

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CINC MEDIANTE EL USO DEL
COMPÓSITO MAGNETITA/ÓXIDO DE GRAFENO PARA SU
REMOCIÓN EN AGUAS SINTÉTICAS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AMBIENTAL**

NICOLE BETSABÉ GARCÉS GUAMBA
nicole.garces@epn.edu.ec
BRYAN ALEJANDRO MORILLO MORALES
bryan.morillo@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. MARÍA BELÉN ALDÁS
maria.aldas@epn.edu.ec
CO-DIRECTOR: DR. VICTOR HUGO GUERRERO
victor.guerrero@epn.edu.ec

Quito, noviembre 2019

DECLARACIÓN

Nosotros, Nicole Betsabé Garcés Guamba y Bryan Alejandro Morillo Morales, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido en la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

NICOLE BETSABÉ GARCÉS
GUAMBA

BRYAN ALEJANDRO MORILLO
MORALES

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Nicole Betsabé Garcés Guamba y Bryan Alejandro Morillo Morales, bajo nuestra supervisión.

ING. MARÍA BELÉN ALDÁS M.Sc.
DIRECTORA DEL PROYECTO

DR. VICTOR HUGO GUERRERO
CO-DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTO

A mis padres, por todo el amor, cariño y enseñanzas que me han dado, por ser mi apoyo y soporte en todos los momentos de mi vida, por ser mis guías y por las palabras de aliento.

A mis hermanos, por ser mi apoyo en los momentos de alegrías y tristezas, mis compañeros de juegos, aventuras y confidencias, por volverme una persona más fuerte y siempre confiar en mí. Jenny, por apoyarme y ser mi ejemplo para siempre seguir adelante a pesar de todo, por darme el mejor regalo del mundo. David, por las conversaciones, los juegos, peleas y abrazos inesperados. Dámaris, por siempre buscar la forma de hacerme reír con tus ocurrencias y locuras, por darme ánimos para continuar con todo.

A Guido, por ser mi alegría y fuerza para seguir con todo, porque con su alegría y sus abrazos puede cambiar el día más oscuro. A Cami, por llenar de alegría mi vida.

A mis abuelitos, mamita Emma y papito Gonzalo, por consentirme y apoyarme para que continúe este camino, por su cariño y amor. A mis tíos y tías, por el apoyo y las palabras de aliento durante el trayecto de la carrera, por los consejos y el apoyo. Al resto de mi familia, por todo el apoyo que me han brindado.

A mis ángeles en el cielo, abuelita Eufemia y Sami, quienes siempre estarán en mi corazón y serán mi luz.

A nuestra directora de tesis, María Belén Aldás, por la guía, apoyo y soporte a lo largo de la realización de la tesis, por ser una excelente maestra y profesora. A la Ing. Cristina Almeida, por el apoyo, guía, ayuda y orientación en este camino, gracias por las palabras para que siempre continuemos. A Víctor Guerrero por los consejos y la ayuda y apoyo brindado para terminar este proyecto.

A Bryan Morillo, amigo y compañero de tesis, gracias por todos los momentos compartidos en este camino, por no dejarme caer, por las largas conversaciones, sobre todo las de vida, por la guía y los consejos. Gracias por volver este camino más ameno. Sabes que todo lo que te propongas lo vas a lograr, así que no te olvides nunca de tus sueños y cúmplelos.

A las personas que me han apoyado a lo largo de la carrera, han sido mis confidentes y como mi segunda familia, Rodri, Lichita, Vale, Vane, Yor, Gualli, gracias LFS, los quiero.

A mis amigos albachos Cinty, Lucho y Willy que a pesar del tiempo y la distancia siempre me han apoyado y han tenido palabras de aliento.

A quien fue mi apoyo a lo largo de la carrera, mi compañero de vida, gracias por todo tu tiempo, el cariño que me brindaste, gracias por ser parte de mi vida.

A las personas que nos ayudaron y colaboraron en la realización de la tesis en los diferentes laboratorios: Ing. Salito, Ing. Kary e Ing. Orlando del LANUM, al Ing. Iván del CIAP, Ing. Verito del DEMEX, y sobretodo a Carito del LDIA, por la ayuda que nos brindaste en la parte experimental y quedarte a pesar de estar fuera de tus horarios laborales.

A los laboratorios de la Escuela Politécnica Nacional: Laboratorio de Nuevos Materiales de Ingeniería Mecánica (LANUM), laboratorio docente de Ingeniería Ambiental (LDIA), Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) y Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP). A la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE al Dr. Alexis Debút. Por la ayuda en la realización de los ensayos y análisis, así como su predisposición a colaborar en cualquier duda e inconveniente que se presentó.

Nicole

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, a la vida, naturaleza o Dios. Por darme esta prueba de paciencia y constancia, pero además por brindarme las herramientas necesarias para solventar todas las pruebas y problemas que se presentaron en el transcurso de este proyecto.

A mi abuelita Ligia, que estoy seguro desde el cielo me observa y siempre me brinda todas las fuerzas necesarias para poder salir adelante.

A mis padres, por ser los mejores del mundo, por siempre apoyarme y nunca dejar que decaiga durante todo este largo proceso universitario, a mi padre por enseñarme la fortaleza de carácter y a mi madre por ser ese bálsamo y enseñarme que el amor siempre debe estar presente en todas nuestras acciones.

A mi hermanita Sarita, que fue un regalo de la vida que me ha enseñado que los lazos del amor siempre serán más fuertes que los lazos de sangre.

A mi otra madre Ligia, por siempre estar pendiente de mí y nunca dejar que salga de la casa con el estómago vacío, a mi hermanita Paulina por siempre apoyarme y sacarme sonrisas y al guambrito de la casa Jean-Pierre por meterle alegría a la casa y a mi vida. A toda mi familia por siempre apoyarme y darme ánimos para culminar esta etapa.

A mi BOLITA, por su apoyo en estos meses de caos y desorientación, por estar en el inicio y fin de esta polivida. Gracias por volver.

A nuestra directora de tesis María Belén Aldás, por su constante ayuda y preocupación, así como su apoyo incondicional en este proceso, usted ha sido una de las mejores profesoras que he tenido, no solo en el aspecto técnico sino en la vida, al enseñarme que a pesar de todo siempre hay que mostrarle una sonrisa a la vida A la Ing. Cristina Almeida, gracias por soportarnos y siempre tener palabras

precisas de apoyo, gracias por no dejarnos decaer y siempre presionarnos para poder dar un poco más de nosotros. A Víctor Guerrero por ser un profesor diferente al modelo y hacernos notar que la ciencia es divertida y estricta, pero sobre todo fascinante.

A mis grandes amigos, que estuvieron muchos desde un inicio y otros se sumaron en el camino: Mayor, Flaca, Esteban, Hamilton, Lichita, Vane Z, Vale, Yadi, Rodro, Wally, Jordan, Eve, Vane C, Jenny, Jacque y al club de los mijines.

A mi amiga y compañera de tesis Nicole, gracias por haber compartido esta aventura llena de altibajos, pero siempre juntos en este proceso. Te convertiste en una gran amiga y confidente. Al conversar de absolutamente todo en esas largas horas de estudio y espera. Nunca dejes de gritar al mundo lo que sabes y jamás te guardes alguna de tus grandiosas ideas.

A mis amigas, que nunca me han abandonado: Melo, Monita y Kary y a mi amigo Luje que a pesar de la distancia siempre ha estado.

A todos mis amigos, que han estado en los años de lucha política estudiantil tanto en la FEPE como en la FEPON, pero en especial a Carlos Loachamin y Carlos Nogales.

A los ingenieros e ingenieras, que de alguna u otra forma han colaborado en la realización de esta tesis: Salito, Kary y Orlando del laboratorio de nuevos materiales al Ing. Ivan del CIAP e Ing. Verito del DEMEX.

A Carito, por ayudarnos siempre en el LDIA y a pesar de las altas horas de la noche, quedarte y ayudarnos a realizar los ensayos.

A los centros y laboratorios de la Escuela Politécnica Nacional: Laboratorio de Nuevos Materiales de Ingeniería Mecánica (LANUM), laboratorio docente de Ingeniería Ambiental (LDIA), Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) y Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP). A la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE al Dr. Alexis Debút. Por su ayuda en la realización de los

diferentes ensayos y análisis, así como en su predisposición a colaborar en cualquier duda e inconveniente que se presentó.

Bryan

DEDICATORIA

A mis padres, Reina y Víctor, por ser mis guías, apoyo, ejemplo y mi todo, a lo largo de mi vida.

A mis hermanos: Jenny, David y Dámaris, quienes me han apoyado y acompañado en todos momentos, por ser mis confidentes.

A Guido, mi sobrino, mi príncipe, mi luz y la alegría de mi vida.

A mi luz y ángel en el cielo, Sami.

A mis abuelitos, mamita Emma y papito Gonzalo, por todo su cariño, paciencia, guía y amor.

Nicole

DEDICATORIA

A mi abuelita, por su amor y sus enseñanzas.

A mi abuelito, por su constante apoyo.

A mis padres, por su incansable esfuerzo y dedicación por sacar a sus hijos adelante.

A mi sarita, mi ñaña Ligia, Pauli y Jean-Pierre.

Cada que bajaba los brazos su imagen y recuerdo siempre hizo que me levante a seguir luchando.

¡Esta es la recompensa al esfuerzo de todos, los amo!

Bryan

CONTENIDO

DECLARACIÓN	I
CERTIFICACIÓN	II
AGRADECIMIENTO.....	III
AGRADECIMIENTO.....	V
DEDICATORIA.....	VIII
DEDICATORIA.....	IX
CONTENIDO.....	X
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVI
ÍNDICE DE ANEXOS	XVIII
SIMBOLOGÍA Y SIGLAS.....	XX
RESUMEN	XXI
ABSTRACT	XXII
PRESENTACIÓN	XXIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3. ALCANCE.....	4

1.4. JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO 2	7
MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. CONTAMINACIÓN DE AGUAS CON CINC	7
2.1.1. CONTAMINACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO POR METALES PESADOS	7
2.2. TRATAMIENTO PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS CONTAMINADAS	13
2.2.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES	13
2.2.2. TRATAMIENTOS NO CONVENCIONALES, USO DE ADSORBENTES DE BAJO COSTO Y NUEVOS ADSORBENTES	18
2.3. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS	19
2.3.1. TIPOS DE ADSORCIÓN	20
2.3.2. FACTORES QUE ALTERAN EL PROCESO DE ADSORCIÓN	20
2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	22
2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	23
2.3.5. ADSORBENTES	25
2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.....	30
2.4.1. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	30
2.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA	30
2.4.3. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	30
2.4.4. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	31

CAPÍTULO 3	32
METODOLOGÍA.....	32
3.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS Y COMPÓSITO.....	32
3.1.1. PREPARACIÓN DEL GRAFITO	32
3.1.2. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	33
3.1.3. SÍNTESIS DE MAGNETITA	35
3.1.4. SÍNTESIS DEL COMPÓSITO MAGNETITA – ÓXIDO DE GRAFENO.....	35
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS SINTETIZADOS	36
3.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN	36
3.2.2. ESPECTROSCOPIA FTIR.....	36
3.2.3. SEM	36
3.2.4. DRX.....	36
3.2.5. POTENCIAL Z.....	37
3.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	37
3.3. COMPROBACIÓN DE ADSORCIÓN DE CINC.....	37
3.3.1. DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO.....	38
3.3.2. DETERMINACIÓN DE DOSIS ÓPTIMA	38
3.3.3. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	38
3.3.4. OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPÓSITOS	39
CAPÍTULO 4	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40

4.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS Y COMPÓSITOS	40
4.1.1. SÍNTESIS DEL OG	40
4.2. CARACTERIZACIÓN DE OG, MG Y COMPÓSITOS.....	41
4.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN	41
4.2.2. ESPECTROSCOPIA FTIR.....	45
4.2.3. SEM	47
4.2.4. DRX.....	48
4.2.5. POTENCIAL Z.....	52
4.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	53
4.3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	54
4.3.1. pH ÓPTIMO.....	54
4.3.2. DOSIS ÓPTIMA	55
4.3.3. TIEMPO DE CONTACTO.....	56
4.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	58
4.5. ANÁLISIS ECONÓMICO	64
CAPÍTULO 5	70
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
5.1. CONCLUSIONES	70
5.1. RECOMENDACIONES.....	71
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS	97

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1: RESUMEN DE TABLAS PRESENTES EN EL TULSMA, DETERMINANDO EL LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE DE Zn EN DISTINTOS TIPOS DE AGUAS	11
TABLA 2.2: RESUMEN DE LÍMITES PERMISIBLES DE Zn SEGÚN LA NORMATIVA INTERNACIONAL.....	12
TABLA 2.3: CONCENTRACIONES DE Zn ⁺² PRESENTES EN LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA GALVÁNICA	14
TABLA 2.4: VENTAJAS Y DESVENTAJES DE TRATAMIENTOS COMUNES DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DEL GALVANIZADO.....	14
TABLA 2.5: COMPARACIÓN CUALITATIVA DE LOS MÉTODOS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS	15
TABLA 2.6: RESUMEN DE LOS TIPOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES DE AGUAS CONTAMINADAS.....	16
TABLA 4.1. BANDAS RAMAN DE LOS TRES COMPÓSITOS SINTETIZADOS	43
TABLA 4.2. BANDAS PRESENTES EN LA ESTRUCTURA DE LOS COMPÓSITOS.....	47
TABLA 4.3. BANDAS DE MG PRESENTES EN OTROS ESTUDIOS DE DRX.....	49

TABLA 4.4. PICOS DRX DE LOS COMPÓSITOS DEL PRESENTE Y OTROS ESTUDIOS	50
TABLA 4.5. DIÁMETROS HIDRODINÁMICOS DE MAGNETITA A DIFERENTES CONCENTRACIONES	54
TABLA 4.6. PARÁMETROS ESTIMADOS PARA LOS MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LAS ISOTERMAS DE LA ADSORCIÓN DE Zn^{+2}	59
TABLA 4.7. RECOPIACIÓN ADSORBENTES DE Zn^{+2} Y SU CAPACIDAD ($q_{máx}$).....	62
TABLA 4.8. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE EL OG SINTETIZADO E IMPORTADO.....	66
TABLA 4.9. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE MG SINTETIZADA Y COMERCIAL	67
TABLA 4.10. COMPARACIÓN DE COSTOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS COMPÓSITOS.....	68
TABLA 4.11. COSTOS DE TRATAMIENTO DE 1 m ³ DE AGUA RESIDUAL	69

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 COMPONENTES, FASES E INTERFAZ DE LA ADSORCIÓN.....	19
FIGURA 2.2 REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	23
FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE LA MAGNETITA. AZUL: Fe ³⁺ TETRAÉDRICO, ROJO: Fe ²⁺ Y Fe ³⁺ OCTAÉDRICO, VERDE: OXÍGENO	27
FIGURA 2.4 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL OG CON SUS GRUPOS FUNCIONALES	29
FIGURA 2.5 PREPARACIÓN DEL OG	29
FIGURA 3.2 REPRESENTACIÓN DE LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO.....	34
FIGURA 3.2. PALETAS DE GRILÓN MODIFICADAS PARA LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN	37
FIGURA 4.1. CAMBIO DE COLORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DURANTE LA SÍNTESIS DE OG.....	41
FIGURA 4.2. ESPECTROS RAMAN DEL OG, MG Y COMPÓSITOS	44
FIGURA 4.3. ESPECTROS FTIR DE OG, MG Y COMPÓSITOS	46
FIGURA 4.4. IMÁGENES SEM DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS	48
FIGURA 4.5. ESPECTROS DRX DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS	51

FIGURA 4.6. DIFRACTOGRAMA DRX DE UNA MUESTRA DE GRAFITO	52
FIGURA 4.7. POTENCIAL Z DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS	52
FIGURA 4.8. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DE Zn	55
FIGURA 4.9. DOSIS ÓPTIMA EN LA REMOCIÓN DE Zn ⁺²	56
FIGURA 4.10. EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE Zn ⁺²	57
FIGURA 4.11. PORCENTAJES DE ADSORCIÓN DE LOS DIFERENTES ADSORBENTES A CONDICIONES ÓPTIMAS	58
FIGURA 4.12. ISOTERMAS LINEALIZADAS PARA EL MODELO DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.....	60
FIGURA 4.13. DIAGRAMA DE REACCIONES PARA EL OG Y LOS COMPÓSITOS.....	65

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. DATOS DE POTENCIAL Z	98
ANEXO 2. DATOS DLS MAGNETITA.....	100
ANEXO 3. EJEMPLO DE CÁLCULO DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN.....	102
ANEXO 4. DATOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS DE ADSORCIÓN OBTENIDOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA	104
ANEXO 5. DATOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS DE ADSORCIÓN OBTENIDOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	107
ANEXO 6. EJEMPLO DE CÁLCULO DE LAS VARIABLES PARA LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH	110
ANEXO 5. DATOS EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH	113
ANEXO 8. VARIABLES CALCULADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH	117
ANEXO 9. DATOS CALCULADOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH LINEALIZADAS	120

ANEXO 10. EJEMPLO DE CÁLCULO Y TABLAS DE LOS COSTOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA DE GALVANIZACIÓN UTILIZANDO OG, MG Y LOS COMPÓSITOS	124
---	-----

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

MG	Magnetita
OG	Óxido de grafeno
OG:MG	Compósito óxido de grafeno con magnetita
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
DRX	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica en sus siglas en ingles
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
IZA	International Zinc Association
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente
OMS	Organización Mundial de la Salud
CA	Carbón activado
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
ID/IG	Relación intensidad banda D con intensidad banda G
% (v/v)	Porcentaje volumen/volumen

RESUMEN

El presente proyecto evalúa la adsorción de Zn^{+2} mediante el uso de óxido de grafeno (OG), magnetita (MG) y tres compósitos de óxido de grafeno / magnetita (OG:MG) con diferentes relaciones de masa. El OG se sintetizó siguiendo el método mejorado de Marcano et al. (2010) utilizando grafito proveniente de una mina de lápiz. La magnetita y los compósitos se sintetizaron por el método de coprecipitación química de sulfato ferroso y cloruro férrico. Tanto los compuestos como los compósitos fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y potencial Z con el fin de determinar las características microestructurales, morfológicas, de los grupos funcionales y la carga superficial. Los ensayos de adsorción se realizaron mediante experimentos tipo batch, a un pH de 6 y variando parámetros de dosis de adsorbente (250, 500 y 1000 ppm) y tiempo de contacto (15, 30, 60, 120, 180 y 270 min). La adsorción de Zn^{+2} logró su equilibrio a las 2 horas, con una dosis óptima de 500 mg/L y a una concentración de 10 ppm de Zn^{+2} . La adsorción se ajustó al modelo de isoterma de Langmuir, con coeficientes de correlación mayores a 0.98 tanto para el OG y la MG como para los compósitos, presentando capacidades de adsorción de 123.45, 43.47, 22.57, 19.4 y 9.07 mg/g para el OG, compósitos 2OG:1MG, 1OG:1MG, 1OG:2MG y para la MG, respectivamente. Por otro lado, la disminución de la capacidad de adsorción de los compósitos con respecto al OG se debe a que, al impregnar la MG, ésta ocupó los sitios activos, quitando la capacidad de adsorción de los compósitos. El OG utilizado en esta investigación es 99% más económico que el OG importado.

ABSTRACT

The present study evaluates the adsorption of Zn^{+2} using graphene oxide (GO), magnetite (MG) and three graphene oxide/magnetite (GO:MG) compounds with different mass ratios. The OG was synthesized following the improved method of Marcano et al. (2010) using graphite from a pencil mine, instead magnetite and composites were synthesized by the chemical coprecipitation method of ferrous sulfate and ferric chloride. Both compounds and composites were characterized by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Z potential in order to determine the microstructural, morphological, and functional groups characteristics, and surface charge. The adsorption tests were carried out by means of batch experiments, at a pH of 6 and varying adsorbent dose parameters (250, 500 and 1000 ppm) and contact time (15, 30, 60, 120, 180 and 270 min). The adsorption of Zn^{+2} achieved its equilibrium at 2 hours, with an optimal dose of 500 mg/L and a concentration of 10 ppm of Zn^{+2} . This adsorption was adjusted to the Langmuir isotherm model, because it has correlation coefficients greater than 0.98 for both the GO and the MG and for the composites, with an adsorption capacity of 123.45, 43.47, 22.57, 19.4 and 9.07 mg/g for the GO, 2GO:1MG compound, 1GO:1MG compound, 1GO:2MG compound and for MG, respectively. On the other hand, the decrease in the adsorption capacity of the composites with respect to the GO is due to the fact that by impregnating MG, it occupied the active sites, removing the adsorption capacity of the composites. The GO used in this investigation is 99% cheaper than the imported OG.

PRESENTACIÓN

El presente trabajo de titulación expone un estudio de la síntesis de nanomateriales y compósitos de óxido de grafeno y magnetita para la remoción de zinc presente en aguas sintéticas. La investigación se divide en cinco capítulos estructurados de la siguiente manera:

Capítulo 1: Introducción, se describen los antecedentes acerca de la problemática referente al zinc, además los objetivos: general y específicos, el alcance y la justificación planteados en la investigación.

Capítulo 2: Marco teórico, aborda fundamentos de contaminación de aguas con zinc, haciendo énfasis en las fuentes, efectos sobre la salud y ambiente, y la legislación sobre los límites permisibles de este contaminante. Además, se exponen métodos de tratamiento para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas, se describen fundamentos de adsorción de metales pesados en los que se incluyen los tipos, cinética e isothermas de adsorción. También se detallan los materiales adsorbentes como la magnetita y el óxido de grafeno. Finalmente, se describen algunas técnicas de caracterización de materiales adsorbentes.

Capítulo 3: Metodología, describe los procesos para la síntesis del OG, MG y compósitos, los equipos usados para la caracterización de éstos y el procedimiento utilizado para en la realización de los experimentos de adsorción de zinc, incluyendo el análisis de las isothermas de adsorción del mismo.

Capítulo 4: En los resultados y discusión se analiza los resultados de la síntesis del OG, MG y compósitos mediante la caracterización de éstos. Además, se presenta una discusión sobre los datos obtenidos en los ensayos de adsorción e isothermas de adsorción.

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones; detalla las conclusiones de acuerdo con el cumplimiento de los objetivos planteados y las recomendaciones para investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

La contaminación hídrica se produce por la presencia de elementos extraños en el agua, produciendo cambios químicos, físicos o biológicos en su calidad, ocasionando efectos negativos sobre los seres vivos y el ambiente (Lenntech, 2018). En el Ecuador existen varios ríos con presencia de contaminantes provenientes de la actividad industrial. Entre éstos se pueden mencionar: el Monjas y el Machángara en la ciudad de Quito, Guayas en Guayaquil, Esmeraldas y Teaone en la provincia de Esmeraldas, Tomebamba en Cuenca, entre otros (Carrera, 2003).

Entre los contaminantes más comunes se encuentran los metales pesados, que se caracterizan por tener alta toxicidad incluso en concentraciones bajas. Estos contaminantes no solo afectan los ecosistemas sino también a la seguridad alimentaria y a la salud pública. Si el agua contaminada tiene contacto con otra matriz ambiental, el metal puede movilizarse a la misma. Por ejemplo, se han encontrado metales y metaloides como mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), cinc (Zn), níquel (Ni) y cromo (Cr) en hortalizas tales como lechuga, brócoli, calabaza y papa (Reyes et al., 2016).

El Zn es altamente tóxico (dosis máxima 40 mg/d) y puede generar efectos en la salud del ser humano como defectos de nacimiento, daños en el páncreas y arterioesclerosis (Departamento de salud y servicios para humanos, 2011; Deliyanni et al., 2007; Lenntech, 2018). La contaminación por Zn se da por la erosión de rocas y del suelo y por actividades humanas como la descarga de la industria metalúrgica de acero o la quema de carbón. Además, el Zn se encuentra en algunos fertilizantes (Government of Saskatchewan, 2008).

En el río Santiago (Esmeraldas) se encontraron concentraciones de 0.051 mg/L de Zn (Correa et al., 2012). Estos valores superan las concentraciones establecidas en la normativa ecuatoriana (0.03 mg/L) (Acuerdo Ministerial 061, 2015).

Existen varios métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con Zn. Entre éstos están la precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Este último es actualmente uno de los más usados debido a su alta efectividad (Reyes et al., 2016). Dentro de los procesos de adsorción se han desarrollado materiales con altas eficiencias de remoción como el carbón activado, con un costo de 14.40 USD/kg (IBISworld, 2018) y 92% de capacidad de remoción de Zn (Hasar et al., 2003). Existen otros materiales como el grafeno con un costo de 666 USD/kg (Gordón, 2017), que presenta capacidad de adsorción de 35.5 mg/g y 100% para remoción de Pb, y capacidad de adsorción de 97 mg/g y 98.8% para remoción de As(III) (Kumar et al., 2014).

Los materiales adsorbentes de metales pesados presentan altos costos y en ciertos casos requieren el uso de productos químicos para su adecuado desempeño, lo cual ocasiona mayor preocupación ambiental (Mendoza, 2012). Por esta razón, se evidencia la necesidad de desarrollar elementos o compuestos que sean eficientes, de bajo costo y que no impliquen un uso en grandes cantidades (Madadrang, 2012).

Dentro de estos materiales se tiene algunos relativamente nuevos, como el óxido de grafeno (OG), óxidos de hierro, compósitos, entre otros. Varios estudios han utilizado estos materiales para la remoción de contaminantes. Por ejemplo: Sánchez, Garza & Almaguer (2008) obtuvieron una remoción de 92% de Zn^{+2} y $q_{m\acute{a}x}$ de 126.99 mg/g usando biomasa proveniente de algas. Según Alvez, Yamaura & Alvez, (2010) alcanzaron una $q_{m\acute{a}x}$ de 28.6 mg/g para Zn^{+2} utilizando zeolita; Kumar et al. (2014) $q_{m\acute{a}x}$ de 9.9 mg/g y 94.8% de remoción para arsénico (As) (V); y Paéz & Rincón, (2019) $q_{m\acute{a}x}$ de 400 mg/g para cromo (Cr) utilizando OG. Monarrez et al. (2016) $q_{m\acute{a}x}$ de 0.63 mg/g y un 98% de remoción para As (V) y Viltres et al. (2017) alcanzó una remoción de 94.8% de As (V) usando magnetita (MG). Yoon et al. (2017) $q_{m\acute{a}x}$ de 38.8 mg/g para As (III) y Liu et al. (2011) $q_{m\acute{a}x}$ de 12.98 mg/g para Co (II) utilizando el compósito OG:MG.

Liu et al. (2011) utilizando el compósito OG:MG para remoción de cobalto, estableció que las condiciones para determinar las isothermas de adsorción fueron: pH= 6.8, dosis de adsorbente de 400 mg/l, y temperatura: 30, 40 y 50 °C. Para determinar el tiempo de contacto se utilizaron las siguientes condiciones: pH = 6.8, temperatura = 30 °C, concentración inicial del contaminante = 10 mg/L y dosis de adsorbente= 400mg/L. En cuanto a la determinación de la dosis óptima de adsorbente se consideraron los siguientes parámetros: pH = 6.8, temperatura = 30 °C y concentración inicial del contaminante = 10 mg/L. Además, para verificar la formación del OG, la MG y los compósitos se realizaron análisis SEM, TEM, DRX y XPS.

De igual manera, estudios sobre la remoción de Zn^{+2} utilizando OG reportan los siguientes valores de $q_{m\acute{a}x}$: 246 y 345 mg/g (Peng, Li, Liu & Song, 2017), 88.12 mg/g (Najafi, 2015), 30.11 mg/g (Ali et al., 2019) y 73.3 mg/g (Pan, Wu, Liu, Lin & Huang, 2018).

Considerando la necesidad de remover contaminantes del agua como metales pesados, esta investigación propone el uso de compósitos con alta capacidad de remoción formados por diferentes cantidades de OG y MG para la remoción de Zn de soluciones sintéticas. Además, de generar un material con carácter hidrofílico, con buena dispersión en solución evitando la formación de aglomerados, magnetismo fuerte y excelente habilidad de extracción (Qi, Huang, Yan, Li & Pan, 2015).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción de Zn mediante el uso del compósito óxido de grafeno / magnetita para su remoción en aguas sintéticas.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener óxido de grafeno a partir de un material de bajo costo (grafito) mediante el método de Hummer mejorado y magnetita mediante coprecipitación química,

para la síntesis de los compósitos magnetita/óxido de grafeno a distintas concentraciones.

- Determinar la estructura y la morfología de los compuestos obtenidos para comprobar la formación del óxido de grafeno, magnetita y de los compósitos, a través de la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman.
- Determinar la relación magnetita/óxido de grafeno para la mayor capacidad de adsorción de Zn analizando las isothermas de adsorción obtenidas en experimentos batch.

1.3. ALCANCE

En este trabajo se determinó la capacidad de adsorción del compósito OG:MG en diferentes concentraciones OG:MG (2:1; 1:1 y 1:2) en la remoción de Zn^{+2} de aguas sintéticas, mediante ensayos batch. Se variaron algunas condiciones de operación como: concentración del adsorbente, tiempo de contacto y dosis del contaminante. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. La formación de los materiales adsorbentes (OG, MG y compósitos) se verificó por medio de análisis Raman, FTIR, SEM y DRX. Los resultados permiten conocer la capacidad de estos materiales como nuevos adsorbentes. De esta manera se busca incrementar el conocimiento sobre depuración de aguas y sobre técnicas y materiales emergentes en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

1.4. JUSTIFICACIÓN

Una nueva forma de remoción de metales pesados es la adsorción usando materiales avanzados. Es así que el presente estudio pretende generar información sobre el uso de compósitos constituidos por distintas cantidades de OG:MG, con el fin de determinar su comportamiento y eficiencia en la remoción del Zn.

La metodología planteada se desarrollará en cuatro etapas fundamentales: en la primera se sintetizarán los materiales a utilizar. El OG se obtendrá a través del

método de Hummer mejorado, siendo este el método más comúnmente utilizado debido a su bajo costo en comparación al grafeno comercial y debido a que genera menos gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 (Marcano et al., 2010). Se utilizará el grafito encontrado en los lápices 9B. La MG se sintetizará a partir de coprecipitación química de sulfato ferroso y cloruro férrico (García et al., 2003), debido a que es el método más utilizado por su simplicidad, relación costo-efectividad y la facilidad de adaptación de las propiedades de las partículas (Devaraj, Ong & Matsumoto, 2008).

En la segunda etapa se obtendrán los compósitos utilizando el método de coprecipitación química. Este método ha sido utilizado por diferentes autores, entre los que se encuentra Liu et al. (2011) y Chandra et al. (2010), para la remoción de cobalto (Co) y As alcanzando eficiencias de 95% y 99.9%, respectivamente. Considerando que por sí solos los compuestos presentan desventajas debido al carácter hidrofóbico del grafeno (Harijan & Chandra, 2015), y la formación de aglomerados en solución, inestabilidad y la facilidad de oxidación de la MG (Zhang, Sun, Kohler & Zhang, 2004). La combinación de estos compuestos mejora las características, obteniendo un material con gran área superficial, buena dispersión y fácil extracción (Qi, Huang, Yan, Li & Pan, 2015).

En la tercera etapa se caracterizarán los compósitos y sus componentes individuales. La morfología se determinará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) que es una herramienta importante en el análisis a nivel micro y nanométrico debido a la alta resolución y profundidad de campo (Gordón, 2017). Para la determinación de la microestructura se utilizará difracción de rayos X (DRX) que es un método de alta tecnología no destructiva que permite verificar la obtención de los materiales definidos y caracterizar su estructura (Universidad de Alicante, 2017). Además, se utilizará espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) por ser un método usado frecuentemente en la identificación de materiales desconocidos a través de sus grupos funcionales (Faraldos & Goberna, 2011). Finalmente, se utilizará espectroscopía Raman debido a su capacidad de trabajar a nivel microscópico y de realizar mapas Raman e imágenes globales que permiten la caracterización microestructural de nuevos compuestos (Faraldos & Goberna, 2011).

En la cuarta etapa se realizará la remoción de Zn de aguas sintéticas bajo el principio de adsorción de metales pesados, a través de procesos batch (Liu et al., 2011). En la adsorción de los metales se controlarán las condiciones de operación (tiempo de contacto, pH, dosis de adsorbente y concentración de contaminante) (Soto et al., 2004), con la finalidad de alcanzar la máxima remoción. Además, se determinará el tipo de adsorción utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. Estos modelos son los más utilizados debido a que permiten determinar la naturaleza del adsorbente y establecer comparaciones del rendimiento en el proceso de adsorción (Sánchez et al., 2008).

Al demostrar que los compósitos tienen una buena capacidad de adsorción de Zn, se puede ofrecer una alternativa para la remoción de este contaminante aplicada al tratamiento de las descargas industriales que contengan estos metales pesados. De igual manera, podría resultar útil para plantas de potabilización de aguas que tengan en su composición este metal, beneficiando de esta manera a áreas rurales y urbanas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINACIÓN DE AGUAS CON CINC

De Anda (2005), define a la contaminación del agua como la introducción de elementos extraños como productos químicos, microorganismos y diferentes tipos de residuos, incluyendo aguas residuales, a cuerpos de agua. Estos elementos disminuyen las propiedades físicas, químicas y biológicas del agua, generando afectaciones en la salud humana y otros seres vivos, además de generar daños en el ambiente.

Existen procesos naturales que pueden generar contaminación del recurso hídrico. Por ejemplo, la erosión del suelo, actividad volcánica y procesos biológicos (Agarwal, 2009). Sin embargo, en su mayoría la contaminación de estos cuerpos se da por causas antrópicas (Schweitzer & Noblet, 2018). Dentro de los contaminantes hídricos producidos por el ser humano se puede encontrar aguas residuales domésticas e industriales, agentes infecciosos, nutrientes vegetales, productos químicos (entre los que se incluyen derrames de petróleo), minerales inorgánicos, entre otros (Ochoa, 2017; Saltos & Sango, 2008).

2.1.1. CONTAMINACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO POR METALES PESADOS

2.1.1.1. Metales pesados y su contaminación

Se entiende por metales pesados a los elementos, sean metales o metaloides, cuya densidad es relativamente alta y varía entre 3.5 y 7.0 g/cm³. En concentraciones bajas, los metales pesados presentan alta toxicidad tanto para el ser humano como para los ecosistemas (Gautam, Sharma, Mahiya & Chattopadhyaya, 2014). Se encuentran en la corteza terrestre de forma natural y algunos son fundamentales en las funciones biológicas debido a que actúan como oligoelementos (bioelementos presentes en pequeñas cantidades en los seres vivos) (Ferré, Schuumacher, Lobet & Domingo, 2007).

Los metales pesados se encuentran en la naturaleza en concentraciones traza. Muchos de estos son tóxicos a pesar de estar presentes en bajas concentraciones como por ejemplo: el arsénico (Ar), plomo (Pb), cadmio (Cd), níquel (Ni), mercurio (Hg), cromo (Cr), cobalto (Co), selenio (Se) y cinc (Zn) (Kumar, 2012). Estos elementos son introducidos al sistema acuático por la meteorización geoquímica natural de los suelos y rocas, y por fuentes antrópicas como los desechos mineros, los vertederos, las aguas residuales municipales e industriales de galvanizado, electrónica, procesamiento y manufactura de artículos metálicos (Agarwal, 2009; Gautam et al., 2014).

2.1.1.2. Cinc (Zn)

El Zn es un metal pesado cuyo número atómico es 30, presenta una masa atómica de 65.38 u.m.a., y una densidad de 7.13 g/cm³. Su estado físico a 20 °C es sólido, su temperatura de fusión es de 419.52 °C y su punto de ebullición es de 907 °C (Royal Society of Chemistry, 2018). Al entrar en contacto con soluciones de pH entre 6 y 12 presenta una velocidad de corrosión baja, y a valores menores a 6 esta velocidad es alta (Castaño, Botero & Peñaranda, 2007).

El Zn produce un sabor astringente indeseable en el agua, con un umbral gustativo (como sulfato de cinc) de aproximadamente 4 mg/L (Organización Mundial de la Salud, 2006).

Considerado como uno de los elementos más comunes de la corteza terrestre, el Zn se puede encontrar de distintas formas. En su forma elemental se presenta como un metal blanco azulado brillante en polvo, que tiene características explosivas, y en la naturaleza se encuentra en forma de sulfuro de cinc (Ferré, Schuhmacher, Llobet & Domingo; 2007).

Este elemento tiene diversos usos en la industria tanto en su forma elemental como en sus compuestos. Por ejemplo, en procesos como la galvanización, aleaciones, preservación de madera, fabricación de pilas secas, pulpa de papel, pinturas blancas, cerámicas, telas, química orgánica, álcalis y cloro, fertilizantes, refinación

de petróleo y en la industria aeroespacial (Ferré, Schuhmacher, Llobet & Domingo; 2007).

Según establece la International Zinc Association (IZA) en su publicación del 2017 ZINC - A Sustainable Material Essential for Modern Life, más del 60% de la producción mundial anual se destina al proceso de galvanización. El 17% se usa en procesos de fundición a presión (die casting), el 9% se utiliza en la producción de latón y el resto se ocupa en la fabricación de láminas de Zn y compuestos químicos como el óxido de cinc. Dentro del proceso de galvanización el 54% del Zn tiene un uso efectivo y el 46% son residuos generados en los procesos. De estos desechos el 20% son sólidos y el 80% corresponden a aguas residuales. Generando los mayores puntos de afectación en zonas rodeadas por instalaciones industriales.

International Lead and Zinc Study Group en su comunicado de prensa del 26 de abril de 2018 indica que la demanda mundial del Zn para 2018 aumentó en un 2% llegando a ser aproximadamente 14 millones de toneladas. De igual forma, se prevé el aumento en el uso de este elemento en un 2.1% en Europa y Estados Unidos y un 2.2% en el mercado chino.

El Zn es un elemento que no se puede evaluar de la misma manera que los compuestos hechos por el hombre, ya que se produce de forma natural, por lo que es imposible eliminarlo del ambiente. Al ser un elemento esencial tanto para animales, plantas y seres humanos, los efectos ambientales deben analizarse dentro de la capacidad natural de un organismo para regular este metal mediante la absorción y excreción, procurando mantener un nivel adecuado de homeostasis. Es así que, concentraciones muy altas o muy bajas dependiendo del organismo producirán efectos negativos (IZA, 2015).

Como se mencionó, el Zn es un elemento esencial en cantidades traza tanto para animales como plantas. Es de suma importancia para ciertos procesos biológicos como la biosíntesis de ácido nucleico, para la cicatrización del tejido en mamíferos

o para procesos fisiológicos como respuestas inmunológicas y estabilización de ribosomas y membranas (Servicio Agrícola y Ganadero, 2005).

Este elemento es considerado como nutriente esencial para los procesos de metabolización de varias enzimas fundamentales que involucran procesos de crecimiento y división celular, como el ADN, ARN polimerasa, entre otros. La deficiencia de Zn está relacionada con enfermedades como dermatitis, retraso de crecimiento, disminución en la función mental, malformaciones congénitas, entre otras. De la misma manera una exposición excesiva a este elemento ocasiona efectos tóxicos como daños en el sistema respiratorio que incluye irritación nasal, dificultad para respirar, dolor de garganta, deterioro en la función pulmonar; daños en el sistema gastrointestinal como náuseas, úlceras, heces negras, estreñimiento, lesiones en hígado, páncreas y riñones en animales; quemaduras corneales y enrojecimiento ocular; alteraciones en el sistema inmunológico e incluso la muerte. En los ecosistemas acuáticos el aumento del Zn eleva su acidez y se bioacumula en organismos acuáticos, especialmente en crustáceos y bivalvos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005).

Con el fin de establecer una regulación sobre la contaminación del Zn, existen varias normativas donde se establecen los límites permisibles de Zn en cuerpos de agua. En el Ecuador es el TULSMA (2015), libro VI anexo 1. En la tabla 2.1 se observa un resumen de estos límites para los distintos cuerpos de agua y de los límites de descarga.

Según la OMS (2018) en el informe “Una visión global de reglamentos y normas nacionales para la calidad del agua potable”, determinó que de 104 países estudiados 74 establecen regulaciones de Zn en agua potable. El límite máximo encontrado es de 15 mg/L, el menor es de 1 mg/L y la media de los países estudiados es de 5 mg/L.

TABLA 2.1: RESUMEN DE TABLAS PRESENTES EN EL TULSMA, DETERMINANDO EL LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE DE Zn EN DISTINTOS TIPOS DE AGUAS

Libro VI anexo 1 TULSMA		
TABLAS DEL LIBRO VI ANEXO 1 TULSMA	Límite máximo permisible de Zn	
TABLA 2. Criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulce, marinas y de estuarios.	Agua dulce	Agua marina y de estuario
	0.03 mg/L	0.015 mg/L
TABLA 3. Criterios de calidad de aguas para riego agrícola.	2 mg/L	
TABLA 5. Criterios de calidad de aguas para uso pecuario.	25 mg/L	
LÍMITES DE DESCARGA		
TABLA 8. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público.	10 mg/L	
TABLA 9. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce	5 mg/L	
TABLA 10. Límites de descarga a un cuerpo de agua marina.	10 mg/L	

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Fuente: Ministerio del Ambiente, 2017

Varios países han determinado en sus normativas los límites máximos permisibles de Zn, tanto para calidad de agua como para descargas. En la tabla 2.2 se observa un resumen de estos límites.

TABLA 2.2: RESUMEN DE LÍMITES PERMISIBLES DE Zn SEGÚN LA NORMATIVA INTERNACIONAL

País	Normativa	Límite permisible [mg/L]	Referencia
Mexico	Salud Ambiental Agua para Uso y Consumo Humano (NOM-127-SSA1-1994)	5	Secretaría de Salud de México, 2000
	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996)	10	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 1996
	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996)	6	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 1996
Estados Unidos	Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals	5	Environmental Protection Agency, 2017
Colombia	Resolución 2115 de 2007 "Características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano"	3	Ministerio de la Protección Social & Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2007

Chile	Requisitos de calidad del agua para diferentes usos	2	Instituto Nacional de Normalización, 1987
	Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales	3	Ministerio Secretaría General de la Presidencia, 2001

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019.

2.2. TRATAMIENTO PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS CONTAMINADAS

Considerando los efectos negativos del Zn en el ambiente es importante eliminarlo de las aguas residuales para lo cual existen las siguientes opciones de tratamiento:

2.2.1. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

El consumo mundial de Zn^{+2} es de 14 millones de toneladas, el 60% se utiliza en la industria de la galvanización (International Lead and Zinc Study Group, 2018), que se considera como una de las industrias que genera aguas residuales con mayor carga contaminante de metales pesados. La concentración de Zn^{+2} en estos efluentes puede variar dependiendo la empresa de galvanización como se observa en la tabla 2.3, encontrándose valores bajos (3.7 mg/L) (Sawalha, Al-Jabari, Tamimi, Shahin & Tamimi, 2016) y valores altos (720 mg/L) (Dávila & Bayona, 2018).

Dentro de esta industria los tratamientos más utilizados para la eliminación de los metales pesados son: químicos, intercambio iónico, electrocoagulación y ósmosis inversa. En la tabla 2.4. se puede evidenciar una comparación entre las ventajas y desventajas de estos tratamientos.

TABLA 2.3: CONCENTRACIONES DE Zn⁺² PRESENTES EN LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA GALVÁNICA

País	Concentración de Zn ⁺² [mg/L]	Fuente
Palestina	3.70	Sawalha, Al-Jabari, Tamimi, Shahin & Tamimi, (2016)
	16.72	
	0.84	
Rusia	23.40	Makisha & Yunchina, (2017)
México	720.00	Soto, Miranda, Sosa & Loredo, (2006)
Colombia	100.00	Dávila & Bayona, (2018)
	73.60	
	56.50	

Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

TABLA 2.4: VENTAJAS Y DESVENTAJES DE TRATAMIENTOS COMUNES DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DEL GALVANIZADO

Tratamiento	Ventaja	Desventaja
Agentes químicos	Un método común que es sencillo, fiable y se puede controlar el pH.	Dificultad al definir un pH en el cual todos los metales precipiten. Se necesita grandes áreas para la implementación de los equipos de sedimentación.
Intercambio iónico	Permite la eliminación de los metales pesados en conjunto.	Solo funciona a bajas concentraciones de metales pesados y necesita separar previamente sustancias orgánicas.

Electrocoagulación	Cambia el estado de los contaminantes debido a la coagulación, adsorbe metales pesados en la superficie del electrolito.	Existe obstrucción entre los electrodos. Este método se recomienda para industrias que tengan un flujo constante.
Ósmosis Inversa	Alcanza un 60% de efectividad de eliminación de los metales pesados.	Se debe eliminar previamente surfactantes, compuestos orgánicos y sólidos suspendidos. Además, de un elevado costo de las membranas utilizadas.

Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

Fuente: Makisha & Yunchina, 2017

En la tabla 2.5 se observa un cuadro comparativo en el que se presentan un análisis cualitativo de los distintos métodos de tratamientos de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

TABLA 2.5: COMPARACIÓN CUALITATIVA DE LOS MÉTODOS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS

Método Característica	Filtración por membrana	Intercambio iónico	Precipitación química	Electro-coagulación	Adsorción con carbón activada (CA)
Dificultad de operación	Fácil	Difícil	Fácil	Difícil	Fácil
Costo de instalación	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Alto (debido al adsorbente)
Costo de mantenimiento y operación	Alto	Bajo	Alto	Alto	Alto

Desechos	Agua de rechazo	-	Lodos	-	Material adsorbente
Eficiencia	92 - 98%	70%	80%	97%	70 – 98.9%

Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

Fuente: Reyes, Cernio & Suárez, 2016; Caviedes, Muñoz, Perdomo, Rodríguez & Sandoval, 2015; Julián & Francés, 2011; Suárez, 2014; Aguirre, 2017; Ayala, Peñuela & Montoya, 2006; Cortijo, 2014; Tuset, 2018; INQUINAT, 2008; Leal, 2018.

En la tabla 2.6 se encuentra un resumen de los tratamientos convencionales utilizados en la remoción de metales pesados de aguas contaminadas.

TABLA 2.6: RESUMEN DE LOS TIPOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES DE AGUAS CONTAMINADAS

Tipo de Tratamiento	Definición	Remoción de metales	Fuente
Filtración por membrana	Proceso que permite separar partículas que se encuentran suspendidas o disueltas en un fluido, mediante el uso de una membrana semipermeable.	AsO ₄ ⁻ 19% Pb ⁺² 99% Zn ⁺² y Cd ⁺² de 92 a 98%.	Vidal et al., 2017; Ferella et al., 2007; Huang et al., 2010.
Intercambio iónico	Técnica que elimina sustancias contaminantes ionizadas en el agua, mediante el uso de intercambiadores iónicos, siendo estos catiónicos o aniónicos dependiendo de su carga (Reyna, 2014).	Fe ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² y Pb ⁺² de 60 a 90%. Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ y Cd ²⁺ de 22.95 a 157.25 mg/g	Chahar & Singh, 2014; Ceglowski & Schroeder, 2015.

Precipitación Química	Técnica que separa metales, compuestos inorgánicos, sólidos suspendidos, grasas, aceites y otros elementos contaminantes. El método más ampliamente utilizado es la precipitación con hidróxidos, debido a su bajo costo y fácil de aplicar (Environmental Protection Agency, 2000).	Ni, Zn y Aluminio (Al) de 80 a 90%. Mercurio (Hg), Cobre (Cu), As, Cd y Pb > 99.9%.	Mahmood, Mahmood B., Balasim, Altameemi, Najah & Al-Shuwaiki, 2011; Caviedes et al., 2015.
Coagulación-Floculación	Técnica que incorpora aditivos químicos al agua o agua residual con el fin de favorecer la sedimentación de la materia coloidal no sedimentable o a su vez en aumentar la rapidez de sedimentación debido a la formación de flóculos (Cabrera, Fleites & Contreras, 2009).	Mg ≥ 90% Fe y Ni ≥ 63% Zn ≥ 83% Con coagulante FeCl ₃ : Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ ≥ 99% .	Caviedes et al., 2015; Soto, Lozano, Barbarín & Alcalá, 2004.
Electro-coagulación	Técnica que combina el proceso de coagulación con el uso de un reactor electrolítico, se usa para tratamiento de aguas residuales industriales o domésticas, y eliminación de contaminantes suspendidos, disueltos o emulsificados.	Cu, Zn y Ni ≥ 98% As > 99.6%.	Arango, 2005; Acosta, Coy, Boudón & Cuervo, 2013.

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019.

2.2.2. TRATAMIENTOS NO CONVENCIONALES, USO DE ADSORBENTES DE BAJO COSTO Y NUEVOS ADSORBENTES

A más de los materiales adsorbentes convencionales como el carbón activado, nanotubos de carbono, arenas y zeolitas, existen nuevos materiales que están siendo utilizados por sus ventajas en la remoción de contaminantes, su poco procesamiento necesario para la producción y debido a que es una opción económicamente viable ya que cuenta con bajos costos de inversión y operación, que son aproximadamente la mitad de procesos con eficiencias similares (Rosas, 2012; Zolezzi, 2017). Entre los adsorbentes de bajo costo para remoción de metales pesados se encuentran materiales de desecho como residuos de extracción de aceite de oliva, lodos clarificados industriales, cenizas de cáscara de arroz, cenizas volátiles, aserrín, levadura de cerveza, semillas de oliva, residuos de frutas como mango, naranja, pepino, pitahaya y plátano, e incluso compost debido a su contenido de lignina, lignocelulosa y hemicelulosa (Vargas, Carriazo & Castillo, 2011; Valladares, Valerio, de la Cruz & Melgoza, 2016).

Estos materiales no convencionales, según establece Valladares et al. (2016), son utilizados para la remoción de metales pesados presentando alta capacidad de adsorción máxima. Así, por ejemplo, las cáscaras de mango usadas en la remoción de Cd y Pb muestran capacidades de 68.92 y 99.05 mg/g, respectivamente. La cáscara de plátano presenta una adsorción máxima de 70.95 mg/g de Cu.

Existen materiales inorgánicos que en la actualidad han sido estudiados ampliamente para la adsorción de diferentes contaminantes. Por ejemplo, los óxidos de hierro como la magnetita (MG), hematita, maghemita, entre otros y de igual manera materiales grafénicos como el óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reducido y el propio grafeno. De la misma forma que sus compósitos como el OG:MG (Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015).

El OG, según Peng, Li, Liu & Song (2017), se ha utilizado para la remoción de diferentes metales pesados como plomo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni), cadmio (Cd) y cobalto (Co), alcanzando los siguientes $q_{m\acute{a}x}$: 250.0, 46.6, 62.3, 83.8 y 21.3 mg/g,

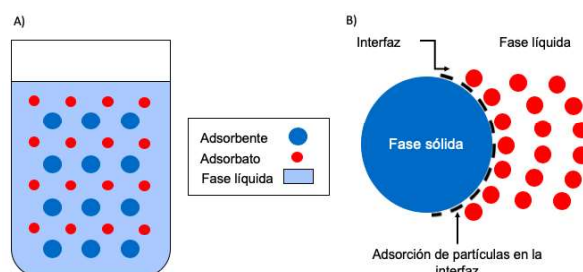
respectivamente. La MG ha sido utilizada para la remoción de metales pesados como arsénico (V) alcanzando una $q_{\text{máx}} = 0.63 \text{ mg/g}$ (Monarrez et al., 2016). Por su parte el compósito OG:MG alcanza una $q_{\text{máx}}$ de 38.8 para As (III) y 16.8 mg/g para Cr (VI) (Yoon et al., 2017; Harijan & Chandra, 2015).

2.3. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS

La adsorción es una técnica usada para el tratamiento de efluentes de aguas residuales con el fin de remover metales pesados mediante el uso de adsorbentes compuestos de distintos materiales. Este proceso se aplica para eliminación de olor, color e hidrocarburos, recuperación de productos biológicos o metales preciosos, e incluso se ha utilizado para procesos de destilación (Marín, 2011). Como se observa en la gráfica 2.1 A, en el proceso actúan un adsorbato y un adsorbente. El adsorbato es el material o contaminante a ser adsorbido. El adsorbente es el material que adsorbe al contaminante. Esto ocurre en un medio o fase líquida (Gordón, 2017).

El proceso consiste en que las fuerzas intermoleculares desequilibradas en la superficie de un sólido generan fuerzas de atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfaz entre un sólido y un líquido. Es así que las moléculas que tienen afinidad con el sólido se aglomeran en la superficie de éste. Como se observa en la gráfica 2.1 B, el adsorbente representa la fase sólida, el adsorbato está disuelto en la fase líquida y la interacción entre ambos en la interfaz evidencia el proceso de adsorción (Ramos, 2017).

FIGURA 2.1 COMPONENTES, FASES E INTERFAZ DE LA ADSORCIÓN



A) Componentes de la adsorción. B) Fases e interfaz de la adsorción

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

2.3.1. TIPOS DE ADSORCIÓN

La adsorción física también denominada fisisorción, es un proceso reversible que se realiza mediante la interacción de fuerzas intermoleculares débiles o de Van der Waals que ocurre entre el adsorbente y el adsorbato. Este proceso conlleva un bajo consumo energético de regeneración de los adsorbentes (Vilarrasa, 2014; García 2014).

La adsorción química, también conocida como quimisorción, es el proceso que se da cuando el adsorbente y el adsorbato se unen para formar un nuevo compuesto mediante enlaces químicos como los enlaces covalentes. Este proceso es irreversible debido a las interacciones químicas entre el material adsorbido y el adsorbato. A diferencia de la adsorción física, en este caso se necesita una mayor energía para eliminar las moléculas adsorbidas (Marín, 2011; Fernández, 2011).

Para que se dé inicio al cambio químico del material adsorbido es necesario energía. Ésta se conoce como energía de activación. Por esta razón, la adsorción química ocurre a mayores temperaturas que la fisisorción (Marín, 2011; Fernández, 2011).

Por otro lado, el intercambio iónico es el proceso de separación física en el cual se produce una transferencia mediante fuerzas electrostáticas de los iones en solución hacia la fase sólida. En este proceso se liberan iones diferentes, pero de igual carga. De esta forma no se altera la química de los iones intercambiados (Caviedes et al., 2015).

2.3.2. FACTORES QUE ALTERAN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Según Zolezzi (2017), existen varios factores que inciden en el desarrollo del proceso de adsorción, entre los que se encuentran:

Área específica del adsorbente: es la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material usado como adsorbato, siendo su

unidad (m^2/g) (Colpas, Tarón & Gonzáles, 2017). Esto indica el área disponible para que se produzca la adsorción (Maldonado, 2008).

Características del adsorbato: los compuestos que presentan mayor peso molecular tienen mayor predisposición a ser adsorbidos (Fortuny, 2011). Existe una relación inversa entre la solubilidad y la capacidad de ser adsorbido. Es así que si un contaminante presenta poca solubilidad tendrá mayor capacidad de ser adsorbido (INDITEX, 2014). Otro factor que se debe tomar en cuenta es la carga superficial, ya que ésta determinará la capacidad de retención en base al grado de ionización del adsorbato (García, 2014).

Temperatura: la adsorción es un proceso exotérmico en el cual se libera calor. Por esto, un aumento en la temperatura provoca una disminución en la capacidad de adsorción (García, 2014).

pH de la fase líquida: el pH de la solución acuosa es un parámetro importante que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes y adsorbatos sean estos aniónicos como catiónicos. Si la fase líquida presenta un pH superior a 4.5 favorecerá la adsorción de cationes y si presenta un pH entre 1.5 y 4 beneficiará la adsorción de aniones (Tejada, Villabona & Garcés, 2014). El pH también determina el grado de disociación del adsorbato. Esto puede hacer que aumente la solubilidad en la fase líquida o se retenga en la fase sólida (García, 2014).

Competencia entre adsorbatos: es común que en procesos de adsorción se utilicen soluciones multicomponentes o con presencia de varios contaminantes. Debido a esto existirá competencia entre los adsorbatos. Esta competencia puede generar disminución en la capacidad de adsorción del adsorbente ya que puede tener más afinidad por un adsorbato que no sea el de interés a ser removido (García, 2014; Gordón, 2017).

Grado de solubilidad: este parámetro influye en la atracción de las sustancias disueltas, ya que una alta solubilidad implica menor intensidad de las fuerzas impulsoras hacia el adsorbente (Peña, 2016).

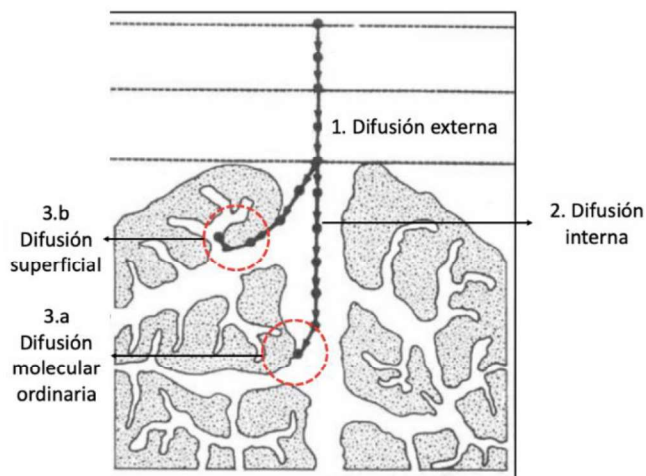
Naturaleza del disolvente: la capacidad de adsorción de un adsorbente variará dependiendo la naturaleza química de la solución en la cual esté presente el adsorbato, ya que esto influye en las interacciones de adsorción (García, 2014).

2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Según Maldonado (2016) y García (2014), el proceso de adsorción se divide en varios procesos dentro de la fase líquida, como se puede observar en la figura 2.2:

1. Difusión externa: el adsorbato pasa desde la fase líquida a la superficie del adsorbente.
2. Difusión interna: el adsorbato atraviesa la red porosa del adsorbente llegando hasta los centros activos.
3. Proceso de adsorción: se entiende por la adsorción del adsorbato sobre los poros internos del adsorbente, este puede darse de dos maneras:
 - a) La difusión molecular ordinaria, que se da a través del fluido llenando los poros de las partículas.
 - b) Difusión superficial: en este proceso las moléculas que fueron adsorbidas migran a lo largo de las paredes de los poros sin darse una desorción completa.

La cinética de adsorción según Maldonado (2016) es la velocidad con la que se alcanza el equilibrio del proceso. Permite conocer la variación de la concentración de un compuesto en función del tiempo para una determinada proporción entre la cantidad adsorbible y del adsorbente (Murillo, Giraldo & Moreno, 2011). Además, con esto se puede predecir el tiempo de remoción del adsorbato que se encuentra en la solución acuosa, con el fin de diseñar un tratamiento adecuado (Fonseca, Giraldo & Moreno, 2004)

FIGURA 2.2 REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Modificado por: Garcés & Morillo, 2019

Fuente: Cortés, 2007

2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción describen los procesos de adsorción al representar la relación entre la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente y la presión de equilibrio a una determinada temperatura (Paredes, 2011). Se obtienen realizando experimentos tipo batch que consisten en pasar una solución de concentración conocida (C_i) por un adsorbente de diferentes pesos. A continuación, se mide la concentración de la solución filtrada (C_e). La capacidad de intercambio en el equilibrio (q_e) se define como la diferencia de estas concentraciones dividida para la cantidad de adsorbente usado. Este valor se grafica versus la concentración de equilibrio (C_e) (Ponce, 2005).

Para determinar la cantidad de adsorbato que es removido de la solución, se debe utilizar la ecuación 3.1:

$$X = (C_i - C_e) * V \quad (3.1)$$

En donde: X (mg) es la masa del adsorbato adsorbido; C_i (mg/L): es la concentración inicial del adsorbato en solución; C_e (mg/L) es la concentración final del adsorbato en solución, y V (L) es el volumen de la solución.

Para determinar la cantidad de adsorbato removido por unidad de peso del adsorbente, se debe usar la ecuación 3.2:

$$q_e = \frac{X}{m_A} = \frac{(C_i - C_e)}{m_A} * V \quad (3.2)$$

En donde: q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso del adsorbente, y m_A (g) es la masa del adsorbente colocado en la solución.

Existen diferentes modelos matemáticos que representan las isothermas de adsorción entre los que se encuentran:

2.3.4.1. Langmuir

En este modelo de isoterma se considera que la superficie del adsorbente es homogénea. Además, existe una reducción de los sitios activos disponibles a medida que aumenta la concentración del adsorbato. De igual manera, se asume que la adsorción se da en monocapa. Es decir, cada sitio de la superficie del adsorbente solo adsorbe una molécula. Por esta razón, a medida que se va desarrollando la adsorción se forma una película de una molécula de grosor (Gordón, 2017 & Martínez, 2014).

La expresión matemática para este modelo está determinada por la ecuación 3.3 (Rosas, 2012):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

En donde: q_m (mg/g) es la máxima cantidad en peso del adsorbato adsorbido por unidad de peso del adsorbente, y K_L (L/mg) es la constante que relaciona la afinidad del adsorbente por el adsorbato (Gordón, 2017).

La relación entre la adsorción de moléculas en la superficie de un sólido y la concentración de un medio que se encuentra encima de la superficie del sólido se conoce como la linealización de la isoterma de Langmuir. Para linealizar la isoterma

de Langmuir se puede graficar $1/q$ vs. $1/C_e$ y realizando una regresión lineal se obtiene la expresión 3.4 (Inga, 2012).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3.4)$$

En donde: $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) es la máxima cantidad en peso del adsorbato adsorbido por unidad de peso del adsorbente.

2.3.4.2. *Freundlich*

Este modelo indica que no existirá saturación del adsorbente causado por el adsorbato, esto implica que la adsorción será de multicapas en una superficie heterogénea dándose un recubrimiento infinito (Martínez, 2014). La expresión matemática se observa en la ecuación 3.5:

$$q_e = K_f * (C_e)^{1/n} \quad (3.5)$$

En donde: K_f (L/mg) es la constante que indica la capacidad de adsorción del adsorbente, y n (adimensional) es la constante que indica la intensidad de adsorción.

Para representar la forma linealizada de la isoterma de Freundlich, se debe graficar $\log(C_e)$ vs. $\ln(q_e)$ y al realizar una regresión lineal se tiene la ecuación 3.6, que permite encontrar K y n (Inga, 2012):

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3.6)$$

2.3.5. ADSORBENTES

Los adsorbentes son materiales sólidos con alta porosidad donde se produce el proceso de adsorción. Ellos deben reunir las siguientes características: alta porosidad, bajo costo, fácil regeneración, alta capacidad de adsorción (Juárez, 2013; Marka & Torres, 2012). Se dividen en dos grupos: carbonosos y específicos. Entre los carbonosos se tiene a los adsorbentes convencionales (carbón activado),

carbones mesoporosos, nanotubos, nanofibras, grafenos; y entre los materiales específicos se encuentran los materiales inorgánicos como arcillas, zeolitas, silicatos, resinas, los óxidos metálicos, entre otros (García, 2014; Galán, 2013).

2.3.5.1. Magnetita (MG)

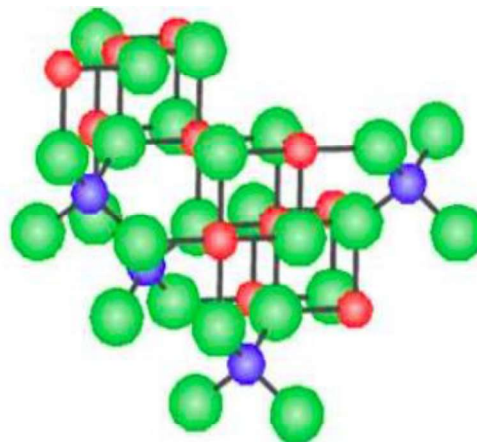
En la década de 1940 inició el estudio de nanopartículas magnéticas, fueron William Fuller Brown y Louis Néel quienes comenzaron estudios sobre partículas con un solo dominio magnético descubriendo así las propiedades supermagnéticas que presentan los materiales magnéticos a escala nanométrica (Cardenas, 2015). Cabe indicar que las propiedades de partículas magnéticas como óxidos de hierro ya se conocían en China en el siglo XI a.C. En el caso de la magnetita, ésta ha sido utilizada como componente de brújulas hace unos 3000 años (González, 2016).

Los óxidos de hierro más conocidos son la hematita, magnetita y maghemita dentro de las 16 fases de óxidos de hierro que se tiene conocimiento en la actualidad (González, 2016). Presentan aplicaciones variadas como aditivos en la fabricación de materiales, en la industria cerámica, en pinturas anticorrosivas, como ferrofluidos, dispositivos de almacenamiento de datos, en el área biomédica y recientemente como material adsorbente para la eliminación de contaminantes en aguas (Rodríguez, 2012; González, 2016; Starbird & Montero, 2015).

En la actualidad dentro de las nanopartículas magnéticas más utilizadas se encuentran las que contienen un núcleo de óxido ferroso-férrico o magnetita. Esto se debe a que presentan un proceso de síntesis sencillo, propiedades magnéticas, estabilidad en ambientes con alta presencia de oxígeno y alta degradación en el cuerpo humano (Cardenas, 2015).

La magnetita puede representada como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, según la IUPAC se denomina óxido de hierro (II, III) (Rodríguez, 2012). La magnetita presenta una estructura de espinela inversa con sitios activos y cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} , además de los átomos de oxígeno, siendo estos aniones O^{-2} (Noval, Ochoa & Garriazo, 2016). Este compuesto presenta la estructura cúbica representada en la figura 2.3:

FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE LA MAGNETITA. AZUL: Fe^{3+} TETRAÉDRICO, ROJO: Fe^{2+} Y Fe^{3+} OCTAÉDRICO, VERDE: OXÍGENO



Fuente: Rodríguez, 2012.

Existen diferentes métodos para la síntesis de la magnetita, entre los que se tiene la microemulsión, hidrotérmica, descomposición térmica, sol-gel, electroquímico y coprecipitación química (Rodríguez, 2012). Este último es el método más comúnmente usado debido a que es simple, tiene una adecuada relación costo-beneficio, su facilidad de adaptación de las propiedades de las partículas y por ser fácilmente escalable. Este método consiste en la disolución de sales como cloruros o nitratos ferrosos en medios acuosos o ácidos, para posteriormente coprecipitar a partir de la adición de disoluciones alcalinas como hidróxido de sodio (NaOH), o hidróxido de amonio (NH_4OH). Luego esta solución es lavada y en ocasiones calcinada para la obtención de la magnetita (Rodríguez, 2012; Alvear, Galeas, Guerrero & Debut, 2017).

Varios autores han trabajado con este material como un material adsorbente de contaminantes en soluciones acuosas. Es así que, Karami (2013) estableció que nanotubos de magnetita (varillas con diámetro entre 55 a 65 nm y longitudes de 900-100 nm), presentaron 127.01 mg de Fe^{+2} , 112.86 mg de Pb^{+2} , 107.27 mg de Zn^{+2} , 95.42 mg de Ni^{+2} , 88.39 mg de Cd^{+2} y 79.10 mg de Cu^{+2} por cada gramo de magnetita utilizado. Según Lasheen, El-Sherif, Sabry, El-Wakeel & El-Shahat (2015), obtuvieron remoción de 161.3, 138, 121, 120 mg de Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} y Ni^{+2} ,

respectivamente por cada gramo de magnetita en solución, la cual tenía un tamaño de partículas entre 7 y 11 nm, y área superficial de 68.25 m²/g). Lasheen, el-Sherif, El-Wakeel, Sabry & El-Shahat (2017) evidenciaron una remoción de 416 mg de Cu⁺², 380 mg de Pb⁺², 400 mg de Cr(VI), 398 mg de Cd⁺² y 384 mg de Ni⁺² por cada gramo de magnetita. Demostrando la alta capacidad de adsorción que presenta este nanomaterial para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas.

2.3.5.2. Óxido de grafeno (OG)

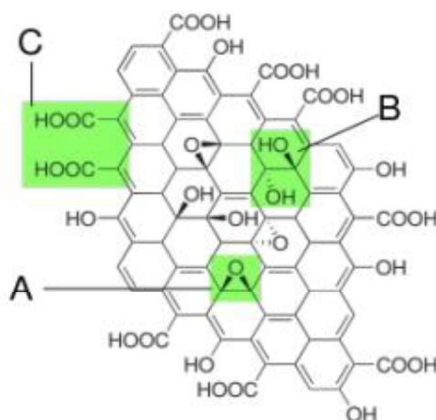
El OG es un elemento derivado del grafeno que presenta características de alta hidrofobicidad y gran área superficial. Esto permite que forme coloides y pueda ser depositado sobre cualquier sustrato para la formación de compósitos (Rosas & Silva, 2016; Tovar, 2017; Palabral, 2017).

El OG es una monocapa formada por una red hexagonal de átomos de carbono hibridados con enlaces sp² y en su mayoría sp³, por lo que es bidimensional (Tovar, 2017). Su estructura química depende de los procesos de síntesis y el tipo de grafito precursor. Se ha establecido que cuenta con 3 grupos funcionales: puentes epóxidos, grupos hidroxilos y grupos carboxilos, de los cuales se han planteado diferentes estructuras por lo que no se ha podido establecer un modelo exacto de estructura (Rosas & Silva, 2016). En la figura 2.4 se puede observar un modelo de la distribución de los grupos funcionales en la estructura del OG.

El grafito, precursor del OG, es el material alótropo con mayor estabilidad del carbón. Está conformado por capas de grafeno unidas mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones de los orbitales π (Fernández, 2017).

El OG se puede sintetizar en grandes cantidades debido a su bajo costo, a partir de polvo o escamas de grafito. Su obtención se puede realizar mediante procesos de reducción de derivados de grafito con oxidantes fuertes y exfoliación suave, de acuerdo con el esquema de la figura 2.5 (Castro, Sepúlveda, De la Cruz & Cruz, 2011).

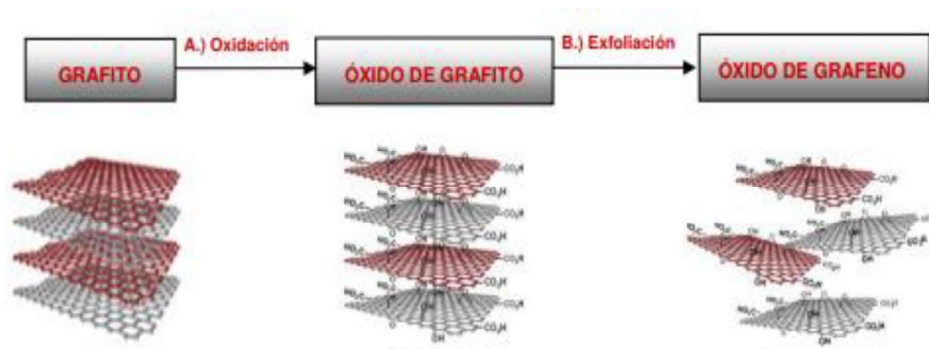
FIGURA 2.4 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL OG CON SUS GRUPOS FUNCIONALES



(A) Puentes epóxidos, (B) grupos hidroxilos, (C) grupos carboxilos

Fuente: Rosas & Silva. 2016

FIGURA 2.5 PREPARACIÓN DEL OG



Fuente: García, 2013

El método más usado para obtener OG es el método de Hummer. Este es un método de oxidación que consiste en hacer reaccionar el grafito con permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (García, 2013). Sin embargo, este proceso genera gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 , por lo que se ha creado una modificación del mismo en la que se evita esta generación de gases y se puede controlar la temperatura. Además, se puede utilizar este método para producción a gran escala (Marcano et al., 2010). El método de Hummer mejorado se explicará a detalle en la metodología.

Liu, Chen, Hu, Wu & Wang (2011) demostraron que el compuesto OG/MG presenta altas eficiencias de remoción ($q_{\text{máx}} = 12.98 \text{ mg/g}$) para la eliminación de Co(II) de

aguas residuales. Para la remoción de Cu^{2+} , Cruz, Martínez, Jiménez, Díaz & Calderón (2014), comprobaron que la magnetita por sí sola presenta eficiencias de remoción hasta de 90%. Por otra parte, Li et al. (2012), evidenciaron que el compuesto óxido de grafeno reducido/magnetita se puede utilizar para remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos debido a que es un adsorbente eficaz en la remoción de Cu(II) ($q_{\text{máx}} = 18.26 \text{ mg/g}$).

2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES

2.4.1. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): se obtiene imágenes a máxima resolución sobre la composición, estructura y topografía de los materiales; un instrumento moderno SEM permite observar muestras con una resolución de 4 nanómetros y una amplificación de hasta 300.000x (Faraldos & Goberna, 2009; Ipohorski & Bozzano, 2013).

2.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

Difracción de Rayos X (DRX): brinda información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, ya que cada elemento cristalino presenta un diagrama de difracción único similar a una huella digital. Por lo que, al comparar el diagrama de una muestra desconocida con un patrón, se puede identificar a este (Curia, 2010).

2.4.3. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): determina de manera cuantitativa y cualitativa los grupos funcionales presentes en un material, esto debido a que la espectroscopía infrarroja es sensible a grupos funcionales en una molécula como grupos carbonilo, hidroxilo, metilo, etc. La determinación de estos grupos se da al determinar la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR (Faraldos & Goberna, 2009).

Espectroscopía Raman: permite obtener información química y estructural de varias sustancias, se basa en el uso de dispersión inelástica de la luz, lo que involucra que se produzcan cambios en la longitud de onda. Está técnica es sensible a enlaces covalentes altamente simétricos por lo que es la más adecuada para caracterizar elementos alótopos de carbono como el grafeno, grafito, entre otros (Gutierrez & Otero, 2014).

2.4.4. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

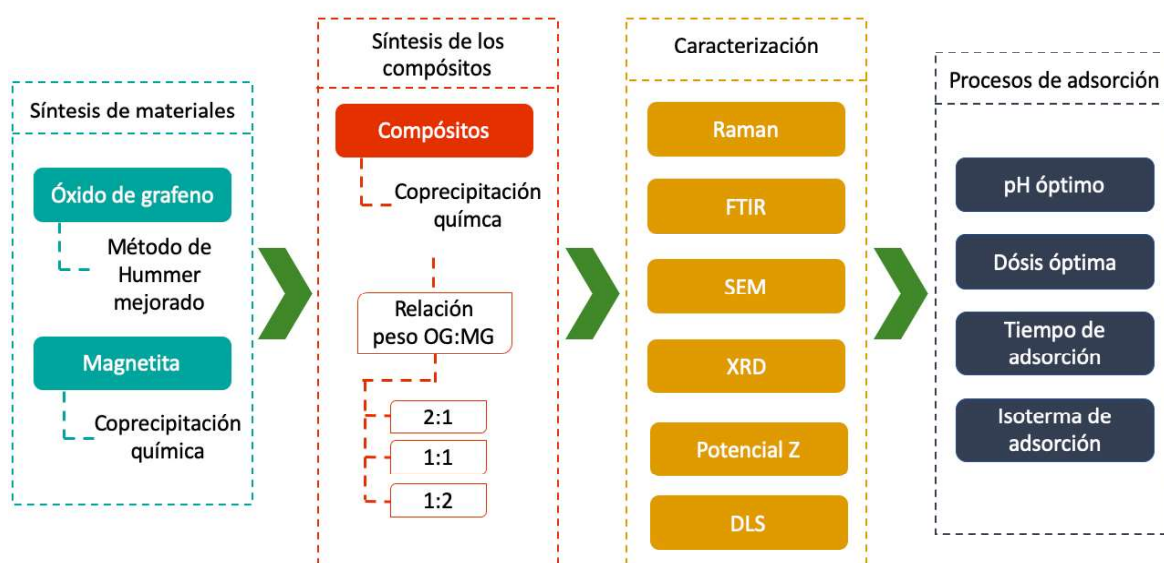
DLS (Dynamic light scattering): determina el diámetro de partículas y la distribución de tamaños en soluciones coloidales. Al medir la intensidad de la luz láser cuando las moléculas en solución las dispersan. Las ventajas de esta técnica son su versatilidad en términos de rapidez, facilidad y reproducibilidad. Además, este análisis no es invasivo, es decir, no destruye las muestras estudiadas (Amaro-Gahete et al., 2019 ; Zhu & Gao, 2019).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En la figura 3.1 se presenta un resumen de la metodología a realizar en la presente investigación.

FIGURA 3.1. DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA



Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

3.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS Y COMPÓSITO

3.1.1. PREPARACIÓN DEL GRAFITO

Se utilizó grafito del lápiz 9B marca CRETACOLOR Monolith. Para eliminar las posibles impurezas (arcillas o plásticos) provenientes de la envoltura de lápiz, se siguió el procedimiento planteado por Gordón (2017). Se retiró la envoltura de plástico del lápiz, posteriormente se trituro el material en un mortero para obtener un polvo fino. Se tomó 3 g de éste y se lavó con 150 mL de hidróxido de sodio (NaOH) al 20% w/w, 800 mL de agua ultrapura para remover el exceso de NaOH. Posteriormente se utilizó 150 mL de ácido clorhídrico (HCl) 2.0 M y 800 mL de agua ultrapura para remover el HCl residual. Cada lavado se realizó con una agitación

constante de 2000 rpm en un tiempo de 3 h para la base, 1 h para el ácido y 30 min para el agua. Concluido el proceso de lavado se filtró la solución al vacío utilizando un filtro de PVDF con un tamaño de poro de 0.45 μm . El sólido retenido después del último filtrado se colocó en un vidrio reloj y se secó por 15 h a 104 °C en una estufa.

3.1.2. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

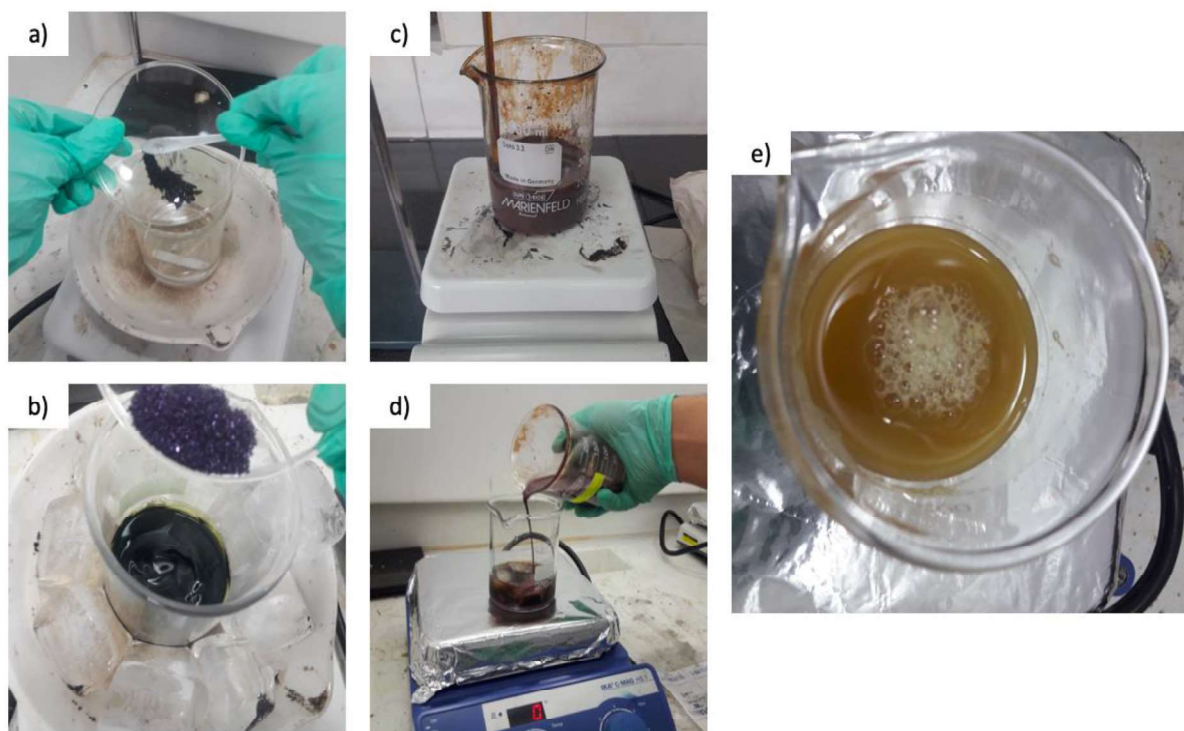
Para sintetizar el óxido de grafeno se utilizó el método mejorado de Marcano et al. (2010). Con este método, al no utilizar ácido nítrico en la síntesis, no se genera gases tóxicos como el NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 . Además, se consideró las modificaciones planteadas por Gordón (2017), y se adaptó el procedimiento para los equipos existentes en la Escuela Politécnica Nacional.

La representación gráfica de la síntesis del óxido de grafeno se presenta en la figura 3.1. Inicialmente se preparó una solución 9:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 96% v/v y ácido fosfórico (H_3PO_4) al 75% v/v. Se colocó 1.5 g de grafito limpio en 199.5 mL de la solución 9:1 y se agitó en un baño de hielo, como se observa en la figura 3.1.a. Lentamente se añadió 18 g de permanganato de potasio (KMnO_4) (figura 3.1.b), lo que generó una reacción exotérmica que alcanzó entre 35 a 40 °C (Gordón, 2017). Posteriormente se colocó la solución en una plancha de agitación, se calentó hasta 50 °C y se dejó en esas condiciones por 12 h (figura 3.1.c). Pasado este tiempo, se enfrió la solución a temperatura ambiente y se colocó en 199.5 mL de hielo hecho con agua ultrapura (figura 3.1.d). Se tituló con peróxido de hidrógeno al 35% v/v hasta obtener una coloración café amarillenta (figura 3.1.e), se utilizó alrededor de 2.4 mL de H_2O_2 .

La solución obtenida se filtró al vacío con un filtro de poliéster al 100%, con el objetivo de retener partículas de grafito que no fueron oxidadas. Posteriormente se centrifugó la solución filtrada a 5000 rpm en una centrifuga modelo Neofuge 15, por un periodo de 5 h con intervalos de descanso de 30 min cada hora, para evitar daños a la centrifuga. El sobrenadante fue desechado y el OG se lavó para eliminar impurezas.

La fase sólida fue lavada dos veces con agua ultrapura para remover el ácido fosfórico remanente, dos veces con HCl para remover iones metálicos y dos veces con etanol para elevar el pH de la mezcla. Para cada lavado la solución se filtró al vacío utilizando un filtro de poliéster al 100%, se centrifugó por 5 h a 5000 rpm en las mismas condiciones antes señaladas y se agitó por 30 min en cada solución de lavado.

FIGURA 3.2 REPRESENTACIÓN DE LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO



a) Grafito añadido en la solución ácida 9:1. b) KMnO_4 añadido a la solución. c) Agitación de la solución a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. d) Solución agregada al hielo. e) Solución color café amarillenta.

Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019.

Una vez que culminó el proceso de lavado, la última solución fue sometida a un baño ultrasónico por 1 h, con una amplitud de 50%, con el fin de separar las capas de grafeno cubierta por grupos funcionales oxigenados convirtiendo el óxido de grafito a óxido de grafeno (Li et al., 2012). Después de este tiempo, la solución se

secó por 24 h a una temperatura de 90 °C en una estufa Venticell 404 Standard Blue Line.

3.1.3. SÍNTESIS DE MAGNETITA

La síntesis de la magnetita se realizó por el método de coprecipitación química. Se burbujeó agua destilada con argón durante 5 minutos, para la preparación de las soluciones de hierro y de NaOH. Se preparó 100 mL de una solución 0.09 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y otra de 0.14 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se colocó las soluciones en un matraz de 500 mL y se agitó a 1250 rpm. Se calentó hasta alcanzar los 70 °C, con burbujeo constante de argón. Al alcanzar la temperatura se midió el pH inicial y se tituló con NaOH 8.0 M hasta pH 11; se gastó aproximadamente 15 mL de NaOH. Se dejó en agitación y burbujeo constante, controlando la temperatura y el pH durante 30 min. Se realizó una separación magnética de la solución con ayuda de un imán y se decantó. Se secó la muestra a 80°C durante 12 horas en una estufa al vacío marca Thermo Scientific Lindberg / Blue MTM. La muestra obtenida fue molida, pesada y colocada en un recipiente de vidrio.

3.1.4. SÍNTESIS DEL COMPÓSITO MAGNETITA – ÓXIDO DE GRAFENO

Se sintetizaron tres compósitos en diferentes relaciones en peso OG:MG (2:1, 1:1 y 1:2), utilizando el método de coprecipitación química. Se colocó la cantidad de OG requerido (125, 250 y 500 mg) en 5 mL de solución FeSO_4 (0.09 M), la mezcla se sometió a baño ultrasónico por 6 min, para la separación y disgregación de las partículas de OG. Posteriormente se agregó 5 mL de FeCl_3 (0.14 M) a la mezcla y se calentó hasta 70 °C manteniendo burbujeo de argón y agitación constante. Al alcanzar la temperatura se colocó NaOH 8.0 M hasta pH 11, se agitó y burbujeó por 30 min. Pasado este tiempo se enfrió la muestra, se lavó el material con etanol y se separó magnéticamente. Una vez decantado el sobrenadante se secó el material en una estufa al vacío marca Thermo Scientific Lindberg / Blue MTM por 4 h a 80 °C.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS SINTETIZADOS

La caracterización del óxido de grafeno, la magnetita y los compósitos se realizó para conocer su morfología mediante análisis SEM, su microestructura por análisis DRX. Para determinar sus grupos funcionales se realizaron análisis de espectroscopía FTIR y Raman. Además, para conocer la carga superficial de los materiales se realizó análisis del potencial Z.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las muestras fueron analizadas a través de un espectrómetro marca Horiba Scientific, modelo Lab Ram Evolution, usando las siguientes especificaciones: láser con longitud de onda de 532 nm, potencia de 50 mW, fracción de potencia del 5%, tamaño de agujero de 180 y a una tasa de 2.4.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA FTIR

Las muestras se analizaron mediante un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca JASCO FT/IR-6800 empleando un ATR con cristal de diamante. Se realizó 25 barridos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.2.3. SEM

El análisis SEM se realizó en un equipo ASPEX PSEM eXpress™, usando las siguientes especificaciones 15 kV de voltaje de aceleración y una distancia de trabajo (WD) de 20.4 mm.

3.2.4. DRX

Los análisis de difracción se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Panalytical, modelo Empyrean con una fuente de Cu $K\alpha$ a 45 kV y 40 mA, rango del ángulo 2θ de 5 a 90°.

3.2.5. POTENCIAL Z

Los análisis del potencial Z de las muestras se realizaron con el uso del equipo 90Plus Nanoparticle Size Analyzer Brookhaven y se utilizaron pHs de 3 a 8 y una concentración de material adsorbente (compósitos, OG y MG) de 100 ppm.

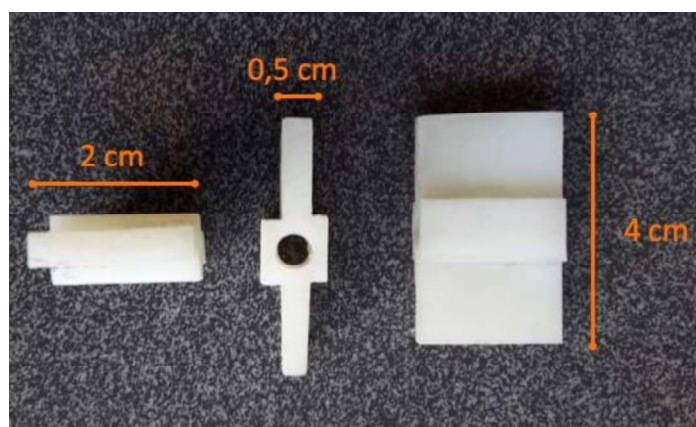
3.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA

El análisis DLS de magnetita se realizó en el equipo 90Plus Nanoparticle Size Analyzer Brookhaven, sonicando las muestras por 10 min previamente, a un pH de 3 y una concentración de magnetita de 50, 100, 200 y 500 ppm (Lim, Yeap, Che & Low, 2013) en 20 ml de una solución de ácido clorhídrico al 15% (Chisea, Indrea & Cretu, 2012).

3.3. COMPROBACIÓN DE ADSORCIÓN DE CINC

Los ensayos de adsorción se realizaron mediante procesos batch usando un equipo de agitación marca Ovan modelo JT6OE, con paletas hechas de grilón como se indica en la figura 3.2, con el fin de evitar interferencias con la magnetita y los compósitos. Se usó 20 mL de solución de Zn.

FIGURA 3.2. PALETAS DE GRILÓN MODIFICADAS PARA LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN



Fuente: Garcés y Morillo, 2019.

La concentración de Zn^{+2} para los ensayos de pH, dosis y tiempo óptimo fue de 10 ppm, obtenida a partir de una sal de sulfato de cinc ($ZnSO_4$) (Liu et al., 2011; Li et al., 2012; Vu et al., 2017; Liu et al., 2013).

3.3.1. DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO

La determinación del pH óptimo tanto para el OG, MG y los tres compósitos, permite determinar el pH en el cual no se forman otras formas de Zn^{+2} y que el OG, la MG y los compósitos tienen una carga superficial negativa alta. Por lo que se realizaron disoluciones de los materiales adsorbentes en agua destilada en concentraciones de 0.10 g/L a distintos pHs (3, 4, 5, 6, 7 y 8). Utilizando el equipo 90 Plus Nanoparticle Size Analyzer Brookhaven se determinó el potencial Z para graficar las curvas potencial Z vs. pH. A partir de estas curvas se determinó el pH en el cual se encuentra la mayor carga negativa en la superficie del OG, la MG y compósitos.

El Zn^{+2} al entrar en contacto con el agua forma distintos compuestos y precipitados entre los que se encuentra $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, Zn_2OH^{+3} y $ZnOH^+$. Al utilizar el programa Visual MINTEQ 3.1 se determinó el rango de pH entre los cuales el Zn no precipita y/o forma otros compuestos.

3.3.2. DETERMINACIÓN DE DOSIS ÓPTIMA

En este ensayo se utilizó tres dosis de OG, MG y compósitos (5 mg, 10 mg y 20 mg) en 20 mL de solución de Zn (10 ppm) obteniendo concentraciones de 250 ppm, 500 ppm y 1000 ppm. Se agitó por un periodo de 4.5 h a una velocidad de 180 rpm en el equipo de agitación. La muestra se filtró al vacío usando un filtro de membrana de PVDF de 0.45 μm , para retener el material adsorbente y evitar alteraciones en las muestras a ser analizadas, las mismas que se refrigeraron hasta su análisis en un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 300.

3.3.3. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO

Para determinar el tiempo óptimo de contacto se utilizó el equipo de agitación a una velocidad de 180 rpm, manteniendo un pH de 6. Se colocó una dosis de 500 ppm de material adsorbente (OG, MG y compósitos) en 20 mL de solución de Zn de 10

ppm. Los tiempos de contacto utilizados para todos los materiales adsorbentes estudiados fueron 15, 30, 60, 120, 180 y 270 min. Posteriormente la solución se filtró al vacío a través de una membrana de PVDF (0.45 μm de poro). Las muestras resultantes se refrigeraron hasta su análisis de absorción atómica.

3.3.4. OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS COMPÓSITOS

En los experimentos para construir las isotermas se utilizaron las condiciones óptimas ya determinadas: pH = 6, tiempo de contacto = 2 h y dosis óptima de adsorbente = 500 ppm (10 mg de material en 20 mL de solución de Zn^{+2}). Se utilizó las siguientes concentraciones de Zn^{+2} : 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 120 y 180 ppm para todos los adsorbentes. Posteriormente se filtró a través del filtro al vacío de membrana PVDF y la muestra se refrigeró a 4 °C para su análisis posterior.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

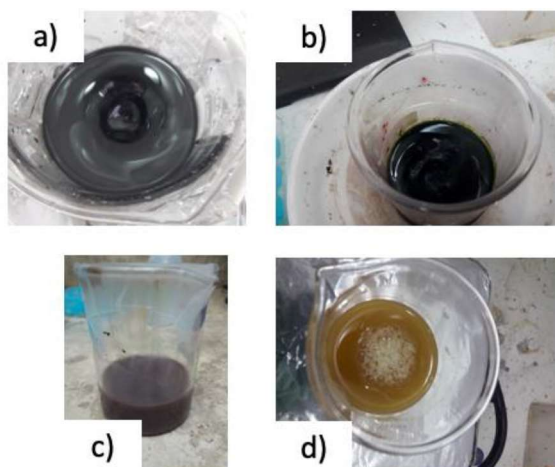
4.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS Y COMPÓSITOS

4.1.1. SÍNTESIS DEL OG

Para determinar la formación de óxido de grafeno a partir de grafito, durante el proceso de síntesis, se observó el cambio de coloración de las soluciones en cada etapa (Hummer & Offeman, 1958). La solución ácida inicial con grafito presentó color negro (figura 4.1.a) y al agregar KMnO_4 , se dio el primer cambio de coloración a verde oscuro, como se observa en la figura 4.1.b. Según Gordón (2017), este cambio de coloración se debe a la oxidación del grafito debido a la formación de heptaóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) por la reacción del H_2SO_4 y el KMnO_4 (Dreyer, Park, Bielawski & Ruoff, 2010) o por la acción del catión trióxido de manganeso (MnO_3^+) como agente oxidante (Dimiev & Tour, 2014). Luego del proceso de agitación, la muestra se tornó de color café púrpura, como se observa en la figura 4.1.c. Tomó esta tonalidad debido al KMnO_4 residual que no reaccionó (Emiru & Ayele, 2017).

Una vez que se colocó el H_2O_2 , la mezcla se torna de color amarillo brillante como se muestra en la figura 4.1.d. El peróxido fue utilizado para consumir el KMnO_4 residual y el cambio de color se dio por el alto nivel de oxidación del grafito (Emiru & Ayele, 2017).

FIGURA 4.1. CAMBIO DE COLORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DURANTE LA SÍNTESIS DE OG



(a) Coloración de la disolución ácida previo a colocar el grafito, (b) Color verde oscuro debido al KMnO_4 , (c) Color café púrpura después de la agitación y (d) Color amarillo brillante luego de añadir H_2O_2

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

4.2. CARACTERIZACIÓN DE OG, MG Y COMPÓSITOS

4.2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como se indicó en el capítulo anterior, para la síntesis de OG se utilizó grafito proveniente de lápices 9B. En el análisis Raman realizado a esta muestra (figura 4.2.a) se evidenció la presencia de 3 picos D, G y 2D con intensidad alta, ubicados en las bandas 1330 , 1550 y 2400 cm^{-1} , respectivamente. La alta intensidad del pico D puede darse debido a la presencia de impurezas que hacen que las estructuras cristalinas sp^2 se deformen (Gordón, 2017). Por su parte el pico G y 2D es característico de materiales grafiticos sp^2 (Zhao, Li, Ren, Chen & Wang, 2011).

En la figura 4.2.b se puede observar los resultados del análisis Raman del OG, el cual evidencia la presencia de 3 picos D, G y 2D (característicos del OG) ubicados en las bandas 1333 , 1583 y 2720 cm^{-1} . La banda G está asociada a la vibración de átomos de carbono y estructuras cristalinas sp^2 misma que se encuentra en la banda 1580 cm^{-1} . La banda D representa la vibración de los átomos sp^3 , considerados como defectos y desorden de la estructura cristalina sp^2 del OG y se

ubica en la banda 1350 cm^{-1} (Zhao et al., 2011; Najafi, 2015; Liu, Wen, Wu, Chen, Hu, Li & Wang, 2013). Por último, la banda 2D es una segunda banda que indica el desorden en la estructura del OG y se ubica en 2722 cm^{-1} (Szabó et al., 2018).

Al comparar el grafito (figura 4.2.a) con el OG se puede observar que existe un aumento en la intensidad de la banda D. Esto se debe a que existe un aumento en el desorden de la estructura cristalina sp^2 , causado por la introducción de grupos funcionales oxigenados en medio de las capas de grafeno. Algunos átomos de carbono aromáticos toman la hibridación sp^3 , elevando de esta manera la intensidad de la banda D (Tayyebi, Outokesh, Morandi & Doram, 2015). De igual manera, al comparar la banda 2D se puede apreciar que existe un aumento en la amplitud de ésta, lo que evidencia el desorden en la estructura del OG (Gordón, 2017).

Al realizar el análisis de la relación entre las bandas que representan sp^2/sp^3 es decir ID/IG, se puede evidenciar un aumento en el desorden de la estructura cristalina sp^2 . Es así que la relación ID/IG del grafito es de 0.43, mientras que del OG es de 0.88. Evidenciando de igual manera un aumento en la deformación de la estructura grafitica por la inserción de grupos funcionales oxigenados (Tayyebi, Outokesh, Morandi & Doram, 2015).

Según establece Shebanova y Lazor (2003), en su revisión de diferentes estudios, las bandas características que evidencian la presencia de magnetita son (i) una banda que se encuentra entre 665 a 680 cm^{-1} , (ii) otra entre 533 a 560 cm^{-1} y (iii) una entre 300 a 336 cm^{-1} . Al analizar la figura 4.2.c se observa la presencia de picos ubicados en los rangos mencionados: 668 , 535 y 319 cm^{-1} . Además, existen picos en bandas que pueden pertenecer a otros compuestos como hematita y maghemita. Es así que de Faría & López (2007) y Jubb & Allen (2010) establecen en sus estudios que las bandas pertenecientes a hematita están ubicadas en las bandas 227 , 293 , 498 y 610 cm^{-1} , y en la muestra sintetizada se encontraron picos en las bandas 295 , 496 y 605 cm^{-1} pertenecientes a este óxido ferromagnético. Por lo tanto, la muestra sintetizada está compuesta por magnetita y hematita.

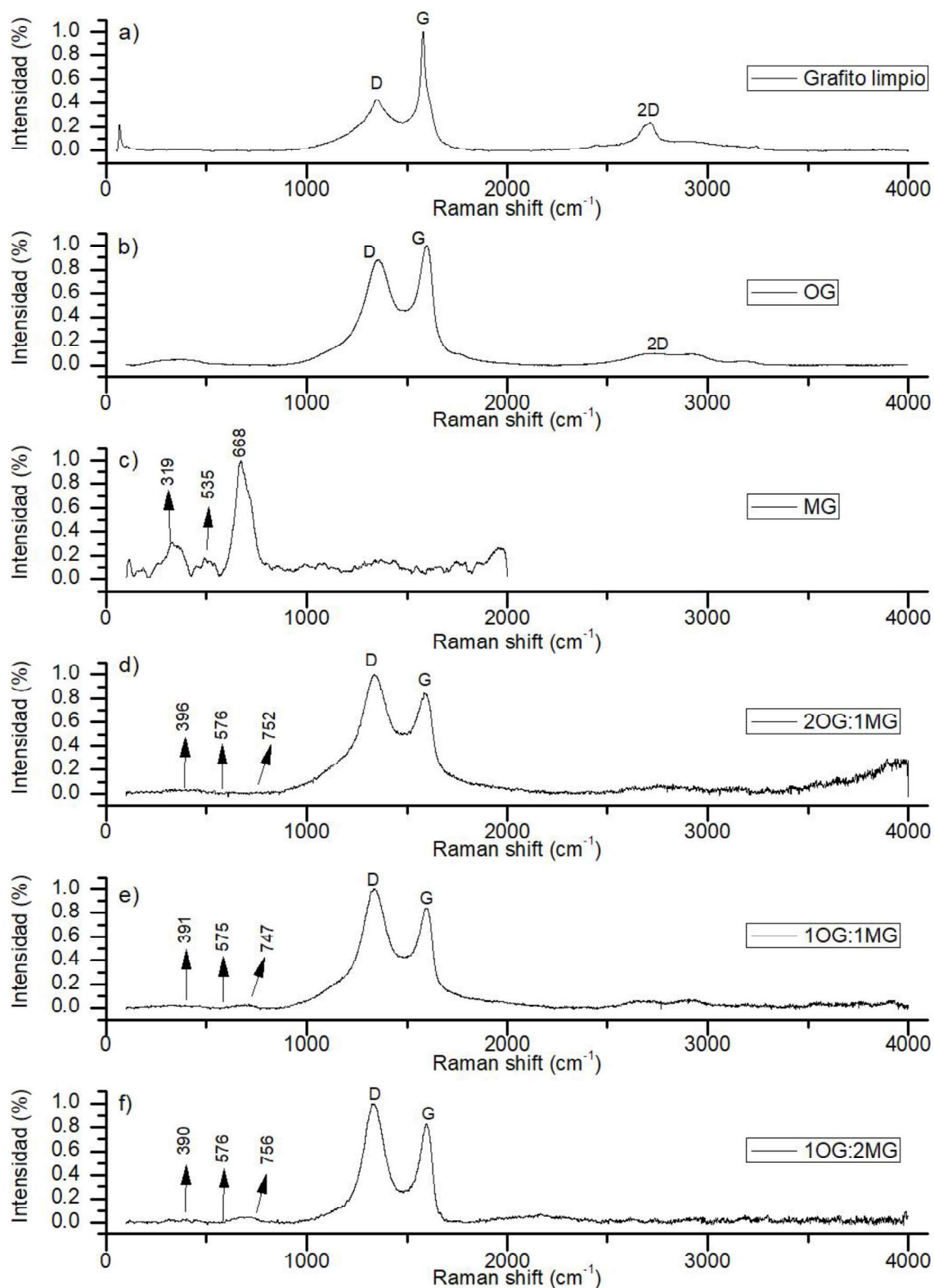
Al observar las figuras 4.2.d, e y f se puede evidenciar el aumento en la intensidad de la banda D en los compósitos con relación a la intensidad de esta banda en el OG. Por ende, la relación ID/IG va a aumentar (ID/IG del OG = 0.88 e ID/IG de los compósitos 2OG:1MG = 1.17, 1OG:1MG = 1.18 y 1OG:2MG = 1.2). Esto evidencia un aumento en esta relación debido al desorden en la estructura gráfica del OG al impregnarse la magnetita en su superficie. De igual manera, existe un aumento mínimo en la relación ID/IG de los compósitos a medida que aumenta la cantidad de MG en éstos (Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015; Liu et al., 2013). Los análisis Raman de los compósitos evidencian los picos característicos G y D del OG y picos en bandas características de la MG estando estos a 394, 578 y 756 cm^{-1} (Tayyebi et al., 2015). Como se puede ver en la tabla 4.1, se tiene presencia de las bandas características de MG y OG en los tres compósitos sintetizados, demostrando la formación de los compósitos OG:MG.

TABLA 4.1. BANDAS RAMAN DE LOS TRES COMPÓSITOS SINTETIZADOS

Compuesto	Bandas para magnetita [cm^{-1}]			D [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	Referencias
	394	578	752			
OG:MG	394	578	752	1350	1580	Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015
2OG:1MG	396	576	752	1343	1593	Presente estudio
1OG:1MG	391	575	747	1343	1590	
1OG:2MG	390	576	756	1340	1593	

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

FIGURA 4.2. ESPECTROS RAMAN DEL OG, MG Y COMPÓSITOS



Espectros Raman(a) OG, (b) MG, (c) 1OG:2MG, (d) 2OG:1MG y (e)1OG:1MG

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

4.2.2. ESPECTROSCOPIA FTIR

Marcano et al. (2010) al realizar la espectroscopía FTIR al OG establecieron la presencia de grupos funcionales característicos de agua (O-H), carbonilo (C=O) y grafeno no oxidado (C=C), provocando la vibración en las bandas 3420 cm^{-1} , $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, $1590\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Además, Fernández (2017) determinó el O-H en la banda 1400 cm^{-1} , C-OH en 1218 cm^{-1} y alcoxi (C-O) en 1045 cm^{-1} . En la figura 4.3.a del OG sintetizado se evidencia la presencia de los mismos grupos funcionales en las bandas 3318 , 1720 , 1617 , 1408 , 1220 y 1048 cm^{-1} . De esta manera se puede establecer la oxidación del grafito, la separación de las capas de grafeno y la inserción de grupos funcionales oxigenados sobre la lámina de grafeno (Marcano et al., 2010).

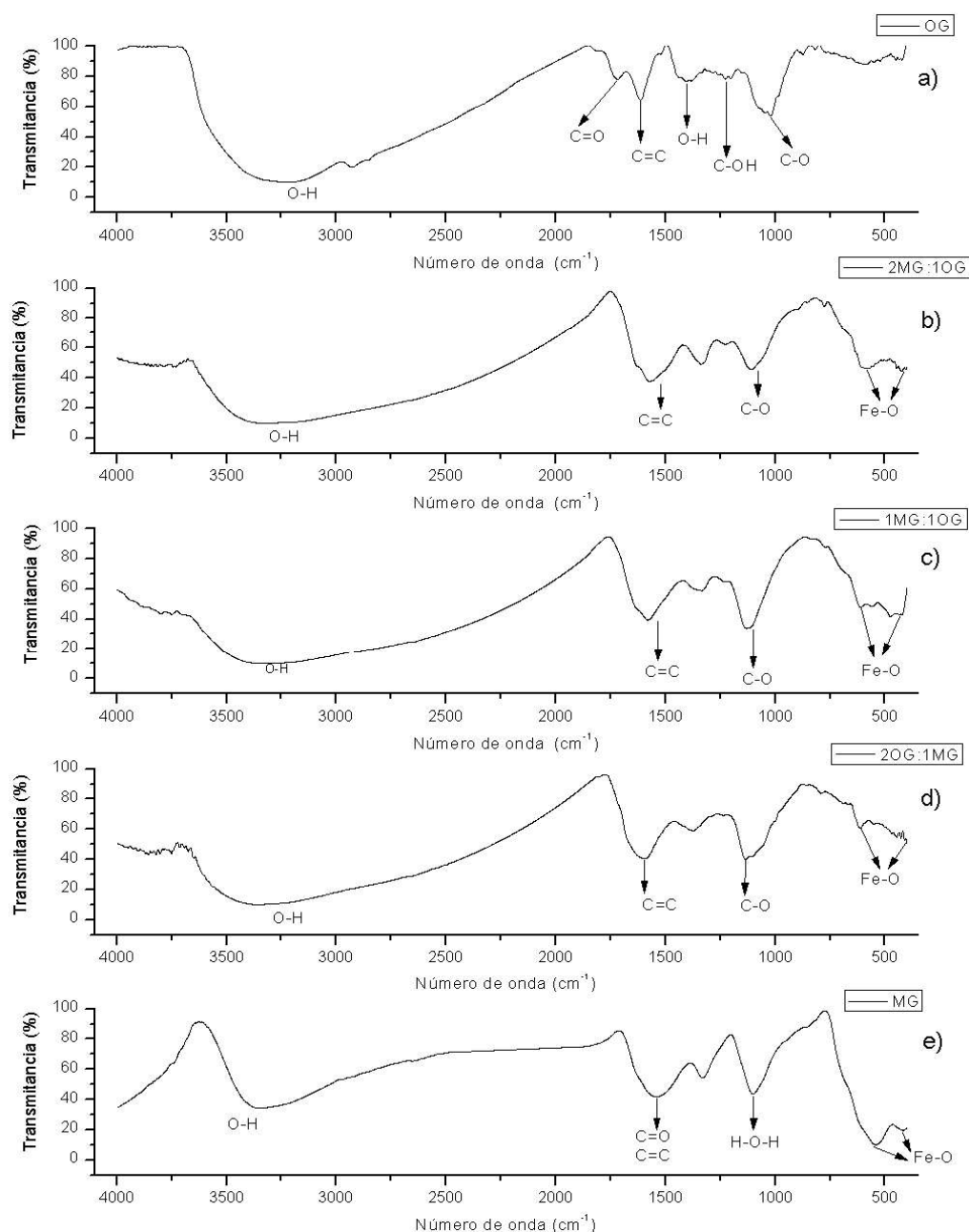
El grado de oxidación del grafeno influirá en la capacidad de adsorción de metales pesados. Al existir un aumento en la oxidación, el grafeno incrementará su capacidad de remoción de contaminantes catiónicos, debido a la presencia de los distintos grupos funcionales como el grupo carboxilo (Zolezzi, 2017). Por ello, se esperaría que este material presente mayor capacidad de remoción que el óxido de grafeno reducido.

El espectro de la figura 4.3.e muestra las siguientes bandas: 3369 , 1549 , 1106 , 568 y 441 cm^{-1} . Mismas que están acorde a los siguientes grupos funcionales propios de la magnetita planteada por distintos autores: O-H perteneciente a la adsorción de agua (3300 cm^{-1}), C=C y C=O correspondientes a residuos del proceso de síntesis ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) (Pena, 2016), H-O-H vibraciones debido a la presencia de agua ($1000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) (Giraldo, Erto & Moreno-Piraján, 2013) y los grupos funcionales característicos de óxidos férricos Fe-O (567 cm^{-1}) perteneciente a la vibración del grupo funcional $\text{Fe}^{+2}\text{-O}^{-2}$ (Ahangaran, Hassanzadeh & Nouri, 2013) y Fe-O perteneciente a $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}$ (440 cm^{-1}) (Kahani & Yagini, 2014). De esta manera se evidenciaría la formación de un compuesto férrico, en este caso magnetita.

Según varios autores, el compuesto OG:MG presenta los siguientes grupos funcionales: O-H (3389 cm^{-1}), C=C (1578 cm^{-1}) y Fe-O (584 cm^{-1}) (Li, Sheng &

Sheng, 2014); C-O ($1165 - 1035 \text{ cm}^{-1}$) y Fe-O (574 cm^{-1}) (Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015); Fe-O (594 cm^{-1}) (Liu et al., 2013) y Fe-O (441 cm^{-1}) (Kahani & Yagini, 2014). Al caracterizar los tres compósitos sintetizados (figuras 4.3.b, c y d) se obtuvieron las bandas de la tabla 4.2.

FIGURA 4.3. ESPECTROS FTIR DE OG, MG Y COMPÓSITOS



FTIR de a) OG, b) 1OG:2MG, c) 1OG:1MG, d) 2OG:1MG, y e) MG

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Al comparar los resultados obtenidos para los compósitos OG:MG con los del OG del presente estudio se observa la formación de dos nuevos grupos funcionales pertenecientes a óxidos de hierro (Fe-O). De igual manera, al comparar las bandas de los compósitos con estudios previos se evidencia la presencia de los grupos funcionales oxigenados y óxidos férricos en la estructura de estos materiales. De esta manera se evidenció la presencia en los compósitos de grafeno oxidado y óxido de hierro con sus respectivos grupos funcionales (Giraldo, Erto & Moreno-Piraján, 2013) y por ende la correcta formación de los compósitos planteados.

TABLA 4.2. BANDAS PRESENTES EN LA ESTRUCTURA DE LOS COMPÓSITOS

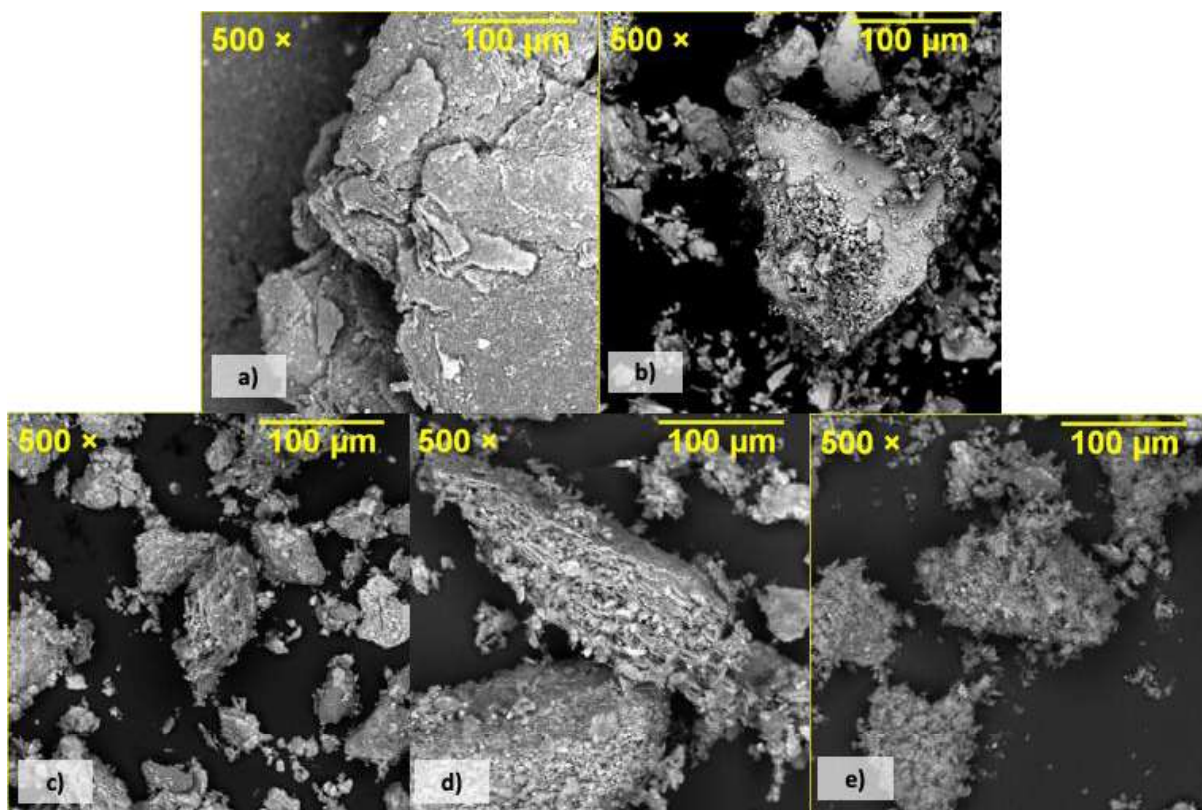
Nº de onda Material	O-H [cm⁻¹]	C=C [cm⁻¹]	C-O [cm⁻¹]	Fe-O [cm⁻¹]	Fe-O [cm⁻¹]
2OG:1MG	3426	1578	1132	594	437
1OG:1MG	3425	1570	1129	594	439
1OG:2MG	3425	1568	1113	595	436

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

4.2.3. SEM

En la figura 4.4.a se aprecia que la superficie del OG presenta una apariencia similar a la de un papel arrugado. Además, no hay presencia de partículas adheridas a la superficie lisa de este material como lo reporta Fernández (2017). En la figura 4.4.b se observa la estructura morfológica de la magnetita que presenta varios tamaños y una forma irregular (característica de magnetita) concordando con lo reportado por Ahangaran, Hassanzadeh & Nouri (2013). En las figuras 4.4.c, d y e se evidencia la pérdida de la superficie lisa del OG debido a la impregnación de las nanopartículas de magnetita en los tres compósitos sintetizados, ocasionando una superficie irregular obteniendo resultados similares a los planteados por Geng (2012).

FIGURA 4.4. IMÁGENES SEM DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS



SEM de a) OG, b) MG, c) compuesto 1OG:2MG, d) compuesto 1OG:1MG, y e) compuesto 2OG:1MG

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

4.2.4. DRX

La figura 4.5.a evidencia la presencia del pico $2\theta = 10^\circ$ que corresponde al pico de difracción típico del óxido de grafeno que pertenece a la reflexión del plano 001 (Zhao, Li, Ren, Chen & Wang, 2011). Si se compara esta figura con el difractograma del grafito de la figura 4.6, se puede evidenciar la desaparición del pico $2\theta = 26^\circ$ correspondiente a la reflexión del plano 002. Según establece Krishnamoorthy, Veerapandian, Yun & Kim (2013), la desaparición del pico a 26° y la aparición del pico a 10° se debe a la oxidación del grafito. Además, los dominios sp^2 pasan a sp^3 propios del óxido de grafeno. Al analizar la figura 4.5.e, se puede observar la presencia de seis picos indicados en la tabla 4.3. Al comparar éstos con el estándar de difracción y otros estudios se puede corroborar la formación de magnetita.

TABLA 4.3. BANDAS DE MG PRESENTES EN OTROS ESTUDIOS DE DRX

θ [°]	Presente estudio	Otros estudios			
		Standard (JCPDS 88-0866) (Lee & Lu, 2015)	Atta, Al-Lohedan & Al-Hussain, 2014	Xu et al., 2007	Ouyang, Chen & Wu, 2015
220	30.27°	30.10°	29.99°	30.12°	30.2°
311	35.56°	35.43°	35.51°	35.48°	35.5°
400	43.37°	43.06°	43.23°	43.12°	43.2°
511	57.06°	57.41°	57.12°	57.02°	53.5°
440	62.89°	62.53°	62.81°	62.62°	57.1°
622	75.47°	73.97°	74.27°	-	-

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Es necesario indicar que existe la presencia de un pico extra ($2\theta = 31.79^\circ$) que según establece Sulistyaningsih, Santosa, Siswanta & Rusdiarso (2017) puede pertenecer a un óxido ferroso ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), evidenciando que la magnetita sintetizada no es 100% pura. Esto puede deberse a que no existió un flujo constante de argón (Ar) en el proceso de síntesis.

Las figuras 4.5.b, c y d muestran los espectros DRX de los tres compósitos sintetizados y la tabla 4.4 presenta los valores 2θ de los compósitos OG:MG de este estudio y de otros tres similares. Al comparar estos valores se evidencia la formación de MG en el compósito ya que existe la presencia de los picos característicos de MG ($2\theta = 30.1, 35.4, 43.1, 53.4, 56.9$ y 62.5°). Al igual que ocurrió

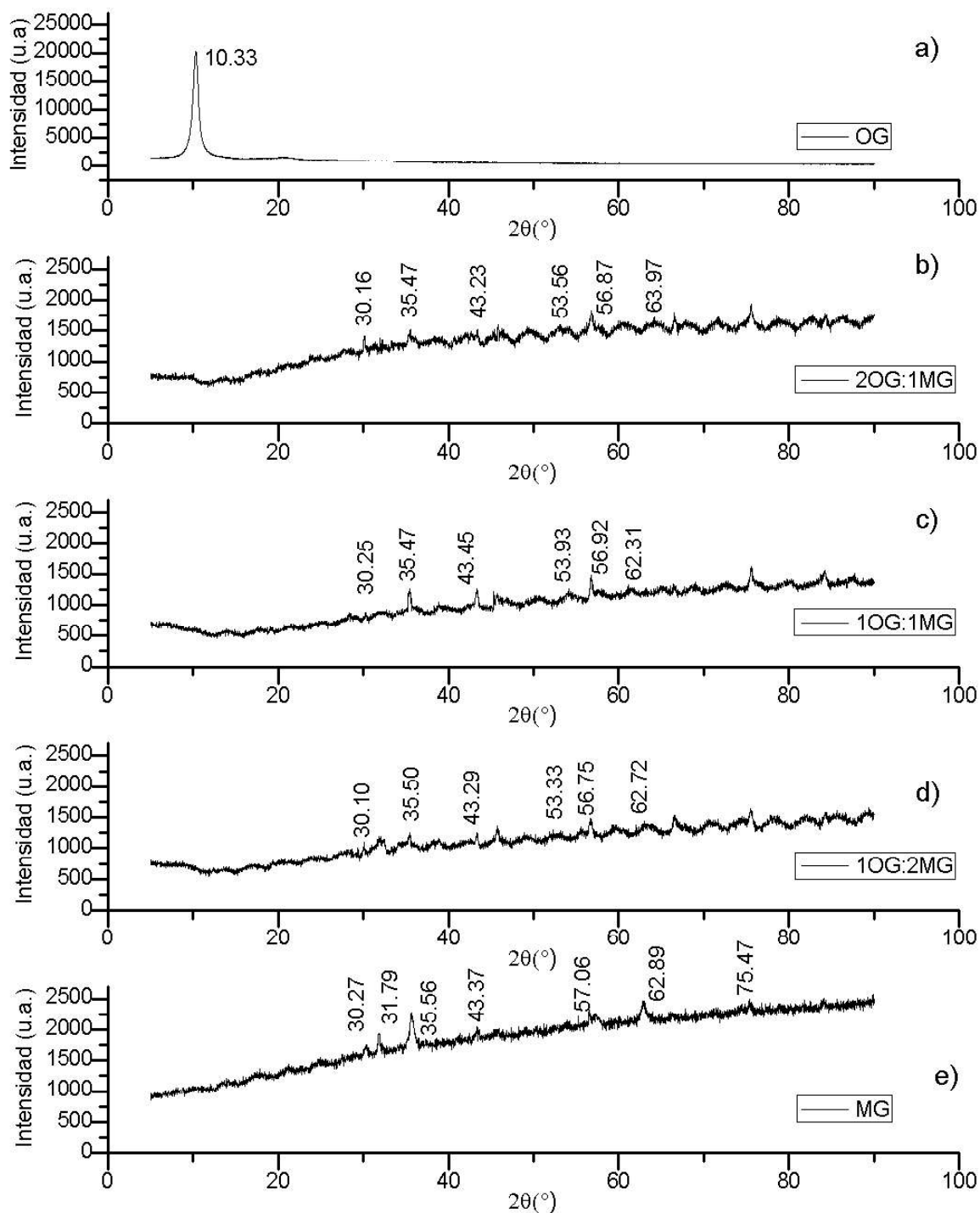
en la MG, existe un pico de material contaminante ubicado en $\theta = 31.79^\circ$ perteneciente a un óxido ferroso ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

TABLA 4.4. PICOS DRX DE LOS COMPÓSITOS DEL PRESENTE Y OTROS ESTUDIOS

$\theta [^\circ]$ Plano	Presente estudio (OG:MG)			Otros estudios (OG:MG)		
	2OG: 1MG	1OG: 1MG	1OG: 2MG	Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015	Liu et al., 2011	Li, Sheng & Sheng, 2014
220	30.16°	30.25°	30.10°	30.1°	30.15°	30.21°
311	35.47°	35.47°	35.50°	35.4°	36.26°	35.71°
400	43.23°	43.45°	43.29°	43.1°	43.32°	43.31°
422	53.56°	53.93°	53.33°	53.4°	53.89°	53.7°
511	56.87°	56.92°	56.75°	56.9°	57.13°	57.35°
440	63.97°	62.31°	62.72°	62.5°	62.29°	62.72°

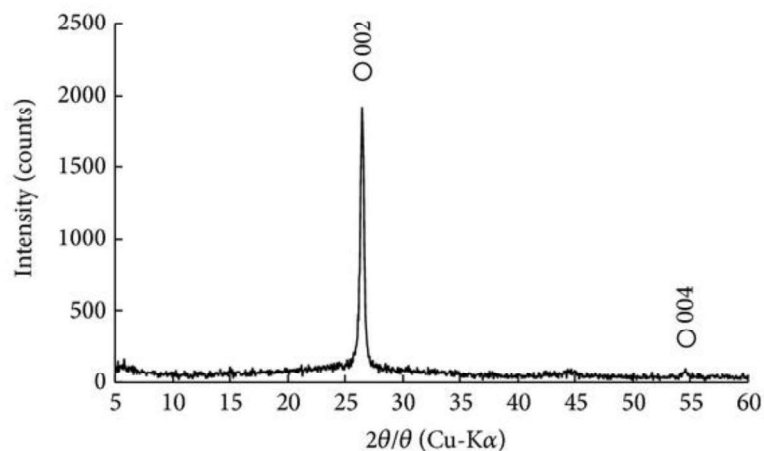
Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

FIGURA 4.5. ESPECTROS DRX DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS



Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

FIGURA 4.6. DIFRACTOGRAMA DRX DE UNA MUESTRA DE GRAFITO

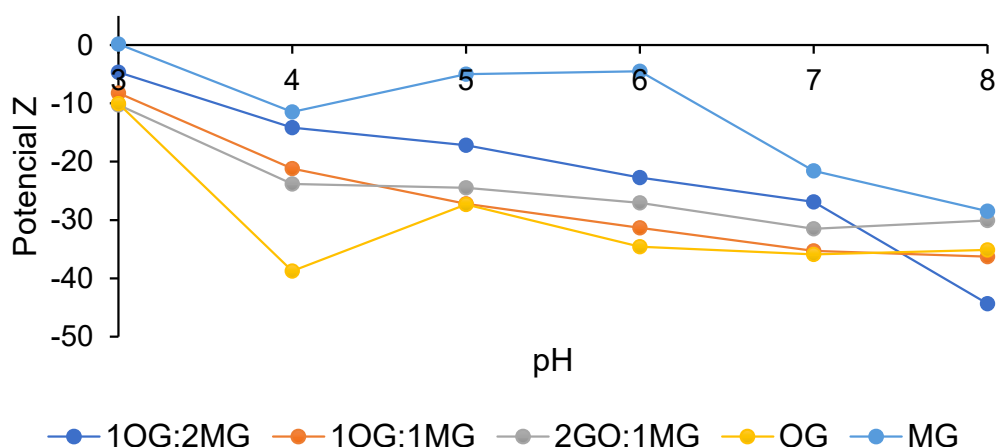


Fuente: Wada et al., 2014

4.2.5. POTENCIAL Z

En la figura 4.7 se puede observar la carga superficial que presentan los compuestos OG, MG y los tres compósitos sintetizados. En el anexo 1 se presentan los valores utilizados para preparar la figura. Todos los materiales adsorbentes presentan carga negativa con pH entre 3 y 8, es decir, que todos tendrían afinidad por cationes. En este caso, cationes metálicos como el Zn^{+2} (Qi, Huang, Yan, Li & Pan, 2015).

FIGURA 4.7. POTENCIAL Z DE OG, MG Y COMPÓSITOS SINTETIZADOS



Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

El OG presenta carga superficial negativa debido a la inserción de grupos funcionales oxigenados con carga negativa como carbonilo e hidroxilo y la ionización de éstos en la superficie del grafeno. En la figura 4.7 se observa que a mayor pH existe una mayor carga negativa debido a la desprotonación de algunos grupos aniónicos del OG (Ho, 2014; Xiaoyan Han, 2014).

La MG, al igual que el resto de los compuestos, presenta carga negativa. Sin embargo, es el material que menos carga posee. Según Giraldo et al. (2013) la magnetita es un compuesto anfótero que puede desarrollar cargas de protonación ($\text{Fe-OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe-OH}_2^+$) y desprotonación ($\text{Fe-OH} \leftrightarrow \text{Fe-O}^- + \text{H}^+$). Por esta razón la magnetita puede tener afinidad con aniones ($\text{pH} < 3$) y cationes ($\text{pH} > 3$).

Los tres compósitos sintetizados presentan propiedades similares a las de sus componentes dependiendo de su concentración. Por ende, el compósito con mayor cantidad de OG en su estructura tiene una mayor carga negativa y el que posee menor cantidad de OG presenta menor carga. Al ordenar los compósitos OG:MG de mayor a menor afinidad catiónica se tiene $2:1 > 1:1 > 1:2$.

4.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA

Según los datos obtenidos mediante el análisis DLS, presentados en el anexo 2, se determinó que los tamaños de partícula en el presente estudio (Tabla 4.5) son superiores a los reportados por Alvear et al., (2017) que fueron 162.3, 128.8, 162.9 y 161.1 nm y por Herrera, Rodríguez, Torres & Rinaldi (2008) que obtuvieron el valor de 38 nm de diámetro hidrodinámico.

Las probables causas para obtener diámetros mayores a los reportados en la bibliografía son:

- El tiempo de sonicación del material para que este se disperse en la solución (debería ser al menos 30 min) (Herrera, Rodríguez, Torres & Rinaldi, 2008).
- Utilizar un reactivo como el ácido clorhídrico a una mayor concentración para evitar aglomeración del material (Chisea, Indrea & Cretu, 2012).

- Filtrar la solución para evitar la presencia de aglomerados o partículas que no se dispersaron en la sonicación (Herrera, Rodríguez, Torres & Rinaldi, 2008).
- Tomar las partículas suspendidas en solución que corresponden a las más pequeñas, y las que precipitan separarlas ya que estas se encuentran aglomeradas (Zhang, Sun, Kohler & Zhang, 2004).

TABLA 4.5. DIÁMETROS HIDRODINÁMICOS DE MAGNETITA A DIFERENTES CONCENTRACIONES

Concentración [ppm]	Promedio diámetro hidrodinámico [nm]	Rango [nm]
50	556.78	462 – 636.2
100	829.32	786.4 – 853.7
200	831.56	708.5 – 858.9
500	1363.52	1300 – 1632.5

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Al utilizar el análisis DLS la precisión para determinar el tamaño de partícula no está completamente definida, ya que intervienen factores como la concentración de las partículas en suspensión o el ángulo de dispersión (scattering angle). Es por esta razón que se usaron varias concentraciones, evidenciando que a mayor concentración aumenta el tamaño del diámetro hidrodinámico y a menor concentración este diámetro disminuye como se observa en la tabla 4.5 y como lo reporta Lim, Yeap, Che & Low (2013).

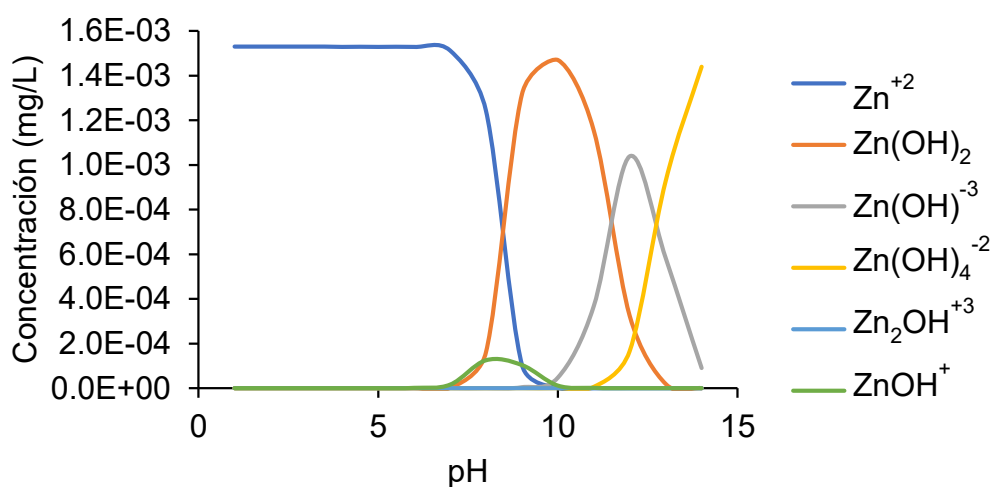
4.3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

4.3.1. pH ÓPTIMO

La figura 4.8 se muestra que el Zn en solución puede formar diferentes compuestos, entre los cuales se tiene el Zn^{+2} . Este catión presenta una mayor concentración a pH entre 1 y 7, y posteriormente disminuye a 0 al llegar a pH 10.

Al comparar la figura de potencial Z y la figura 4.8 de especiación, se determinó que el pH óptimo para la realización de los ensayos de adsorción es 6, ya que el Zn se encuentra en su forma de Zn^{+2} y éste no precipita ni forma otros compuestos. De igual manera, a este pH el OG, MG y compósitos presentan una carga superficial negativa alta teniendo una mayor afinidad por los cationes Zn^{+2} y facilitando la adsorción de este contaminante.

FIGURA 4.8. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DE Zn



Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

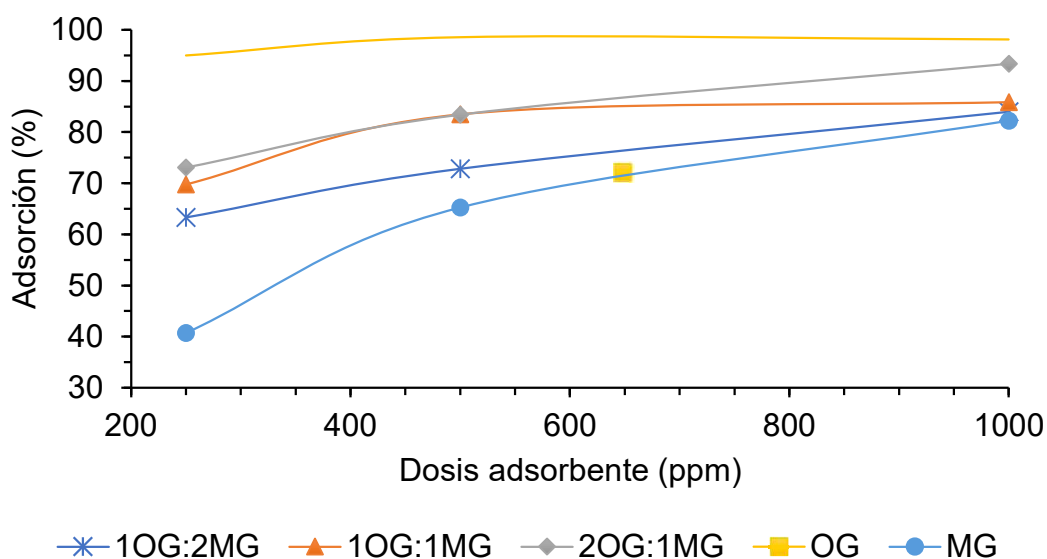
Fuente: MINTEQ 3.1

4.3.2. DOSIS ÓPTIMA

En la figura 4.9 se observa la capacidad que presentan los materiales adsorbentes (OG y MG) y los compósitos en la remoción de Zn a diferentes concentraciones de adsorbente. En todos los casos, se presenta una dosis de equilibrio a 500 ppm. Si bien existe un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar la dosis del adsorbente a 1000 ppm, esto representa un aumento mínimo del 1 al 10% (en el anexo 3 se presenta un ejemplo del cálculo de porcentaje de remoción). El material que no cumple con esto es la MG ya que existe un incremento del 17%, siendo este un valor muy alto por ende no existe estabilización de dosis óptima aún. A pesar de esto, se consideró la dosis de 500 ppm del material adsorbente para la MG. De esta manera se tendrían condiciones similares en todos los ensayos.

Las concentraciones de 250, 500 y 1000 ppm fueron seleccionadas con base en estudios en los que se utilizó el compósito OG:MG en los cuales señala el uso de 400 ppm (Li et al., 2012 & Liu et al., 2013), 500 ppm (Qi, Huang, Yan, Li & Pan, 2015) y 1000 ppm (Chandra et al., 2010). Los datos obtenidos en los ensayos de adsorción para determinar la dosis óptima están representados en el anexo 4.

FIGURA 4.9. DOSIS ÓPTIMA EN LA REMOCIÓN DE Zn^{+2}



Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

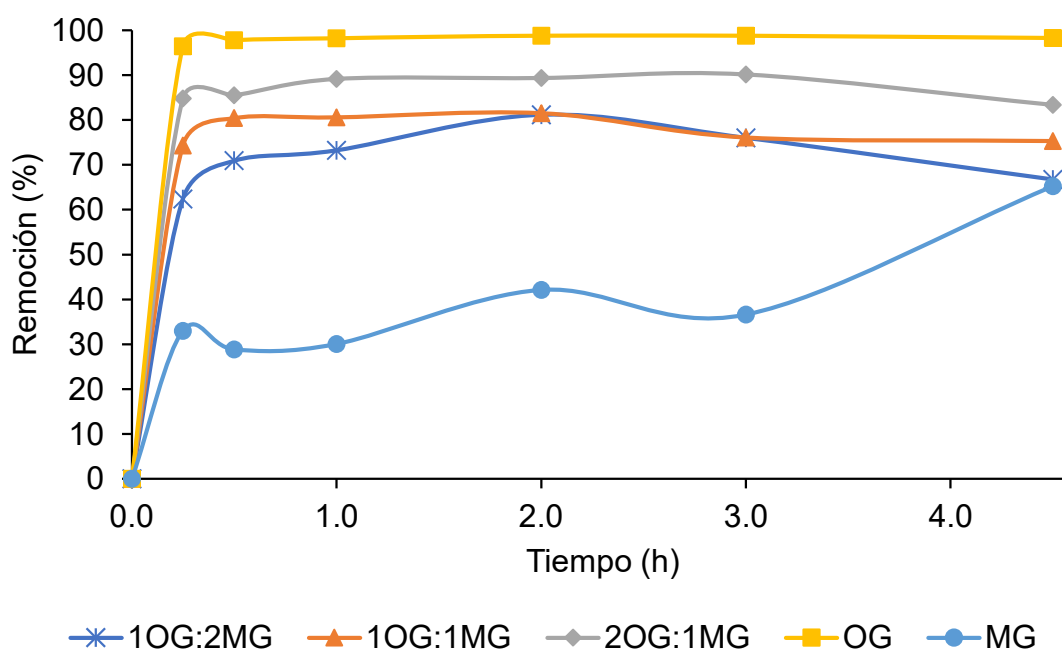
4.3.3. TIEMPO DE CONTACTO

La figura 4.10 evidencia que el tiempo de contacto óptimo o tiempo de equilibrio es de 2 h. A partir de ese tiempo no aumenta o disminuye el porcentaje de adsorción del contaminante. En el caso de la magnetita existe un incremento a medida que aumenta el tiempo de contacto y el OG alcanzó el equilibrio en un menor tiempo.

El OG alcanzó el tiempo de equilibrio a los 30 min, según establece Gordón (2017). Esto se debe a que el material se dispersó de manera rápida por sus características hidrofílicas por la presencia de los diferentes grupos funcionales en su estructura, lo que facilita la adsorción de Zn^{+2} . La MG por su lado no alcanzó el equilibrio en los tiempos determinados. Según Hameed, Krishni & Sata (2009), para la remoción de otros contaminantes el tiempo de equilibrio fue de 2 días para selenio y 8 días

para uranio. En el caso de los compósitos, el tiempo óptimo de contacto fue 2 h, siendo éste un menor tiempo a lo reportado por Li et al. (2012) y Tayyebi et al. (2015) quienes determinaron un tiempo de equilibrio a las 5 y 6 h para la remoción de cobre, estroncio y cobalto respectivamente, utilizando el mismo compósito. En el anexo 5 se adjunta los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción para la determinación del tiempo de contacto.

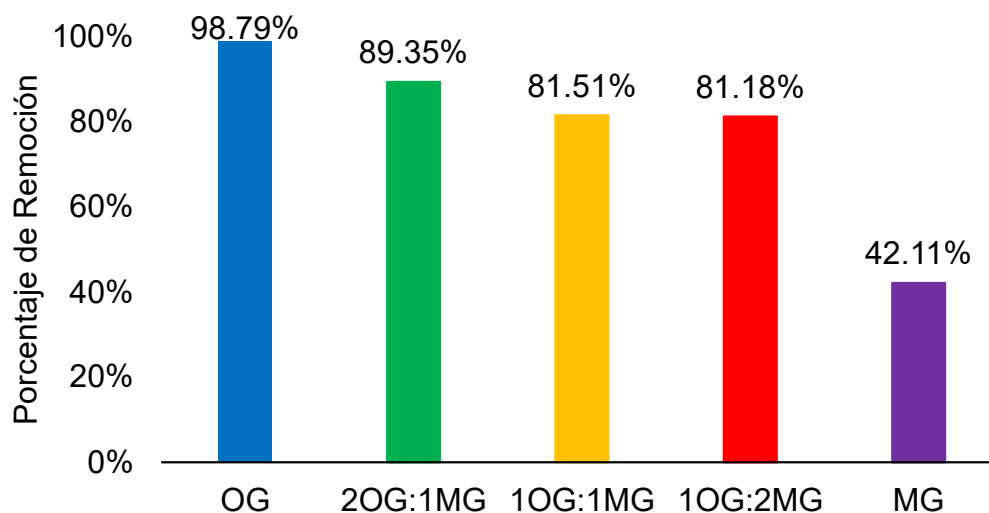
FIGURA 4.10. EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE Zn^{+2}



Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

Tomando los valores a condiciones óptimas (pH = 6, tiempo de contacto = 2 h, concentración de Zn^{+2} = 10 ppm, dosis óptima adsorbente = 500 mg/L y velocidad de agitación = 180 rpm), se preparó la figura 4.11 en la que se evidencia los porcentajes de adsorción de los diferentes adsorbentes estudiados. El OG es el material que presenta mayor porcentaje (98.79%) seguido por el compósito 2OG:1MG (89.35%), después el 1OG:1MG (81.51%), el 1OG:2MG (81.18%) y por último la MG (42.11%). Demostrando que la magnetita disminuyó la capacidad de remoción al OG, las razones serán explicadas al analizar las isotermas.

FIGURA 4.11. PORCENTAJES DE ADSORCIÓN DE LOS DIFERENTES ADSORBENTES A CONDICIONES ÓPTIMAS



Elaborado por: Garcés y Morillo, 2019

4.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En la figura 4.12 se observa las isotermas linealizadas para el modelo de Langmuir y Freundlich del OG, MG y los tres compósitos sintetizados. También se presentan las ecuaciones para la obtención de los parámetros estimados que se encuentran en la tabla 4.6. En el anexo 6 se presenta un ejemplo de cálculo de las variables para la determinación de las isotermas. En el anexo 7 se muestran los datos experimentales provenientes de los ensayos batch para obtener las isotermas. En el anexo 8 se muestran las variables de las isotermas calculadas.

Los valores de correlación R^2 que se observan en la tabla 4.6 determinan que todos los adsorbentes se ajustan al modelo de Langmuir debido a que el coeficiente de correlación (R^2) de Langmuir (>0.98) es mayor a los valores de Freundlich (0.79 - 0.97) como lo señalan Liu et al. (2011), Liu et al. (2013) y Li et al. (2012). Estos investigadores determinaron que el compósito OG:MG presenta un mecanismo de adsorción en el cual el contaminante se sitúa sobre la superficie del compósito formando una monocapa. En el anexo 9 se encuentran los valores calculados para realizar las curvas de las isotermas de Langmuir y Freundlich de la figura 4.12.

TABLA 4.6. PARÁMETROS ESTIMADOS PARA LOS MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LAS ISOTERMAS DE LA ADSORCIÓN DE Zn⁺²

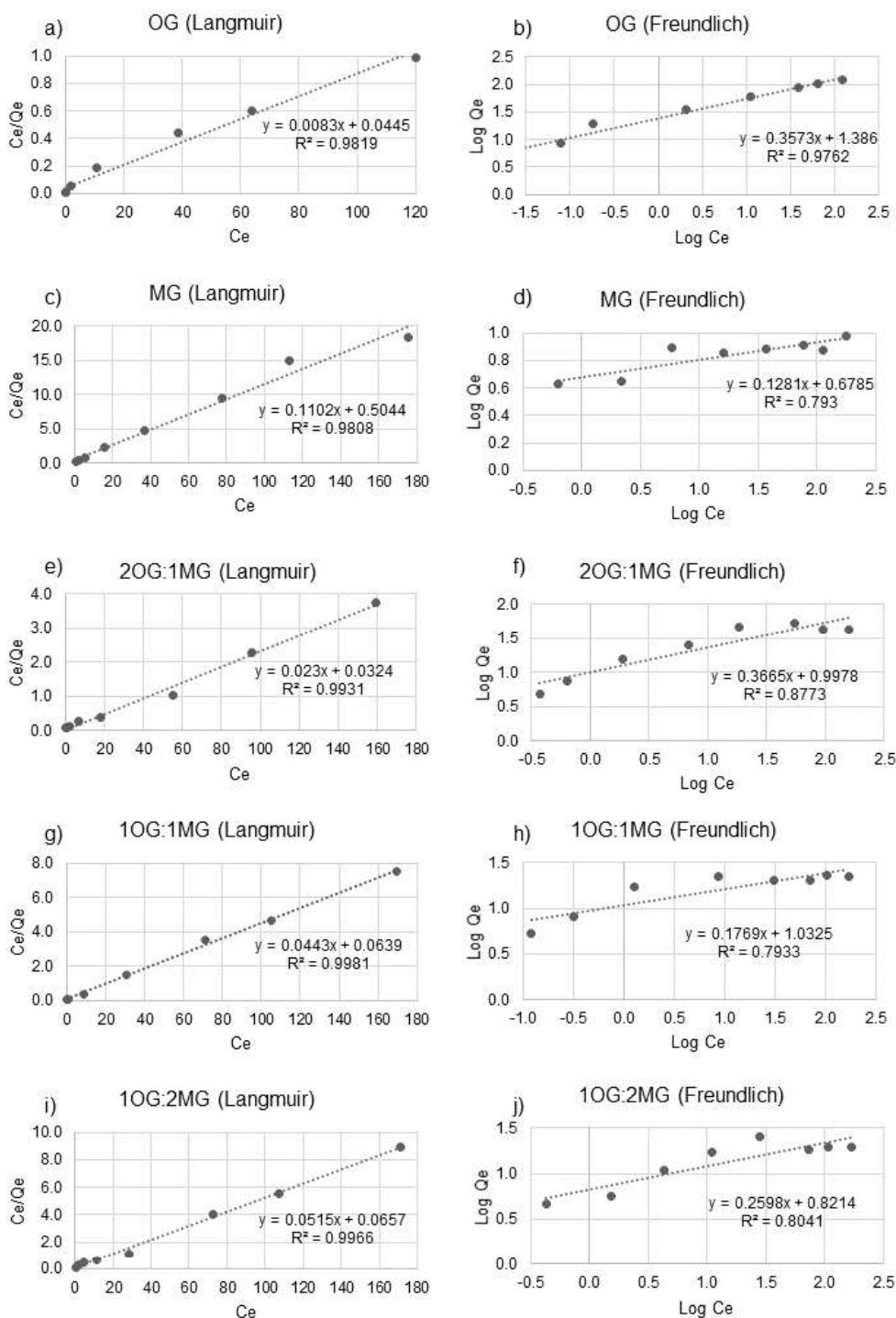
	ISOTERMA DE LANGMUIR			ISOTERMA DE FREUNDLICH		
	q _{máx} [mg/g]	K [L/mg]	R ²	K _f [L/mg]	1/n	R ²
OG	120.4819	0.1865	0.9819	24.3220	0.3573	0.9762
MG	9.0744	0.2185	0.9808	4.7698	0.1281	0.7930
2OG:1MG	43.4783	0.7099	0.9931	9.9495	0.3665	0.8773
1OG:1MG	22.5734	0.6933	0.9981	10.7771	0.1769	0.7933
1OG:2MG	19.4175	0.7839	0.9966	6.6283	0.2598	0.8041

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

El OG presenta mayor capacidad de adsorción en relación con los demás materiales adsorbentes ($q_{máx} = 123.45$ mg/g). Esta cantidad es mayor a los valores reportados en diferentes estudios: 30.1 y 88.9 mg/g (Ali et al., 2019), 73 mg/g (Pan, Wu, Liu, Lin & Huang, 2018) y 88.1 mg/g (Najafi, 2015) para la remoción del mismo contaminante.

La magnetita presenta el valor más bajo de remoción entre los materiales estudiados con una $q_{máx} = 9.07$ mg/g. Este valor obtenido es mayor a lo planteado por Monárrez-Cordero, Amézaga-Madrid, Leyva-Porras, Pizá-Ruiz & Miki-Yoshida, (2016) ($q_{máx} = 1.38$ para As (III) y $q_{máx} = 0.35$ para As (V)) y menor a lo reportado por Giraldo, Erto & Moreno-Piraján, (2013) ($q_{máx} = 11.57$ mg/g para la remoción de Zn⁺²).

FIGURA 4.12. ISOTERMAS LINEALIZADAS PARA EL MODELO DE LANGMUIR Y FREUNDLICH



a), (c), (e), (g), (i) Isotherma de Langmuir del OG, MG, compósitos 2OG:1MG, 1OG:1MG y 1OG:2MG, respectivamente. (b), (d), (f), (h), (j) Isotherma de Freundlich del OG, MG, compósitos 2OG:1MG, 1OG:1MG y 1OG:2MG, respectivamente.

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Los resultados de la tabla 4.6 evidencian que el compósito que más capacidad de adsorción presentó fue el que tenía en su estructura más OG (2OG:1MG), con una $q_{\text{máx}} = 43.47$ mg/g. El compósito (1OG:1MG) alcanzó una remoción de $q_{\text{máx}} = 22.57$ mg/g y por último el que menor capacidad tiene es el compósito (1OG:2MG) con $q_{\text{máx}} = 19.4$ mg/g. Estos valores reflejan que la MG disminuyó la capacidad de remoción al OG. Por esa razón, el compósito que más magnetita presenta en su estructura es el que menos $q_{\text{máx}}$ tiene. Estos valores concuerdan con los reportados por Liu et al. (2011) en cuyo caso la remoción alcanzada de Co para este compósito fue de $q_{\text{máx}} = 12.98$ mg/g. Li et al. (2012) establecen una remoción de Cu (II) de $q_{\text{máx}} = 18.26$ mg/g y Tayyebi et al. (2015) determinó una remoción de $q_{\text{máx}} = 18.9$ mg/g de Co (II).

Los materiales usados para la síntesis del compósito presentan algunos problemas. Por ejemplo, el grafeno no tiene una buena dispersión en el agua por su carácter hidrofóbico (Harijan & Chandra, 2015). Por ende, es necesario implementar un proceso de oxidación que proporcione grupos funcionales oxigenados en la superficie de este material y que éste adquiera un carácter hidrofílico. De igual manera, la magnetita presenta varias complicaciones a causa de la formación de aglomerados en solución, dificultad de uso en sistemas de mezcla continua por su pequeño tamaño e inestabilidad y su facilidad de oxidarse al entrar en contacto con la atmósfera (Yao et al., 2012; Zhang, Sun, Kohler & Zhang, 2004). La combinación de ambas sustancias genera varias ventajas, debido a que el OG evita la aglomeración de la magnetita, ya que esta se deposita en la superficie proporcionada por el óxido antes de empezar a aglomerarse (Liu et al., 2013; Tayyebi, Outokesh, Moradi & Doram, 2015). La magnetita brinda una mejor dispersión de OG en solución (Cheng et al., 2013) y en general se obtiene un material con una buena dispersión, gran área superficial, magnetismo fuerte y excelente habilidad de extracción (Qi, Huang, Yan, Li & Pan, 2015).

Este preámbulo es necesario para determinar la importancia del compósito ya que este material presenta mejores propiedades de dispersión que el OG y la MG por sí solos. Además, al analizar los resultados de las isothermas se puede ver que el $q_{\text{máx}}$ del OG es superior al de los compósitos sintetizados. Como se mencionó, las

partículas magnéticas al adherirse a la capa de OG ocuparon sitios activos que pudieron ser ocupados por iones Zn^{+2} quitándole la capacidad de adsorción al OG, pero mejorando su capacidad de dispersión en solución (Ali, Zhang & Chen, 2011).

Al comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con los reportados por otros autores y recogidos en la tabla 4.7 se evidencia que el OG y el compuesto 2OG:1MG presentan una mayor capacidad de adsorción de Zn^{+2} en comparación a los otros adsorbentes a excepción de algunos estudios sobre OG que presentan mayor capacidad. Los otros dos compósitos tienen valores similares a los presentados en la recopilación. La magnetita presenta un valor menor a los reportados en la tabla ya mencionada.

TABLA 4.7. RECOPIACIÓN ADSORBENTES DE Zn^{+2} Y SU CAPACIDAD ($q_{m\acute{a}x}$)

Adsorbente	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]	Autor
OG	30.10	Recopilado por (Ali et al., 2019)
OG	345.00	
OG	246.00	
Poli(amidoamina) modificado GO	13.23	
OG - TiO_2	88.90	
Lodo clarificado	15.53	(Bhattachary, Mandal & Das, 2006)
Ceniza de cáscara de arroz	14.30	
Alúmina activada	13.69	
Corteza de neem	13.29	
Arcilla fosfática	25.10	Recopilado por

Tallos de girasol	30.73	(Bhattacharya, Mandal & Das, 2006)
Penicillium chrysogenum	11.11	
Streptoverticillium cinnamomeum	9.15	
Hojas de maní	13.08	
Carbón activado	31.11	
Pulpa de remolacha	17.78	
Barro rojo	14.51	
Cenizas volantes	13.21	
Residuos de café con arcilla	13.40	
Fosfato calcinado	20.60	
Fosfato de bajo grado	10.32	
Pulpa de remolacha	0.17	
Cenizas volantes	11.11	
Carbón turco	1.66	
Carbón activado inmovilizado con ácido tánico	1.23	
Cáscaras de maní	7.62	
Aserrín	10.96	
Carbón en aerogel	1.183	

Residuos de zanahoria	29.61	(Mishra & Patel, 2009)
Carbón Activado	6.68	
Kaolin	4.50	
Bentonita	7.56	
BFS	5.52	
Cenizas volantes	4.98	

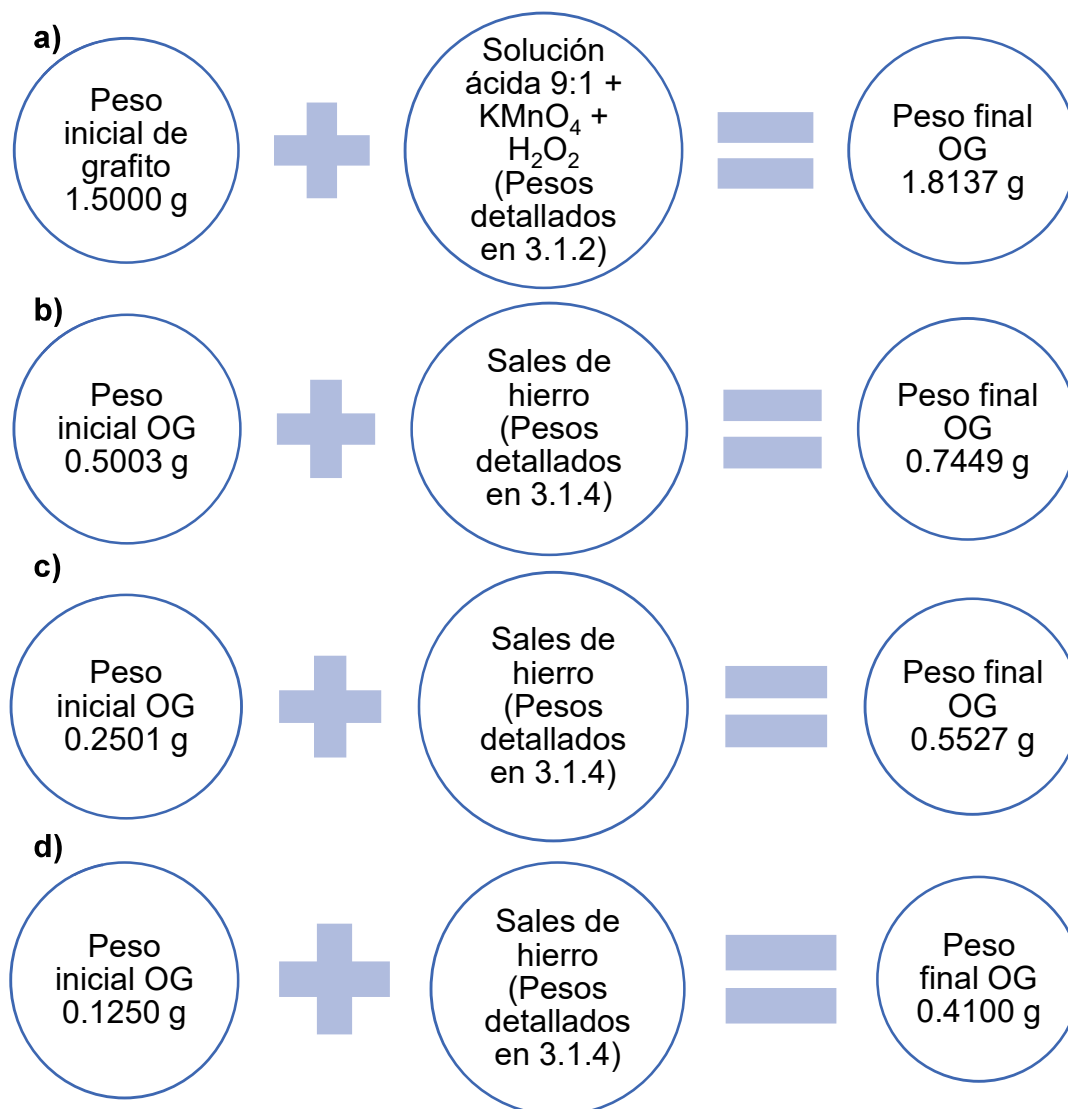
Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

4.5. ANÁLISIS ECONÓMICO

La cantidad de material de OG, MG y compósitos obtenida en cada síntesis fue mayor a la cantidad utilizada inicialmente. Por ejemplo, para la síntesis del OG, a partir de 1.5 g de grafito más los reactivos detallados en el procedimiento se obtuvo 1.8137 g de OG; es decir, 120% más del material inicial (figura 4.13.a).

De la misma manera en la síntesis de compósitos, el peso final de los mismos aumentó en 148.89%, 220.99% y 328.00% para los compósitos 2OG:1MG, 1OG:1MG y 1OG:2MG, respectivamente. A los pesos iniciales de 0.5003 g, 0.2501 g y 0.1250 g, se añadió sales de hierro en las cantidades detalladas en la metodología, como se observa en las figuras 4.13.b, c y d.

FIGURA 4.13. DIAGRAMA DE REACCIONES PARA EL OG Y LOS COMPÓSITOS



Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

El uso de OG en Ecuador es costoso debido a que este material debe ser importado pues solo se sintetiza en ciertos países, lo que implica gastos adicionales. Es por esto que uno de los objetivos planteados fue la síntesis de OG a partir de un material de bajo costo como lo es el grafito proveniente de un lápiz 9B. Al comparar el OG sintetizado (1.5 g) con el importado por la empresa Espectrocrom Cía. Ltda (Gordón, 2017), se observa en la tabla 4.8 que el OG sintetizado localmente es aproximadamente 99% más económico que el importado. Considerando los valores

de esta tabla se determinó que el valor de 1 g de OG sintetizado es de 10.58 USD y de OG importado es de 666.40 USD.

TABLA 4.8. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE EL OG SINTETIZADO E IMPORTADO

Material	Cantidad	Costo [USD]
Grafito [g]	1.25	0.34
NaOH (20% w/w) [g]	30.30	0.83
H ₂ SO ₄ (96% v/v) [mL]	179.55	2.34
H ₃ PO ₄ (75% v/v) [mL]	19.95	0.04
KMnO ₄ [g]	9.00	0.79
H ₂ O ₂ (35% v/v) [mL]	2.70	0.07
H ₂ O ultrapura [mL]	450.00	0.52
HCl (30% v/v) [mL]	450.00	7.60
Etanol [mL]	600.00	3.35
OG sintetizado [g]	1.50	15.87
OG importado [g]	1.50	999.60

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Fuente: Gordón, 2017

Al realizar una comparación económica de la MG sintetizada con el valor comercial de la empresa IOthink y considerando los insumos necesarios para la síntesis de 1 g de MG; se observa en la tabla 4.9, que el material sintetizado es aproximadamente 12 veces más costoso que el valor comercial, teniendo éste último un costo de 0.10 USD el gramo.

TABLA 4.9. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE MG SINTETIZADA Y COMERCIAL

Material	Cantidad	Costo [USD]
FeSO ₄ ·7H ₂ O [g]	1.291	0.11
FeCl ₃ ·6H ₂ O [g]	1.950	0.69
NaOH [g]	1.378	0.03
Ar [m ³]	0.013	0.22
Etanol [mL]	25.80	0.14
<i>MG sintetizado [g]</i>	<i>1</i>	<i>1.19</i>
<i>MG comercial [g]</i>	<i>1</i>	<i>0.10</i>

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Fuente: IOthink, 2019

La comparación económica entre los compósitos sintetizados en el presente estudio con material comercial se realizó considerando los costos de las cantidades de OG y MG utilizadas en la síntesis de 1 g de cada compósito, debido a que el material comercial no se encuentra disponible en el mercado mundial. En la tabla 4.10 se observa que el costo de los compósitos 2OG:1MG, 1OG:1MG y 1OG:2MG con material sintetizado representa 1.6, 2.4 y 2.0%, respectivamente del costo de los compósitos con material importado, por lo que el primero es más económico.

Para realizar el análisis económico se determinó el costo de tratamiento de 1 m³ de agua residual proveniente de la industria de galvanización, tomando como único contaminante al Zn⁺². Considerando que el caudal de salida de agua residual es de 5.32 L/s y la concentración de Zn⁺² es de 7 mg/L (García, 2014).

Se establecieron los valores de la tabla 4.11, donde se observa los costos de tratamiento utilizando los distintos adsorbentes (OG, MG y compósitos) sintetizados en el laboratorio. Además, se estimaron los costos en el caso de usar el OG, MG y

carbón activado comercial, teniendo este último un costo de 21 USD/Kg (Grassi, Kaykioglu, Belgiorno, 2012). Los $q_{\text{máx}}$ obtenidos en el presente estudio se utilizaron para calcular tanto el costo de tratamiento con el material sintetizado como con el comercial. Los cálculos utilizados para obtener estos valores se pueden encontrar en el anexo 10.

TABLA 4.10. COMPARACIÓN DE COSTOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS COMPÓSITOS

Material	Cantidad	Costo [USD]
<i>Compósito 2OG:1MG</i>		
Compósito sintetizado [g]	1	7.50
Compósito importado [g]	1	447.34
<i>Compósito 1OG:1MG</i>		
Compósito sintetizado [g]	1.0000	5.44
Compósito importado [g]	1.0000	223.69
<i>Compósito 1OG:2MG</i>		
Compósito sintetizado [g]	1.0000	4.06
Compósito importado [g]	1.0000	203.24

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

Fuente: Gordón, 2017 & IOthink, 2019

De esta manera se determinó que, al comparar los costos entre el material sintetizado y comercial, es más viable utilizar el material sintetizado en laboratorio debido a que implica costos menores de tratamiento a excepción de la MG ya que en el mercado se encuentra a un menor valor como se observa en la tabla 4.9.

Por otro lado, al comparar los materiales sintetizados con el carbón activado, se observa que los adsorbentes del presente estudio son económicamente inviables debido a que el costo de tratamiento de aguas residuales es mucho mayor.

Por ejemplo, a pesar de que el OG tiene una $q_{\text{máx}}$ de 123.5 mg/g mayor que el carbón activado con una $q_{\text{máx}}$ de 33 mg/g se determinó que este último es más económico (4.45 USD/m³) (Hasar, Cuci, Obek & Dilekoglu, 2003; Kouakou, Serge, Aboua & Trokourey, 2013; Amuda, Giwa & Bello, 2007) en comparación al OG sintetizado (599.92 USD/m³).

TABLA 4.11. COSTOS DE TRATAMIENTO DE 1 m³ DE AGUA RESIDUAL

Costo de tratar 1m³ de agua contaminada [USD/m³]	
OG	
Sintetizado	Comercial
599.92	37 786.96
MG	
915.38	76.92
Compósitos	
<i>Sintetizado</i>	<i>Con OG y MG comercial</i>
2OG:1MG	
1 206.90	71 985.75
1OG:1MG	
1 684.96	69 284.51
1OG:2MG	
1 464.95	73 334.02
Carbón activado	
4.45	

Elaborado por: Garcés & Morillo, 2019

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- El cambio de coloración de las diferentes soluciones en las etapas de la síntesis del OG de grafeno es un indicador de la formación de este material.
- La caracterización Raman, FTIR, SEM y DRX evidenciaron la correcta síntesis del OG, MG y los tres compósitos por el método de Hummer mejorado y coprecipitación química, respectivamente. De igual manera, el análisis Raman mostró que existe presencia de hematita como contaminante y el análisis DRX mostró la presencia de un óxido de hierro en la forma (ϵ -Fe₂O₃) en la estructura de la MG y compósitos.
- Para la remoción de Zn⁺² utilizando los adsorbentes estudiados las condiciones óptimas de trabajo fueron: pH = 6, tiempo de contacto = 2 h, concentración de Zn⁺² = 10 ppm, dosis óptima adsorbente = 500 mg/L y velocidad de agitación = 180 rpm.
- Al alcanzar las condiciones óptimas de adsorción se obtuvieron porcentajes altos de remoción de Zn⁺² para todos los materiales adsorbentes OG = 98.79%, 2OG:1MG = 89.35%, 1OG:1MG = 81.51%, 1OG:2MG = 81.18%. A excepción de la MG que presenta el porcentaje más bajo de adsorción MG = 42.11%, demostrando que la magnetita disminuyó la capacidad de remoción del OG.
- Se demostró que la adsorción de los compósitos, el OG y la MG usados en este trabajo se ajustó de mejor manera a la isoterma de Langmuir ya que presentaron un coeficiente R² más alto (>0.98) que los valores obtenidos por las isotermas de Freundlich (0.79 – 0.97). Es así que los valores de q_{máx} evidenciaron que el OG es el material que mayor capacidad de adsorción presenta (q_{máx} = 123.45 mg/g) y la MG es la que menor capacidad tiene (q_{máx} = 9.07 mg/g), mientras que en los compósitos el que mayor cantidad de OG tiene en su estructura es el que mayor capacidad presenta (q_{máx} = 43.47 mg/g) y el que menor capacidad tiene es el que más MG posee (q_{máx} = 19.4mg/g). De esta forma el orden de mayor

capacidad de adsorción a menor sería el siguiente:
OG<2OG:1MG<1OG:1MG<1OG:2MG<MG.

- Se determinó que, al impregnar la MG en los compósitos, esta ocupó los sitios activos del OG, disminuyendo la capacidad de adsorción de este. Por ende, el compósito con mayor cantidad de MG es el que presenta menos capacidad de adsorción de los tres compósitos.
- Se determinó que, al impregnar la MG en los compósitos, esta ocupó los sitios activos del OG, quitando la capacidad de adsorción de éste. Por ende, el compósito con mayor cantidad de MG es el que presenta menos capacidad de adsorción de los tres compósitos.
- El costo del OG sintetizado es 98% más económico que el OG importado, por lo que de igual manera la síntesis de los compósitos con OG sintetizado representan 1.6% del costo del compósito con OG importado.

5.1. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio BET del OG, la MG y los compósitos para conocer el área superficial de estos elementos.
- Realizar estudios de adsorción variando parámetros de temperatura, pH y velocidad de agitación en el medio para verificar si existe un aumento o disminución en la capacidad de adsorción de los compuestos.
- Se recomienda realizar el presente estudio en aguas provenientes de galvanización para verificar cual es la capacidad de remoción de estos compuestos al interactuar con otros contaminantes y no solo con uno.
- Para realizar la síntesis de la magnetita y compósitos se recomienda hacerlo en un medio desoxigenado completamente con una corriente continua de Ar, con el fin de evitar la oxidación del material y la formación de otros óxidos de hierro como maghemita o hematita.
- Se recomienda que al realizar el análisis DLS de magnetita, para obtener mejores resultados se utilicen las sugerencias planteadas en el numeral 4.2.6.

BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, G., Coy, C., Bourdón, A. & Cuervo, E. (2013). *La electrocoagulación como un tratamiento eficiente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales*. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 9(2), 307-317. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5323714>
- Acuerdo Ministerial 061. *Registro Oficial República del Ecuador. Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Quito, Ecuador, 4 de Mayo del 2015
- Agarwal, S.K. (2009). *Heavy Metal Pollution*. Nueva Delhi: APH Publishing Corporation. Recuperado de <https://books.google.com.ec/books?id=nmpuTkzWWkkC&printsec=frontcover&dq=heavy+metal+water+pollution&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwim8MvyzqTdAhUKrIkKHUR2DzsQ6AEIJjAA#v=onepage&q=heavy%20metal%20water%20pollution&f=false>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005). *Toxicological profile for zinc* U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, EE. UU.
- Aguirre, N. (2017). *Adsorción de metales pesados (Pb y As) con carbón activado a partir de semillas de eucalipto (Tesis de grado)*. Universidad Nacional del Altiplano, Puno, Perú.
- Ahangaran, F., Hassanzadeh, A., & Nouri, S. (2013). *Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent*. *International Nano Letters*, 3(1). doi: 10.1186/2228-5326-3-23
- Ai, L., Zhang, C., & Chen, Z. (2011). *Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite*. *Journal Of Hazardous Materials*, 192(3), 1515-1524. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.068

- Ali, I., Basheer, A., Mbianda, X., Burakov, A., Galunin, E., & Burakova, I. et al. (2019). Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environment International*, 127, 160-180. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.029
- Alvarez, F. & Proaño, D. (2006). *Implementación de un sistema de tratamiento de aguas residuales para una empresa metal-mecánica (Tesis de grado)*. Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador.
- Alvear, D., Galeas, S., Guerrero, V.H. & Debut, A. (2017). Caracterización de nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, 39 (2), 61-66. Recuperado de <http://scielo.senescyt.gob.ec/pdf/rpolit/v39n2/2477-8990-rpolit-39-02-00061.pdf>
- Alves, D., Yamaura, M. & Alves. (2010). Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. *Química Nova*, 33(6), 1275-1278. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600011>
- Amaro-Gahete, J., Benítez, A., Otero, R., Esquivel, D., Jiménez-Sanchidrián, C., & Morales, J. et al. (2019). A Comparative Study of Particle Size Distribution of Graphene Nanosheets Synthesized by an Ultrasound-Assisted Method. *Nanomaterials*, 9(2), 152. doi: 10.3390/nano9020152
- Amuda, O., Giwa, A., & Bello, I. (2007). Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36(2), 174-181. doi: 10.1016/j.bej.2007.02.013
- Andía, Y. (2000). *Tratamiento de agua coagulación y floculación. Informe técnico SEDAPAL*. Recuperado http://www.sedapal.com.pe/c/document_library/get_file?uuid=2792d3e3-59b7-4b9e-ae55-56209841d9b8&groupId=10154
- Andrade, G. (2007). *Activación y caracterización de materiales nanoestructurados (CN_x y CST): remoción de cadmio (Tesis maestría)*. Instituto Potsino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C, México.

- Arango, Á. (2005). *La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. *Revista Lasallista de Investigación*, 2 (1), 49-56. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/695/69520109.pdf>
- Atta, A., Al-Lohedan, H., & Al-Hussain, S. (2014). *Synthesis of Stabilized Myrrh-Capped Hydrocolloidal Magnetite Nanoparticles*. *Molecules*, 19(8), 11263-11278. doi: 10.3390/molecules190811263
- Ayala, M., Peñuela, G. & Montoya, J. (2006). *Procesos de membranas para el tratamiento de agua residual industrial con altas cargas del colorante amarillo ácido 23*. *Revista Facultad de Ingeniería*, 38, 53-63. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n38/n38a05.pdf>
- Bhattacharya, A., Mandal, S., & Das, S. (2006). *Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents*. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2), 43-51. doi: 10.1016/j.cej.2006.06.012
- Cabildo, M., Claramunt, R., Cornago, M., Escolástico, C., Esteban, S., Farrán, M., García, M., López, C., Pérez, J., Pérez, M., Santa María, D. & Sanz, D. (2008). *Reciclado y Tratamiento de residuos*. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?id=jXEFxC3GiGQC&pg=PT87&dq=tratamiento+de+aguas+filtracion+por+membranas&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKewi76M3zyM_fAhWEwVkJHeMiCOkQ6AEINDAC#v=onepage&q=tratamiento%20de%20aguas%20filtracion%20por%20membranas&f=false
- Cabrera, X., Fleites, M. & Contreras, A. (2009). *Estudio del proceso de coagulación-floculación de aguas residuales de la empresa textil "Desembarco del Granma" a escala de laboratorio*. *Tecnología Química*, XXIX(3), 64-73. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543760009.pdf>
- Cárdenas, E. (2015). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de quitosano para la determinación de bioacumulación en moscas *Drosophila melanogaster**. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador.

- Carrera de la Torre, L. (2003). *La contaminación y la calidad del agua en el Ecuador. Foro de los Recursos Hídricos, Segundo encuentro Nacional. Quito. Recuperado de <http://www.asocam.org/biblioteca/files/original/5e12ab6be4b224f56773896fe9330209.pdf>*
- Castaño, J., Botero, C. & Peñaranda, S. (2007). *Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. Revista de Metalurgia, 43(2), 133-145. Recuperado de <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/60>*
- Castro, A., Sepúlveda, S., De La Cruz, W. & Cruz, R. (2011). *Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. Ingenierías, XIV(52), 34-42. Recuperado de ingenierias.uanl.mx/52/52_Obtencion.pdf*
- Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D. & Sandoval, I. (2015). *Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. Revista Ingeniería y Región, 13(1), 3-90. doi: 10.25054/22161325.710*
- Cegłowski, M., & Schroeder, G. (2015). *Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 263, 402-411. doi: 10.1016/j.cej.2014.11.047*
- Chahar, A., & Singh, A. (2014). *Synthesis of novel tamarind 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (THQSA) resin and their application in industrial effluent treatment. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science, 6(8), 340-344. Recuperado de <https://innovareacademics.in/journals/index.php/ijpps/article/view/1616/1040?fbclid=IwAR1EeKIAEXiCPbJdnu2yDB-hSVVhNT4qTPCaoqrEnHIsBEcitDAjAZsipl4>*
- Chandra, V et al. (2010). *Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. Pohang University of Science and Technology, 4 (7), 3979-3986. Doi: 10.1021/nn1008897*

- Cheng, J., Shou, Q., Wu, J., Liu, F., Dravid, V., & Zhang, X. (2013). Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 698, 1-8. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.03.017
- Chicea, D., Indrea, E. & Cretu, C. (2012). Assesing Fe₃O₄ nanoparticle size by DLS, XRD and AFM. *Journal of Optoelectronics and Advances Materials*, 14(5-6), 460-466. Recuperado de https://www.academia.edu/3002815/Assesing_Fe3O4_nanoparticle_size_by_DLS_XRD_and_AFM?auto=download
- Colpas, C., Tarón, A. & González, R. (2017). Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola *Saccharum officinarum*. *Revista de ciencia agrícolas*, 34(2), 62-72. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rcia/v34n2/v34n2a05.pdf>
- Correa Cruz, Manuel. et al. (2015). Análisis del contenido de metales en aguas, sedimentos y peces en la Cuenca del Río Santiago, Provincia de Esmeraldas, Ecuador. *Universidad Técnica de Esmeraldas Luis Vargas Torres. Esmeraldas*. pp. 32-42.
- Cortés, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol (Tesis doctoral). *Universidad Autónoma del Estado de México, México*.
- Cortijo, D. (2014). Desalcalinización del agua mediante intercambio iónico. *Ingeniería Industrial*, 31(2013), 231-238. Recuperado de [http://fresno.ulima.edu.pe/sf/sf_bdfde.nsf/OtrosWeb/Ing31Desalcalinizaci%C3%B3nAgua/\\$file/09-ingenieria31-ciencia-CORTIJO.pdf](http://fresno.ulima.edu.pe/sf/sf_bdfde.nsf/OtrosWeb/Ing31Desalcalinizaci%C3%B3nAgua/$file/09-ingenieria31-ciencia-CORTIJO.pdf)
- Cruz, E., Martínez, R., Jimenez, J, Díaz, S. & Calderón, F. (2014). Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita para la remoción de Cu⁺² de aguas residuales. *Revista Cubana de Física*, 31(1), 16-18. Recuperado de <http://www.revistacubanadefisica.org/RCFextradata/OldFiles/2014/Vol31-N1E/RCF-31-1E-E016.pdf>

- Curia, M. (2010). *Estudio físico químico y catalítico del Sistema Mn-O-V. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de la Plata, Argentina.*
- Dávila, B. & Bayona, N. (2018). *Diagnóstico del tratamiento del efluente de una empresa de galvanoplastia (Tesis de maestría). Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Bogotá, Colombia.*
- De Anda, P. (2005). *Química 2. México: Editorial Umbral*
- Delyanni, E., Peleka, E. & Matis, K. (2007). *Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. Journal of hazardous Materials, 144(1), 176-184. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406007692>*
- Devaraj, N., Ong, B., & Matsumoto, M. (2008) *Yield Control of Chemically-Synthesized Magnetite Nanoparticles, Synthesis and Reactivity in Inorganic, MetalOrganic and Nano-Metal Chemistry, 38:2, 208-211. Doi: <https://doi.org/10.1080/15533170801926374>*
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). *Mechanism of Graphene Oxide Formation. ACS Nano, 8(3), 3060–3068. doi:10.1021/nn500606a*
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). *The chemistry of graphene oxide. Chem. Soc. Rev., 39(1), 228–240. doi:10.1039/b917103g*
- Emiru, T., & Ayele, D. (2017). *Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. Egyptian Journal Of Basic And Applied Sciences, 4(1), 74-79. doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002*
- Environmental Protection Agency. (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation (832-F-00-018). Recuperado de https://www3.epa.gov/npdcs/pubs/chemical_precipitation.pdf*

- Environmental Protection Agency. (2017). Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals. Estados Unidos. Recuperado de <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/secondary-drinking-water-estándards-guidance-nuisance-chemicals>*
- Estrella, F. (2018). Estudio de la remoción de cromo y zinc de aguas sintéticas empleando carbón activado con nanotubos de carbono (Tesis de grado). Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.*
- Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.). (2009). Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2a. ed.). Recuperado de <https://ebookcentral.proquest.com>*
- Faria, D., & Lopes, F. (2007). Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them. *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), 117-121. doi: 10.1016/j.vibspec.2007.07.003*
- Ferella, F., Prisciandaro, M., De Michelis, I., & Veglio, F. (2007). Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters. *Desalination*, 207(1-3), 125–133. doi:10.1016/j.desal.2006.07.007*
- Fernández, F. (2011). Análisis de los sistemas de refrigeración solar por adsorción (Tesis de grado). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Universidad de Sevilla, España.*
- Fernández, G. (2017). Efecto de la química superficial del óxido de grafeno en el desarrollo de aplicaciones (Tesis de grado). Universidad de Alicante, España.*
- Fernández, I. (2017). Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonosos (Tesis de grado). Universidad de La Laguna, Tenerife, España.*
- Ferré, N., Schuhmacher, M., Llobet, J. M. & Domingo, J. L. (2007). Metales pesados y salud. Recuperado de <https://www.mapfre.com/ccm/content/documentos/>*

fundacion/prev-ma/revista-seguridad/n108-programa-hra-metales-pesados.pdf

Fonseca, R., Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2014). Estudio cinético de la adsorción de Ni^{+2} desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (*Zea mays*). *Afinidad*, LXXI(567), 207-213. Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/39152054.pdf>

Fortuny, A. (2011). Estudio de adsorción de Boro con Amberlite IRA 743 (Proyecto final de carrera). Universidad Politécnica de Catalunya, España.

Galán, J. (2013). Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

García, L., Rodríguez, O., Betancourt, R., Saldivar, R. & Torres, M. (2003). Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies y Vacío*, 16 (1), 28-31. Recuperado de <http://www.redalyc.org/html/942/94216106/>

García, N. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo, España.

García, R. (2014) Caracterización y propuesta de tratamiento de las aguas residuales de la industria de galvanizado de lámina por inmersión en caliente (Tesis de maestría). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

García, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo (Tesis de grado). Universidad de Oviedo, España.

Gautam, R.G., Sharma, S.K., Mahiya, S & Chattopadhyaya, M.C. (2014). *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. Cambridge: Royal Society of Chemistry Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/265844752_Heavy_Metals_In_Water_Presence_Removal_and_Safety

- Geng, Z., Lin, Y., Yu, X., Shen, Q., Ma, L., & Li, Z. et al. (2012). *Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide–Fe₃O₄ nanoparticles as an easily regenerative adsorbent*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3527. doi: 10.1039/c2jm15544c
- Giraldo, L., Erto, A., & Moreno-Piraján, J. (2013). *Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization*. *Adsorption*, 19(2-4), 465-474. doi: 10.1007/s10450-012-9468-1
- González, Y. (2016). *Ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos por interacción con ferrofluidos para el desarrollo de materiales multifuncionales*. (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Gordón, F. (2017). *Aplicabilidad del compuesto goethita/óxido de grafeno reducido para remover metales pesados de aguas contaminadas*. (Tesis de grado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Government of Saskatchewan. (2008). *Zinc for private water and health regulated public water supplies*. Recuperado de <http://www.saskh2o.ca/PDF-WaterCommittee/Zinc.pdf>
- Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., L. G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*. In *Emerging Compounds Removal from Wastewater* 7(7), 45–48. Recuperado de https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2
- Gutierrez, V. & Otero, J. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones* (Trabajo de Masterado). Universidad de Edimburgo, Escocia.
- Hameed, B., Krishni, R., & Sata, S. (2009). *A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions*. *Journal Of Hazardous Materials*, 162(1), 305-311. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.036

- Harijan, D., & Chandra, V. (2015). *Environment friendly synthesis of magnetite-graphene composite for adsorption of toxic chromium (VI) ions from drinking water. Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(3), 700-705. doi: 10.1002/ep.12277
- Hasar, H., Cuci, y., Obke, E., & Dilekoglu, M. (2003). *Removal of Zinc (II) by Activated Carbon Prepared from Almond Husks Under Different Conditions. Adsorption Science & Technology*, 21 (9), 799-808. Recuperado de <http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/02636170360744056>
- Herrera, A., Rodríguez, M., Torres, M. & Rinaldi, C. (2008). *Multifunctional magnetite nanoparticles coated with fluorescent thermo-responsive polymeric shells. Journal of Materials Chemistry*, 2008 (18), 855-858. doi: 10.1039/b718210d
- Ho, Y. (2014). *Comments on "Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution". Applied Surface Science*, 301, 584. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.040
- Huang, J., Zeng, G., Zhou, C., Li, X., Shi, L., & He, S. (2010). *Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration. Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 287–293. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.022
- Hummers, W., & Offeman, R. (1958). *Preparation of Graphitic Oxide. Journal of The American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. doi: 10.1021/ja01539a017
- IBISWorld. (2018). *Compra de carbón activado: informe de investigación de adquisiciones. Procurement IQ. Recuperado de <https://www.procurementiq.com/procurement-research-reports/chemicals-fuels-wood-products/activated-carbon.html>*
- INDITEX. (2014) *Fichas técnica de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil, Adsorción en Carbón Activo. Recuperado de <https://www.wateractionplan.com/documents/177327/55816>*

1/Adsorci%C3%B3n+en+carb%C3%B3n+activo.pdf/29bfa658-fbd1-c98b-1606-8eb1252fc1b9

INQUINAT S.A. (2008). *Desmineralización de agua ¿Ósmosis Inversa o Intercambio Iónico?* Recuperado de <https://issuu.com/elmerlaime/docs/osmosis-inversa-vs-intercambio-ioni>

Inga, P. (2012). *Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzote (ranquis) de plátano (Mus paradisiaca L.). (Tesis de grado). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.*

Instituto Nacional de Normalización (INN). (1987). *Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Chile.* Recuperado de https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978_Mod-1987.pdf

International Lead and Zinc Study Group. (2018). *ILZSG SPRING 2018 MEETINGS/FORECASTS.* Recuperado de http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/ilzsg_april_2018_press_0.pdf

International Zinc Association (IZA). (2015). *Zinc in the environment Understanding the science.* Recuperado de https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/4/2015/01/Zinc-in-the-Environment-Understanding-the-Science_web.pdf

International Zinc Association (IZA). (2017). *Zinc: a sustainable material essential for modern life.* Recuperado de http://www.egga.com/wp-content/uploads/2014/06/4.-SD_Brochure_Update_Final_web_pd_.pdf

Ipohorski, M. & Bozzano, P.(2013). *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. Ciencia e Investigación, 63(3), 43-53.* Recuperado de <http://aargentinpnciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>

- Juárez, D. (2013). Adsorción. En Porras, E. (Ed.), *Ingeniería Química Procesos de separación III*. Durango: Instituto Tecnológico de Durango.
- Jubb, A., & Allen, H. (2010). *Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2804-2812. doi: 10.1021/am1004943
- Julián, S. & Francés, E. (2011). *Tratamientos de aguas residuales industriales con materia orgánica no biodegradable (Tesis de grado)*. Universidad Zaragoza, Zaragoza, España.
- Kahani, S., & Yagini, Z. (2014). *A Comparison between Chemical Synthesis Magnetite Nanoparticles and Biosynthesis Magnetite*. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, 1-7. doi: 10.1155/2014/384984
- Karami, H. (2013). *Heavy metal removal from water by magnetite nanorods*. *Chemical Engineering Journal*, 219, 209-216. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713000624>
- Kouakou, U., Serge, A., Aboua, J. & Trokourey, A. (2013). *Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon*. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(6), 168-171. doi:10.5897/JECE2013.0264
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. (2013). *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. *Carbon*, 53, 38-49. doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.013
- Kumar, P. (2012). *Heavy Metals in Environment*. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing GmbH & Co. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/233794266_Heavy_Metals_in_Environment
- Kumar, S., Nair, R., Pillai, P., Gupta, S., Iyengar, M., & Sood, A. (2014). *Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water*. *ACS applied materials & interfaces*, 6(20), 17426-17436. Doi: 10.1021/am504826q

- Lasheen, M. R., El-Sherif, I. Y., El-Wakeel, S.T., Sabry, D. Y. & El-Shahat, M. F. (2017). Heavy metals removal from aqueous solution using magnetite Dowex 50WX4 resin nanocomposite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8 (2), 503-511. Recuperado de https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N2/54-JMES-2708-Lasheen.pdf
- Lasheen, M. R., El-Sherif, I. Y., Sabry, D. Y., El-Wakeel, S. T. & El-Shahat, M. F. (2015). Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 57(37), 17421–17429. doi:10.1080/19443994.2015.1085446
- Leal, M. (2019). *Tecnologías convencionales de tratamiento y sus limitaciones*. Recuperado del sitio de internet de Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, Gobierno de España: Recuperado de https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/curso/dia_14/3.%20Teresa%20Leal.pdf
- Lee, K., & Lu, S. (2015). A cost-effective, stable, magnetically recyclable photocatalyst of ultra-high organic pollutant degradation efficiency: SnFe₂O₄ nanocrystals from a carrier solvent assisted interfacial reaction process. *Journal Of Materials Chemistry A*, 3(23), 12259-12267. doi: 10.1039/c5ta02278a
- Lenntech. (2018). Cinc (Zn) Propiedades químicas y efectos sobre la salud - efectos ambientales del Zn. Recuperado de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>
- Li, J., Zhang, S., Chen, C., Zhao, G., Yang, G., Li, J. & Wang, X. (2012). Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles. *Applied Materials & Interfaces*, 4(2012). 4991-5000. doi: dx.doi.org/10.1021/am301358b

- Li, Y., Sheng, G., & Sheng, J. (2014). Magnetite decorated graphene oxide for the highly efficient immobilization of Eu(III) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 474-480. doi: 10.1016/j.molliq.2014.08.009
- Lim, J., Yeap, S., Che, H., & Low, S. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, 8(1). doi: 10.1186/1556-276x-8-381
- Liu, M., Chen, C. Hu, J. Wu, X. Wang, X. (2011). Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt (II) Removal. *American Chemical Society*, 115, 25234–25240. Doi: 10.1021/jp208575m
- Liu, M., Wen, T., Wu, X., Chen, C., Hu, J., Li, J., & Wang, X. (2013). Synthesis of porous Fe₃O₄ hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr(vi) removal. *Dalton Transactions*, 42(41), 14710. doi: 10.1039/c3dt50955a
- Madadrang, C., Yun, H., Gao, G., Wang, N., Zhu, J., Feng, H., Gorring, M., Kasner, M., & Hou, S. (2012). Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal. *ACS applied materials & interfaces*, 4(3), 1186-1193. Doi: 10.1021/am201645g
- Mahmood, M., Mahmood, M. B., Balasim, A., Altameemi, A., Najah, M. & Al-Shuwaiki. (2011). Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation. *Eng. & Tech. Journal*, 29(3), 595-612. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/265490687_Removal_of_Heavy_Metals_Using_Chemicals_Precipitation
- Makisha, N., & Yunchina, M. (2017). Methods and solutions for galvanic wastewater treatment. *MATEC Web Of Conferences*, 106, 07016. doi: 10.1051/matecconf/201710607016
- Maldonado, S. (2008). Estudio de la remoción de detergentes aniónicos tipo sulfato con carbón activado (Tesis de grado). *Escuela Politécnica Nacional, Ecuador*.

- Maldonado, S. (2016). *Remoción de 17 β -estradiol en medio acuoso con una zeolita modificada con HDTMA (Tesis de grado)*. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368
- Marín, A. (2011). *Estudio de adsorción de Boro con Amberlitr IRA 743 (Proyecto final de carrera)*. Universidad Politécnica de Catalunya, España.
- Marka, A. & Torres, G. (2012). *Control analítico y tratamiento de contaminantes metálicos arsénico y plomo mediante una columna de adsorción en la fabricación de plásticos a base de PVC-U (Tesis de grado)*. Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.
- Marriaga, N. & Machuca, F. (2014). *Fundamentals of electrocoagulation*. *Research Signpost*. 37/661(2), 1-16. Recuperado de https://www.trnres.com/ebook/uploads/peraltac/T_1409819730Peralta%20Hernandez%201.pdf
- Martínez, N. (2014). *Captación del Cd (II) en Solución Acuosa mediante el uso de Residuos Orgánicos generados de las actividades Acuícolas. (Tesis de grado)*. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Mendoza, E. (2012). *Remoción de Pb (II) de soluciones mediante carbón activado: experimentos en lotes. (Tesis de maestría)*. Universidad nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/6238/1/197380.2012.pdf>
- Ministerio de la Protección Social & Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2007). *Resolución 2115 Que señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano*. Colombia. Recuperado de

<http://confia.com.co/index.php/normas-y-decretos/item/32-resolucion-2115-de-2007-calidad-del-agua-potable>

Ministerio del Ambiente Ecuador. (2017). Anexo I del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente: Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua. Ecuador. Recuperado de http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/TU_LSMA.pdf

Ministerio Secretaría General de la Presidencia. (2001). Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Chile. Recuperado de <https://www.leychile.cl/N?i=182637&f=2001-03-07&p=>

Mishra, P., & Patel, R. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal Of Hazardous Materials*, 168(1), 319-325. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.026

Monárrez-Cordero, B., Amézaga-Madrid, P., Leyva-Porras, C., Pizá-Ruiz, P., & Miki-Yoshida, M. (2016). Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD. *Materials Research*, 19(suppl 1), 103-112. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2015-0667

Murillo, S., Giraldo, L. & Moreno, J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2, 4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91-103. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/3090/309026686007.pdf>

Najafi, F. (2015). Removal of zinc(II) ion by graphene oxide (GO) and functionalized graphene oxide–glycine (GO–G) as adsorbents from aqueous solution: kinetics studies. *International Nano Letters*, 5(3), 171-178. doi: 10.1007/s40089-015-0151-x

- Noval, V., Ochoa, C. & Carriazo, J. (2016). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista colombiana de química*, 46(1), 42-59. doi: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v1n1.62831>
- Ochoa, J. (2017). *Propuesta para mitigar los niveles de contaminación del agua del río Santa Rosa, El Vado. (Tesis de maestría). Universidad de Guayaquil, Ecuador.*
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2006) *Guías para la calidad del agua potable (Tercera edición). Recuperado de https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf*
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2018). *A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality. Recuperado de <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272345/9789241513760-eng.pdf>*
- Ouyang, Z., Chen, E., & Wu, T. (2015). Correction: Thermal Stability and Magnetic Properties of Polyvinylidene Fluoride/Magnetite Nanocomposites. *Materials* 2015, 8, 4553–4564. *Materials*, 8(10), 7179-7179. doi: 10.3390/ma8105371
- Páez, H. & Rincón, L. (2019). *Uso del óxido de grafeno como adsorbente en la remoción de cromo en una matriz acuosa con características de agua residual producto de la actividad de curtido (Tesis de grado). Universidad de La Salle, Bogotá. Colombia.*
- Palabral, K. (2017). *Obtención de materiales compuestos de SnS_2 /GO controlando parámetros de síntesis para su aplicación como material fotocatalítico (Tesis de maestría). Universitas Major de San Andrés, La Paz-Bolivia.*
- Pan, M., Wu, G., Liu, C., Lin, X., & Huang, X. (2018). Enhanced Adsorption of Zn(II) onto Graphene Oxides Investigated Using Batch and Modeling Techniques. *Nanomaterials*, 8(10), 806. doi: 10.3390/nano8100806

- Paredes, A. (2011). Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. (Tesis de grado). Universidad Católica del Perú, Perú.*
- Pena, C. (2016). Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas magnéticas para la detección de patógenos. Estudio de la morfología de las nanopartículas magnéticas (Tesis de pregrado). Universidad de La Coruña, La Coruña, España.*
- Peng, W., Li, H., Liu, Y., & Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. Journal Of Molecular Liquids, 230, 496-504. doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064*
- Peña, D. (2016). Remoción de Cd por Musa cavendishii, L (Tesis de grado). Universidad Autónoma del Estado de México, México.*
- Ponce, E. (2005). Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada (Tesis de grado). Universidad de las Américas, Puebla, México.*
- Qi, T., Huang, C., Yan, S., Li, X., & Pan, S. (2015). Synthesis, characterization and adsorption properties of magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites. Talanta, 144, 1116-1124. doi: 10.1016/j.talanta.2015.07.089*
- Ramos, R. (2017). Importancia y aplicaciones de la adsorción en Fase Líquida. En R. Ramos. (Ed.), Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones (pp. 155-211). Bogotá: Uniandes.*
- Reinoso, V. (2016). Diseño a escala de laboratorio del sistema de ablandamiento del agua usada en el sello del eje de las turbinas de la central San Francisco Unhag CELEC-EP (Tesis pregrado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.*

- Reyes, E., Cernio, F. & Suárez, M. (2006). *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías 31(9), 59-64. Recuperado de http://eprints.uanl.mx/10323/1/31_remocion.pdf*
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., & Gonzáles, E. (2016). *Contaminación por metales pesados implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. Revista de ingeniería, investigación y desarrollo, 16(2), 66-77. Recuperado de http://revistas.uptc.edu.co/index.php/ingenieria_sogamoso/article/view/5447*
- Reyna, B. (2014). *El intercambio iónico, su descripción y comportamiento químico (Tesis pregrado). Instituto Politécnico Nacional, México.*
- Rodriguez, A. (2012). *Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos. (Tesis doctoral). Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.*
- Rosas, J. (2012). *Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León, México.*
- Rosas, O. & Silva, E. (2016). *Electrodos transparentes conductores basados en óxido de grafeno reducido para depósito electroquímico de óxidos semiconductores de interés fotovoltaico (Tesis maestría). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, México.*
- Royal Society of Chemistry (2018). *Periodic Table: Zinc. Londres: Royal Society of Chemistry. Recuperado de <http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>*
- Saltos, A. & Sango, F. (2008). *Propuesta para el manejo de aguas residuales en la empresa aglomerados Cotopaxi s.a. de la parroquia Tanicuchí, provincia de Cotopaxi. (Tesis de grado). Universidad Técnica de Cotopaxi, Ecuador.*
- Sánchez, E., Garza, M. & Almaguer, V. (2008). *Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga chlorella sp.*

Inmovilizada. *Ciencia UANL*, 11(2), 168-176. Recuperado de <http://ebookcentral.proquest.com/lib/epnsp/reader.action?docID=3178670&query=isotermas+de+langmuir+y+freundlich>

Sawalha, H., Al-Jabari, M., Tamimi, I., Shahin, M. & Tamimi, Z. (2016). *Characterization and treatment of wastewater from galvanization industry in Palestine. International Journal of Environmental & Water*, 3 (5), 37-44. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/321391481_Characterization_and_Treatment_of_Wastewater_from_Galvanization_Industry_in_Palestine

Schweitzar, L & Noblet, J. (2018). *Water contamination and pollution. En B. Török & T. Dransfield. (Eds.), Green Chemistry (pp. 261-290). doi: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X*

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (1996). *NOM-001-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México. Recuperado de http://diariooficial.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4863829&fecha=06/01/1997*

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (1996). *NOM-002-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. México. Recuperado de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4881304&fecha=03/06/1998*

Secretaría de Salud de México. (2000). *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Estados Unidos de México. Recuperado de <https://www.ucof.mx/content/cms/13/file/NOM/Nom-127-ssa1-1994.pdf>*

Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). (2005). *Criterios de Calidad de aguas o efluentes tratados para uso de riego. Recuperado de <http://biblioteca-digital>*

sag.gob.cl/documentos/medio_ambiente/criterios_calidad_suelos_aguas_agricolas/pdf_aguas/informe_final.pdf

Shebanova, O., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal Of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430. doi: 10.1016/s0022-4596(03)00294-9

Soto, E., Lozano, T., Barbarín, J. & Alcalá, M. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales industriales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, VII(23), 46-51. Recuperado de http://ingenierias.uanl.mx/23/pdfs/23_p46a51_soto.pdf

Soto, E., Miranda, R., Sosa, C., & Loredó, J. (2006). Optimización del Proceso de Remoción de Metales Pesados de Agua Residual de la Industria Galvánica por Precipitación Química. *Información Tecnológica*, 17(2). doi: 10.4067/s0718-07642006000200006

Starbird, R & Montero, V. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Tecnología en Marcha*, 28 (3), 45-54. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/283213805_Sintesis_de_nanoparticulas_magneticas_de_oxido_de_hierro_para_la_remocion_de_arsenico_d_el_agua_de_consumo_humano

Suárez, S. (2014). *Diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales provenientes de las descargas de un centro comercial de la ciudad de Quito mediante procesos de electrocoagulación y adsorción en carbón activado (Tesis de grado)*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Sulistyaningsih, T., Santosa, S., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2017). Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International Journal Of Materials, Mechanics And Manufacturing*, 5(1), 16-19. doi: 10.18178/ijmmm.2017.5.1.280

- Szabó, T., Nánai, L., Nesztor, D., Barna, B., Malina, O., & Tombácz, E. (2018). *A Simple and Scalable Method for the Preparation of Magnetite/Graphene Oxide Nanocomposites under Mild Conditions*. *Advances In Materials Science And Engineering*, 2018, 1-11. doi: 10.1155/2018/1390651
- Tayyebi, A., Outokesh, M., Moradi, S., & Doram, A. (2015). *Synthesis and characterization of ultrasound assisted “graphene oxide–magnetite” hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr(II) and Co(II) ions*. *Applied Surface Science*, 353, 350-362. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.087
- Tejada, C., Villabona, Á. & Garcés, L. (2014). *Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico*. *Tecnológicas*, 18 (34), 109-123. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0123-77992015000100010&script=sci_abstract&lng=es
- Tetreault, A. (2003). *Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment*. Meat & Livestock Australia Limited ACN. Recuperado de https://www.ampc.com.au/uploads/cgblog/id172/ENV_2003_Electrocoagulation_process_for_wastewater_treatment.pdf
- Tovar, E. (2017). *Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido y dopado con N mediante un proceso solvotérmico (Tesis masterado)*. Instituto de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, México.
- Tuset, S. (2018). *Intercambio iónico para el tratamiento de efluentes*. Condorchem envitech. Recuperado de <https://blog.condorchem.com/intercambio-ionico-par-a-el-tratamiento-de-efluentes/>
- Universidad de Alicante. (2008). *Difracción de rayos X*. Recuperado de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
- Valladares, M., Valerio, C., de la Cruz, P. & Melgoza, R. (2016). *Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables, para el tratamiento de aguas*

residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v16n31/1692-3324-rium-16-31-00055.pdf>

Vargas, C., Carriazo, J. & Castillo, E. (2011). Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr(VI) de efluentes acuosos. *Ingeniería e Investigación*, 31(1), 154-162. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/iei/v31n1/v31n1a16.pdf>

Vidal, D., Gras, M., Castelló, M., Pérez, E., Barrera, C. & Betoret, N. (2017). Separación por membrana. Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/83393/Castell%C3%B3Vidal%3BGras%20-%20Separaci%C3%B3n%20por%20membranas.pdf?sequence=1>

Vilarrasa, E. (2014). Desarrollo de materiales para sorción (Tesis doctoral). Universidad de Málaga, España.

Viltres, H., Odio, O., Borja, R., Aguilera, Y. & Reguera, E. (2017). Magentite nanoparticle for arsenic remotion. *Journal of Physics: Conference Series*, 792 (2017), 012078. doi:10.1088/1742-6596/792/1/012078

Vu, H., Dwivedi, A., Le, T., Seo, S., Kim, E., & Chang, Y. (2017). Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control. *Chemical Engineering Journal*, 307, 220-229. doi: 10.1016/j.cej.2016.08.058

Wada, T., Yasutake, T., Nakasuga, A., Kinumoto, T., Tsumura, T., & Toyoda, M. (2014). Evaluation of Layered Graphene Prepared via Hydroxylation of Potassium-Graphite Intercalation Compounds. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-6. doi: 10.1155/2014/925253

- Xiaoyan Han, H. (2014). *Enhanced Adsorption of Methylene Blue on Graphene Oxide by Tuning the Oxidation Degree of Graphene Oxide*. *Journal Of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, s1. doi: 10.4172/2324-8777.s1-003
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., & Chen, J. et al. (2007). *Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method*. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 309(2), 307-311. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.07.037
- Yao, Y., Miao, S., Liu, S., Ma, L., Sun, H., & Wang, S. (2012). *Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite*. *Chemical Engineering Journal*, 184, 326-332. doi: 10.1016/j.cej.2011.12.017
- Yoon, Y., Park, W., Hwang, T., Yoon, D., Yang, W., & Kang, J. (2016). *Comparative evaluation of magnetite–graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal*. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 196-204. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.053
- Yoon, Y., Zheng, M., Ahn, Y.-T., Park, WK, Yang, WS, y Kang, J.-W. (2017). *Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal*. *Separation and Purification Technology*, 178 (2017), 40–48. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.025>
- Zhang, Y., Sun, C., Kohler, N., & Zhang, M. (2004). *Self-Assembled Coatings on Individual Monodisperse Magnetite Nanoparticles for Efficient Intracellular Uptake*. *Biomedical Microdevices*, 6(1), 33-40. doi: 10.1023/b:bmmd.0000013363.77466.63
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X. (2011). *Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management*. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10454-10462. doi: 10.1021/es203439v

Zhu, X. & Gao, T. (2019). Spectrometry. En Genxi, Li (Ed.) *Nano-Inspired Biosensors for protein Assay with Clinical Applications* (pp. 237-264). Shanghai, República Popular de China.

Zolezzi, C. (2017). *Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados (Tesis de pregrado)*. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.

Zolezzi, H. (2017). *Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados (Tesis de grado)*. Universidad de Chile, Chile.

ANEXOS

ANEXO 1.
DATOS DE POTENCIAL Z

Valores obtenidos para la realización de la curva de potencial Z

POTENCIAL Z DE OG, MG Y COMPÓSITOS					
pH	Compósito (1GO:2MG)	Compósito (1OG:1MG)	Compósito (2GO:1MG)	Óxido de grafeno	Magnetita
3	-4.65	-8.22	-10.25	-10.05	0.13
4	-14.19	-21.20	-23.85	-38.73	-11.50
5	-17.20	-27.24	-24.50	-27.34	-5.00
6	-22.73	-31.33	-27.07	-34.58	-4.51
7	-26.90	-35.29	-31.49	-35.92	-21.60
8	-44.34	-36.30	-30.08	-35.13	-28.50

ANEXO 2.
DATOS DLS MAGNETITA

Datos obtenidos en el análisis DLS de magnetita a diferentes concentraciones

Concentración [ppm]	Mediciones [nm]					Promedio [nm]	Rango [nm]
	1	2	3	4	5		
50	636.2	585.3	496.8	462.0	603.6	556.7	462.0 – 636.2
100	822.6	837.4	846.5	786.4	853.7	829.3	786.4 – 853.7
200	858.9	798.5	819.2	841.7	839.5	831.5	708.5 – 858.9
500	1353.0	1229.2	1300.0	1632.5	1302.9	1363.5	1300.0 – 1632.5

ANEXO 3.

EJEMPLO DE CÁLCULO DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN

Fórmula para la determinación porcentaje de remoción para los datos obtenidos en los ensayos de dosis óptima.

$$\% \text{ remoción} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100$$

Ejemplo de cálculo en base al primer dato del ensayo de dosis óptima

C_i = concentración inicial = 6.04

C_e = concentración final = 0.18

$$\% \text{ remoción} = \frac{(6.04 - 0.18)}{6.04} * 100 = \frac{5.86}{6.04} * 100 = 0.97 * 100 = 97\%$$

ANEXO 4.

**DATOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS DE ADSORCIÓN OBTENIDOS
PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA**

Dosis óptima OG								
MUESTRA	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan	PROM
	1	2	3	1%	2%	3%		
BLANCO Zn	10.07	10.07	-	-	-	-	-	6.04
OG 250 ppm	0.30	0.27	0.27	97.02	97.35	97.35	0.19	97.24
OG 500 ppm	0.15	0.17	0.12	98.51	98.34	98.84	0.25	98.57
OG 1000 ppm	0.18	0.20	0.17	98.18	98.01	98.34	0.17	98.18

Dosis óptima MG								
MUESTRA	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan	PROM
	1	2	3	1%	2%	3%		
BLANCO Zn	10.07	10.07	-	-	-	-	-	6.04
MG 250 ppm	6.13	6.35	6.32	39.1	36.9	37.3	1.2	37.70
MG 500 ppm	3.77	3.37	3.37	62.6	66.6	66.6	2.3	65.20
MG 1000 ppm	2.07	1.62	1.68	79.5	83.9	83.3	2.4	82.20

Dosis óptima 1OG:2MG								
MUESTRA	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan	PROM
	1	2	3	1%	2%	3%		
BLANCO Zn	10.07	10.07	-	-	-	-	-	6.04
250 ppm	3.58	3.90	3.60	64.40	61.26	64.24	1.8	63.30
500 ppm	2.63	2.63	2.95	73.84	73.84	70.70	1.8	72.79
1000 ppm	1.72	1.87	1.27	82.95	81.46	87.42	3.1	83.94
Dosis óptima 1OG:1MG								
MUESTRA	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan	PROM
	1	2	3	1%	2%	3%		
BLANCO Zn	10.07	10.07	-	-	-	-	-	6.04
250 ppm	3.15	2.98	3.00	68.71	70.45	70.20	0.9	69.78
500 ppm	1.67	1.70	1.63	83.44	83.11	83.77	0.3	83.44

1000 ppm	1.33	1.57	1.37	86.75	84.44	86.42	1.3	85.87
----------	------	------	------	-------	-------	-------	-----	-------

Dosis óptima 2OG:1MG								
MUESTRA	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan	PROM
	1	2	3	1%	2%	3%		
BLANCO Zn	10.07	10.07	-	-	-	-	-	6.04
250 ppm	2.70	2.77	2.67	73.18	72.52	73.51	0.51	73.07
500 ppm	1.85	1.53	1.63	81.62	84.77	83.77	1.61	83.39
1000 ppm	0.75	0.58	0.67	92.55	94.21	93.38	0.83	93.38

ANEXO 5.

**DATOS EXPERIMENTALES DE ENSAYOS DE ADSORCIÓN OBTENIDOS
PARA LA DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO**

ÓXIDO DE GRAFENO								
TIEMPO [min]	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan.	Promedio
	1	2	3	1%	2%	3%		
15	0.23	0.47	0.38	97.68	95.36	96.19	1.17	96.41
30	0.20	0.30	0.17	98.01	97.02	98.34	0.69	97.79
60	0.28	0.15	0.10	97.19	98.51	99.01	0.94	98.23
120	0.08	0.13	0.15	99.17	98.68	98.51	0.34	98.79
180	0.13	0.07	0.17	98.68	99.34	98.34	0.51	98.79
270	0.17	0.17	0.18	98.34	98.34	98.18	0.10	98.29

MAGNETITA								
TIEMPO [min]	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan.	Promedio
	1	2	3	1%	2%	3%		
15	7.07	6.47	6.70	29.80	35.76	33.44	3.00	33.00
30	7.13	7.12	7.23	29.14	29.30	28.15	0.63	28.86
60	6.73	7.25	7.13	33.11	27.98	29.14	2.69	30.08
120	5.92	5.92	5.65	41.23	41.23	43.87	1.53	42.11
180	6.55	6.17	6.42	34.93	38.74	36.26	1.93	36.64
270	3.77	3.37	3.37	62.58	66.56	66.56	2.29	65.23

COMPÓSITO 10G : 2MG								
TIEMPO [min]	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan.	Promedio
	1	2	3	1%	2%	3%		
15	3.83	3.72	3.80	61.92	63.08	62.25	0.60	62.42
30	2.68	2.93	3.17	73.34	70.86	68.54	2.40	70.92
60	2.80	2.57	2.72	72.19	74.50	73.01	1.17	73.23
120	1.77	1.78	2.13	82.45	82.28	78.81	2.06	81.18
180	2.15	2.77	2.32	78.64	72.52	76.99	3.17	76.05
270	3.32	3.37	3.37	67.05	66.56	66.56	0.29	66.72

COMPOSITO 1OG : 1MG								
TIEMPO [min]	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan.	Promedio
	1	2	3	1%	2%	3%		
15	2.35	2.75	2.67	76.66	72.68	73.51	2.10	74.28
30	1.95	1.88	2.08	80.63	81.29	79.30	1.01	80.41
60	2.05	2.00	1.82	79.64	80.13	81.95	1.22	80.57
120	1.83	1.93	1.82	81.79	80.79	81.95	0.63	81.51
180	2.27	2.60	2.35	77.48	74.17	76.66	1.72	76.10
270	2.43	2.32	2.72	75.83	76.99	73.01	2.04	75.28

COMPOSITO 2OG : 1MG								
TIEMPO [min]	Repeticiones			% de repeticiones			Desv. Estan.	Promedio
	1	2	3	1%	2%	3%		
15	1.62	1.63	1.35	83.94	83.77	86.59	1.58	84.77
30	1.80	1.30	1.28	82.12	87.09	87.25	2.92	85.49
60	1.25	1.25	0.77	87.58	87.58	92.38	2.77	89.18
120	1.35	1.07	0.80	86.59	89.40	92.05	2.73	89.35
180	0.82	0.97	1.18	91.89	90.40	88.25	1.83	90.18
270	1.70	1.63	1.70	83.11	83.77	83.11	0.38	83.33

ANEXO 6.

**EJEMPLO DE CÁLCULO DE LAS VARIABLES PARA LAS ISOTERMAS DE
LANGMUIR Y FREUNDLICH**

Cálculo de las variables de las isothermas de Langmuir y Freundlich

Zn⁺² removido de la solución:

$$X = (C_i - C_e) * V$$

$$X = (2.78 - 0.03) \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0.02 \text{ L}$$

$$X = 0.06 \text{ mg}$$

Para calcular q_e que es la cantidad de contaminante adsorbido por el adsorbente, se realiza los siguientes cálculos:

$$q_e = \frac{X}{m_A}$$

$$q_e = \frac{0.06 \text{ mg}}{0.01 \text{ g}}$$

$$q_e = 5.51 \text{ mg/g}$$

Determinación de $q_{\text{máx}}$ y K_L mediante el modelo de Langmuir linealizado:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

De la ecuación de la curva obtenida en la gráfica 4.11.a:

$$y = 0.0083x + 0.0445$$

Se obtiene las siguientes variables:

$$0.0083X = \frac{X}{q_{\text{máx}}}$$

$$q_{\text{máx}} = 120.48 \text{ mg/g}$$

$$0.0445 = \frac{1}{K_L q_m}$$

$$0.0445 = \frac{1}{K_L * 120.48}$$

$$K_L = 0.1865$$

Determinación de K_f y $1/n$ mediante el modelo de Freundlich linealizado:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

De la ecuación 4.11.b:

$$y = 0.3573X + 1.386$$

Se obtiene las siguientes variables:

$$\log(C_e) = X$$

Entonces:

$$0.3573 X = \frac{1}{n} \log(C_e)$$

$$0.3573 X = \frac{1}{n} X$$

$$\frac{1}{n} = 0.3573$$

Para el cálculo de la variable K:

$$\log(K_f) = 1.386$$

$$K_f = 10^{1.386}$$

$$K_f = 24.32$$

ANEXO 7.

**DATOS EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE
LANGMUIR Y FREUNDLICH**

OG									
Blanco	Repeticiones			\bar{X}	% de repetición			$\bar{x}\%$	Desv. Estan.
	1	2	3		1%	2%	3%		
2.78	0.03	0.03	0.02	0.03	98.80	98.80	99.10	98.90	0.17
4.41	0.08	0.08	0.06	0.07	98.11	98.11	98.49	98.23	0.21
9.70	0.13	0.16	0.25	0.18	98.62	98.28	97.42	98.11	0.61
19.58	1.73	2.15	2.23	2.03	91.14	89.02	88.59	89.58	1.36
40.86	11.68	10.60	10.71	11.00	71.40	74.05	73.77	73.08	1.45
81.72	37.16	41.08	37.33	38.52	54.52	49.72	54.31	52.85	2.71
116.66	63.33	63.33	64.83	63.83	45.71	45.71	44.42	45.28	0.74
180.61	120.00	120.00	113.66	120.00	33.55	33.55	37.06	34.72	2.02

MG									
Blanco	Repeticiones			\bar{X}	% de repetición			$\bar{x}\%$	Desv. Estan.
	1	2	3		1%	2%	3%		
2.78	0.63	0.61	0.66	0.63	77.24	77.84	76.04	77.04	0.91
4.41	2.00	2.00	2.50	2.16	54.71	54.71	43.39	50.94	6.53
9.70	5.91	5.91	5.65	5.82	39.03	39.03	41.78	39.95	1.58
19.58	16.16	15.67	16.16	16.00	17.44	20.00	17.44	18.29	1.47
40.86	37.50	37.16	36.33	37.00	8.22	9.04	11.08	9.44	1.47
81.72	77.50	77.16	78.16	77.61	5.16	5.57	4.35	5.03	0.62
116.66	113.16	112.67	112.83	112.89	3.00	3.42	3.28	3.23	0.21
180.61	175.50	175.00	177.00	175.83	2.83	3.10	1.99	2.64	0.57

1OG : 1MG									
Blanco	Repeticiones			\bar{X}	% de repetición			$\bar{x}\%$	Desv. Estan.
	1	2	3		1%	2%	3%		
2.78	0.05	0.15	0.16	0.12	98.20	94.61	94.01	95.60	2.26
4.41	0.41	0.30	0.25	0.32	90.56	93.20	94.3	92.70	1.93
9.70	1.18	1.41	1.25	1.28	87.80	85.40	87.12	86.77	1.23
19.58	8.36	8.15	9.25	8.58	57.27	58.38	52.76	56.14	2.97
40.86	30.16	31.16	30.66	30.66	26.17	23.72	24.94	24.94	1.22
81.72	71.33	71.16	72.00	71.50	12.71	12.91	11.89	12.50	0.54
116.66	105.16	105.83	104.83	105.27	9.85	9.28	10.14	9.76	0.43
180.61	171.66	166.33	170.00	169.33	4.95	7.90	5.87	6.24	1.51

2OG : 1MG									
Blanco	Repeticiones			\bar{X}	% de repetición			$\bar{x}\%$	Desv. Estan.
	1	2	3		1%	2%	3%		
2.78	0.36	0.31	0.43	0.37	86.82	88.62	84.43	86.62	2.10
4.41	0.71	0.63	0.53	0.62	83.77	85.66	87.92	85.78	2.07
9.70	1.93	1.91	1.83	1.89	80.08	80.25	81.11	80.48	0.55
19.58	7.03	6.45	7.15	6.87	64.08	67.06	63.48	64.87	1.91
40.86	18.33	18.36	18.20	18.30	55.13	55.05	55.45	55.21	0.21
81.72	53.83	56.83	54.83	55.16	34.12	30.45	32.90	32.49	1.86
116.66	94.33	96.50	96.00	95.61	19.14	17.28	17.71	18.04	0.97
180.61	157.33	161.00	159.83	159.38	12.88	10.85	11.50	11.75	1.03

1OG : 2MG									
Blanco	Repeticiones			\bar{X}	% de repetición			$\bar{x}\%$	Desv. Estan.
	1	2	3		1%	2%	3%		
2.78	0.43	0.41	0.43	0.42	84.43	85.03	84.43	84.63	0.34
4.41	1.58	1.58	1.48	1.55	64.15	64.15	66.41	64.90	1.30
9.70	4.31	4.63	4.08	4.34	55.52	52.26	57.92	55.23	2.84
19.58	11.08	10.70	11.48	11.08	43.40	45.36	41.36	43.37	2.00
40.86	27.66	29.33	27.33	28.11	32.29	28.21	33.10	31.20	2.62
81.72	78.33	70.83	68.83	72.66	4.14	13.32	15.77	11.08	6.12
116.66	107.00	106.67	107.17	106.94	8.28	8.57	8.14	8.33	0.21
180.61	170.00	171.67	171.33	171.00	5.87	4.95	5.13	5.32	0.48

ANEXO 8.
VARIABLES CALCULADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE
LANGMUIR Y FREUNDLICH

OG					
C_i	C_e	V	X	q_e	C_e/q_e
2.783	0.031	0.02	0.055	5.506	0.006
4.417	0.078	0.02	0.087	8.678	0.009
9.706	0.183	0.02	0.190	19.044	0.010
19.583	2.039	0.02	0.351	35.089	0.058
40.861	11.000	0.02	0.597	59.722	0.184
81.722	38.528	0.02	0.864	86.389	0.446
116.667	63.833	0.02	1.057	105.667	0.604
180.611	120.000	0.02	1.212	121.222	0.990

MG					
C_i	C_e	V	X	q_e	C_e/q_e
2.783	0.639	0.02	0.043	4.289	0.149
4.417	2.167	0.02	0.045	4.500	0.481
9.706	5.828	0.02	0.078	7.756	0.751
19.583	16.000	0.02	0.072	7.167	2.233
40.861	37.000	0.02	0.077	7.722	4.791
81.722	77.611	0.02	0.082	8.222	9.439
116.667	112.889	0.02	0.076	7.556	14.941
180.611	175.833	0.02	0.096	9.556	18.401

1OG : 1MG					
C_i	C_e	V	X	q_e	C_e/q_e
2.783	0.122	0.02	0.053	5.322	0.023
4.417	0.322	0.02	0.082	8.189	0.039
9.706	1.283	0.02	0.168	16.844	0.076
19.583	8.589	0.02	0.220	21.989	0.391
40.861	30.667	0.02	0.204	20.389	1.504
81.722	71.500	0.02	0.204	20.444	3.497
116.667	105.278	0.02	0.228	22.778	4.622
180.611	169.333	0.02	0.226	22.556	7.507

2OG : 1MG					
C_i	C_e	V	X	q_e	C_e/q_e
2.783	0.372	0.02	0.048	4.822	0.077
4.417	0.628	0.02	0.076	7.578	0.083
9.706	1.894	0.02	0.156	15.622	0.121
19.583	6.878	0.02	0.254	25.411	0.271
40.861	18.300	0.02	0.451	45.122	0.406
81.722	55.167	0.02	0.531	53.111	1.039
116.667	95.611	0.02	0.421	42.111	2.270
180.611	159.389	0.02	0.424	42.444	3.755

1OG : 2MG					
C_i	C_e	V	X	q_e	C_e/q_e
2.783	0.428	0.02	0.047	4.711	0.091
4.417	1.550	0.02	0.057	5.733	0.270
9.706	4.344	0.02	0.107	10.722	0.405
19.583	11.089	0.02	0.17	16.989	0.653
40.861	28.111	0.02	0.255	25.500	1.102
81.722	72.667	0.02	0.181	18.111	4.012
116.667	106.944	0.02	0.194	19.444	5.500
180.611	171.000	0.02	0.192	19.222	8.896

ANEXO 9.

**DATOS CALCULADOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE
ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH LINEALIZADAS**

OG			
LANGMUIR		FREUNDLICH	
C_e	C_e/q_e	log C_e	log q_e
0.031	0.006	-1.515	0.741
0.078	0.009	-1.109	0.938
0.183	0.010	-0.737	1.280
2.039	0.058	0.309	1.545
11.000	0.184	1.041	1.776
38.528	0.446	1.586	1.936
63.833	0.604	1.805	2.024
120.000	0.990	2.079	2.084

MG			
LANGMUIR		FREUNDLICH	
C_e	C_e/q_e	log C_e	log q_e
0.639	0.149	-0.195	0.632
2.167	0.481	0.336	0.653
5.828	0.751	0.766	0.890
16.000	2.233	1.204	0.855
37.000	4.791	1.568	0.888
77.611	9.439	1.890	0.915
112.889	14.941	2.053	0.878
175.833	18.401	2.245	0.980

10G:1MG			
LANGMUIR		FREUNDLICH	
C_e	C_e/q_e	log C_e	log q_e
0.122	0.023	-0.913	0.726
0.322	0.039	-0.492	0.913
1.283	0.076	0.108	1.226
8.589	0.391	0.934	1.342
30.667	1.504	1.487	1.309
71.500	3.497	1.854	1.311
105.278	4.622	2.022	1.358
169.333	7.507	2.229	1.353

20G : 1MG			
LANGMUIR		FREUNDLICH	
C_e	C_e/q_e	log C_e	log q_e
0.372	0.077	-0.429	0.683
0.628	0.083	-0.202	0.880
1.894	0.121	0.277	1.194
6.878	0.271	0.837	1.405
18.300	0.406	1.262	1.654
55.167	1.039	1.742	1.725
95.611	2.270	1.981	1.624
159.389	3.755	2.202	1.628

10G:2MG			
LANGMUIR		FREUNDLICH	
C_e	C_e/q_e	log C_e	log q_e
0.428	0.091	-0.369	0.673
1.550	0.270	0.190	0.758
4.344	0.405	0.638	1.030
11.089	0.653	1.045	1.230
28.111	1.102	1.449	1.407
72.667	4.012	1.861	1.258
106.944	5.500	2.029	1.289
171.000	8.896	2.233	1.284

ANEXO 10.

**EJEMPLO DE CÁLCULO Y TABLAS DE LOS COSTOS DE TRATAMIENTO DE
AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA DE GALVANIZACIÓN
UTILIZANDO OG, MG Y LOS COMPÓSITOS**

Ejemplo de cálculo para tratamiento con OG sintetizado:

- Datos:

$$Q = 5.32 \text{ L/s}$$

$$[Zn^{+2}] = 7 \text{ mg/L}$$

$$q_{\text{máx}} = 123.5 \frac{\text{mg Zn}^{+2}}{\text{g OG}}$$

$$\text{Costo OG} = 10.6 \frac{\text{USD}}{\text{g OG}}$$

$$t = 1 \text{ año} = 3153600 \text{ s}$$

- Cálculo del volumen de agua a tratar:

$$V = \frac{Q}{t} = \frac{5.32 \text{ L/s}}{3153600 \text{ s}} = 16777152 \text{ L} = 16777.2 \text{ m}^3$$

- Cálculo de la masa de Zn^{+2} :

$$m_{Zn^{+2}} = V * [Zn^{+2}] = (16777152 \text{ L}) \left(7 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = 117440064 \text{ mg}$$

- Cálculo de masa de OG necesaria para el tratamiento:

$$m_{OG} = \frac{m_{\text{cinc}}}{q_{\text{máx}}} = \frac{117440064.0 \text{ mg}}{123.5 \frac{\text{mg}}{\text{g OG}}} = 951316.8 \text{ g OG}$$

- Cálculo del costo de tratamiento:

$$\text{Costo tratamiento} = \text{Costo OG} * m_{OG} = 10.6 \frac{\text{USD}}{\text{g}} * 951316.8 \text{ g} = 10064932.2 \text{ USD}$$

- Cálculo costo de tratamiento por metro cúbico:

$$\text{Costo} = \frac{\text{Costo de tratamiento}}{V} = \frac{10064932.2 \text{ USD}}{16777.2 \text{ m}^3} = 599.92 \frac{\text{USD}}{\text{m}^3}$$

Costos de tratamiento de 1m^3 de agua residual proveniente de una industria de galvanización utilizando los compósitos y materiales (OG y MG) sintetizados.

		OG SINTETIZADO	OG COMERCIAL
		Escenario 1.1	Escenario 1.2
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32	5.32
	Cinc [mg/L]	7.00	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	123.50	123.50
	Costo 1 g OG [USD]	10.60	666.40
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00	117440064.00
	OG [g]	951316.80	951316.80
	Costo tratamiento Zn ⁺² [USD]	10064932.20	633957542.70
	Costo [USD/m³]	599.92	37 786.96

		MG SINTETIZADA	MG COMERCIAL
		Escenario 1.1	Escenario 1.2
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32	5.32
	Cinc [mg/L]	7.00	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	9.10	9.10
	Costo 1 g OG [USD]	1.20	0.10
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00	117440064.00
	MG [g]	12905501.50	12905501.50
	Costo tratamiento Zn ⁺² [USD]	15357546.80	1290550.20
	Costo [USD/m³]	915.38	76.92

2OG:1MG SINTETIZADO	OG y MG COMERCIAL
--------------------------------	------------------------------

		Escenario 1.1	Escenario 1.2
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32	5.32
	Cinc [mg/L]	7.00	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	43.50	43.50
	Costo 1 g OG [USD]	7.50	447.30
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00	117440064.00
	Compósito [g]	2699771.60	2699771.60
	Costo tratamiento Zn ⁺² [USD]	20248286.90	1207715821.40
	Costo [USD/m³]	1 206.90	71 985.75

		1OG:1MG SINTETIZADO	OG y MG COMERCIAL
		Escenario 1.1	Escenario 1.2
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32	5.32
	Cinc [mg/L]	7.00	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	22.60	22.60
	Costo 1 g OG [USD]	5.40	223.70
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00	117440064.00
	Compósito [g]	5196463.00	5196463.00
	Costo tratamiento Zn ⁺² [USD]	28268758.80	11623968104.00
	Costo [USD/m³]	1 684.96	69 284.51

		1OG:2MG SINTETIZADO	OG y MG COMERCIAL
		Escenario 1.1	Escenario 1.2
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32	5.32

	Cinc [mg/L]	7.00	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	19.40	19.40
	Costo 1 g OG [USD]	4.10	203.20
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00	117440064.00
	Compósito [g]	6053611.50	6053611.50
	Costo tratamiento Zn ⁺² [USD]	24577662.90	1230336010.70
	Costo [USD/m³]	1 464.95	73 334.02

		CARBÓN ACTIVADO
		ESCENARIO 1
Datos	Caudal agua residual [L/s]	5.32
	Cinc [mg/L]	7.00
	$q_{\text{máx}}$ [mg Zn ⁺² /g OG]	33.00
	Costo 1 g OG [USD]	0.02
	Tiempo 1 año [s]	3153600.00
Resultados	Volumen [m ³]	16777.20
	Volumen [L]	16777152.00
	Masa Zn ⁺² [mg]	117440064.00
	CA [g]	3558789.80
	Costo tratamiento[USD]	74734.60
	Costo [USD/m³]	4.45