya S.; GEIM, K. S.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.; GRIGORIEVA, I. y FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 2004, vol. 306, no 5696, p. 666-669. doi:10.1126/science.1102896.
- [8] MARTÍNEZ-GUERRA, M. CIFUENTES-QUINTAL, E. y COSS. R. Grafeno: un paso hacia el futuro. *Rev. Interdiscip. En Nanociencia y Nanotecnología*, 2009, vol. 2, n.1, 15–23.

- [9] WONBONG, Choi; INDRANIL, Lahiri; RAGHUNANDAN, Seelaboyina y YONG SOO, Kang. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, vol. 35, no 1, p. 52-71. doi:10.1080/10408430903505036.
- [10] LI, QUING; MAHMOOD, NASIR; ZHU, JINGHAM; HOU, YANGLONG Y SUN, SHOUHENG. Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications. *Nano Today*, 2014, vol. 9, no 5, p. 668-683. doi:10.1016/j.nantod.2014.09.002.
- [11] POTTS, J.R.; D.R. DREYER, C.W. BIELAWSKI, R.S. RUOFF. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. (2011) 52: 5–25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [12] KUILA, T.; S. BOSE, A.K. MISHRA, P. KHANRA, N.H. KIM, J.H. LEE. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* (2012) 57: 1061–1105. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- [13] CHEN, D.; H. FENG, J. LI. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.* (2012) 112: 6027–6053. doi:10.1021/cr300115g.
- [14] PARK, S.; R.S. RUOFF. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* (2009) 4: 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58.
- [15] PAREDES, J.; S. VILLAR-RODIL, A. MARTÍNEZ-ALONSO, J. TASCÓN. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*. (2008) 24: 10560–10564. doi:10.1021/la801744a.
- [16] CHUA, C.K.; M. PUMERA. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* (2014) 43: 291–312. doi:10.1039/c3cs60303b.
- [17] DEEMER, E.M.; P.K. PAUL, F.S. MANCIU, C.E. BOTEZ, D.R. HODGES, Z. LANDIS, T. AKTER, E. CASTRO, R.R. CHIANELLI. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. *Mater. Sci. Eng. B.* (2017) 224: 150–157. doi:10.1016/j.mseb.2017.07.018.
- [18] CHEN, Z.; F. KAM, R. GOH, J. SONG, G. LIM, L. CHUA. Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity. *Chem. Mater.* (2013) 25: 2944–2949.

doi:10.1021/cm304123s.

- [19] KRISHNAMOORTHY, K.; M. VEERAPANDIAN, K. YUN, S.J. KIM. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* (2013) 53: 38–49. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.013.
- [20] PENDOLINO, F.; N. ARMATA, T. MASULLO, A. CUTTITTA. Temperature influence on the synthesis of pristine graphene oxide and graphite oxide. *Mater. Chem. Phys.* (2015) 164: 71–77. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.08.024.
- [21] CHUA, C.K.; Z. SOFER, M. PUMERA. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. Eur. J.* (2012) 18: 13453–13459. doi:10.1002/chem.201202320.
- [22] BRODIE, B. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans.* (1787) 96: 249–259.
- [23] STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* (1898) 31: 1481–1487. doi:10.1002/cber.18980310237.
- [24] HUMMERS, W.; R. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80: 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [25] MARCANO, D.; D. KOSYNKIN, J. BERLIN, A. SINITSKII, Z. SUN, A. SLESAREV, L. ALEMANY, W. LU, J. TOUR. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano.* (2010) 4: 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.
- [26] SUN, L.; B. FUGETSU. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* (2013) 109: 207–210. doi:10.1016/j.matlet.2013.07.072.
- [27] PENG, L.; Z. XU, Z. LIU, Y. WEI, H. SUN, Z. LI, X. ZHAO, C. GAO. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nat. Commun.* (2015) 6: 1–9. doi:10.1038/ncomms6716.
- [28] DREYER, DANIEL R.; TODD, ALEXANDER D.; BIELAWSKI, CHRISTOPHER W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no 15, p. 5288-5301. doi:10.1039/C4CS00060A.
- [29] LERF, A.; H. HE, M. FORSTER, J. KLINOWSKI. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B.* (1998) 102: 4477–4482. doi:10.1021/jp9731821.

- [30] GAO, W.; L. ALEMANY, L. CI, P. AJAYAN. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* (2009) *1*: 403–408. doi:10.1038/nchem.281.
- [31] PEI, S.; H. CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* (2012) *50*: 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [32] Mao, S.; H. Pu, J. Chen. Graphene oxide and its reduction: Modeling and experimental progress. *RSC Adv.* (2012) *2*: 2643–2662. doi:10.1039/c2ra00663d.
- [33] STANKOVICH, S.; D. DIKIN, R. PINER, K. KOHLHAAS, A. KLEINHAMMES, Y. JIA, Y. WU, S. NGUYEN, R. RUOFF. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* (2007) *45*: 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [34] WANG, G.X.; J. YANG, J. PARK, X.L. GOU, B. WANG, H. LIU, J. YAO. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C.* (2008) *112*: 8192–8195. doi:10.1021/jp710931h.
- [35] ZHOU, X.; J. ZHANG, H. WU, H. YANG, J. ZHANG, S. GUO. Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine : A Simple and Efficient Route to Graphene. *J. Phys. Chem.* (2011) *115*: 11957–11961. doi:10.1021/jp202575j.
- [36] MEI, X.; J. OUYANG. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon.* (2011) *49*: 5389–5397. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.019.
- [37] FAN, Z.; K. WANG, T. WEI, J. YAN, L. SONG, B. SHAO. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon.* (2010) *48*: 1686–1689. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.063.
- [38] CHEN, W.; L. YAN, P. BANGAL. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. C.* (2010) *114*: 19885–19890.
- [39] F. CATALDO, O. URSINI, G. ANGELINI. Graphite oxide and graphene nanoribbons reduction with hydrogen iodide. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.* (2011) *19*: 461–468. doi:10.1080/1536383X.2010.481064.
- [40] DE SILVA, K.; H. HUANG, M. YOSHIMURA. Progress of reduction of graphene oxide

- by ascorbic acid. *Appl. Surf. Sci.* (2018) 447: 338–346. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.243.
- [41] ESFANDIAR, A.; O. AKHAVAN, A. IRAJIZAD. Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide. *J. Mater. Chem.* (2011) 21: 10907–10914. doi:10.1039/c1jm10151j.
- [42] TRAN, D.; S. KABIRI, D. LOSIC. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. *Carbon N. Y.* (2014) 76: 193–202. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.067.
- [43] THAKUR, S.; N. KARAK. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon.* (2012) 50: 5331–5339. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.023.
- [44] SALAS, E.; Z. SUN, A. LU, J. TOUR. Reduction of Graphene Oxide via Bacterial Respiration. *ACS Nano.* (2010) 4: 4852–4856.
- [45] LAK, A. Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, 2013. doi:10.3191/thermalmed.25.43.
- [46] ROUQUEROL, F.; J. ROUQUEROL, K.S.W. SING, P. LLEWELLYN, G. MAURIN. Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications, 2<sup>nd</sup> ed., ELSEVIER, Amsterdam, 2014.
- [47] GRASSI, M.; G. KAYKIOGLU, V. BELGIORNO. Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer, Fisciano, 2012. doi:10.1007/978-94-007-3916-1.
- [48] SING, K.; D. EVERETT, R. HAUL, L. MOSCOU, R. PIEROTTI, J. ROUQUÉROL, T. SIEMIENIEWSKA. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* (1985) 57: 603–619.
- [49] GREGG, S.; K. SING. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed., ACADEMIC PRESS INC., London, 1982. doi:10.1149/1.2426447.
- [50] FISHER, L.; R. GAMBLE, J. MIDDLEHURST. The Kelvin equation and capillary condensation. *Nature.* (1981) 290.
- [51] BRUNAUER, S.; P. EMMETT, E. TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular

- Layers. *J. Am. Chem. Soc.* (1938) 60: 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [52] BARRETT, E.; L. JOYNER, P. HALENDA. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73: 373–380.
- [53] WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Dresden, 2012. doi:10.1515/9783110240238.
- [54] HUSSAIN, C.; B. KHARISOV. Advanced Environmental Analysis. Applications of Nanomaterials, Royal Society of Chemistry, Croydon, 2017. doi:10.1039/9781782623625.
- [55] WANG, J.; B. CHEN. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chem. Eng. J.* (2015) 281: 379–388. doi:10.1016/j.cej.2015.06.102.
- [56] YANG, X.; C. CHEN, J. LI, G. ZHAO, X. REN, X. WANG. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RSC Adv.* (2012) 2: 8821–8826. doi:10.1039/c2ra20885g.
- [57] YU, F.; Y. LI, S. HAN, J. MA. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere.* (2016) 153: 365–385. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.083.
- [58] GAO, Y.; Y. LI, L. ZHANG, H. HUANG, J. HU, S.M. SHAH, X. SU. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 368: 540–546. doi:10.1016/j.jcis.2011.11.015.
- [59] WANG, X. Nanomaterials as Sorbents to Remove Heavy Metal Ions in Wastewater Treatment. *J. Environ. Anal. Toxicol.* (2012) 02:. doi:10.4172/2161-0525.1000154.
- [60] O'SHEA, K.E.; D.D. DIONYSIOU. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, 2012. doi:10.1021/jz300929x.
- [61] GLAZE, W.H.; J.W. KANG, D.H. CHAPIN. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng. J. Int.*

- Ozone Assoc.* (1987) 9: 335–352. doi:10.1080/01919518708552148.
- [62] FENTON, H.J.H. Oxidation of Tartaric Acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* (1894) 65: 899–910. doi:10.1039/CT8946500899.
- [63] HABER F. AND WEISS J. Über the Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz. *Naturwissenschaft*, (1932), 51: 948 – 950.
- [64] LEGRINI, O.; E. OLIVEROS, A.M. BRAUN. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* (1993) 93: 671–698. doi:10.1021/cr00018a003.
- [65] ANDREOZZI, R.; V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* (1999) 53: 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [66] MUNOZ, M., DE PEDRO, Z. M., CASAS, J. A., y RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 176, p. 249-265. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.003.
- [67] HIGGINBOTHAM, A.L.; D. V. KOSYNKIN, A. SINITSKII, Z. SUN, J.M. TOUR. Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano.* (2010) 4: 2059–2069. doi:10.1021/nn100118m.
- [68] SIMOYI, R.H.; P. DE KEPPER, I.R. EPSTEIN, K. KUSTIN. Reaction between Permanganate Ion and Hydrogen Peroxide: Kinetics and Mechanism of the Initial Phase of the Reaction'. *Inorg. Chem.* (1986) 25: 538–542.
- [69] SHAFIROVICH, V.; S. V. LYMAR. Nitroxyl and its anion in aqueous solutions: Spin states, protic equilibria, and reactivities toward oxygen and nitric oxide. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2002) 99: 7340–7345. doi:10.1073/pnas.112202099.
- [70] SCHWERTMAN, U.; R. CORNELL. *Iron Oxides in the Laboratory*, 2000. doi:10.1180/minmag.1992.056.383.20.
- [71] YANG, K.; B. CHEN, X. ZHU, B. XING. Aggregation, Adsorption, and Morphological Transformation of Graphene Oxide in Aqueous Solutions Containing Different Metal Cations. *Environ. Sci. Technol.* 2016,. (2016) 50: 11066–11075.

doi:10.1021/acs.est.6b04235.

- [72] ZUBIR, N.A.; C. YACOU, J. MOTUZAS, X. ZHANG, J.C. DINIZ DA COSTA. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci. Rep.* (2014) 4: 1–8. doi:10.1038/srep04594.
- [73] GENG, Y.; S.J. WANG, J.K. KIM. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid Interface Sci.* (2009) 336: 592–598. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.005.
- [74] HERNANDEZ, Y.; V. NICOLOSI, M. LOTYA, F.M. BLIGHE, Z. SUN, S. DE, I.T. MCGOVERN, B. HOLLAND, M. BYRNE, Y.K. GUN'KO, J.J. BOLAND, P. NIRAJ, G. DUESBERG, S. KRISHNAMURTHY, R. GOODHUE, J. HUTCHISON, V. SCARDACI, A.C. FERRARI, J.N. COLEMAN. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* (2008) 3: 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [75] ZHAO, W.; P.H. TAN, J. LIU, A.C. FERRARI. Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl<sub>3</sub>: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133: 5941–5946. doi:10.1021/ja110939a.
- [76] CAI, M.; D. THORPE, D.H. ADAMSON, H.C. SCHNIEPP. Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 24992. doi:10.1039/c2jm34517j.
- [77] SAENKO, N.S. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory. *Phys. Procedia.* (2012) 23: 102–105. doi:10.1016/j.phpro.2012.01.026.
- [78] POPOVA, A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke Chem.* (2017) 60: 361–365. doi:10.3103/S1068364X17090058.
- [79] TRAN, M.H.; C.S. YANG, S. YANG, I.J. KIM, H.K. JEONG. Influence of graphite size on the synthesis and reduction of graphite oxides. *Curr. Appl. Phys.* (2014) 14: S74–S79. doi:10.1016/j.cap.2013.11.038.
- [80] MCALLISTER, M.J.; J. LI, D.H. ADAMSON, H.C. SCHNIEPP, A. A ABDALA, J. LIU, O.M. HERRERA-ALONSO, D.L. MILIUS, R. CAR, R.K. PRUD, I. A AKSAY. Expansion of Graphite. *Society.* (2007) 19: 4396–4404. doi:10.1021/cm0630800.

- [81] JEONG, H.-K.; Y.P. LEE, R.J.W.E. LAHAYE, M.-H. PARK, K.H. AN, I.J. KIM, C.-W. YANG, C.Y. PARK, R.S. RUOFF, Y.H. LEE. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. (2008) 155–158. doi:10.1021/ja076473o.
- [82] FELICIA, L.J.; J. PHILIP. Probing of field-induced structures and tunable rheological properties of surfactant capped magnetically polarizable nanofluids. *Langmuir*. (2013) 29: 110–120. doi:10.1021/la304118b.
- [83] HU, H.; H. YANG, P. HUANG, D. CUI, Y. PENG, J. ZHANG, F. LU, J. LIAN, D. SHI. Unique role of ionic liquid in microwave-assisted synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem. Commun.* (2010) 46: 3866. doi:10.1039/b927321b.
- [84] CUI, H.; W. REN, P. LIN, Y. LIU. Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *J. Exp. Nanosci.* (2013) 8: 869–875. doi:10.1080/17458080.2011.616541.
- [85] WANG, H.; Y. LIU, M. LI, H. HUANG, H.M. XU, R.J. HONG, H. SHEN. Multifunctional TiO<sub>2</sub> nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* (2010) 4: 1166–1169. doi:10.1039/b000000x.
- [86] LIU, M.; T. WEN, X. WU, C. CHEN, J. HU, J. LI, X. WANG. Synthesis of porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(vi) removal. *Dalt. Trans.* (2013) 42: 14710. doi:10.1039/c3dt50955a.
- [87] LAI, Q.; S. ZHU, X. LUO, M. ZOU, S. HUANG. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Adv.* (2012) 2: 3–8. doi:10.1063/1.4747817.
- [88] SAXENA, S.; T.A. TYSON, S. SHUKLA, E. NEGUSSE, H. CHEN, J. BAI. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* (2011) 99: 3–6. doi:10.1063/1.3607305.
- [89] LI, D.; M.B. MÜLLER, S. GILJE, R.B. KANER, G.G. WALLACE. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* (2008) 3: 101–105. doi:10.1038/nnano.2007.451.
- [90] ZHANG, J.; H. YANG, G. SHEN, P. CHENG, J. ZHANG, S. GUO. Reduction of graphene oxide via ascorbic acid. *Chem. Commun.* (2010) 46: 1112–1114. doi:10.1039/B917705A.

- [91] SI, Y.; E. SAMULSKI. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* (2008) 8: 1679–1682.
- [92] ASTM. Standard Test Methods for Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D 4187-82. *Annu. B. ASTM Stand.* (1985) 4187. [http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential#cite\\_note-0%5Cnhttp://www.astm.org/CONTACT/index.html](http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential#cite_note-0%5Cnhttp://www.astm.org/CONTACT/index.html).
- [93] ACIK, M.; G. LEE, C. MATTEVI, M. CHHOWALLA, K. CHO, Y.J. CHABAL. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* (2010) 9: 840–845. doi:10.1038/nmat2858.
- [94] GALANDE, C.; A.D. MOHITE, A. V. NAUMOV, W. GAO, L. CI, A. AJAYAN, H. GAO, A. SRIVASTAVA, R. BRUCE WEISMAN, P.M. AJAYAN. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* (2011) 1: 1–5. doi:10.1038/srep00085.
- [95] BERA, M.; CHANDRAVATI, P. GUPTA, P.K. MAJI. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2018) 18: 902–912. doi:10.1166/jnn.2018.14306.
- [96] RATTANA, T.; S. CHAIYAKUN, N. WITIT-ANUN, N. NUNTAWONG, P. CHINDAUDOM, S. OAEW, C. KEDKEAW, P. LIMSUWAN. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng.* (2012) 32: 759–764. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.009.
- [97] HOFFMANN, G.G.; G. DE WITH, J. LOOS. Micro-Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon allotropes. *Macromol. Symp.* (2008) 265: 1–11. doi:10.1002/masy.200850501.
- [98] FERRARI, A.C. y J. ROBERTSON. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* (2004) 362: 2477–2512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.
- [99] JORIO, A.; R. SAITO, G. DRESSELHAUS, M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in Graphene Related Systems. WILEY VCH, Weinheim, 2011.
- [100] KUDIN, K.N.; B. OZBAS, H.C. SCHNIEPP, R.K. PRUD'HOMME, I.A. AKSAY, R. CAR, R.K. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.*

- (2007) 8: 36–41. doi:10.1021/nl071822y.
- [101] WU, J.-B.; M.-L. LIN, X. CONG, H.-N. LIU, P.-H. TAN. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* (2018) 1822–1873. doi:10.1039/C6CS00915H.
- [102] FERRARI, A.C.; J.C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K.S. NOVOSELOV, S. ROTH, A.K. GEIM. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* (2006) 97: 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [103] FERRARI, A.C. y J. ROBERTSON. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* (2000) 61: 14 295.
- [104] CORNELL, R.M. y U. SCHWERTMANN. Introduction to the Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, WILEY VCH, 2<sup>nd</sup> ed. 2003 doi:10.1002/3527602097.ch1.
- [105] SHEBANOVA, O.N. y P. LAZOR. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* (2003) 174: 424–430. doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- [106] CHANDRA, V.; J. PARK, Y. CHUN, J.W. LEE, I. HWANG, K.S. KIM. Water- dispersible magnetite- reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano.* (2010) 4: 3979–3986. doi:10.1021/nn1008897.
- [107] XUE, Y.; H. CHEN, D. YU, S. WANG, M. YARDENI, Q. DAI, M. GUO, Y. LIU, F. LU, J. QU, L. DAI. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications. *Chem. Commun.* (2011) 47: 11689. doi:10.1039/c1cc14789g.
- [108] LU, J.; X.L. JIAO, D.R. CHEN, W. LI. Solvothermal Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoplates. *J. Phys. Chem. C.* (2009) 113: 4012–4017. doi:10.1021/jp810583e.
- [109] ZHANG, D.; Z. LIU, S. HAN, C. LI, B. LEI, M.P. STEWART, J.M. TOUR, C. ZHOU. Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) core-shell nanowires: Synthesis and magnetoresistance. *Nano Lett.* (2004) 4: 2151–2155. doi:10.1021/nl048758u.

- [110] ZHANG, L.; J. WU, H. LIAO, Y. HOU, S. GAO. Octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their assembled structures. *Chem. Commun.* (2009) 4378. doi:10.1039/b906636e.
- [111] ZHANG, D. L. SHANG, J. SHEN, Z. SHI, L. WU, C. TUNG, T. ZHANG. A mild one-step solvothermal route to truncated octahedral magnetite crystals. *Particuology*. (2014) 15: 51–55. doi:10.1016/j.partic.2013.02.015.
- [112] WANG, X. Z. ZHAO, J. QU, Z. WANG, J. QIU. Shape-control and characterization of magnetite prepared via a one-step solvothermal route. *Cryst. Growth Des.* (2010) 10: 2863–2869. doi:10.1021/cg900472d.
- [113] EIGLER, S. C. DOTZER, A. HIRSCH, M. ENZELBERGER, P. MÜLLER. Formation and Decomposition of CO<sub>2</sub> Intercalated Graphene Oxide. *Chem. Mater.* (2012) 24: 1276–1282. doi:10.1021/cm203223z.
- [114] GAO, W. G. WU, M.T. JANICKE, D.A. CULLEN, R. MUKUNDAN, J.K. BALDWIN, E.L. BROSHA, C. GALANDE, P.M. AJAYAN, K.L. MORE, A.M. DATTELBAUM, P. ZELENAY. Ozonated graphene oxide film as a proton-exchange membrane. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2014) 53: 3588–3593. doi:10.1002/anie.201310908.
- [115] SU, J. M. CAO, L. REN, C. HU. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties. *J. Phys. Chem. C.* (2011) 115: 14469–14477. doi:10.1021/jp201666s.
- [116] THOMMES, M. K. KANEKO, A. NEIMARK, J. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL, K. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution ( IUPAC Technical Report ). *Pure Appl. Chem.* (2015) 87: 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [117] RAMESHA, G.K. A V. KUMARA, H.B. MURALIDHARA, S. SAMPATH. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* (2011) 361: 270–7. doi:10.1016/j.jcis.2011.05.050.
- [118] WANG, X. S. HUANG, L. ZHU, X. TIAN, S. LI, H. TANG. Correlation between the adsorption ability and reduction degree of graphene oxide and tuning of adsorption of phenolic compounds. *Carbon N. Y.* (2014) 69: 101–112. doi:10.1016/j.carbon.2013.11.070.

- [119] MALIYEKKAL, S.M. T.S. SREEPRASAD, D. KRISHNAN, S. KOUSER, A.K. MISHRA, U. V. WAGHMARE, T. PRADEEP. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. *Small*. (2013) 9: 273–283. doi:10.1002/smll.201201125.
- [120] AL-KHATEEB, L.A. S. ALMOTIRY, M.A. SALAM. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. J.* (2014) 248: 191–199. doi:10.1016/j.cej.2014.03.023.
- [121] AGHIGH, A. V. ALIZADEH, H.Y. WONG, M.S. ISLAM, N. AMIN, M. ZAMAN. Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination*. (2015) 365: 389–397. doi:10.1016/j.desal.2015.03.024.
- [122] PENG, W. H. LI, Y. LIU, S. SONG. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J. Mol. Liq.* (2017) 230: 496–504. doi:10.1016/j.molliq.2017.01.064.
- [123] LIU, J. H. WANG, X. LI, W. JIA, Y. ZHAO, S. REN. Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel*. (2017) 189: 79–87. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.066.
- [124] YOUSEFI, M. M. DADASHPOUR, M. HEJAZI, M. HASANZADEH, B. BEHNAM, M. DE LA GUARDIA, N. SHADJOU, A. MOKHTARZADEH. Anti-bacterial activity of graphene oxide as a new weapon nanomaterial to combat multidrug-resistance bacteria. *Mater. Sci. Eng. C*. (2017) 74: 568–581. doi:10.1016/j.msec.2016.12.125.
- [125] PERREAULT, F. A. FONSECA DE FARIA, M. ELIMELECH. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* (2015) 44: 5861–5896. doi:10.1039/c5cs00021a.
- [126] GUBIN, S.P. Magnetic Nanoparticles, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- [127] WEI, Y. G. YIN, C. MA, Z. HUANG, X. CHEN, X. LIAO, Y. YAO, H. YIN. Synthesis and cellular compatibility of biomineralized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in tumor cells targeting peptides. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2013) 107: 180–188. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.01.058.
- [128] XU, L. J. WANG. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* (2012) 123–124: 117–126.

doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.028.

- [129] MOODLEY, P. F.J.E. SCHEIJEN, J.W. NIEMANTSVERDIET, P.C. THÜNE. Iron oxide nanoparticles on flat oxidic surfaces — Introducing a new model catalyst for Fischer – Tropsch catalysis. *Catal. Today.* (2010) 154: 142–148. doi:10.1016/j.cattod.2010.03.020.
- [130] GUAN, S. H.Z. LIU. Effect of an Iron Oxide Precursor on the N<sub>2</sub> Desorption Performance for an Ammonia Synthesis Catalyst †. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000) 39: 2891–2895. doi:10.1021/ie990695g.
- [131] ZHANG, S. X. ZHAO, H. NIU, Y. SHI, Y. CAI, G. JIANG. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *J. Hazard. Mater.* (2009) 167: 560–566. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.024.
- [132] HE, H. Y. ZHONG, X. LIANG, W. TAN, J. ZHU, C.Y. WANG. Natural magnetite: An efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Sci. Rep.* (2015) 5: 1–10. doi:10.1038/srep10139.
- [133] HOU, L. L. WANG, S. ROYER, H. ZHANG. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. *J. Hazard. Mater.* (2016) 302: 458–467. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.033.
- [134] GAO, L. J. ZHUANG, L. NIE, J. ZHANG, Y. ZHANG, N. GU, T. WANG, J. FENG, D. YANG, S. PERRETT, X. YAN. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* (2007) 2: 577–583. doi:10.1038/nnano.2007.260.
- [135] GAO, Y. G. WANG, H. HUANG, J. HU, S.M. SHAH, X. SU. Fluorometric method for the determination of hydrogen peroxide and glucose with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as catalyst. *Talanta.* (2011) 85: 1075–1080. doi:10.1016/j.talanta.2011.05.021.
- [136] WEI, H. E. WANG. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose detection. *Anal. Chem.* (2008) 80: 2250–2254. doi:10.1021/ac702203f.
- [137] DENG, J. X. WEN, Q. WANG. Solvothermal in situ synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity. *Mater. Res. Bull.* (2012) 47: 3369–3376. doi:10.1016/j.materresbull.2012.07.021.

- [138] NGUYEN, T.D. N.H. PHAN, M.H. DO, K.T. NGO. Magnetic  $\text{Fe}_2\text{MO}_4$  (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.* (2011) 185: 653–661. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.068.
- [139] LIU, L. S. LIU, Q. ZHANG, C. LI, C. BAO, X. LIU, P. XIAO. Adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) from aqueous solution onto graphene oxide. *J. Chem. Eng. Data.* (2012) 58: 209–216.
- [140] WU, X.L. L. WANG, C.L. CHEN, A.W. XU, X.K. WANG. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal. *J. Mater. Chem.* (2011) 21: 17353–17359. doi:10.1039/c1jm12678d.
- [141] MISHRA, A.K. S. RAMAPRABHU. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination.* (2011) 282: 39–45. doi:10.1016/j.desal.2011.01.038.
- [142] CHANDRA, V. J. PARK, Y. CHUN, J.W. LEE, I. HWANG, K.S. KIM. Water-Dispersible Magnetite Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. (2010) 4: 3979–3986.
- [143] ZHAO, G. J. LI, X. REN, C. CHEN, X. WANG. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45: 10454–10462. doi:10.1021/es203439v.
- [144] LEE, Y.C. J.W. YANG. Self-assembled flower-like  $\text{TiO}_2$  on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal. *J. Ind. Eng. Chem.* (2012) 18: 1178–1185. doi:10.1016/j.jiec.2012.01.005.
- [145] JABEEN, H. V. CHANDRA, S. JUNG, J.W. LEE, K.S. KIM, S. BIN KIM. Enhanced Cr(vi) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Nanoscale.* (2011) 3: 3583–3585. doi:10.1039/c1nr10549c.
- [146] MA, H.L. Y. ZHANG, Q.H. HU, D. YAN, Z.Z. YU, M. ZHAI. Chemical reduction and removal of Cr(vi) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 5914–5916. doi:10.1039/c2jm00145d.
- [147] ZHU, J. S. WEI, H. GU, S.B. RAPOLE, Q. WANG, Z. LUO, N. HALDOLAARACHCHIGE, D.P. YOUNG, Z. GUO. One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites

- decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal. *Environ. Sci. Technol.* (2012) 46: 977–985. doi:10.1021/es2014133.
- [148] LIU, M. C. CHEN, J. HU, X. WU, X. WANG. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal. *J. Phys. Chem. C.* (2011) 115: 25234–25240. doi:10.1021/jp208575m.
- [149] YANG, S.T. Y. CHANG, H. WANG, G. LIU, S. CHEN, Y. WANG, Y. LIU, A. CAO. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in  $\text{Cu}^{2+}$  removal. *J. Colloid Interface Sci.* (2010) 351: 122–127. doi:10.1016/j.jcis.2010.07.042.
- [150] ZHANG, N. H. QIU, Y. SI, W. WANG, J. GAO. Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions. *Carbon N. Y.* (2011) 49: 827–837. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.024.
- [151] GAO, W. M. MAJUMDER, L.B. ALEMANY, T.N. NARAYANAN, M.A. IBARRA, B.K. PRADHAN, P.M. AJAYAN. Engineered graphite oxide materials for application in water purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2011) 3: 1821–1826. doi:10.1021/am200300u.
- [152] CHANDRA, V. K.S. KIM. Highly selective adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chem. Commun.* (2011) 47: 3942–3944. doi:10.1039/c1cc00005e.
- [153] TAN, P. J. SUN, Y. HU, Z. FANG, Q. BI, Y. CHEN, J. CHENG. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J. Hazard. Mater.* (2015) 297: 251–260. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.068.
- [154] REN, Y. N. YAN, Q. WEN, Z. FAN, T. WEI, M. ZHANG, J. MA. Graphene/ $\delta$ - $\text{MnO}_2$  composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. *Chem. Eng. J.* (2011) 175: 1–7. doi:10.1016/j.cej.2010.08.010.
- [155] ZHAO, G. X. REN, X. GAO, X. TAN, J. LI, C. CHEN, Y. HUANG, X. WANG. Removal of  $\text{Pb(II)}$  ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalt. Trans.* (2011) 40: 10945–10952. doi:10.1039/c1dt11005e.
- [156] MADADRANG, C.J. H.Y. KIM, G. GAO, N. WANG, J. ZHU, H. FENG, M. GORRING, M.L. KASNER, S. HOU. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for  $\text{Pb(II)}$

- removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2012) 4: 1186–1193. doi:10.1021/am201645g.
- [157] HE, Y.Q. N.N. ZHANG, X.D. WANG. Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions. *Chinese Chem. Lett.* (2011) 22: 859–862. doi:10.1016/j.cclet.2010.12.049.
- [158] HAO, L. H. SONG, L. ZHANG, X. WAN, Y. TANG, Y. LV. SiO<sub>2</sub>/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 369: 381–387. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.023.
- [159] LI, Z. F. CHEN, L. YUAN, Y. LIU, Y. ZHAO, Z. CHAI, W. SHI. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* (2012) 210: 539–546. doi:10.1016/j.cej.2012.09.030.
- [160] BRADDER, P. S.K. LING, S. WANG, S. LIU. Dye adsorption on layered graphite oxide. *J. Chem. Eng. Data.* (2011) 56: 138–141. doi:10.1021/je101049g.
- [161] YANG, S.T. S. CHEN, Y. CHANG, A. CAO, Y. LIU, H. WANG. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* (2011) 359: 24–29. doi:10.1016/j.jcis.2011.02.064.
- [162] ZHANG, W. C. ZHOU, W. ZHOU, A. LEI, Q. ZHANG, Q. WAN, B. ZOU. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2011) 87: 86–90. doi:10.1007/s00128-011-0304-1.
- [163] LIU, F. S. CHUNG, G. OH, T. SEOK. Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2012) 4: 922–927. doi:10.1021/am201590z.
- [164] XIE, G. P. XI, H. LIU, F. CHEN, L. HUANG, Y. SHI, F. HOU, Z. ZENG, C. SHAO, J. WANG. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 1033–1039. doi:10.1039/C1JM13433G.
- [165] YAO, Y. S. MIAO, S. YU, L. PING MA, H. SUN, S. WANG. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 379: 20–26. doi:10.1016/j.jcis.2012.04.030.

- [166] LIU, T. Y. LI, Q. DU, J. SUN, Y. JIAO, G. YANG, Z. WANG, Y. XIA, W. ZHANG, K. WANG, H. ZHU, D. WU. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2012) 90: 197–203. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.
- [167] SUI, Z. Q. MENG, X. ZHANG, R. MA, B. CAO. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 8767. doi:10.1039/c2jm0005e.
- [168] AI, L. C. ZHANG, Z. CHEN. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *J. Hazard. Mater.* (2011) 192: 1515–1524. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.068.
- [169] YAO, Y. S. MIAO, S. LIU, L.P. MA, H. SUN, S. WANG. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite. *Chem. Eng. J.* (2012) 184: 326–332. doi:10.1016/j.cej.2011.12.017.
- [170] NGUYEN-PHAN, T.D. V.H. PHAM, E.J. KIM, E.S. OH, S.H. HUR, J.S. CHUNG, B. LEE, E.W. SHIN. Reduced graphene oxide-titanate hybrids: Morphologic evolution by alkali-solvothermal treatment and applications in water purification. *Appl. Surf. Sci.* (2012) 258: 4551–4557. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.026.
- [171] BAI, S. X. SHEN, X. ZHONG, Y. LIU, G. ZHU, X. XU, K. CHEN. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. *Carbon N. Y.* (2012) 50: 2337–2346. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.057.
- [172] AI, L. J. JIANG. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chem. Eng. J.* (2012) 192: 156–163. doi:10.1016/j.cej.2012.03.056.
- [173] SUN, L. H. YU, B. FUGETSU. Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* (2012) 203–204: 101–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.097.
- [174] SUN, H. L. CAO, L. LU. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Res.* (2011) 4: 550–562. doi:10.1007/s12274-011-0111-3.

- [175] SEN GUPTA, S. T.S. SREEPRASAD, S.M. MALIYEKKAL, S.K. DAS, T. PRADEEP. Graphene from sugar and its application in water purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2012) 4: 4156–4163. doi:10.1021/am300889u.
- [176] LI, N. M. ZHENG, X. CHANG, G. JI, H. LU, L. XUE, L. PAN, J. CAO. Preparation of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *J. Solid State Chem.* (2011) 184: 953–958. doi:10.1016/j.jssc.2011.01.014.
- [177] WANG, C. C. FENG, Y. GAO, X. MA, Q. WU, Z. WANG. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* (2011) 173: 92–97. doi:10.1016/j.cej.2011.07.041.
- [178] WU, Q. C. FENG, C. WANG, Z. WANG. A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2013) 101: 210–214. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.05.036.
- [179] GUO, J. R. WANG, W.W. TJIU, J. PAN, T. LIU. Synthesis of Fe nanoparticles@graphene composites for environmental applications. *J. Hazard. Mater.* (2012) 225–226: 63–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.065.
- [180] FAN, L. C. LUO, X. LI, F. LU, H. QIU, M. SUN. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *J. Hazard. Mater.* (2012) 215–216: 272–279. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.068.
- [181] KYZAS, G.Z. N.A. TRAVLOU, G.Z. KYZAS, N.K. LAZARIDIS, E.A. DELIYANNI. Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye. *Langmuir*. (2015) 29: 1657–1668. doi:10.1021/la304696y.
- [182] KYZAS, G.Z. N.A. TRAVLOU, O. KALOGIROU, E.A. DELIYANNI. Magnetic graphene oxide: Effect of preparation route on reactive black 5 adsorption. *Materials (Basel)*. (2013) 6: 1360–1376. doi:10.3390/ma6041360.
- [183] SABNIS, R.W. Handbook of Biological Dyes and Stains, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2010. doi:10.1002/9780470586242.
- [184] SABNIS, R.W. Handbook of acid-base indicators, CRC Press, New York, 2008.

- [185] LÓPEZ ARBELOA, F. T. LÓPEZ ARBELOA, M.J. TAPIA ESTÉVEZ, I. LÓPEZ ARBELOA. Photophysics of rhodamines. Molecular structure and solvent effects. *J. Phys. Chem.* (1991) 95: 2203–2208. doi:10.1021/j100159a022.
- [186] UPADHYAY, R.K. N. SOIN, S.S. ROY. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv.* (2014) 4: 3823–3851. doi:10.1039/C3RA45013A.
- [187] YU, J.G. L.Y. YU, H. YANG, Q. LIU, X.H. CHEN, X.Y. JIANG, X.Q. CHEN, F.P. JIAO. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. *Sci. Total Environ.* (2015) 502: 70–79. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.077.
- [188] KHURANA, I. A. SAXENA, BHARTI, J.M. KHURANA, P.K. RAI. Removal of Dyes Using Graphene-Based Composites: a Review. *Water. Air. Soil Pollut.* (2017) 228:. doi:10.1007/s11270-017-3361-1.
- [189] SITKO, R. E. TUREK, B. ZAWISZA, E. MALICKA, E. TALIK, J. HEIMANN, A. GAGOR, B. FEIST, R. WRZALIK. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalt. Trans.* (2013) 42: 5682–5689. doi:10.1039/c3dt33097d.
- [190] JIAO, T. Y. LIU, Y. WU, Q. ZHANG, X. YAN, F. GAO, A.J.P. BAUER, J. LIU, T. ZENG, B. LI. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Sci. Rep.* (2015) 5: 1–10. doi:10.1038/srep12451.
- [191] RODRÍGUEZ, A. J. GARCÍA, G. OVEJERO, M. MESTANZA. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* (2009) 172: 1311–1320. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.138.
- [192] EL QADA, E.N.S.J. ALLEN, G.M. WALKER. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.* (2008) 135: 174–184. doi:10.1016/j.cej.2007.02.023.
- [193] KONKENA, B.; S. VASUDEVAN. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* (2012) 3: 867–872. doi:10.1021/jz300236w.

- [194] CHENG, R.; H. YANG, X. TAO, K. LI, A. LI, H. YAN, Z. YANG. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *J. Hazard. Mater.* (2014) 268: 191–198. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.015.
- [195] ZHOU, Z.; M. SU, K. SHIH. Highly efficient and recyclable graphene oxide-magnetite composites for isatin mineralization. *J. Alloys Compd.* (2017) 725: 302–309. doi:10.1016/j.jallcom.2017.07.087.
- [196] XU, H.Y.; B. LI, T.N. SHI, Y. WANG, S. KOMARNENI. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* (2018) 532: 161–170. doi:10.1016/j.jcis.2018.07.128.
- [197] SIDHU, P.S. Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids. *Clays Clay Miner.* (2006) 29: 269–276. doi:10.1346/ccmn.1981.0290404.
- [198] SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil.* (1991) 130: 1–25. doi:10.1007/BF00011851.

## BIBLIOGRAFÍA

- ACIK, M.; G. LEE, C. MATTEVI, M. CHHOWALLA, K. CHO, Y.J. CHABAL. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* (2010) 9: 840–845. doi:10.1038/nmat2858.
- AGHIGH, A. V. ALIZADEH, H.Y. WONG, M.S. ISLAM, N. AMIN, M. ZAMAN. Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. *Desalination*. (2015) 365: 389–397. doi:10.1016/j.desal.2015.03.024.
- AI, L. C. ZHANG, Z. CHEN. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *J. Hazard. Mater.* (2011) 192: 1515–1524. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.068.
- AI, L. J. JIANG. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chem. Eng. J.* (2012) 192: 156–163. doi:10.1016/j.cej.2012.03.056.
- AL-KHATEEB, L.A. S. ALMOTIRY, M.A. SALAM. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. J.* (2014) 248: 191–199. doi:10.1016/j.cej.2014.03.023.
- ANDREOZZI, R.; V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*. (1999) 53: 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- ASTM. Standard Test Methods for Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D 4187-82. *Annu. B. ASTM Stand.* (1985) 4187. [http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential#cite\\_note-0%5Cnhttp://www.astm.org/CONTACT/index.html](http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential#cite_note-0%5Cnhttp://www.astm.org/CONTACT/index.html).
- BAI, S. X. SHEN, X. ZHONG, Y. LIU, G. ZHU, X. XU, K. CHEN. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. *Carbon N. Y.* (2012) 50: 2337–2346. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.057.
- BARRETT, E.; L. JOYNER, P. HALENDA. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*

(1951) 73: 373–380.

BERA, M.; CHANDRAVATI, P. GUPTA, P.K. MAJI. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2018) 18: 902–912. doi:10.1166/jnn.2018.14306.

BRADDER, P. S.K. LING, S. WANG, S. LIU. Dye adsorption on layered graphite oxide. *J. Chem. Eng. Data.* (2011) 56: 138–141. doi:10.1021/je101049g.

BRODIE, B. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans.* (1787) 96: 249–259.

BRUNAUER, S.; P. EMMETT, E. TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* (1938) 60: 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.

CAI, M.; D. THORPE, D.H. ADAMSON, H.C. SCHNIEPP. Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 24992. doi:10.1039/c2jm34517j.

CATALDO, F. O. URSINI, G. ANGELINI. Graphite oxide and graphene nanoribbons reduction with hydrogen iodide. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.* (2011) 19: 461–468. doi:10.1080/1536383X.2010.481064.

CHANDRA, V. J. PARK, Y. CHUN, J.W. LEE, I. HWANG, K.S. KIM. Water-Dispersible Magnetite Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. (2010) 4: 3979–3986.

CHANDRA, V. K.S. KIM. Highly selective adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chem. Commun.* (2011) 47: 3942–3944. doi:10.1039/c1cc00005e.

CHANDRA, V.; J. PARK, Y. CHUN, J.W. LEE, I. HWANG, K.S. KIM. Water- dispersible magnetite- reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano.* (2010) 4: 3979–3986. doi:10.1021/nn1008897.

CHEN, D.; H. FENG, J. LI. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.* (2012) 112: 6027–6053. doi:10.1021/cr300115g.

CHEN, W.; L. YAN, P. BANGAL. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. C.* (2010) 114: 19885–19890.

CHEN, Z.; F. KAM, R. GOH, J. SONG, G. LIM, L. CHUA. Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity. *Chem. Mater.* (2013) 25: 2944–2949. doi:10.1021/cm304123s.

CHENG, R.; H. YANG, X. TAO, K. LI, A. LI, H. YAN, Z. YANG. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *J. Hazard. Mater.* (2014) 268: 191–198. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.015.

CHUA, C.K.; M. PUMERA. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* (2014) 43: 291–312. doi:10.1039/c3cs60303b.

CHUA, C.K.; Z. SOFER, M. PUMERA. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. Eur. J.* (2012) 18: 13453–13459. doi:10.1002/chem.201202320.

CORNELL, R.M. y U. SCHWERTMANN. Introduction to the Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, WILEY VCH, 2<sup>nd</sup> ed. 2003 doi:10.1002/3527602097.ch1.

CUI, H.; W. REN, P. LIN, Y. LIU. Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *J. Exp. Nanosci.* (2013) 8: 869–875. doi:10.1080/17458080.2011.616541.

DE SILVA, K.; H. HUANG, M. YOSHIMURA. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Appl. Surf. Sci.* (2018) 447: 338–346. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.243.

DEEMER, E.M.; P.K. PAUL, F.S. MANCIU, C.E. BOTEZ, D.R. HODGES, Z. LANDIS, T. AKTER, E. CASTRO, R.R. CHIANELLI. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. *Mater. Sci. Eng. B.* (2017) 224: 150–157. doi:10.1016/j.mseb.2017.07.018.

DENG, J. X. WEN, Q. WANG. Solvothermal in situ synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity. *Mater. Res. Bull.* (2012) 47: 3369–3376. doi:10.1016/j.materresbull.2012.07.021.

DREYER, DANIEL R.; TODD, ALEXANDER D.; BIELAWSKI, CHRISTOPHER W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no 15, p. 5288–5301. doi:10.1039/C4CS00060A.

EIGLER, S. C. DOTZER, A. HIRSCH, M. ENZELBERGER, P. MÜLLER. Formation and Decomposition of CO<sub>2</sub> Intercalated Graphene Oxide. *Chem. Mater.* (2012) 24: 1276–1282. doi:10.1021/cm203223z.

EL QADA, E.N.S.J. ALLEN, G.M. WALKER. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.* (2008) 135: 174–184. doi:10.1016/j.cej.2007.02.023.

ESFANDIAR, A.; O. AKHAVAN, A. IRAJIZAD. Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide. *J. Mater. Chem.* (2011) 21: 10907–10914. doi:10.1039/c1jm10151j.

FAN, L. C. LUO, X. LI, F. LU, H. QIU, M. SUN. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *J. Hazard. Mater.* (2012) 215–216: 272–279. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.068.

FAN, Z.; K. WANG, T. WEI, J. YAN, L. SONG, B. SHAO. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon.* (2010) 48: 1686–1689. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.063.

FELICIA, L.J.; J. PHILIP. Probing of field-induced structures and tunable rheological properties of surfactant capped magnetically polarizable nanofluids. *Langmuir.* (2013) 29: 110–120. doi:10.1021/la304118b.

FENTON, H.J.H. Oxidation of Tartaric Acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* (1894) 65: 899–910. doi:10.1039/CT8946500899.

FERRARI, A.C. y J. ROBERTSON. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* (2000) 61: 14 295.

FERRARI, A.C. y J. ROBERTSON. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* (2004) 362: 2477–2512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.

FERRARI, A.C.; J.C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K.S. NOVOSELOV, S. ROTH, A.K. GEIM. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* (2006) 97: 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.

FISHER, L.; R. GAMBLE, J. MIDDLEHURST. The Kelvin equation and capillary condensation. *Nature.* (1981) 290.

GALANDE, C.; A.D. MOHITE, A. V. NAUMOV, W. GAO, L. CI, A. AJAYAN, H. GAO, A.

- SRIVASTAVA, R. BRUCE WEISMAN, P.M. AJAYAN. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* (2011) 1: 1–5. doi:10.1038/srep00085.
- GAO, L. J. ZHUANG, L. NIE, J. ZHANG, Y. ZHANG, N. GU, T. WANG, J. FENG, D. YANG, S. PERRETT, X. YAN. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* (2007) 2: 577–583. doi:10.1038/nnano.2007.260.
- GAO, W. G. WU, M.T. JANICKE, D.A. CULLEN, R. MUKUNDAN, J.K. BALDWIN, E.L. BROSHA, C. GALANDE, P.M. AJAYAN, K.L. MORE, A.M. DATTELBAUM, P. ZELENAY. Ozonated graphene oxide film as a proton-exchange membrane. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2014) 53: 3588–3593. doi:10.1002/anie.201310908.
- GAO, W. M. MAJUMDER, L.B. ALEMANY, T.N. NARAYANAN, M.A. IBARRA, B.K. PRADHAN, P.M. AJAYAN. Engineered graphite oxide materials for application in water purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2011) 3: 1821–1826. doi:10.1021/am200300u.
- GAO, W.; L. ALEMANY, L. CI, P. AJAYAN. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* (2009) 1: 403–408. doi:10.1038/nchem.281.
- GAO, Y. G. WANG, H. HUANG, J. HU, S.M. SHAH, X. SU. Fluorometric method for the determination of hydrogen peroxide and glucose with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as catalyst. *Talanta.* (2011) 85: 1075–1080. doi:10.1016/j.talanta.2011.05.021.
- GAO, Y.; Y. LI, L. ZHANG, H. HUANG, J. HU, S.M. SHAH, X. SU. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 368: 540–546. doi:10.1016/j.jcis.2011.11.015.
- GENG, Y.; S.J. WANG, J.K. KIM. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid Interface Sci.* (2009) 336: 592–598. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.005.
- GLAZE, W.H.; J.W. KANG, D.H. CHAPIN. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* (1987) 9: 335–352. doi:10.1080/01919518708552148.
- GRASSI, M.; G. KAYKIOGLU, V. BELGIORNO. Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer, Fisciano, 2012. doi:10.1007/978-94-007-3916-1.
- GREGG, S.; K. SING. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed., ACADEMIC PRESS

INC., London, 1982. doi:10.1149/1.2426447.

GUAN, S. H.Z. LIU. Effect of an Iron Oxide Precursor on the N<sub>2</sub> Desorption Performance for an Ammonia Synthesis Catalyst †. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000) 39: 2891–2895. doi:10.1021/ie990695g.

GUBIN, S.P. Magnetic Nanoparticles, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.

GUO, J. R. WANG, W.W. TJIU, J. PAN, T. LIU. Synthesis of Fe nanoparticles@graphene composites for environmental applications. *J. Hazard. Mater.* (2012) 225–226: 63–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.065.

HABER F. AND WEISS J. Über the Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosalz. *Naturwissenschaft*, (1932), 51: 948 – 950.

HAO, L. H. SONG, L. ZHANG, X. WAN, Y. TANG, Y. LV. SiO<sub>2</sub>/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 369: 381–387. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.023.

HE, H. Y. ZHONG, X. LIANG, W. TAN, J. ZHU, C.Y. WANG. Natural magnetite: An efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Sci. Rep.* (2015) 5: 1–10. doi:10.1038/srep10139.

HE, Y.Q. N.N. ZHANG, X.D. WANG. Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions. *Chinese Chem. Lett.* (2011) 22: 859–862. doi:10.1016/j.cclet.2010.12.049.

HERNANDEZ, Y.; V. NICOLOSI, M. LOTYA, F.M. BLIGHE, Z. SUN, S. DE, I.T. MCGOVERN, B. HOLLAND, M. BYRNE, Y.K. GUN'KO, J.J. BOLAND, P. NIRAJ, G. DUESBERG, S. KRISHNAMURTHY, R. GOODHUE, J. HUTCHISON, V. SCARDACI, A.C. FERRARI, J.N. COLEMAN. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* (2008) 3: 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215.

HIGGINBOTHAM, A.L.; D. V. KOSYNKIN, A. SINITSKII, Z. SUN, J.M. TOUR. Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano.* (2010) 4: 2059–2069. doi:10.1021/nn100118m.

HOFFMANN, G.G.; G. DE WITH, J. LOOS. Micro-Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon allotropes. *Macromol. Symp.* (2008) 265: 1–11.

doi:10.1002/masy.200850501.

HORNYAK, Gabor L.; Moore, Jhon J.; Tibbals, H. F. y Dutta, Joydeep. Fundamentals of nanotechnology. Taylor & Francis Group, 2009. doi:10.1109/MNANO.2009.934215.

HOU, L. L. WANG, S. ROYER, H. ZHANG. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. *J. Hazard. Mater.* (2016) 302: 458–467. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.033.

HU, H.; H. YANG, P. HUANG, D. CUI, Y. PENG, J. ZHANG, F. LU, J. LIAN, D. SHI. Unique role of ionic liquid in microwave-assisted synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem. Commun.* (2010) 46: 3866. doi:10.1039/b927321b.

HUMMERS, W.; R. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80: 1339. doi:10.1021/ja01539a017.

HUSSAIN, C.; B. KHARISOV. Advanced Environmental Analysis. Applications of Nanomaterials, Royal Society of Chemistry, Croydon, 2017. doi:10.1039/9781782623625.

JABEEN, H. V. CHANDRA, S. JUNG, J.W. LEE, K.S. KIM, S. BIN KIM. Enhanced Cr(vi) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Nanoscale*. (2011) 3: 3583–3585. doi:10.1039/c1nr10549c.

JEONG, H.-K.; Y.P. LEE, R.J.W.E. LAHAYE, M.-H. PARK, K.H. AN, I.J. KIM, C.-W. YANG, C.Y. PARK, R.S. RUOFF, Y.H. LEE. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. (2008) 155–158. doi:10.1021/ja076473o.

JIAO, T. Y. LIU, Y. WU, Q. ZHANG, X. YAN, F. GAO, A.J.P. BAUER, J. LIU, T. ZENG, B. LI. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Sci. Rep.* (2015) 5: 1–10. doi:10.1038/srep12451.

JORIO, A.; R. SAITO, G. DRESSELHAUS, M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in Graphene Related Systems. WILEY VCH, Weinheim, 2011.

KHURANA, I. A. SAXENA, BHARTI, J.M. KHURANA, P.K. RAI. Removal of Dyes Using Graphene-Based Composites: a Review. *Water. Air. Soil Pollut.* (2017) 228:. doi:10.1007/s11270-017-3361-1.

KONKENA, B.; S. VASUDEVAN. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and

reduced graphene oxide through pKa measurements. *J. Phys. Chem. Lett.* (2012) 3: 867–872. doi:10.1021/jz300236w.

KRISHNAMOORTHY, K.; M. VEERAPANDIAN, K. YUN, S.J. KIM. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* (2013) 53: 38–49. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.013.

KUDIN, K.N.; B. OZBAS, H.C. SCHNIEPP, R.K. PRUD'HOMME, I.A. AKSAY, R. CAR, R.K. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* (2007) 8: 36–41. doi:10.1021/nl071822y.

KUILA, T.; S. BOSE, A.K. MISHRA, P. KHANRA, N.H. KIM, J.H. LEE. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* (2012) 57: 1061–1105. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.

KYZAS, G.Z. N.A. TRAVLOU, G.Z. KYZAS, N.K. LAZARIDIS, E.A. DELIYANNI. Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye. *Langmuir.* (2015) 29: 1657–1668. doi:10.1021/la304696y.

KYZAS, G.Z. N.A. TRAVLOU, O. KALOGIROU, E.A. DELIYANNI. Magnetic graphene oxide: Effect of preparation route on reactive black 5 adsorption. *Materials (Basel).* (2013) 6: 1360–1376. doi:10.3390/ma6041360.

LAI, Q.; S. ZHU, X. LUO, M. ZOU, S. HUANG. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Adv.* (2012) 2: 3–8. doi:10.1063/1.4747817.

LAK, A. Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, 2013. doi:10.3191/thermalmed.25.43.

LEE, Y.C. J.W. YANG. Self-assembled flower-like TiO<sub>2</sub> on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal. *J. Ind. Eng. Chem.* (2012) 18: 1178–1185. doi:10.1016/j.jiec.2012.01.005.

LEGRINI, O.; E. OLIVEROS, A.M. BRAUN. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* (1993) 93: 671–698. doi:10.1021/cr00018a003.

LERF, A.; H. HE, M. FORSTER, J. KLINOWSKI. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B.* (1998) 102: 4477–4482. doi:10.1021/jp9731821.

LI, D.; M.B. MÜLLER, S. GILJE, R.B. KANER, G.G. WALLACE. Processable aqueous

dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* (2008) 3: 101–105. doi:10.1038/nnano.2007.451.

LI, N. M. ZHENG, X. CHANG, G. JI, H. LU, L. XUE, L. PAN, J. CAO. Preparation of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *J. Solid State Chem.* (2011) 184: 953–958. doi:10.1016/j.jssc.2011.01.014.

LI, QUING; MAHMOOD, NASIR; ZHU, JINGHAM; HOU, YANGLONG Y SUN, SHOUHENG. Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications. *Nano Today*, 2014, vol. 9, no 5, p. 668-683. doi:10.1016/j.nantod.2014.09.002.

LI, Z. F. CHEN, L. YUAN, Y. LIU, Y. ZHAO, Z. CHAI, W. SHI. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* (2012) 210: 539–546. doi:10.1016/j.cej.2012.09.030.

LI, Z. Q.; LU, C.; XIA, Z.; ZHOU, Y. y LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N. Y.*, 2007, vol. 45, no 8, p. 1686-1695. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038.

LIU, F. S. CHUNG, G. OH, T. SEOK. Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2012) 4: 922–927. doi:10.1021/am201590z.

LIU, J. H. WANG, X. LI, W. JIA, Y. ZHAO, S. REN. Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel.* (2017) 189: 79–87. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.066.

LIU, L. S. LIU, Q. ZHANG, C. LI, C. BAO, X. LIU, P. XIAO. Adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) from aqueous solution onto graphene oxide. *J. Chem. Eng. Data.* (2012) 58: 209–216.

LIU, M. C. CHEN, J. HU, X. WU, X. WANG. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal. *J. Phys. Chem. C.* (2011) 115: 25234–25240. doi:10.1021/jp208575m.

LIU, M.; T. WEN, X. WU, C. CHEN, J. HU, J. LI, X. WANG. Synthesis of porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(vi) removal. *Dalt. Trans.* (2013) 42: 14710. doi:10.1039/c3dt50955a.

- LIU, T. Y. LI, Q. DU, J. SUN, Y. JIAO, G. YANG, Z. WANG, Y. XIA, W. ZHANG, K. WANG, H. ZHU, D. WU. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2012) 90: 197–203. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.
- LÓPEZ ARBELOA, F. T. LÓPEZ ARBELOA, M.J. TAPIA ESTÉVEZ, I. LÓPEZ ARBELOA. Photophysics of rhodamines. Molecular structure and solvent effects. *J. Phys. Chem.* (1991) 95: 2203–2208. doi:10.1021/j100159a022.
- LU, J.; X.L. JIAO, D.R. CHEN, W. LI. Solvothermal Synthesis and Characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoplates. *J. Phys. Chem. C*. (2009) 113: 4012–4017. doi:10.1021/jp810583e.
- MA, H.L. Y. ZHANG, Q.H. HU, D. YAN, Z.Z. YU, M. ZHAI. Chemical reduction and removal of Cr(vi) from acidic aqueous solution by ethylenediamine-reduced graphene oxide. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 5914–5916. doi:10.1039/c2jm00145d.
- MADADRANG, C.J. H.Y. KIM, G. GAO, N. WANG, J. ZHU, H. FENG, M. GORRING, M.L. KASNER, S. HOU. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2012) 4: 1186–1193. doi:10.1021/am201645g.
- MALIYEKKAL, S.M. T.S. SREEPRASAD, D. KRISHNAN, S. KOUSER, A.K. MISHRA, U. V. WAGHMARE, T. PRADEEP. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. *Small*. (2013) 9: 273–283. doi:10.1002/smll.201201125.
- Mao, S.; H. Pu, J. Chen. Graphene oxide and its reduction: Modeling and experimental progress. *RSC Adv*. (2012) 2: 2643–2662. doi:10.1039/c2ra00663d.
- MARCANO, D.; D. KOSYNKIN, J. BERLIN, A. SINITSKII, Z. SUN, A. SLESAREV, L. ALEMANY, W. LU, J. TOUR. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. (2010) 4: 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.
- MARTÍNEZ-GUERRA, M. CIFUENTES-QUINTAL, E. y COSS. R. Grafeno: un paso hacia el futuro. *Rev. Interdiscip. En Nanociencia y Nanotecnología*, 2009, vol. 2, n.1, 15–23.
- MCALLISTER, M.J.; J. LI, D.H. ADAMSON, H.C. SCHNIEPP, A. A ABDALA, J. LIU, O.M. HERRERA-ALONSO, D.L. MILIUS, R. CAR, R.K. PRUD, I. A AKSAY. Expansion of Graphite. *Society*. (2007) 19: 4396–4404. doi:10.1021/cm0630800.

MEI, X.; J. OUYANG. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon*. (2011) 49: 5389–5397. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.019.

MISHRA, A.K. S. RAMAPRABHU. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination*. (2011) 282: 39–45. doi:10.1016/j.desal.2011.01.038.

MOODLEY, P. F.J.E. SCHEIJEN, J.W. NIEMANTSVERDRIET, P.C. THÜNE. Iron oxide nanoparticles on flat oxidic surfaces — Introducing a new model catalyst for Fischer –Tropsch catalysis. *Catal. Today*. (2010) 154: 142–148. doi:10.1016/j.cattod.2010.03.020.

MUNOZ, M., DE PEDRO, Z. M., CASAS, J. A., y RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 176, p. 249–265. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.003.

NGUYEN, T.D. N.H. PHAN, M.H. DO, K.T. NGO. Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.* (2011) 185: 653–661. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.068.

NGUYEN-PHAN, T.D. V.H. PHAM, E.J. KIM, E.S. OH, S.H. HUR, J.S. CHUNG, B. LEE, E.W. SHIN. Reduced graphene oxide-titanate hybrids: Morphologic evolution by alkali-solvothermal treatment and applications in water purification. *Appl. Surf. Sci.* (2012) 258: 4551–4557. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.026.

NOVOSELOV, Kostya S.; GEIM, K. S.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.; GRIGORIEVA, I. y FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004, vol. 306, no 5696, p. 666–669. doi:10.1126/science.1102896.

O'SHEA, K.E.; D.D. DIONYSIOU. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, 2012. doi:10.1021/jz300929x.

PAREDES, J.; S. VILLAR-RODIL, A. MARTÍNEZ-ALONSO, J. TASCÓN. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*. (2008) 24: 10560–10564. doi:10.1021/la801744a.

PARK, S.; R.S. RUOFF. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* (2009) 4: 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58.

PEI, S.; H. CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* (2012) 50: 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.

PENDOLINO, F.; N. ARMATA, T. MASULLO, A. CUTTITTA. Temperature influence on the synthesis of pristine graphene oxide and graphite oxide. *Mater. Chem. Phys.* (2015) 164: 71–77. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.08.024.

PENG, L.; Z. XU, Z. LIU, Y. WEI, H. SUN, Z. LI, X. ZHAO, C. GAO. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nat. Commun.* (2015) 6: 1–9. doi:10.1038/ncomms6716.

PENG, W. H. LI, Y. LIU, S. SONG. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J. Mol. Liq.* (2017) 230: 496–504. doi:10.1016/j.molliq.2017.01.064.

PERREAULT, F. A. FONSECA DE FARIA, M. ELIMELECH. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* (2015) 44: 5861–5896. doi:10.1039/c5cs00021a.

POPOVA, A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke Chem.* (2017) 60: 361–365. doi:10.3103/S1068364X17090058.

POTTS, J.R.; D.R. DREYER, C.W. BIELAWSKI, R.S. RUOFF. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer.* (2011) 52: 5–25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.

RAMESHA, G.K. A V. KUMARA, H.B. MURALIDHARA, S. SAMPATH. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* (2011) 361: 270–7. doi:10.1016/j.jcis.2011.05.050.

RAO, Chintamani Nagesa Ramachandra; MÜLLER, Achim y CHEETHAM, Anthony K. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications. WILEY-VCH, Weinheim, 2004. doi:10.1002/352760247X.ch17.

RATTANA, T.; S. CHAIYAKUN, N. WITIT-ANUN, N. NUNTAWONG, P. CHINDAUDOM, S. OAEW, C. KEDKEAW, P. LIMSUWAN. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng.* (2012) 32: 759–764. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.009.

REN, Y. N. YAN, Q. WEN, Z. FAN, T. WEI, M. ZHANG, J. MA. Graphene/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> composite

as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. *Chem. Eng. J.* (2011) 175: 1–7. doi:10.1016/j.cej.2010.08.010.

RODRÍGUEZ, A. J. GARCÍA, G. OVEJERO, M. MESTANZA. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* (2009) 172: 1311–1320. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.138.

ROUQUEROL, F.; J. ROUQUEROL, K.S.W. SING, P. LLEWELLYN, G. MAURIN. Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications, 2<sup>nd</sup> ed., ELSEVIER, Amsterdam, 2014.

SABNIS, R.W. Handbook of acid-base indicators, CRC Press, New York, 2008.

SABNIS, R.W. Handbook of Biological Dyes and Stains, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2010. doi:10.1002/9780470586242.

SAENKO, N.S. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory. *Phys. Procedia.* (2012) 23: 102–105. doi:10.1016/j.phpro.2012.01.026.

SALAS, E.; Z. SUN, A. LU, J. TOUR. Reduction of Graphene Oxide via Bacterial Respiration. *ACS Nano.* (2010) 4: 4852–4856.

SAXENA, S.; T.A. TYSON, S. SHUKLA, E. NEGUSSE, H. CHEN, J. BAI. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* (2011) 99: 3–6. doi:10.1063/1.3607305.

SCHMID, Günter. Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons, WILEY-VCH, Weinheim, 2004, ed. 2. doi:10.1006/mthe.2002.0686.

SCHWERTMAN, U.; R. CORNELL. Iron Oxides in the Laboratory, 2000. doi:10.1180/minmag.1992.056.383.20.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil.* (1991) 130: 1–25. doi:10.1007/BF00011851.

SEN GUPTA, S. T.S. SREEPRASAD, S.M. MALIYEKKAL, S.K. DAS, T. PRADEEP. Graphene from sugar and its application in water purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2012) 4: 4156–4163. doi:10.1021/am300889u.

SHAFIROVICH, V.; S. V. LYMAR. Nitroxyl and its anion in aqueous solutions: Spin states, protic equilibria, and reactivities toward oxygen and nitric oxide. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2002) 99: 7340–7345. doi:10.1073/pnas.112202099.

SHEBANOVA, O.N. y P. LAZOR. Raman spectroscopic study of magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ): A new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* (2003) 174: 424–430. doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9.

SI, Y.; E. SAMULSKI. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* (2008) 8: 1679–1682.

SIDHU, P.S. Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids. *Clays Clay Miner.* (2006) 29: 269–276. doi:10.1346/ccmn.1981.0290404.

SIMOYI, R.H.; P. DE KEPPER, I.R. EPSTEIN, K. KUSTIN. Reaction between Permanganate Ion and Hydrogen Peroxide: Kinetics and Mechanism of the Initial Phase of the Reaction'. *Inorg. Chem.* (1986) 25: 538–542.

SING, K.; D. EVERETT, R. HAUL, L. MOSCOU, R. PIEROTTI, J. ROUQUÉROL, T. SIEMIENIEWSKA. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* (1985) 57: 603–619.

SITKO, R. E. TUREK, B. ZAWISZA, E. MALICKA, E. TALIK, J. HEIMANN, A. GAGOR, B. FEIST, R. WRZALIK. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalt. Trans.* (2013) 42: 5682–5689. doi:10.1039/c3dt33097d.

STANKOVICH, S.; D. DIKIN, R. PINER, K. KOHLHAAS, A. KLEINHAMMES, Y. JIA, Y. WU, S. NGUYEN, R. RUOFF. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* (2007) 45: 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* (1898) 31: 1481–1487. doi:10.1002/cber.18980310237.

SU, J. M. CAO, L. REN, C. HU.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties. *J. Phys. Chem. C.* (2011) 115: 14469–14477. doi:10.1021/jp201666s.

- SUI, Z. Q. MENG, X. ZHANG, R. MA, B. CAO. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 8767. doi:10.1039/c2jm0005e.
- SUN, H. L. CAO, L. LU. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Res.* (2011) 4: 550–562. doi:10.1007/s12274-011-0111-3.
- SUN, L. H. YU, B. FUGETSU. Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove acridine orange from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* (2012) 203–204: 101–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.097.
- SUN, L.; B. FUGETSU. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* (2013) 109: 207–210. doi:10.1016/j.matlet.2013.07.072.
- TAN, P. J. SUN, Y. HU, Z. FANG, Q. BI, Y. CHEN, J. CHENG. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J. Hazard. Mater.* (2015) 297: 251–260. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.068.
- TERRONES, Mauricio; BOTELLO-MÉNDEZ, Andres; CAMPOS-DELGADO, Jessica; LÓPEZ-URÍAS, Florentino; VEGA-CANTÚ, Yadira; RODRÍGUEZ-MACÍAS, Fernando J.; ELÍAS, Ana L.; MUÑOZ-SANDOVAL, Emilio; CANO-MÁRQUEZ, Abraham; CHARLIER, Jean-Christophe y TERRONES, Humberto. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano today*, 2010, vol. 5, no 4, p. 351-372. doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010.
- THAKUR, S.; N. KARAK. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon.* (2012) 50: 5331–5339. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.023.
- THOMMES, M. K. KANEKO, A. NEIMARK, J. OLIVIER, F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. ROUQUEROL, K. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution ( IUPAC Technical Report ). *Pure Appl. Chem.* (2015) 87: 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- TRAN, D.; S. KABIRI, D. LOSIC. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. *Carbon N. Y.* (2014) 76: 193–202. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.067.

TRAN, M.H.; C.S. YANG, S. YANG, I.J. KIM, H.K. JEONG. Influence of graphite size on the synthesis and reduction of graphite oxides. *Curr. Appl. Phys.* (2014) 14: S74–S79. doi:10.1016/j.cap.2013.11.038.

UPADHYAY, R.K. N. SOIN, S.S. ROY. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv.* (2014) 4: 3823–3851. doi:10.1039/C3RA45013A.

WANG, C. C. FENG, Y. GAO, X. MA, Q. WU, Z. WANG. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* (2011) 173: 92–97. doi:10.1016/j.cej.2011.07.041.

WANG, G.X.; J. YANG, J. PARK, X.L. GOU, B. WANG, H. LIU, J. YAO. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C.* (2008) 112: 8192–8195. doi:10.1021/jp710931h.

WANG, H.; Y. LIU, M. LI, H. HUANG, H.M. XU, R.J. HONG, H. SHEN. Multifunctional TiO<sub>2</sub> nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* (2010) 4: 1166–1169. doi:10.1039/b000000x.

WANG, J.; B. CHEN. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chem. Eng. J.* (2015) 281: 379–388. doi:10.1016/j.cej.2015.06.102.

WANG, X. Nanomaterials as Sorbents to Remove Heavy Metal Ions in Wastewater Treatment. *J. Environ. Anal. Toxicol.* (2012) 02:. doi:10.4172/2161-0525.1000154.

WANG, X. S. HUANG, L. ZHU, X. TIAN, S. LI, H. TANG. Correlation between the adsorption ability and reduction degree of graphene oxide and tuning of adsorption of phenolic compounds. *Carbon N. Y.* (2014) 69: 101–112. doi:10.1016/j.carbon.2013.11.070.

WANG, X. Z. ZHAO, J. QU, Z. WANG, J. QIU. Shape-control and characterization of magnetite prepared via a one-step solvothermal route. *Cryst. Growth Des.* (2010) 10: 2863–2869. doi:10.1021/cg900472d.

WEI, H. E. WANG. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose detection. *Anal. Chem.* (2008) 80: 2250–2254. doi:10.1021/ac702203f.

WEI, Y. G. YIN, C. MA, Z. HUANG, X. CHEN, X. LIAO, Y. YAO, H. YIN. Synthesis and cellular compatibility of biomineralized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in tumor cells targeting peptides. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2013) 107: 180–188. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.01.058.

WISLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of power sources*, 2006, vol. 156, no 2, p. 142-150. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.064.

WONBONG, Choi; INDRANIL, Lahiri; RAGHUNANDAN, Seelaboyina y YONG SOO, Kang. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, vol. 35, no 1, p. 52-71. doi:10.1080/10408430903505036.

WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Dresden, 2012. doi:10.1515/9783110240238.

WU, J.-B.; M.-L. LIN, X. CONG, H.-N. LIU, P.-H. TAN. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* (2018) 1822–1873. doi:10.1039/C6CS00915H.

WU, Q. C. FENG, C. WANG, Z. WANG. A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. (2013) 101: 210–214. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.05.036.

WU, X.L. L. WANG, C.L. CHEN, A.W. XU, X.K. WANG. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal. *J. Mater. Chem.* (2011) 21: 17353–17359. doi:10.1039/c1jm12678d.

XIE, G. P. XI, H. LIU, F. CHEN, L. HUANG, Y. SHI, F. HOU, Z. ZENG, C. SHAO, J. WANG. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* (2012) 22: 1033–1039. doi:10.1039/C1JM13433G.

XU, H.Y.; B. LI, T.N. SHI, Y. WANG, S. KOMARNENI. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* (2018) 532: 161–170. doi:10.1016/j.jcis.2018.07.128.

XU, L. J. WANG. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* (2012) 123–124: 117–126.

doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.028.

XUE, Y.; H. CHEN, D. YU, S. WANG, M. YARDENI, Q. DAI, M. GUO, Y. LIU, F. LU, J. QU, L. DAI. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications. *Chem. Commun.* (2011) 47: 11689. doi:10.1039/c1cc14789g.

YANG, K.; B. CHEN, X. ZHU, B. XING. Aggregation, Adsorption, and Morphological Transformation of Graphene Oxide in Aqueous Solutions Containing Different Metal Cations. *Environ. Sci. Technol.* 2016,. (2016) 50: 11066–11075. doi:10.1021/acs.est.6b04235.

YANG, S.T. S. CHEN, Y. CHANG, A. CAO, Y. LIU, H. WANG. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* (2011) 359: 24–29. doi:10.1016/j.jcis.2011.02.064.

YANG, S.T. Y. CHANG, H. WANG, G. LIU, S. CHEN, Y. WANG, Y. LIU, A. CAO. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu<sup>2+</sup> removal. *J. Colloid Interface Sci.* (2010) 351: 122–127. doi:10.1016/j.jcis.2010.07.042.

YANG, X.; C. CHEN, J. LI, G. ZHAO, X. REN, X. WANG. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RSC Adv.* (2012) 2: 8821–8826. doi:10.1039/c2ra20885g.

YAO, Y. S. MIAO, S. LIU, L.P. MA, H. SUN, S. WANG. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite. *Chem. Eng. J.* (2012) 184: 326–332. doi:10.1016/j.cej.2011.12.017.

YAO, Y. S. MIAO, S. YU, L. PING MA, H. SUN, S. WANG. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* (2012) 379: 20–26. doi:10.1016/j.jcis.2012.04.030.

YOUSEFI, M. M. DADASHPOUR, M. HEJAZI, M. HASANZADEH, B. BEHNAM, M. DE LA GUARDIA, N. SHADJOU, A. MOKHTARZADEH. Anti-bacterial activity of graphene oxide as a new weapon nanomaterial to combat multidrug-resistance bacteria. *Mater. Sci. Eng. C.* (2017) 74: 568–581. doi:10.1016/j.msec.2016.12.125.

YU, F.; Y. LI, S. HAN, J. MA. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere.* (2016) 153: 365–385.

doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.083.

YU, J.G. L.Y. YU, H. YANG, Q. LIU, X.H. CHEN, X.Y. JIANG, X.Q. CHEN, F.P. JIAO. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. *Sci. Total Environ.* (2015) 502: 70–79. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.077.

ZHANG, D. L. SHANG, J. SHEN, Z. SHI, L. WU, C. TUNG, T. ZHANG. A mild one-step solvothermal route to truncated octahedral magnetite crystals. *Particuology*. (2014) 15: 51–55. doi:10.1016/j.partic.2013.02.015.

ZHANG, D.; Z. LIU, S. HAN, C. LI, B. LEI, M.P. STEWART, J.M. TOUR, C. ZHOU. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) core-shell nanowires: Synthesis and magnetoresistance. *Nano Lett.* (2004) 4: 2151–2155. doi:10.1021/nl048758u.

ZHANG, J.; H. YANG, G. SHEN, P. CHENG, J. ZHANG, S. GUO. Reduction of graphene oxide via ascorbic acid. *Chem. Commun.* (2010) 46: 1112–1114. doi:10.1039/B917705A.

ZHANG, L.; J. WU, H. LIAO, Y. HOU, S. GAO. Octahedral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their assembled structures. *Chem. Commun.* (2009) 4378. doi:10.1039/b906636e.

ZHANG, N. H. QIU, Y. SI, W. WANG, J. GAO. Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions. *Carbon N. Y.* (2011) 49: 827–837. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.024.

ZHANG, S. X. ZHAO, H. NIU, Y. SHI, Y. CAI, G. JIANG. Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *J. Hazard. Mater.* (2009) 167: 560–566. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.024.

ZHANG, W. C. ZHOU, W. ZHOU, A. LEI, Q. ZHANG, Q. WAN, B. ZOU. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2011) 87: 86–90. doi:10.1007/s00128-011-0304-1.

ZHAO, G. J. LI, X. REN, C. CHEN, X. WANG. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45: 10454–10462. doi:10.1021/es203439v.

ZHAO, G. X. REN, X. GAO, X. TAN, J. LI, C. CHEN, Y. HUANG, X. WANG. Removal of Pb(II)

ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalt. Trans.* (2011) 40: 10945–10952. doi:10.1039/c1dt11005e.

ZHAO, W.; P.H. TAN, J. LIU, A.C. FERRARI. Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl<sub>3</sub>: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133: 5941–5946. doi:10.1021/ja110939a.

ZHOU, X.; J. ZHANG, H. WU, H. YANG, J. ZHANG, S. GUO. Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine : A Simple and Efficient Route to Graphene. *J. Phys. Chem.* (2011) 115: 11957–11961. doi:10.1021/jp202575j.

ZHOU, Z.; M. SU, K. SHIH. Highly efficient and recyclable graphene oxide-magnetite composites for isatin mineralization. *J. Alloys Compd.* (2017) 725: 302–309. doi:10.1016/j.jallcom.2017.07.087.

ZHU, J. S. WEI, H. GU, S.B. RAPOLE, Q. WANG, Z. LUO, N. HALDOLAARACHCHIGE, D.P. YOUNG, Z. GUO. One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal. *Environ. Sci. Technol.* (2012) 46: 977–985. doi:10.1021/es2014133.

ZUBIR, N.A.; C. YACOU, J. MOTUZAS, X. ZHANG, J.C. DINIZ DA COSTA. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci. Rep.* (2014) 4: 1–8. doi:10.1038/srep04594.