



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**Disminución de arsénico en agua mediante
nanopartículas de óxido férrico soportadas en
grafeno obtenido por radiación ultrasónica y campo
magnético**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología.

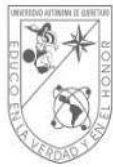
Presenta:

Oscar Iván Ramírez Medina

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Santiago de Querétaro, Qro



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



INGENIERÍA
EN NANOTECNOLOGÍA

Disminución de arsénico en agua mediante nanopartículas de óxido férrico soportadas en grafeno obtenido por radiación ultrasónica y campo magnético

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología.

Presenta:

Oscar Iván Ramírez Medina

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibáñez
Sinodal

Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández
Sinodal

Dra. Viviana Palos Barba.
Sinodal

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz.
Sinodal

Centro Universitario, Querétaro, Qro
Septiembre, 2021
México

Este trabajo va dedicado a mis padres, en especial a mi madre por darme el ejemplo de esfuerzo y la perseverancia en su día a día.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por mi formación como Ingeniero en Nanotecnología, por brindarme los recursos y espacios para desarrollar este trabajo de investigación.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza, por darme la confianza y ayudarme a desarrollar un trabajo de investigación y en especial por compartir conmigo sus grandes ideas, que resultaron en un proyecto exitoso.

Al Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibañez, por darme una excelente formación en el área de la microelectrónica y por brindarme su confianza para el desarrollo de instrumentos que tienen una repercusión y aplicabilidad en la vida real.

A la Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández, porque siempre estuvo al pendiente de cualquier asunto que se presentará, por inyectarle velocidad a la investigación y brindarme su apoyo y conocimiento para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Viviana Palos Barba, por guiarme y apoyarme en una de las partes más cruciales de la investigación, por sus asesorías y especialmente por brindarme su confianza y seguridad.

Al equipo de trabajo del Dr. Rufino, en especial a Ileri Segura y Fernando Morelos por su apoyo en muchas de las caracterizaciones que fueron requeridas, pero en principalmente por hacer amenos y disfrutables los momentos en el laboratorio.

A mis padres, por brindarme su respaldo de seguir preparándome y su apoyo en mis decisiones. Ellos son parte y artífices de mis logros.

A Salma, por estar siempre en las buenas y en las malas. Siempre ha sido un motivo de superación personal y profesional.

A mis amigos creel, el Flash y la Arri porque los 5 años de carrera los disfrute al máximo, siempre fueron momentos de risas y de buena amistad. Y más que amigos gane una familia nueva

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Arsénico “Agente contaminante presente en cuerpos de agua utilizados para el consumo humano”	5
2.2. Distribución de la contaminación de As en aguas subterráneas en diversas partes del mundo	6
2.2.1. Bangladesh e India (Bengala Occidental)	7
2.2.2. Taiwán	7
2.2.3. Norte de China y Mongolia	7
2.2.4. Rumania y Hungría	8
2.2.5. Chile y Argentina	8
2.3. Situación en México	8
2.4. Problemas de salud relacionados con la ingesta crónica de arsénico	10
2.5. Química y toxicidad del arsénico	10
2.5.1. Reglamentos y niveles máximos permitidos de arsénico contaminante	14
2.6. Métodos de remoción de aguas contaminadas de arsénico	15
2.6.1. Oxidación química	16
2.6.2. Precipitación química	17
2.6.3. Coagulación y floculación	18
2.6.4. Resinas de intercambio iónico	18
2.6.5. Procesos de membrana	19
2.6.6. Adsorción	20
2.7. Nanotecnología	23
2.7.1. Nanotecnología aplicada a la remoción de contaminantes en el agua	23
2.7.2. Nanoadsorbentes para la remoción de arsénico	24
2.7.3. Nanoadsorbentes a base de grafeno	26
2.7.4. Métodos de obtención de grafeno	29
2.7.4.1. Método de exfoliación en fase líquida	30

2.7.4.2. Método de exfoliación en fase líquida asistida por surfactante	33
2.7.5. Adsorbentes de hierro para la remoción de arsénico	34
2.7.5.1. Nanopartículas de Óxido Férrico Fe ₂ O ₃	34
2.7.5.2. Goetita (α-FeOOH) e hidróxido de hierro	35
2.7.5.3. Magnetita Fe ₃ O ₄	35
2.8. Influencia del campo magnético en síntesis de nanomateriales	36
2.8.1. Tipo de instrumentos generadores de campo magnético utilizados en procesos de síntesis	38
3. Hipótesis	40
4. Objetivos	40
4.1. Objetivos generales	40
4.2. Objetivos particulares	40
5. Metodología	41
5.1. Obtención de Grafeno	41
5.1.1. Condiciones utilizadas para síntesis del grafeno	42
5.1.2. Caracterización del grafeno	43
5.1.2.2. Difracción de rayos X	43
5.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
5.2. Impregnación de Grafeno con nanopartículas de Fe ₂ O ₃	44
5.2.1. Caracterización de las nanopartículas de óxido férrico Fe ₂ O ₃	45
5.2.1.1. Espectroscopía Micro-Raman y Difracción de Rayos X	45
5.2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	46
5.3. Diseño de experimentos para la remoción de arsénico	46
5.3.1. Experimentos de adsorción de arsénico	47
5.3.2. Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016	49
6. Resultados y discusión	50
6.1. Síntesis y caracterizaciones del grafeno	50
6.1.1. Uso de surfactante en fase líquida	50
6.1.2. Aplicación de sonoquímica y campo magnético	51

6.1.3.	Determinación de capas de grafeno mediante análisis Micro-Raman	52
6.1.4.	Evidencia de grado de exfoliación de las hojuelas de grafito mediante el análisis de difracción de rayos X	57
6.1.5.	Influencia del campo magnético en la morfología superficial del grafeno	61
6.2.	Impregnación y caracterización de NPs de óxido férrico en la superficie del grafeno	64
6.2.1.	Análisis micro-Raman	64
6.2.2.	Análisis de difracción de rayos X	66
6.2.3.	Análisis FE-SEM	70
6.3.	Análisis de adsorción de arsénico	73
7.	Conclusiones	76
7.1.	Desarrollo de una metodología para la obtención de grafeno	76
7.2.	Mejoramiento de la superficie de grafeno con NPs de Fe ₂ O ₃	77
7.3.	Adsorción de arsénico a través de Grafeno/NPs Fe ₂ O ₃	78
8.	Referencias	79
9.	Anexos	95
	Apéndice A	95
	Apéndice B	97

Índice de Tablas

Tabla 1. Desarrollo de enfermedades relacionadas a la presencia de As en cuerpos de agua consumidos por el hombre en diversas partes del mundo. _____	10
Tabla 2. Compuestos inorgánicos de arsénico. _____	12
Tabla 3. Clasificación de compuestos de arsénico de mayor a menor grado de toxicidad. _____	14
Tabla 4. Nivel Máximo de contaminante permitido de arsénico en diferentes países (Tomado de [32]). _____	15
Tabla 5. Reacciones de oxidación del arsénico. _____	17
Tabla 6. Reacciones de precipitación del sulfuro de arsénico. _____	18
Tabla 7. Sorciones de compuestos inorgánicos de arsénico. _____	18
Tabla 8. Comparación de las principales tecnologías de eliminación de arsénico. ____	21
Tabla 9. Estructura y propiedades de los nanomateriales basados en grafeno utilizados para aplicaciones de remediación ambiental (Tomado de [67]). _____	27
Tabla 10. Productividad de nanohojas de grafeno reportados de varios métodos de exfoliación en fase líquida. _____	32
Tabla 11. Estudio comparativo de varios adsorbentes a base de hierro. _____	36
Tabla 12. Instrumentos generadores de campo magnético implementados en diversas síntesis de nanomateriales y otras aplicaciones. _____	38
Tabla 13. Diferentes condiciones implementadas para la síntesis de grafeno. _____	42
Tabla 14. Condiciones utilizadas durante los experimentos de adsorción de arsénico. _____	46
Tabla 15. Desplazamientos obtenidos de la banda 2D del grafito y del grafeno obtenido a diferentes condiciones de síntesis. _____	55
Tabla 16. Disminución de la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41$ a diferentes condiciones de síntesis. _____	59
Tabla 17. Comparación de números de onda del óxido férrico Fe_2O_3 . _____	66
Tabla 18. Reflexiones de Bragg identificadas en el análisis del patrón de difracción de rayos X del grafeno impregnado con 5% de Fe_2O_3 y su coincidencia con los PDF's de la hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #33-0644) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #39-1346). _____	68
Tabla 19. Resultados de experimentación de adsorción de arsénico. _____	73
Tabla 20. Clasificación de los efectos inducidos por campos magnéticos. _____	97

Tabla 21. Coincidencias entre ejes magnéticos y cristalinos para determinar el sistema cristalino inducido por el campo magnético. _____ 99

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Figuras

Figura 1. Distribución de As a nivel mundial (Tomado de [33]).	6
Figura 2. Zonas de México que presentan altas concentraciones de arsénico en agua (Tomado de [43]).	9
Figura 3. Diagrama de capas electrónicas de As.	11
Figura 4. Representación esquemática de (1) oxidación del As en condiciones oxidantes y reductoras, (2) formación de ácidos por As (3+) / As (III) y As (5+) / As (V) en diferentes condiciones de pH, y finalmente (3) disociación de ácidos a oxianiones bajo varios conjuntos de pH.	13
Figura 5. Alótropos de carbono (Tomado de [68]).	26
Figura 6. Metodología para la obtención de grafeno: A) dispersión de hojuelas de grafito con ayuda del surfactante, B) aplicación de campo magnético, y C) aplicación de sonoquímica.	42
Figura 7. Metodología seguida para la impregnación de grafeno con NPs de Fe ₂ O ₃ : A) dispersión del grafeno sobre la cápsula para la realización de una impregnación homogénea, B) impregnación mediante el método de mojado incipiente, C) secado del material después de la impregnación.	45
Figura 8. Metodología seguida para la experimentación de adsorción de As: A) se comienza la agitación constante de la solución de arsénico con una concentración de 0.03 ppm, B) se pone en contacto nuestro material adsorbente con la solución de arsénico, C) la agitación se incrementa para disolver el material adsorbente y el contacto sea homogéneo en toda la solución, D) finalizados los 90 minutos de contacto, se filtra la solución para que el líquido resultante sea mandado a un análisis de cuantificación de arsénico.	48
Figura 9. Estructura química del dodecil sulfato de sodio (Tomado de [143]).	51
Figura 10. Espectros Micro-Raman de las hojuelas de grafito usadas como material precursor de grafeno y los espectros Micro-Raman obtenido con diferentes condiciones de amplitud de radiación ultrasónica (A) y frecuencia de campo magnético (F).	53
Figura 11. Espectro Micro-Raman del grafeno obtenido en condiciones de 75% de Amplitud y 100 Hz de frecuencia de campo magnético.	54
Figura 12. a) Espectro micro-Raman del grafeno obtenido a diferentes condiciones de síntesis, donde se puede evidenciar el desplazamiento de la banda 2D, b) Deconvolución	

de la banda 2D del grafeno obtenido con 75% de amplitud y una frecuencia de campo magnético _____ 56

Figura 13. Resultados reportados por Andrea C. Ferrari y col: A) evolución de la banda 2D de los espectros Raman a una longitud de onda de 514 y 633 nm con respecto al número de capas, B) componentes presentes en la banda 2D del grafeno multicapa a 514 y 633 nm. _____ 57

Figura 14. Patrones de difracción de rayos X donde se muestra la disminución de la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41$, la cual da información de la cantidad de capas apiladas presentes en el grafito: A) grafito altamente ordenado, B) grafito exfoliado bajo condiciones de 50 A/ 20 Hz, C) grafito exfoliado bajo condiciones de 50 A / 50 Hz, D) grafito exfoliado bajo condiciones de 75 A / 50 Hz y finalmente F) grafito exfoliado bajo condiciones de 75 A / 100 Hz. _____ 58

Figura 15. Desplazamiento de las reflexiones a ángulos menores ocasionados por la delaminación de capas de grafito. _____ 60

Figura 16. Imágenes resultantes de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para la exfoliación de las hojuelas de grafito sin asistencia de campo magnético: A) hojuela de grafeno con defectos en su superficie, B) tamaño irregular de las hojuelas, C) y D) muestran los bordes de la superficie con daños y defectos, además de una forma irregular _____ 61

Figura 17. Imágenes resultantes de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para la exfoliación de las hojuelas de grafito asistida con campo magnético a una frecuencia de 100 Hz: A) imagen de una hojuela de tres capas de grafeno, B) y E) hojuelas de grafeno con una superficie y bordes sin daño, C) hojuela de grafeno con aproximadamente 10 capas, D) hojuela de grafeno con tres capas, F) visualización a un aumento de x70000 de las tres capas de grafeno de la imagen D). _____ 62

Figura 18. Comparación de los espectros micro-Raman del grafeno sin impregnar y las impregnaciones con diferentes porcentajes en peso de Fe_2O_3 . _____ 64

Figura 19. Espectros micro-Raman del grafeno impregnado mostrados en un rango de número de onda de 0 a 1000 cm^{-1} para la identificación de la estructura de Fe_2O_3 formada: A) grafeno impregnado con 3% Fe_2O_3 y B) grafeno impregnado con 4% Fe_2O_3 . _____ 65

Figura 20. Patrones de DRX del grafeno sin impregnar y los impregnados con diferentes % en peso de Fe_2O_3 . _____ 66

Figura 21. A) Patrón de DRX del grafeno impregnado con 5% de Fe ₂ O ₃ . B) Identificación de fases en el patrón de DRX del grafeno impregnado con 5% Fe ₂ O ₃ , las difracciones señaladas con un cuadro rojo punteado son correspondientes al grafeno.	67
Figura 22. Microscopia FE-SEM que muestra la distribución de las NPs de Fe ₂ O ₃ sobre las hojuelas de grafeno.	70
Figura 23. A) Micrografía FE-SEM del crecimiento de NPs de Fe ₂ O ₃ entre capas de las hojuelas de grafeno, la mayoría de las hojuelas presentan el crecimiento de las NPs en sus bordes. B) Morfología y tamaño de las NPs de Fe ₂ O ₃ .	71
Figura 24. Resultados de los experimentos de adsorción de As para una concentración inicial de 0.03 ppm a través del grafeno mejorado con diferentes porcentajes en peso de óxido férrico: A) Disminución de la concentración de As, B) eficiencia de remoción de As.	74
Figura 25. Sonotrodo Hielscher utilizado para la exfoliación de grafito en fase líquida.	95

Resumen

En los últimos años, ha incrementado el interés de desarrollar nuevas tecnologías para la remediación de cuerpos de agua contaminados con altas concentraciones de arsénico, debido a que representa un problema grave en el sector de salud pública a nivel mundial por el aumento de casos de enfermedades relacionadas a la exposición crónica de arsénico en el agua consumida. Por ello, se ha apostado en el mejoramiento del método de adsorción a través de la implementación de nanomateriales adsorbentes. Por este motivo, en este proyecto de investigación se desarrolló un nanomaterial adsorbente basado en grafeno, el cual posee una alta área superficial y que combinado con pequeñas concentraciones de óxido férrico (Fe_2O_3) mostró propiedades prometedoras para la remoción de arsénico del agua. Para la obtención del grafeno, se llevó a cabo un proceso de exfoliación en fase líquida de hojuelas de grafito, el cual fue asistido mediante la aplicación de un campo magnético externo como una innovación para el mejoramiento de su morfología y sus propiedades físico-químicas. Adicionalmente, la superficie del grafeno fue decorada con nanopartículas de óxido férrico (NPs de Fe_2O_3) en diferentes porcentajes en peso (2, 3, 4 y 5%) para potencializar su capacidad de remoción de arsénico. Se realizaron las caracterizaciones pertinentes para evaluar el material adsorbente a través del análisis micro-Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). Finalmente, se propuso el reto de evaluar la capacidad de adsorción del material a una concentración inicial de 0.03 ppm de arsénico, con la finalidad de demostrar que es un material adsorbente con un gran potencial para la disminución del contenido de arsénico en agua potable. Se determinó la concentración final de arsénico a través de la espectroscopía de absorción atómica y se concluyó que el material adsorbente constituido por NPs de Fe_2O_3 /Grafeno presentó la capacidad de disminuir la concentración de arsénico por debajo de las normas nacionales e internacionales del límite permisible de arsénico en agua potable ($25 \mu\text{g/L}$).

Palabras Clave: Grafeno, NPs de Fe_2O_3 , campo magnético, adsorción, remoción de arsénico.

Abstract

In recent years, interest in the development of new technologies for the remediation of water bodies contaminated with high concentrations of arsenic has increased. Because it represents a serious problem in the global public health sector due to the increase of cases of diseases related to chronic exposure of arsenic in the water consumed. Therefore, it was decided to improve the adsorption method through the implementation of adsorbent nanomaterials. For this reason, in this research project a graphene-based adsorbent nanomaterial was developed, this material has a large surface area, and when combined with low ferric oxide (Fe_2O_3) concentrations has promising properties for the removal of arsenic from water. To obtain graphene, a liquid phase exfoliation process of graphite flakes was carried out, which was assisted by the application of an external magnetic field as an innovation for the improvement of its morphology and its physico-chemical properties. In addition, the graphene surface was improved with ferric oxide nanoparticles (Fe_2O_3 NPs) in different weight percentages (2, 3, 4 and 5%) to improve its arsenic removal capacity. Relevant characterizations were performed to evaluate our adsorbent material through micro-Raman analysis, X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Finally, the challenge was proposed to evaluate the adsorption capacity of the material at an initial concentration of 0.03 ppm of arsenic, in order to demonstrate that it is an adsorbent material with a great potential for reducing arsenic in drinking water. The final concentration of arsenic was determined through atomic absorption spectroscopy and it was concluded that the adsorbent material constituted by Fe_2O_3 NPs/Graphene has the ability to reduce the concentration of arsenic below national standards and international permissible limit arsenic in drinking water (25 $\mu\text{g/L}$).

Key words: Graphene, Fe_2O_3 NPs, magnetic field, adsorption, arsenic removal.

1. Introducción

La remoción de contaminantes presentes en agua ha sido un tema de gran interés para el sector de salud pública a nivel mundial, ya que el acceso al agua de una manera segura y sencilla es una necesidad básica y esencial. Por ello, en los últimos años el desarrollo de nuevas tecnologías para la remediación de la contaminación en cuerpos de agua ha tomado mayor importancia y relevancia. Dentro de los principales problemas que enfrenta el sector salud es el uso de aguas subterráneas naturales con alto contenido de arsénico (As) como fuente de agua potable [1].

El arsénico es un elemento que se encuentra presente en lechos rocosos, en la atmósfera, acuíferos e incluso en organismos vivos por ejemplo, en crustáceos [2]. Su movilización depende muchas veces de la combinación de procesos naturales como actividades biológicas, emisiones volcánicas y reacciones de meteorización. No obstante, el ser humano ha contribuido en gran medida en el incremento de las concentraciones de As con actividades como la minería, la implementación de plaguicidas arsénicos, herbicidas, y el uso de As como aditivo en alimentos para el sector ganadero [3]. Se estima que el rango de concentración de As en aguas naturales es amplio, se ha reportado que este va de los 0.5 $\mu\text{g/L}$ hasta a los 5000 $\mu\text{g/L}$. Las concentraciones comunes en agua dulce son menores a los 10 $\mu\text{g/L}$ inclusive por debajo de 1 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, existen aguas subterráneas con altos contenidos de As ubicadas en regiones específicas del mundo con concentraciones que exceden el rango de 10000 $\mu\text{g/L}$ [4].

El panorama a nivel mundial es alarmante, en países como China, Hungría, Taiwán, Alemania, Bangladesh, Vietnam y recientemente Bengala Occidental en la India se han encontrado áreas de aguas subterráneas con altos niveles de As [3], [5]–[7]. La gravedad del problema en Bengala Occidental se debe a que se estima que más de 40 millones de personas ingieren agua con altas concentraciones de As de manera crónica, por causa de actividades de obtención de sulfuro a través de operaciones de oxidación, en las cuales el As se libera de los minerales de sulfuro a medida que este se oxida [8]. De igual manera, se han identificado este tipo de problemas relacionados a actividades mineras en Ghana, Grecia, Tailandia y los Estados Unidos [9].

El escenario en América Latina no es alentador, se estima que la población en riesgo a exposición de As supera los 14 millones de personas, debido a que en países como Chile,

Argentina y México se han registrado una gran cantidad de casos de intoxicación con As [1]. En México la mayoría de los estudios respecto a los niveles de As en agua están relacionados con el agua potable, estos reportan la existencia de 28 regiones potencialmente en riesgo para la salud humana, de los cuales 17 sitios superan los niveles permisibles de este metal. Las principales regiones afectadas son el norte y centro del país donde destacan los estados de Durango, Coahuila, Chihuahua, Sonora, Hidalgo, Jalisco, Zacatecas y San Luis Potosí [10]–[13].

Estos problemas registrados en diversas partes del mundo se rigen con diferentes criterios y normas para la clasificación de niveles de As en agua potable, en su mayoría se evalúa comparando las concentraciones de marcadores de calidad para muestras de agua orientadas a la protección de la salud humana [14]. A lo largo de los años, los límites de concentración de As permitidos en agua han sufrido modificaciones por el aumento de enfermedades relacionadas al As. Por ejemplo, en el año de 1958 la Organización Mundial de la Salud (OMS) fijó una concentración de 200 $\mu\text{g/L}$ como máximo permisible, el cual para el año de 1963 fue cambiado a 50 $\mu\text{g/L}$. Finalmente, el aumento de casos reportados de carcinogenicidad por As en personas expuestas a altas concentraciones provocó que se realizara una disminución más a la concentración permitida a 10 $\mu\text{g/L}$ [15].

En la actualidad, las reglas de calidad del agua potable proveen criterios internacionales para la calidad del agua y la salud humana que son empleadas como base para la reglamentación y la configuración de estándares. Como se mencionó, la OMS ha establecido una serie de guías para la calidad del agua potable, en las cuales establecen que el límite de As permisible es de 10 $\mu\text{g/L}$ [4]. En cuanto a México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad de agua, establece una concentración mínima de 25 $\mu\text{g/L}$.

Los problemas de salud relacionados a la intoxicación por As están relacionados con la concentración en la que puede ser ingerido, adicionalmente, las consecuencias también se asocian a otros factores clave como el tiempo de exposición, edad y género. El nivel de toxicidad depende de la forma química en la que se encuentra el As. Los compuestos de As se pueden clasificar en tres grupos: inorgánicos, orgánicos y gas arsina, siendo el arsenito (As III) y el arseniato (As V) las especies inorgánicas altamente tóxicas [2]. Las

principales rutas de entrada del As al cuerpo son por consumo de agua potable o ingesta de alimentos contaminados. Su toxicidad en humanos ha estado relacionada con cambios epigenéticos como la metilación del ADN, la interferencia del ARN y una modificación en las histonas. La exposición crónica está ligada con el aumento del riesgo de padecer diabetes mellitus, resultados adversos del embarazo, diferentes tipos de cánceres (en piel, pulmones y vejiga) [16].

En México existen diversas investigaciones y artículos que ponen en evidencia los problemas de salud relacionados a enfermedades cardiovasculares, neuropatía periférica, enfermedades gastrointestinales, diabetes, efectos en el sistema renal, hipertensión arterial y depresión en la médula ósea [11], [17]. Una evaluación realizada en 13 comunidades de Sonora sobre los riesgos para la salud en niños expuestos al arsénico arrojó que el 69% de las comunidades estudiadas estaban expuestas al consumo de As en agua potable y por consecuencia podrían desarrollar efectos cancerígenos a largo plazo [12].

La mejor manera de atacar estos problemas es con la inversión y desarrollo de tecnologías de eliminación de As presente en el agua. En relación a ello, los métodos más conocidos para la remoción de As son el intercambio iónico, coagulación - floculación, procesos biológicos y de oxidación, tecnologías de membrana y adsorción [18]. Sin embargo, estos métodos no ofrecen la eficiencia de remoción deseada, generan contaminantes secundarios y su diseño-implementación en la mayoría de los casos involucra altos costos. Por tal motivo, se ha buscado su mejoramiento a través de la nanotecnología, dado que es un área de la ciencia emergente con diferentes campos de aplicación como en electrónica, medicina, química, dispositivos de almacenamiento y restauración ambiental. La nanotecnología tiene un gran impacto en la restauración ambiental sobre todo en métodos de remoción de contaminantes presentes en agua [19].

La remediación realizada con nanopartículas (NPs) posee un potencial específico para el tratamiento y remoción de contaminantes del agua puesto que los nanomateriales tienen diferentes propiedades que pueden ser aprovechadas para la remoción de As. Por ejemplo, mejor capacidad de dispersión por su tamaño, una amplia área superficial, porosidad y excelente selectividad. Por lo que se podría traducir en la eliminación o transformación de contaminantes orgánicos o inorgánicos presentes en agua en formas inofensivas [20].

La adsorción es uno de los métodos más beneficiados con la implementación de materiales nanoestructurados porque se han reportado altas eficiencias de remoción, implementación sencilla del método, viabilidad económica y no presenta producción de contaminantes secundarios [21].

Por ello, nace la necesidad de desarrollar una tecnología con el uso de métodos convencionales como la adsorción pero que, en sinergia con la nanotecnología, permite innovar con nanomateriales o nanopartículas, y mejorar de manera significativa los resultados que pueden ser obtenidos con un método común de remoción de As presente en cuerpos de agua, incrementando así la eficiencia y selectividad en la eliminación del contaminante, reducción de costos, entre otros. Para lograrlo se requiere primordialmente de dos cosas importantes y decisivas: en primer lugar, la síntesis de un nanomaterial que dentro de sus principales características se encuentre una alta área superficial y en segundo, la obtención de nanopartículas que cuenten con una gran selectividad o capacidad de adsorción de iones metálicos pesados, en particular del As.

La idea propuesta es la adsorción de As mediante el uso de nanopartículas de óxido férrico (Fe_2O_3) soportadas en grafeno, con la finalidad de generar una mayor eficiencia en la eliminación de As. En adición a ello, la implementación de un instrumento novedoso de asistencia para la generación de campo magnético juega un rol importante durante la síntesis del grafeno para la obtención de una alta área superficial libre de defectos. El incremento en la eficiencia es factor clave y podrá ser resultado de la dispersión y estabilización que le puede brindar el área superficial específica del grafeno a las nanopartículas de Fe_2O_3 , las cuales ya han sido reportadas como excelentes adsorbentes [21].

2. Antecedentes

2.1. Arsénico “Agente contaminante presente en cuerpos de agua utilizados para el consumo humano”

La contaminación del agua subterránea por la filtración de As es un problema grave para el sector de salud pública, considerando que millones de personas alrededor del mundo utilizan cuerpos de agua subterráneos como fuente principal de agua potable. Por lo tanto, el As se ha clasificado como uno de los metaloides con mayor presencia en el agua, causando un estado de alerta desde el punto de vista clínico, debido a que está relacionado con un alto número de envenenamientos de personas [22].

Este elemento natural se puede hallar en más de 200 minerales formando diferentes compuestos, por ejemplo: arseniuros, sulfuros, óxidos, arsenitos, arseniatos, e incluso se puede encontrar en su estado elemental. Siendo los minerales de sulfuro, óxidos metálicos y especialmente los óxidos de hierro los compuestos que tienen mayor concentración de As. Su presencia en cuerpos de aguas subterráneas puede ser resultado de la abundancia de minerales que liberan As gracias a condiciones geoquímicas favorables como el pH, ambientes aeróbicos o reductores, el flujo y su transporte. Asimismo, su movilización depende muchas veces de la combinación de otros procesos naturales como actividades biológicas y emisiones volcánicas. Un ejemplo de estos procesos naturales es la mineralización de la arsenopirita (FeAsS), donde el As es liberado en condiciones aeróbicas provocadas por la introducción del oxígeno atmosférico [22]–[24]. Sin embargo, su liberación en aguas subterráneas no es solo el resultado de actividades naturales, sino también de actividades antropogénicas que en los últimos años han tenido una mayor repercusión en el aumento de sus concentraciones. Dentro de las actividades con más impacto están:

- **Agricultura:** las actividades para el cuidado y mantenimiento de cosechas han provocado el incremento del uso de fertilizantes y pesticidas (arseniato de calcio y plomo) a base de compuestos de arsénico [3], [16], [21].
- **Minería:** las operaciones mineras de oxidación para la obtención de sulfuro provocan graves daños en cuerpos de agua donde las concentraciones son menores a los 10 $\mu\text{g/L}$, dejándolos en rangos superiores a los 100 mg/L o incluso arriba de 500 mg/L [25]–[28].

- **Industrial:** el sector industrial con actividades principalmente de fundición y quema de combustibles fósiles han registrado un aumento de concentraciones en áreas urbanas, ya que el As es transportado por medio de la atmosfera y es introducido a cuerpos de agua mediante deposición húmeda o seca, aumentando significativamente la concentración de As [29], [30].

2.2. Distribución de la contaminación de As en aguas subterráneas en diversas partes del mundo

Se tienen registrados una gran cantidad de acuíferos en distintas partes del mundo con problemas serios de concentraciones de As ($[As] \gg 50 \mu\text{g/L}$). Específicamente en países como la India, China, Taiwán, Rumania, Vietnam, Argentina, Estados Unidos, Chile, México, Hungría y Ghana [18]. Para poder contextualizar estos problemas, se han realizado estudios recientemente sobre el reconocimiento de la calidad de aguas subterráneas y apuntan que zonas como Bengala Occidental en la India, Nepal, Myanmar y Camboya registran concentraciones de As superiores a $50 \mu\text{g/L}$. De manera similar, se ha informado de altos niveles de As asociado con aguas geotérmicas en zonas como Argentina, Japón, Nueva Zelanda, Domicia, Islandia, Francia y los Estados Unidos [7], [24]–[26], [31], [32]. En la **Figura 1** se ilustra la distribución de la contaminación del agua con As y se observa ya el carácter de un problema a nivel mundial.



Figura 1. Distribución de As a nivel mundial (Tomado de [33]).

Los casos más graves de concentraciones altas de As se mencionan a continuación:

2.2.1. Bangladesh e India (Bengala Occidental)

La situación en Bangladesh es alarmante, se estima que entre 35 y 77 millones de personas están expuestas de manera crónica al As. Los problemas reportados de contaminación de agua subterránea en esta zona son los más graves a nivel mundial, puesto que tienen un rango muy amplio de As, el cual va de los 0.5 a los 3200 $\mu\text{g/L}$. Además, el 27% de sus pozos contienen más de 50 $\mu\text{g/L}$ [34]. Existen también zonas donde aproximadamente el 90% de sus fuentes de agua potable presentan estos problemas [9]. Desafortunadamente, en áreas rurales el 97% de la población depende de pozos entubados que fueron instalados desde la década de los 70's, para la reducción de enfermedades por la ingesta de aguas superficiales cargadas con patógenos, resultando en una población expuesta a As con medios limitados para buscar alternativas de agua potable [8].

2.2.2. Taiwán

Durante la década de 1960 se comenzaron a reconocer los problemas de As en aguas subterráneas de Taiwán [35]. Estudios de concentración de As en muestras de agua subterránea al suroeste de Taiwán, arrojaron resultados de concentración que oscilaban entre los 10 – 1800 $\mu\text{g/L}$, y se encontró que la mitad de dichas muestras ($n = 126$) contenían As en un rango de 400 a 700 $\mu\text{g/L}$ [36]. De igual forma, otro estudio realizado por el Instituto Provincial de Saneamiento Ambiental de Taiwán decretó que 119 localidades estaban afectadas con una concentración de As mayor a 50 $\mu\text{g/L}$, mientras que 58 localidades presentaban una concentración mayor de 350 $\mu\text{g/L}$ [37]. Se concluyó que tanto el suroeste como el noroeste de Taiwán tienen problemas de contaminación de pozos de agua. Por lo que se le atribuyó que es originado por ambientes geoquímicos de reducción en las aguas subterráneas [26].

2.2.3. Norte de China y Mongolia

Se han encontrado concentraciones altas de As en cuerpo de agua en las provincias de Xinjiang y Shanxi, donde en el año de 1980 se dieron a conocer los primeros casos de intoxicación en la población [38]. Estudios indicaron que las concentraciones aumentan cuanto más profundos son los pozos (de hasta 660 metros), por lo que el rango va de 40 a 750 $\mu\text{g/L}$. En cuanto a pozos con poca profundidad, se reportan concentraciones

menores a los 10 µg/L. En Mongolia se han identificado niveles superiores a los 50 µg/L en acuíferos de la región de Ba Men y la llanura de Tumet [39]. Inclusive, se han hallado concentraciones de hasta 1500 µg/L en las cuencas de Huhhot con una presencia de entre 60-90% de As (III). Esto es originado por las condiciones altamente reductoras en las que se encuentra el agua [3], [39].

2.2.4. Rumania y Hungría

Europa no está exento de problemas de contaminación de aguas subterráneas con As, se han identificado concentraciones de hasta 150 µg/L en el sur de Hungría y sus partes vecinas de Rumania. El agua subterránea de cuencas profundas (entre 80 y 560 m de profundidad) presentan altos niveles de As que se reduce en presencia de concentraciones Hierro (Fe) y amonio (NH₄), dando paso a la formación de ácido húmico [28]. También, se han informado concentraciones de 176 µg/L en acuíferos cercanos a Rumanía [40].

2.2.5. Chile y Argentina

Por parte de Latinoamérica se han reportado altas concentraciones en aguas superficiales y subterráneas en el norte de Chile, las cuales están acompañadas de un alto grado de salinidad y concentraciones altas de Boro (B). La concentración en estas aguas están raramente por debajo de los 100 µg/L, ya que se han encontrado concentraciones de hasta 21,000 µg/L [41]. Esto debido a que las aguas afectadas tienen un alto grado de oxígeno disuelto (O₂), por lo que son oxidantes y la presencia del arsenato es dominante. En Argentina, las concentraciones van de los 6 a los 11500 µg/L en provincias como Córdoba y Santa Fe. El agua subterránea con altos niveles de As proviene de depósitos cuaternarios de Loess con cenizas volcánicas entremezcladas [42].

2.3. Situación en México

Los problemas de As presente en cuerpos de agua en México han sido reportados desde la década de los 60's. Estos están distribuidos principalmente en el centro y norte del país en los estados de: Coahuila, Durango, Sonora, San Luis Potosí, Zacatecas, Jalisco, por mencionar algunos. Las concentraciones reportadas son variadas y los rangos van de los 50 µg/L a los 1350 µg/L [1], [10], [12], [13], [43]. La principal causa de contaminación de agua por As son las actividades de extracción de minerales y a la composición geológica de la zona [44]. Se estima que por lo menos 1.5 millones de personas en México

consumen agua con niveles de As arriba de los 25 $\mu\text{g/L}$, y aproximadamente 150,000 personas están expuestas a concentraciones más altas (75 a 530 $\mu\text{g/L}$) [17].

Un ejemplo claro se encuentra en Zimapán Hidalgo, se detectó que los habitantes que están expuestos de manera crónica a agua con altos niveles de As (hasta 1350 $\mu\text{g/L}$), presentan problemas de salud como hiperqueratosis úlceras, hiperpigmentaciones de piel y lesiones vasculares graves. Otro región con serios problemas es la Comarca Lagunera, donde incluso ya se declaró como “zona de hidroarsenicismo”, dado que entre los años de 1970 y 1980 se realizaron estudios epidemiológicos que demostraron una alta incidencia de enfermedades vasculares periféricas y lesiones en la piel, las cuales están relacionados a estados patológicos ocasionados por el As [43]. Chihuahua es otro de los estados con una problemática particularmente crítica, para contextualizar, aproximadamente el 67% de los pozos de agua subterránea de los municipios del estado contienen niveles de As por arriba de los permitidos (25 $\mu\text{g/L}$). La **Figura 2** muestra zonas de diferentes estados de la república con presencia de As en sus cuerpos de agua.



Figura 2. Zonas de México que presentan altas concentraciones de arsénico en agua (Tomado de [43]).

2.4. Problemas de salud relacionados con la ingesta crónica de arsénico

Como ya se ha mencionado, la exposición crónica a niveles altos de As provoca serios problemas al sector de salud pública, por ello se ha catalogado como el responsable de una gran cantidad de enfermedades. A continuación, se muestra en la **Tabla 1** las enfermedades registradas en diferentes partes del mundo ocasionadas por el consumo de agua con altas concentraciones de As.

Tabla 1. Desarrollo de enfermedades relacionadas a la presencia de As en cuerpos de agua consumidos por el hombre en diversas partes del mundo.

País	Localidades con mayor riesgo de enfermedades	Casos de enfermedades
Argentina [42]	<ul style="list-style-type: none"> • Córdoba. • Llanura de chaco pampeana. • Santa Fe 	<ul style="list-style-type: none"> • Trastornos en la pigmentación de la piel y aumento de neoplasias • Cáncer de piel y vejiga • Enfermedad de Bell Ville la cual es considerada un hidroarsenicismo crónico endémico.
China [38]	<ul style="list-style-type: none"> • Guangxi • Yunnan • Hunan 	<ul style="list-style-type: none"> • Enfermedades crónicas en sistema digestivo como vómito, dolor abdominal, náuseas y diarrea. • Lesiones cutáneas, enfermedad vascular periférica, hipertensión y altos riesgos de cáncer. • Afecciones en el desarrollo cognitivo de niños y daños en el ADN generando inmunodeficiencia.
India [7]	<ul style="list-style-type: none"> • Bengala occidental 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento en distintos casos de cáncer de riñón, pulmón, hígado y en la piel. • Perturbaciones en los sistemas respiratorios, gastrointestinal, nervioso y hematopoyético.
Ghana [26]	<ul style="list-style-type: none"> • Obuasi • Bolgatanga • Ashanti 	<ul style="list-style-type: none"> • Enfermedades relacionadas al sistema digestivo y gastrointestinal. • Varios tipos de cáncer, con mayor frecuencia el desarrollado en vejiga y piel.
México [1], [11]	<ul style="list-style-type: none"> • Hidalgo • Zacatecas • Chihuahua • Sonora 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidroarsenicismo crónico. • Enfermedades cardiovasculares. • Susceptibilidad a desarrollar diabetes mellitus. • Desarrollo de cáncer de vejiga, piel e hígado.

2.5. Química y toxicidad del arsénico

Para comprender mejor por qué el As está presente en altas concentraciones en cuerpo de agua, se necesita entender su química y como interactúa en los diferentes medios donde se encuentra. El As cuenta con un peso atómico de 74.921 g/mol y su número atómico es 33, lo que lo hace más pesado que el hierro (Fe), níquel (Ni) y manganeso (Mn), pero es más ligero que la plata (Ag), plomo (Pb) y el oro (Au). Forma parte de los elementos del grupo 15 y es miembro de la familia del nitrógeno. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, de modo que su primera capa electrónica contiene 2 electrones, su segunda capa 8 electrones, la tercera 18 electrones y en su última capa tiene 5 electrones, como se muestra en la **Figura 3**. Analizando esta información, se sabe que el *orbital s* está completamente lleno y el *orbital p* se encuentra a la mitad de lleno, por lo tanto, el As puede mostrar 3 estados de oxidación: -3, +3 y +5 [45].

- **Estado de oxidación -3:** surge por la adición de tres electrones más al orbital p para completar de esta manera el total de 6 electrones en este orbital.
- **Estado de oxidación +3:** formado cuando 3 electrones del orbital 4p se sienten atraídos hacia un no metal, generalmente oxígeno y azufre.
- **Estado de oxidación +5:** este es exhibido cuando los 5 electrones de los orbitales $4s^2 4p^3$ se asocian a un no metal.

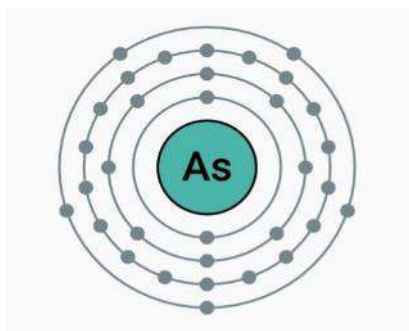


Figura 3. Diagrama de capas electrónicas de As.

Estos estados son importantes para entender su comportamiento y sus posibles combinaciones en el medio ambiente. El As tiene una menor capacidad electronegativa en comparación del nitrógeno (N) y el fósforo (P), lo que hace que aumente su carácter catiónico, por lo cual, exhibe en su mayoría de las veces los estados de oxidación +3 y

+5. Debido a ello, se podría pensar que puede combinarse con muchos elementos para formar enlaces covalentes, sin embargo, en la naturaleza se une con mayor frecuencia al oxígeno y azufre, así como con otros metales como: hierro, cobre, plata y níquel [45].

Los compuestos de As se clasifican en orgánicos e inorgánicos, siendo estos últimos los que presentan mayor grado de toxicidad. En el agua, el As se encuentra principalmente en formas inorgánicas como oxianiones de arsenito trivalente +3 y como arseniato pentavalente +5. Dentro de los compuestos inorgánicos encontramos: hidruros (arsina), haluros, óxidos, ácidos y sulfuros. En la **Tabla 2** se presentan algunos de los compuestos inorgánicos más comunes formados por el As [22].

Tabla 2. Compuestos inorgánicos de arsénico.

Óxidos de arsénico	As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅
Sulfuros de arsénico	As ₂ S ₃ , HAsS ₂ , (HAS ₃) ³⁻
Ácidos de arsénico	(H ₃ AsO ₄), (H ₃ AsO ₃)
Especies de arsénico estables en aguas oxigenadas (ácidos arsénicos y especies de As (V))	H ₃ AsO ₄ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻
Especies de arsénico estables en condiciones reductoras (ácidos arsénicos y especies de As (III))	H ₃ AsO ₃ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , HAsO ₃ ²⁻

Los dos estados de oxidación presentes en agua subterráneas y superficiales son el arseniato (V) y el arsenito (III) y se encuentran en una relación de 4:1 respectivamente. Sus estados de oxidación dependen del potencial redox y del pH del agua. Dentro de sus principales diferencias se encuentra que, los arseniatos son más estables en condiciones aeróbicas u oxidantes, mientras que los compuestos de arsenito son estables en condiciones anaeróbicas o levemente reductoras. En la **Figura 4** se muestra el comportamiento del As en diferentes condiciones, detallando su composición en diferentes potenciales redox y pH del agua [22].

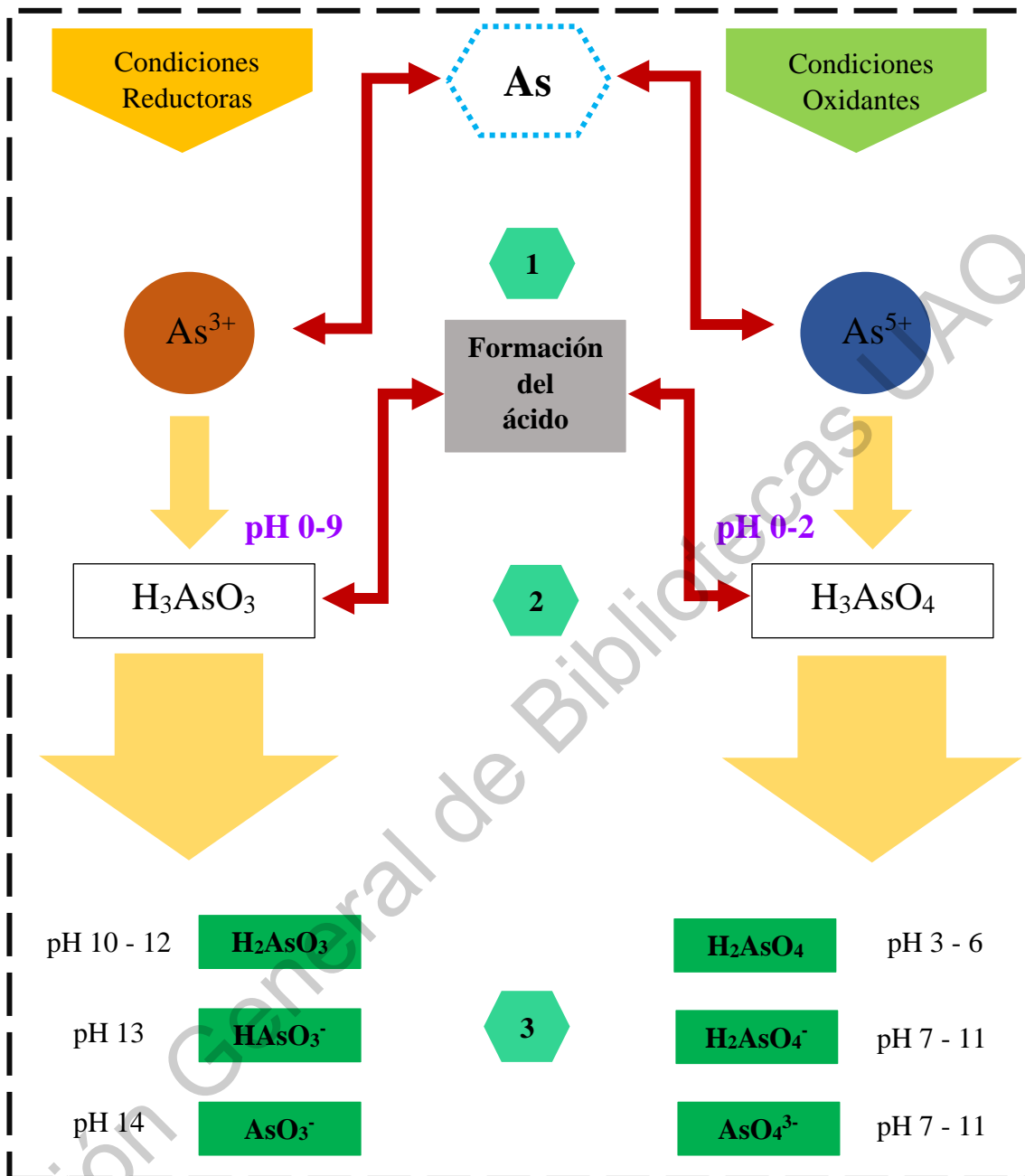


Figura 4. Representación esquemática de (1) oxidación del As en condiciones oxidantes y reductoras, (2) formación de ácidos por As (3+) / As (III) y As (5+) / As (V) en diferentes condiciones de pH, y finalmente (3) disociación de ácidos a oxianiones bajo varios conjuntos de pH.

La toxicidad de los compuestos de As se debe principalmente a su forma, su solubilidad, su estado físico y pureza, y de sus tasas de adsorción y eliminación. En la **Tabla 3** se puede observar la clasificación de estos compuestos en un grado de mayor a menor toxicidad [2]:

Tabla 3. Clasificación de compuestos de arsénico de mayor a menor grado de toxicidad.

Mayor grado de toxicidad	Toxicidad intermedia	Menor grado de toxicidad
Compuestos inorgánicos trivalentes		
Compuestos orgánicos trivalentes		
Compuestos inorgánicos pentavalentes		
Compuestos orgánicos pentavalentes		
Arsénico elemental		

En términos generales, los compuestos de As inorgánicos son más tóxico que los orgánicos, ya que presentan mayor facilidad de solubilidad y son difíciles de eliminar, por ejemplo, los arsenitos y arseniatos. Pese a que los compuestos orgánicos de As se consideran menos tóxicos, existen algunos derivados que contienen grupos metilo o fenilo que provocan un aumento en su carácter de toxicidad y son empleados principalmente en la agricultura, los compuestos son: ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsónico (DMA), y el roxarsone [46].

Los compuestos de As presentan una gran facilidad de cambiar de estado de oxidación y configuración de enlace, brindándoles un comportamiento químico diverso en diferentes medios conformando un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los cuales tienen una gran actividad y presencia en aguas subterráneas y superficiales provocando daños en la salud por su toxicidad. En consecuencia, los problemas generados por el As son notorios alrededor del mundo, lo que desencadena la necesidad de generar tecnologías eficientes para la remoción de este elemento, para poder reducir el impacto que lleva el sector de salud público a nivel mundial [45].

2.5.1. Reglamentos y niveles máximos permitidos de arsénico contaminante

La exposición aguda y crónica al As a través del agua potable en muchos países ha provocado que diferentes organizaciones gubernamentales y privadas realicen diversos esfuerzos para establecer límites permitidos de As en agua. En el año de 1942 en los Estados Unidos el Servicio de Salud Pública estableció por primera vez una concentración máxima permisible de 50 µg/L de As en agua potable. No obstante, en estudios realizados

en el año de 1968 se encontró una relación en casos de cáncer de piel derivado de la exposición al As, por lo que se comenzaron a plantear el cambio de la concentración estándar establecida. Durante la década de los 80's, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) intentó establecer un nivel máximo de contaminante (MCL-Maximum Contaminant Level) [22]. Pero fue hasta el año de 1993 que la Organización Mundial de la Salud (OMS) se vio obligada a reducir el MCL a 10 ppb, por causa de una fuerte evidencia epidemiológica de carcinogenicidad y genotoxicidad. Sin embargo, el MCL prescrito de As permitido en agua potable varía de un país a otro [45]. Por ejemplo, en México la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad de agua, establece una concentración de 25 ppb. Y en países como Bangladesh, India, China y Taiwán su MCL es de 25-50 ppb. Soló países desarrollados como Estados Unidos, Alemania tienen un MCL de 10 ppb. A continuación, se muestra en la **Tabla 4** las variaciones de MCL en diferentes países [47]:

Tabla 4. Nivel Máximo de contaminante permitido de arsénico en diferentes países (Tomado de [32]).

<i>Países</i>	Nivel Máximo de Contaminante (ppb)
<i>WHO/USEPA/Unión Europea</i>	10
<i>Alemania</i>	10
<i>Austria</i>	7
<i>Francia</i>	15
<i>India, Bangladesh, Vietnam, México</i>	25-50
<i>Malasia</i>	10-50

2.6. Métodos de remoción de aguas contaminadas de arsénico

A lo largo de los años, centros de investigación han desarrollado y utilizado diferentes métodos para la remoción de metales pesados de diferentes fuentes de aguas subterráneas, superficiales, e incluso residuales. Se pueden clasificar en tratamientos electroquímicos (electrocoagulación, electrodeposición), procesos fisicoquímicos (precipitación química, intercambio iónico), adsorción (carbón activado, nanotubos de carbono) o métodos actuales (procesos de fotocatalisis, filtración de membrana) [18]. La importancia de estos

estudios y desarrollos radica en la disminución de la contaminación por metales pesados en lugares donde la escasez de agua apta para el consumo humano se ve afectada por la falta de infraestructura, falta de eficiencia de remoción de métodos actuales, los costos de operación y el presupuesto, además, de la factibilidad de su implementación y el impacto que produce al medio ambiente [48].

La selección adecuada del método para la eliminación de As en cuerpos de agua debe tomar en cuenta diferentes factores para garantizar una remoción exitosa, por ejemplo: el pH y potencial redox de la muestra de agua con As, tipo de fuente de agua a tratar, cantidad de materia orgánica disuelta, características fisicoquímicas y microbiológicas, entre otras. Dentro de los principales métodos de remoción de As destaca la oxidación y precipitación química, coagulación y coprecipitación, resinas de intercambio iónico, tecnologías de membrana, y adsorción [49].

2.6.1. Oxidación química

Se trata de una tecnología ya bien establecida que hace uso mínimo de equipo y es confiable. La oxidación química involucra la incorporación de un agente oxidante en los cuerpos de agua, promoviendo que los electrones del contaminante se desplacen hacia el oxidante, de modo que sufren una modificación estructural. Este método es utilizado para remover algunos compuestos orgánicos e inorgánicos del agua, como el hierro y el manganeso. Son el cloro, dióxido de cloro, permanganato, oxígeno u ozono los oxidantes usados típicamente en las aplicaciones de tratamiento de aguas [50]–[52]. Las tecnologías de oxidación más avanzadas, como los procesos de decapado con vapor o adsorción de carbón activado, ayudan a eliminar los subproductos tóxicos generados por la oxidación química. La ventaja que se destaca de este método en comparación con los otros es su naturaleza destructiva sin causar contaminación secundaria [48].

En cuanto al tratamiento de oxidación del As, este se llevaba a cabo con la conversión del As (III) a As (V), el cual será precipitado, absorbido o filtrado, posterior a su oxidación, ya que este método por sí solo no es capaz de la remoción completa del As. A continuación, se muestran en la **Tabla 5** algunas de las reacciones de oxidación del arsénico más empleadas.

Tabla 5. Reacciones de oxidación del arsénico.

Condiciones de pH	Reacción	Oxidante
6.5	$H_3AsO_3 + O_3 \rightarrow H_2AsO_4^- + O_2 + H^+$	Ozono O_3
8.5	$H_3AsO_3 + O_3 \rightarrow H_2AsO_4^{2-} + O_2 + 2H^+$	Ozono O_3
7.0	$H_3AsO_3 + MnO_2 \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + Mn^{2+} + H_2O$	Manganeso Mn
7.0	$H_3AsO_3 + 2MnOOH + 2H^+ \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	Manganeso Mn

2.6.2. Precipitación química

Se trata de un método eficaz y, por mucho, el proceso más implementado en la industria para la purificación primaria de metales pesados, debido a su fácil aplicación y sus operaciones económicas. En este proceso el ajuste del pH de los metales pesados (requerido un pH neutro), y su reacción con reactivos químicos (por ejemplo, cal, hidróxidos y sulfuros) da como resultado la formación de partículas insolubles, que posteriormente son eliminadas por sedimentación. Su principal ventaja es lo económico del proceso y operatividad natural. Lo desfavorable del método es que la concentración de metales pesados no alcanza los rangos aceptables, por lo que se ve obligado a realizar tratamientos adicionales. Otras desventajas importantes son la generación y eliminación de lodos, y la potencial contaminación secundaria [48].

Ostermeyer et al. [53] han realizado pruebas haciendo uso del método de precipitación química para la remoción del As precipitándolo como sulfuro de arsénico, describiendo tres ventajas en comparación con arseniatos de calcio y de hierro:

- 1) Producción de pequeñas cantidades de lodos residuales.
- 2) Posibilidad de eliminación selectiva de metales.
- 3) Mínima adición de productos químico.

El estudio mostró que la precipitación de As_2S_3 es exitosa, por ende, puede remover de manera eficiente el arsénico de corrientes de agua. El As (III) precipitó como As_2S_3 ,

precedida por una reducción de As (V) a As (III). El proceso de precipitación se muestra a continuación en la **Tabla 6**:

Tabla 6. Reacciones de precipitación del sulfuro de arsénico.

$H_2S + H_3AsO_4 \rightarrow S^0 + H_3AsO_3 + H_2O$	Reacción de reducción de As (V) a As (III)
$H_2S + 2H_3AsO_3 \rightarrow As_2O_3 + 6H_2O$	Precipitación de sulfuro de arsénico
$5H_2S + H_3AsO_4 \rightarrow As_2O_5 + 8H_2O$	Posible precipitación directa a As_2S_5

2.6.3. Coagulación y floculación

Este es uno de los métodos más importante para el tratamiento de agua. Su principal función es la sedimentación de partículas a través de la desestabilización de las partículas suspendidas en las corrientes contaminadas mediante la adición de coagulantes o floculantes. Las sales férricas y de aluminio se usan comúnmente como agentes coagulantes y floculantes. Las ventajas que presenta son la sedimentación y eliminación de contaminantes biológicos, mientras que las desventajas que tiene son principalmente los costos de consumo de los productos químicos y la eliminación de lodos [48]. El tratamiento de aguas contaminadas de As con sales férricas y de aluminio forma compuestos insolubles como el $Al(AsO_4)$ y $Fe(AsO_4)$ que precipitan. Para lograr la co-precipitación el As se incorpora mediante oclusión, inclusión o adsorción a una fase de hidróxido. Logrado esto, la adsorción se da solo si se promueve la formación de complejos en la superficie entre el As soluble y algún sitio en la superficie de un oxihidróxido, las siguientes reacciones químicas en la **Tabla 7** muestran los procesos de sorción para el arsenato y arsenito llevado a cabo por un sitio activo en la superficie del hidróxido $\equiv Fe-OH$ [54]:

Tabla 7. Sorciones de compuestos inorgánicos de arsénico.

$\equiv Fe-OH + H_2AsO_4^- + H \rightarrow \equiv Fe-H_2AsO_4 + H_2O$	Sorción del arsenato
$\equiv Fe-OH + H_3AsO_3 + H \rightarrow \equiv Fe-H_2AsO_3 + H_2O$	Sorción del arsenito

2.6.4. Resinas de intercambio iónico

Pese a que este método se encuentra bien establecido para la eliminación de la dureza en agua potable, recientemente, ha incrementado su aplicación para la eliminación de metales pesados. Esta tecnología de purificación de agua implementa microperlas porosas

para el intercambio iónico al atrapar iones específicos mediante la liberación de iones no tóxicos presaturados. Dado a que este método se basa en superficies de intercambio, como la adsorción, un punto clave es el uso de resinas nanoporosas con una gran superficie específica accesible [55]. Las resinas aniónicas y catiónicas son intercambiadores muy aprovechados considerando que tienen la capacidad de intercambiar iones cargados negativamente, por ejemplo: arsenato, selenato, cromato, uranio, etc. De igual manera, presenta la capacidad de intercambiar iones cargados positivamente, por ejemplo: bario, estroncio, radio, calcio, magnesio, etc. La clasificación de las resinas depende del tipo de grupo funcional disponible (intercambiadores fuertes o débiles), y su naturaleza puede ser ácida o básica. De las resinas de intercambio iónico más comunes en el mercado se encuentran [48]:

- Silicatos de sodio.
- Zeolitas.
- Ácidos poliestireno sulfónico.
- Resinas acrílicas y metacrílicas.

El rendimiento de estas resinas es muy sensible a los parámetros del proceso como el pH, la temperatura, la concentración inicial del adsorbente y el sorbato, los aniones y el tiempo de contacto [56]. Se han estudiado resinas de intercambio iónico, las cuales son de base fuerte con grupos de amonio cuaternario unidos a una matriz polimérica, ya que tienen la capacidad de eliminar arsénico. Además, poseen una gran afinidad por especies divalentes de $\text{As}(\text{HAsO}_4^{2-})$ al trabajar con un pH de 7-9, debido a que favorece su sorción por la concentración alta de HAsO_4^{2-} [55].

2.6.5. Procesos de membrana

Los procesos de separación de membrana involucran distintas tecnologías avanzadas que exhiben un gran potencial para eliminar distintos tipos de contaminantes con alta eficiencia. Para la remoción de metales pesados las tecnologías de membranas ofrecen soluciones confiables, las cuales no requieren aditivos químicos o insumos térmicos, no supone cambios de fase, su fabricación, operación, escalado y control es sencillo, y lo más importante, es amigable con el medio ambiente [51], [57]. Los procesos consisten en la separación por tamizado, difusión de solución y exclusión. No obstante, estos procesos

adolecen de selectividad y permeabilidad, ensuciamiento grave y alto consumo de energía. Las tecnologías de membrana para la purificación de agua se clasifican en [48]:

- Ultrafiltración.
- Nanofiltración.
- Ósmosis inversa.
- Membranas nanohíbridas.
- Electrodialisis.

La remoción de As mediante la filtración por membranas es una tecnología ampliamente utilizada en aguas contaminadas, la cual hace uso de una serie de procesos como la ósmosis inversa, ultra y nanofiltración. De todos estos procesos, la nanofiltración ha demostrado tener una excelente capacidad de reducir las concentraciones de As a los niveles deseados y estipulados por la OMS. Su éxito inició cuando investigadores comenzaron a sintetizar y modificar membranas de nanofiltración para lograr incrementar su eficiencia, extender su tiempo de vida útil y reducir los costos de implementación [58]. Recién se han desarrollado membranas comerciales cargadas negativamente para uso en nanofiltración y ósmosis inversa, para su evaluación bajo distintas condiciones de pH y presión para mejorar la tasa de conversión de As (III) a As (V). Los resultados arrojados demostraron que las membranas para la nanofiltración fueron mejores, alcanzando una concentración aceptada por la OMS a un pH de 7.5 y una presión de 4 bar [59]. Se ha demostrado que las membranas de ósmosis inversa son una alternativa viable para la remoción de As, porque podrían minimizar los costos a través de una estrategia de optimización que reduce la concentración de As a 0.5 µg/L [47].

2.6.6. Adsorción

Se conoce como adsorción al aumento de la concentración de una sustancia en una superficie debido a un proceso de transferencia de masa. El concepto de aplicación de este enfoque en el tratamiento de aguas contaminadas se basa en la eliminación del contaminante provocando su adsorción en la superficie adsorbente. La adsorción se ha vuelto un método conocido por ser eficaz y económico para eliminar metales pesados. El método presenta buenos niveles de eficiencia de eliminación, capacidad de regenerar adsorbente, y flexibilidad en su diseño y operación. El éxito del método se encuentra en

el uso de materiales con una excelente relación área superficial-volumen, por lo que en la mayoría de las veces la eficiencia y capacidad de eliminación del contaminante se ve limitada. Además de que presenta sensibilidad a factores como el pH de la solución, la concentración inicial del adsorbato, las propiedades de los adsorbentes y la interferencia de agentes ajenos en la solución [48].

En general, las tecnologías de eliminación de As sufren de uno o más inconvenientes, limitaciones y aplicabilidad. La mayoría de ellas eliminan de manera efectiva el As presente en agua en concentraciones mayores a los 100 mg/L, el problema radica en que la mayoría de los casos el As se encuentra en cantidades por debajo de dichas concentraciones. Por lo tanto, una tecnología con gran eficiencia de remoción puede no tener éxito en zonas donde las concentraciones de As son bajas [21]. A lo largo de los años, el interés de desarrollar una técnica idónea para la eliminación de As ha representado un reto, pues en su mayoría presentan ventajas y desventajas. El objetivo es generar una tecnología que reduzca el peligro de generar contaminantes secundarios, tener una eficiencia de remoción aceptable, y que su diseño y aplicación sea relativamente sencillo y económico. A continuación, en la **Tabla 8** se muestran las ventajas y desventajas de las tecnologías mencionadas anteriormente y algunas otras implementadas para la eliminación específica de arsénico [21].

Tabla 8. Comparación de las principales tecnologías de eliminación de arsénico.

Oxidación/precipitación	Ventajas	Desventajas
<i>Oxidación del aire</i>	Proceso relativamente simple, de bajo costo, pero es lento; remoción de As in situ; oxida otros componentes inorgánicos y orgánicos en el agua.	Solo elimina As (V) y acelera el proceso de oxidación.
<i>Oxidación química</i>	Oxida impurezas e inhibe microbios; proceso relativamente simple y rápido; masa residual mínima.	Se necesita un control eficiente de pH y un paso extra de oxidación.
Coagulación/coprecipitación	Ventajas	Desventajas

<i>Coagulación de alumbre</i>	Se encuentra disponibilidad en productos químicos en polvo duraderos; costo de capital relativamente bajo y operación simple; eficaz en un rango amplio de pH.	Produce lodos tóxicos; baja remoción de arsénico; puede ser necesario hacer una preoxidación.
<i>Coagulación de hierro</i>	Hay productos químicos comunes disponibles; es más eficiente que la coagulación de alumbre en función del peso.	Eliminación media de As (III); sedimentación y filtración necesaria.
<i>Coagulación de cal</i>	Disponibilidad de productos químicos comercialmente.	Requiere reajuste de pH.
Sorción e intercambio iónico		
	Ventajas	Desventajas
<i>Alúmina activada</i>	Método bien establecido y disponible comercialmente.	Necesita ser reemplazado después de cuatro o cinco regeneraciones.
<i>Arena recubierta de hierro.</i>	Barato; no requiere regeneración; capacidad de eliminar tanto As (III) como As (V).	No estandarizado; produce sólidos tóxicos.
<i>Resina de intercambio iónico.</i>	Medio y capacidad bien definidos; independiente del pH; resina exclusiva de iones para eliminar arsénico.	Costo intermedio; operación y mantenimiento de alta tecnología; la regeneración crea un problema de eliminación de lodos; el As (III) es difícil de eliminar; tiempo de vida útil de las resinas.
Procesos de membrana		
	Ventajas	Desventajas
<i>Nanofiltración</i>	Eficacia bien definida y de alta remoción.	Costes de capital y de funcionamiento elevados; preacondicionamiento; alto rechazo al agua.

<i>Osmosis inversa</i>	Se producen residuos sólidos no tóxicos.	Operación y mantenimiento de alta tecnología.
<i>Electrodialisis</i>	Capaz de eliminar otros contaminantes.	Se producen aguas residuales tóxicas.
Otros procesos	Ventajas	Desventajas
<i>Adsorción</i>	Bajo costo de operación. Presenta buena efectividad en la remoción de As (III) y As (V).	Dependiente del pH. Regeneración y separación del adsorbente.

En los últimos años se ha buscado innovar estas tecnologías haciendo uso de la nanotecnología para dar solución a las diversas problemáticas que presentan los métodos convencionales [60].

2.7. Nanotecnología

Existen diferentes definiciones de la nanotecnología, por ejemplo, “La nanotecnología es el estudio y manipulación de la materia a niveles nanométrico...”[61]. Esto es una definición en términos generales, pues la nanotecnología va más allá de la manipulación de la materia. La nanotecnología es el punto de convergencia de diferentes áreas del conocimiento como lo es química, física, biología, electrónica, matemáticas, etc., lo que la hace un área multidisciplinaria con una amplia posibilidad de aplicaciones, donde las propiedades físicas y químicas de los materiales son aprovechadas al máximo para resolver problemas de la vida cotidiana. Su virtud radica en la innovación con tecnologías disruptivas en campos como la medicina, alimentos, comunicación, tecnologías de la información, energías renovables, el medio ambiente, entre otros.

2.7.1. Nanotecnología aplicada a la remoción de contaminantes en el agua

En la actualidad, la nanociencia y la nanotecnología han desarrollado experimentaciones relevantes para la restauración ambiental de ecosistemas acuáticos, con avances claves de eliminaciones exitosas de contaminantes típicos como metales pesados, tintes, productos farmacéuticos, fenoles, materiales orgánicos y plaguicidas [20]. La industrialización y urbanización han provocado el aumento de la producción y descarga de aguas residuales a cuerpos de agua cercanos a su zona de operación, asimismo, actividades como minería

han provocado el aumento de concentración de metales y minerales en cuerpos de agua, los cuales requieren de atención inmediata para su tratamiento [18].

Dentro de la gama de innovaciones y beneficios que nos ofrece la nanotecnología, el uso de nanopartículas (NPs) para la remediación ambiental es considerada una nueva aplicación nanotecnológica. La remediación a partir de NPs ofrece un potencial específico para disminuir la necesidad del uso de tratamientos de agua contaminadas con métodos tradicionales que no ofrecen mayores ventajas. Por ejemplo, las NPs presentan propiedades interesantes como su tamaño, su buena relación área superficie-volumen, su porosidad, reactividad y selectividad. Además, una formulación correcta y en conjunto de agentes estabilizantes las NPs pueden viajar tanto en agua como en el suelo dotándolas de una excelente capacidad de distribución en estos medios. En cuanto a su reactividad, se han reportado que pueden llegar a presentar un tiempo de vida corto, pues al tener un tamaño nanométrico se mezclan con compuestos micrométricos o se disuelven, logrando sólo su propósito de aplicación [62].

Actualmente, diferentes tipos de nanomateriales como NPs magnéticas basadas en óxido de hierro, fotocatalizadores a base de dióxido de titanio, nanotubos de carbono, nanoadsorbentes basados en grafeno y estructuras orgánicas metálicas han sido objeto de interés por su aplicación en diversos procesos de eliminación de contaminantes presentes en el agua [20].

2.7.2. Nanoadsorbentes para la remoción de arsénico

Recientemente, los materiales constituidos por NPs han sido estudiados por su potencial aplicación como adsorbentes. El menor tamaño de las NPs aumenta su área superficial lo que resulta en una mejora de su actividad química y su capacidad de adsorción de metales en su superficie [63]. Los procesos de adsorción dependen del coeficiente de adsorción (k_d) y la partición del contaminante, donde los metales pesados o contaminantes orgánicos están en condiciones de equilibrio. En cuanto a los contaminantes inorgánicos se favorece su adsorción mediante reacciones redox para iniciar su transformación de la estructura iónica [64]. Las NPs usadas frecuentemente como nanoadsorbentes de metales pesados son el carbón activado y nanotubos de carbono, óxido de manganeso, grafeno, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de titanio y óxidos férricos [19].

Los nanoadsorbentes poseen propiedades importantes, por ejemplo: área superficial innata, tamaño de poro y funcionalización externa. Sus propiedades físicas, químicas y estructurales están relacionadas con su estructura superficial extrínseca, tamaño aparente y composición intrínseca [65].

- **Áreas superficial y tamaño de poro.**

El área superficial y tamaño de poro son factores muy importantes que definen el número y la disponibilidad de sitios de adsorción para los adsorbatos. Normalmente, existe una relación inversa entre el área superficial y el tamaño de poro; es decir, cuanto menor sea el tamaño de los poros de un volumen determinado de adsorbente, mayor será el área de superficie disponible para el proceso de nanoadsorción. Adicionalmente, de acuerdo al tamaño del adsorbato y de los poros del adsorbente, la nanoadsorción puede verse limitada por efectos estéricos. Los nanoadsorbentes con gran tamaño de poro son frágiles y son propensos a romperse [60].

- **Funcionalización externa.**

Haciendo uso de diversos grupos funcionales, surgen una serie de cambios en las propiedades superficiales de los nanomateriales. La combinación de la gran variedad de NPs con diferentes métodos de funcionalización da como resultado excelentes propiedades de adsorción. La funcionalización de la superficie evita que las NPs se aglomeren y proporcionan una buena selectividad. La decoración o recubrimiento a las superficies otorga características importantes a los adsorbentes, como una alta capacidad de adsorción y una rápida desorción [66].

En un ambiente acuoso los factores que influyen en el proceso de adsorción son: alta superficie, la actividad de adsorción, la actividad química, la ubicación de los átomos en la superficie, la falta de resistencia a la difusión interna y la alta energía de unión a la superficie [66]. Las NPs utilizadas como adsorbentes para la eliminación de metales pesados deben ser atóxicas, presentar una alta capacidad de adsorción, tener la capacidad de adsorber contaminantes presentes en concentraciones muy bajas, que los contaminantes adsorbidos puedan ser eliminados fácilmente de la superficie del adsorbente y que puedan ser reutilizados varias veces [19].

2.7.3. Nanoadsorbentes a base de grafeno

El grafeno es un nanomaterial de carbono bidimensional 2-D, con una sola capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuesto en anillos de seis átomos. La estructura de panel extendida del grafeno son el bloque de construcción básico de otros alótropos importantes, por ejemplo, puede ser apilada para la formación del grafito 3-D; enrollada para formar nanotubos de carbono 1-D y envolverse para dar paso a fullerenos 0-D [67], en la **Figura 5** se observan algunos alótropos del carbono.

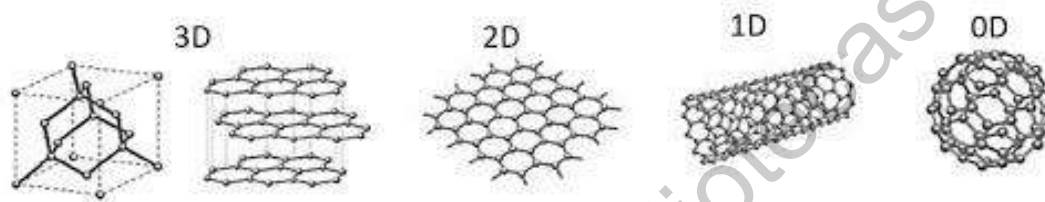


Figura 5. Alótropos de carbono (Tomado de [68]).

Su estructura única y excepcionales propiedades fisicoquímicas han atraído una enorme atracción por parte de los investigadores que exploran las aplicaciones del grafeno en distintos campos de la tecnología. En el campo de remediación ambiental, los materiales basados en nanohojas de grafeno (NHG) han sido considerados como adsorbentes de próxima generación en el tratamiento de aguas por su superficie altamente conductora, morfología de capa cubierta y alta afinidad de adsorción hacia diferentes contaminantes orgánicos [69], tintes orgánicos [70] e iones metálicos [71].

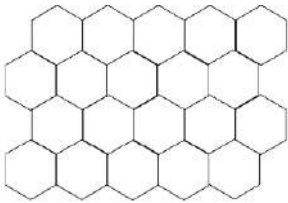
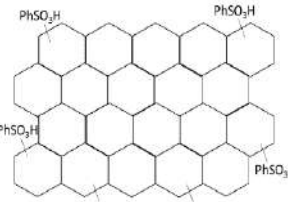
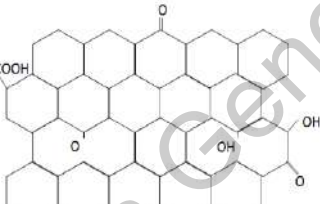
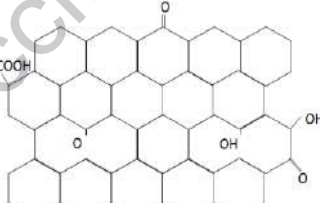
La mayoría de los estudios de grafeno se han concentrado en tres principales áreas [67]:

1. Síntesis y funcionalización para diversas aplicaciones.
2. Adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos para aplicaciones e implicaciones ambientales.
3. El medio ambiente y su comportamiento en medios acuáticos (toxicidad, dispersión y transformación).

En la literatura se encuentran estudios de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos con una amplia gama de grafeno, por ejemplo: grafeno oxidado (GO), grafeno oxidado reducido (rGO), grafeno sulfonado [72], y materiales compuestos que combinan varios tipos de nanopartículas de metal, óxidos metálicos y sílice [67]. En la

Tabla 9 se muestran las estructuras y propiedades de diferentes clases de grafeno utilizado para la remediación ambiental.

Tabla 9. Estructura y propiedades de los nanomateriales basados en grafeno utilizados para aplicaciones de remediación ambiental (Tomado de [67]).

Estructura	Área superficial (m ² /g)	Contenido de oxígeno (%)	Síntesis	Costo (dólar)
 <p>Grafeno</p>	132-1556	0.8-5	Exfoliación de grafito Deposición química de vapor	10-240/1g
 <p>Grafeno sulfonado</p>	520	-	Prereducción de GO y posreducción con SO ₃ H	-
 <p>Grafeno oxidado</p>	4-771	10.4-54.4	Oxidación y exfoliación de grafito	97-250/1g
 <p>Grafeno oxidado reducido</p>	128-497	17.5-31.3	Reducción de GO	97-700/1g

Un ejemplo de la aplicación de grafeno como nanoadsorbente en la remediación de agua es el reportado por Misrha y Ramaprabhu [73], quienes sintetizaron láminas de grafeno

mediante la exfoliación inducida por hidrógeno de óxido grafítico seguida de funcionalizaciones, las cuales fueron utilizadas para la eliminación simultánea de una concentración alta de especies inorgánicas de arsénico y sodio de una solución acuosa utilizando filtros de agua basados en supercondensadores. Incluso, estos filtros de agua basado en láminas de grafeno fueron implementados para la desalinización de agua de mar. El estudio realizado mostró que las capacidades máximas de adsorción, utilizando la isoterma de Langmuir, para el arsenato, el arsenito y el sodio eran cercanas a 142, 139 y 122 mg/g, respectivamente.

Por otra parte, Lee y Yang [74], sintetizaron óxido de titanio (TiO_2) para funcionalizar grafeno, obtenido a través de óxido de grafito exfoliado, para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas. Los grupos funcionales oxigenados unidos a la superficie del grafeno oxidado mostraron una excelente capacidad de eliminación de metales pesados. Las capacidades de adsorción híbrida entre GO- TiO_2 de iones de metales pesados, después de 6 y 12 h de tratamiento hidrotérmico a 100 °C, fueron 44.8, y 88.9 mg/g, respectivamente para eliminar Zn^{2+} . Mientras que para la eliminación de Cd^{2+} con el mismo tratamiento fueron 65.1 y 72.8 mg/g. Finalmente, para la eliminación de Pb^{2+} los resultados fueron de 45.0 y 65.6 mg/g a un pH de 5.6.

Recientemente, Wang et al [75], estudiaron la adsorción de Zn (II) en grafeno oxidado en función del pH, la dosis del adsorbente, iones exteriores, tiempo de contacto y la temperatura de las soluciones acuosas utilizando la técnica por lotes. Observaron que el pH idóneo para la eliminación de Zn (II) era aproximadamente 7 y la dosis óptima era de 2 mg. Se encontró también que el equilibrio de adsorción de Zn (II) tuvo un aumento brusco a los 20 minutos de contacto con el GO. El estudio de equilibrio indicó que los datos de adsorción de Zn (II) siguieron el modelo de Langmuir, con una capacidad máxima de 246 mg/g de adsorción de Zn (II). Los parámetros termodinámicos sugirieron que la adsorción fue un proceso exotérmico y espontáneo, mientras que la recuperación máxima de Zn (II) se logró con ácido clorhídrico.

Se han sintetizado pocas nano hojitas de grafeno oxidado por Zhao y col [76], utilizadas como nano adsorbentes para la eliminación de iones de Cd (II) y Co (II) de soluciones acuosas. Se investigaron los efectos de los parámetros de operación durante el proceso como pH, la fuerza iónica y la presencia de ácido húmico en la sorción. Los resultados

indicaron que la sorción de Cd (II) y Co (II) en las nanohojas de grafeno oxidado dependía del pH y de la fuerza iónica. Las capacidades máximas de adsorción de Cd (II) y Co (II) a un pH de 6 y una temperatura de 303 K fueron de aproximadamente 106.3 y 68.2 mg/g, respectivamente. Los resultados obtenidos indicaron que el proceso de adsorción fue de naturaleza espontánea y endotérmica. Se identificó que la abundancia de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de las nanohojas tuvo un papel importante en la adsorción de cationes de las soluciones acuosas. Por lo que este nanoadsorbente se puede utilizar con éxito para la eliminación de iones tóxicos de Cd (II) en grandes volúmenes de agua.

2.7.4. Métodos de obtención de grafeno

Los métodos de preparación de grafeno se pueden dividir en dos grupos principales:

- De arriba hacia abajo o Top-down.
 - Exfoliación de grafito.
 - Oxidación/Reducción.
- De abajo hacia arriba o Bottom-up.
 - Deposición química de vapor.
 - Crecimiento epitaxial.

La deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), es la técnica de abajo hacia arriba más implementada, la cual es utilizada para producir películas basadas en NHG. A pesar de que esta técnica produce grafeno con una gran área superficial y una alta calidad, su costo y las condiciones de reacción traen consigo muchas limitaciones a gran escala. Además, sabiendo que las capas de grafeno están conectadas a través de interacciones de Van der Waals relativamente débiles, pueden desprenderse de los materiales de las capas originales, ejerciendo efectos mecánicos externos de manera descendente [77]. Dentro de los métodos tradicionales de arriba hacia abajo se encuentra la exfoliación, oxidación y reducción de grafeno. Los cuales a diferencia de los métodos de abajo hacia arriba no producen grafeno monocapa, pero sí tiene excelentes reportes de grafeno multicapa con una buena área superficial [70], [77], [78]. Sin embargo, muchos de estos métodos introducen numerosos defectos estructurales y grupos funcionales que contienen oxígeno en planos basales y bordes del grafeno. Además, algunos de ellos

hacen uso de oxidantes fuertes (como el H_2SO_4 y KMnO_4) y reactivos reductores tóxicos no deseables desde el punto de vista de la protección del medio ambiente [79].

A diferencia de los métodos mencionados anteriormente, la exfoliación directa de precursores grafiticos en fase líquida ha comenzado a verse como una técnica más prometedora en términos de costo, simplicidad y calidad de las NHG. Dentro de los diversos enfoques de exfoliación, la exfoliación en fase líquida (ultrasonidos o exfoliación por cizallamiento) y la exfoliación asistida con surfactante son las más llamativas [80]–[82].

2.7.4.1. Método de exfoliación en fase líquida

El método es barato y usa grafito como materia prima para la obtención de grafeno, este método presenta muchas ventajas, por ejemplo, su proceso de operación es simple, la producción de grafeno llega a ser de alta pureza y con pocos defectos. Dentro de estos métodos, la exfoliación ultrasónica es un método simple y efectivo para la preparación de grafeno. El grafito puede ser exfoliado en soluciones acuosas o en una forma no acuosa con la adición de un surfactante y el uso de ultrasonido, donde la sonicación puede variar de los 20-40 kHz, lo que produce la división de grafito en placas individuales [83].

En el tratamiento de sonicación prolongado se producen fracciones de monocapa u hojuelas de grafeno de pocas capas que van aumentando notablemente en la suspensión, esto puede incrementar mediante pasos de centrifugación. La sonicación sirve principalmente para la distribución del tamaño de las hojuelas de grafeno. Existen factores principales que determinan la transformación de los materiales en la sonicación, por una parte está la cavitación, que consiste en la formación, crecimiento y colapso de microburbujas altamente energéticas y las fuerzas de corte [84].

La cavitación es provocada a través de una onda acústica de alta intensidad, y se puede interpretar como un fenómeno complejo no lineal, que conduce a la concentración de energía de onda elástica (sonora) de baja densidad en densidades altas por el colapso rápido de burbujas en la superficie de grafito, lo que produce la exfoliación del material suspendido en el medio acuoso [83]. La formación de burbujas también tiene lugar en el líquido cerca del sólido, donde existen distancias más grandes que el diámetro de la burbuja, en este caso, los micro chorros energéticos que se generan durante el colapso de

la burbuja pueden golpear la superficie sólida con un gran impacto, lo que ayuda a la formación de capas individuales de las hojuelas. La ruptura de los enlaces que mantiene unidas las capas de carbono libera energía mecánica en la superficie del grafito por cavitación, por lo tanto, elimina las capas superiores que conduce a la delaminación y dispersión de las hojuelas de grafito [85]. En este método se producen capas de grafeno delgadas con una buena relación de aspectos importante como lo es el tamaño y grosor lateral de las capas.

Un aspecto importante para cualquier método de obtención de grafeno o capas de grafeno es la capacidad de producción, puesto que la mayoría de estos materiales son utilizados en aplicaciones que requieren una buena calidad y propiedades excelentes del grafeno. Para realizar aplicaciones prácticas de las nanohojas de grafeno, se consideran fuertemente las capacidades de producción en varios medios acuosos a través de diferentes métodos de exfoliación en fase líquida. Usualmente, se utilizan tres términos para caracterizar la capacidad de producción [79]:

1. La concentración de las nanohojas de grafeno.
2. Rendimiento.
3. Productividad.

La concentración de las nanohojas de grafeno es utilizada en la exfoliación en fase líquida, dado que tanto la exfoliación como la estabilización de las nanohojas ocurren en medios líquidos. Sin embargo, una alta concentración no garantiza una alta capacidad de producción, debido a que depende del volumen de dispersión de las nanohojas de grafeno. En cuanto al rendimiento, este representa la eficiencia de conversión de precursores grafiticos a nanohojas de grafeno. Un alto rendimiento puede reducir el uso de materias primas en su flujo de producción y, por ello, mejorar la eficiencia de implementación. De hecho, estos métodos nos permiten reciclar las partículas de grafito no exfoliadas para volver a exfoliar y preparar nanohojas de grafeno [86].

La productividad o tasa de producción, refiere a la masa de nanohojas de grafeno producida por unida de tiempo. Se ha considerado que este término es más práctico que los dos anteriores, considerando que puede usarse directamente para describir la capacidad de producción. En la **Tabla 10** se pueden observar la concentración y

productividad obtenida de algunos trabajos donde emplean exfoliación de grafito en fase líquida [79].

Tabla 10. Productividad de nanohojas de grafito reportados de varios métodos de exfoliación en fase líquida.

Método	Medio acuoso	Tiempo de síntesis	Volumen de la solución	Grafeno producido (mg/ml)	Productividad (g/h)	Ref.
Baño ultrasónico	Agua	60 h	200 ml	0.0065	2.2×10^{-5}	[86]
Baño ultrasónico	Solución de colato de sodio (NaC)	430 h	400 ml	0.3	3×10^{-4}	[87]
Baño ultrasónico	Solución de PTCA	12 h	2 L	0.8	0.133	[88]
Baño ultrasónico	Solución de PVP	9 h	50 ml	0.1	5.55×10^{-4}	[89]
Punta ultrasónica	Solución de derivado de pireno.	1 h	10 ml	0.45	4.5×10^{-3}	[90]
Punta ultrasónica	Solución de quitosano.	30 minutos	20 ml	5.5	0.22	[91]
Baño ultrasónico	Solución de NaOH	30 min	20 ml	0.02	8×10^{-4}	[92]
Baño ultrasónico	Agua amoniacal	8 h	200 ml	0.058	1.45×10^{-3}	[93]
Mezcla de cizalla	Solución de NaOH	3-540 min	300 L	0.07	0.07	[94]

2.7.4.2. Método de exfoliación en fase líquida asistida por surfactante

Para la obtención de grafeno a través de la exfoliación de hojuelas de grafito es fácil trabajar con dispersiones de dos fases, es decir, disolvente y grafeno, a pesar de ello, la cantidad de disolventes adecuados es limitado, sin mencionar que muchos de los solventes que son utilizados para dispersar el grafeno son relativamente caros y tienen un alto nivel de toxicidad. Para la preparación de grafeno en fase líquida el N, N-dimetilformamida, γ -butirolactona y N-metilpirrolidona son los solventes más empleados [80]. Sin embargo, el punto de ebullición de estos solventes es alto y algunos pueden ser altamente tóxicos. Por lo cual, surge la necesidad de explorar nuevos solventes. Una buena opción de solvente es el agua, sin embargo, su alta energía superficial no coincide con el grafeno.

Por lo tanto, la elección de un surfactante idóneo es fundamental para que permita que la energía superficial de la solución acuosa del surfactante coincida con el grafeno, y, en consecuencia, promueva la exfoliación de grafito para obtener una dispersión estable de grafeno. Se han logrado resultados prácticos exfoliando grafeno en soluciones acuosas con la ayuda de diversos surfactantes [96]. Dentro de los surfactantes más empleados se encuentran: dodecil sulfato de sodio (SDS), desoxicolato de taurina sódica (STC), dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS). Siendo estos anteriores surfactantes iónicos, mientras que dentro de los surfactantes no iónicos se encuentra la polivinilpirrolidona (PVP) [96].

Lotya y col [88], dieron a conocer una exfoliación de grafito en solución acuosa dispersada con dodecibenceno sulfonado de sodio, donde, a través de micrografías obtenidas de la microscopía de fuerza atómica mostraron que la mayoría del grafeno resultante tenía menos de seis capas, y lo atribuyeron a la adsorción de moléculas del surfactante en la superficie del grafeno. Por lo que el método ofrece un mayor rango de aplicación de la exfoliación en fase líquida a gran escala para la preparación de grafeno, y el método asistido con surfactante da un panorama ideal para obtener dispersiones de grafeno con altas concentraciones y una buena calidad.

2.7.5. Adsorbentes de hierro para la remoción de arsénico

El hierro es un elemento que se encuentra ampliamente extendido sobre la tierra. La disposición de estos recursos y su facilidad de síntesis hace que las nanopartículas de óxidos férricos sean candidatos a ser adsorbentes de bajo costo para la remoción de contaminantes tóxicos. Los adsorbentes de hierro más estudiados para la eliminación de metales pesados en el agua incluyen a la goethita (α -FeOOH) [97], hematita (α -Fe₂O₃) [98], maghemita (γ -Fe₂O₃) [99], magnetita (Fe₃O₄) [100], óxido de hierro hidratados [101], y varios óxidos de hierro (Fe_xO_y) [102]. Actualmente, los óxidos metálicos estructurados han ganado un gran interés por su alta reactividad con iones metálicos pesados, su excelente superficie en relación al volumen, buena estabilidad mecánica y facilidad de regeneración [103]. Además, algunos estudios han reportado que el hierro elemental no representa mayor problema con el medio ambiente, por lo tanto, los óxidos de hierro pueden suministrarse directamente a sitios contaminados con riesgos mínimos de contaminación secundaria [104].

2.7.5.1. Nanopartículas de Óxido Férrico Fe₂O₃

Se ha comprobado que las nanopartículas de óxido férrico (III) son adsorbentes eficaces tanto para As (III) y As (V) [105]. Se han sintetizado con éxito perlas de quitosano impregnadas con nanopartículas de óxido férrico Fe₂O₃ de base biológica, utilizadas para la adsorción de As (III) de soluciones acuosas, donde se llevaron a cabo experimentos de adsorción por lotes para evaluar las condiciones de adsorción, selectividad y reutilización. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción fue de 6.18 mg/g a un pH de 5 y una temperatura de 30°C. Logrando un equilibrio de adsorción después de 6 h y el coeficiente de selectividad del material indicó una preferencia general por los iones de As (III) [106].

Recientemente, varios óxidos metálicos, entre ellos el óxido férrico, han sido dispersados en grafeno oxidado para reducir la concentración de moléculas de iones arseniosos del agua. Este nanocompuesto preparado mediante un proceso hidrotérmal utilizando oxalato ferroso dihidratado y grafeno oxidado, reportó una eliminación de 1062 mAh/g de arsénico del agua. De igual forma, se han utilizado nanocompuestos de óxido de cerio CeO₂/Fe₂O₃ para la eliminación de arsénico con altas eficiencias [107].

2.7.5.2. Goetita (α -FeOOH) e hidróxido de hierro

Se ha estudiado la adsorción de arsenito y arseniato a diferentes condiciones de pH en goetita, hidróxido de hierro amorfo y arcilla con pilares de titanio (IV), hierro (III) y aluminio (III) sintetizados a partir de bentonita [108]. La adsorción de arsenato se favoreció en condiciones de pH ácido, mientras que la adsorción máxima de arsenito se obtuvo en un rango de pH de 4-9. Por otra parte, las arcillas se dañaron a un pH mayor a 10 y su adsorción disminuyó. Las capacidades de adsorción de arseniato fueron similares para la goetita y las arcillas, pero las de arsenito fueron diferentes. La goetita presentó una eficiencia de desorción de 95% y las arcillas de 40%. Estudios realizados por Ladeira y Ciminelli [109] de adsorción y movilidad de As (III) y As (V) en oxisoles y sus principales constituyentes minerales, arrojaron que la goetita presente en el suelo es un adsorbente eficiente, ya que tiene la capacidad de retener 12.4 mg/g de As (V) y 7.5 mg/g de As (III). Además, la goetita y el oxisol presentan una gran capacidad de inmovilización de As. Por ejemplo, el As (V) se adsorbió principalmente como un complejo de esfera interna y el As (III) se puede absorber como complejo neutro de esfera interna o externa.

2.7.5.3. Magnetita Fe₃O₄

La adsorción de arsénico en nanopartículas de magnetita Fe₃O₄ fue aplicada por Mayo et al [110], se informó sobre el efecto del tamaño de partícula Fe₃O₄ sobre el comportamiento de adsorción y desorción de As (III) y As (V) y se obtuvo que a medida que se reduce el tamaño de partícula de 300 a 12 nm, las capacidades de adsorción tanto para As (III) y As (V) aumentan casi 200 veces. Una importante atribución a la remoción de As con magnetita fue realizada por Yavuz et al [111], quienes aplicaron separaciones magnéticas con gradientes de campo magnético bajos (< 100 T/m), para la purificación de agua y la separación de mezclas complejas.

Los nanocristales de magnetita de alta superficie y magnetita monodispersada reaccionaron a los campos bajos de una manera independiente a su tamaño. Haciendo uso de la alta superficie específica de los nanocristales de magnetita con un diámetro de 12 nm, la masa de desechos asociados con la eliminación de arsénico del agua se redujo considerablemente. Adicionalmente, la dependencia del tamaño permitió separar las mezclas de magnética de 4 y 12 nm mediante la aplicación de diferentes campos

magnéticos. En la **Tabla 11** se exhiben diversos adsorbentes a base de hierro, con sus capacidades de adsorción y su pH óptimo de funcionamiento durante la experimentación [107]:

Tabla 11. Estudio comparativo de varios adsorbentes a base de hierro.

Adsorbente	pH	Remoción de As (mg/g)		Ref.
		As(III)	As(V)	
Goetita	7.0	-	442.8	[112]
Óxido de hierro ultrafino	7.0	95	47	[113]
α - Fe₂O₃	-	266.5	111.02	[114]
Ferrihidratada	3-7	42	83	[115]
NPs de óxido de hierro	-	-	37.3	[116]
NPs de oxihidróxido de hierro δ - FeOOH	-	-	162	[117]
Nanocadenas magnéticas ultra largas γ - Fe₂O₃	7	110	39	[118]
Nano láminas γ - Fe₂O₃ súper paramagnéticas similares al grafeno	7	-	45	[119]
γ - Fe₂O₃	7	188.69	153.8	[120]
Fe₃O₄	7	82	80	[121]
Fe₃O₄ recubierto de hematita	3-7	5.20	-	[122]
Óxido mixto de Fe (III)-Cr (III) hidratado nanoestructurado	-	97	136	[123]
GO-MnFe₂O₄	-	47	49	[124]
Matriz de grafeno disperso Fe-MnOx	-	4.69	-	[125]

2.8. Influencia del campo magnético en síntesis de nanomateriales

En años recientes, el interés por la aplicación de radiación con campo magnético externo en diversos procesos de síntesis de nanomateriales ha ido en aumento, debido a los buenos resultados que ha mostrado en la mejora de propiedades químicas y físicas de los nanomateriales, así como en la mejora de la morfología, estructura y orientación de planos cristalinos que provoca la aplicación de campos magnéticos externos durante la síntesis de estos materiales.

Una investigación realizada por J. H. Liu y col [126] sobre síntesis y crecimiento de microalambres de níquel ultralargos a partir de nanoesferas inducidos por campos magnéticos externos, demostraron que el campo magnético jugó un papel importante en los procesos de alineación y autoensamblaje de los microalambres o nanocables largos y rectos. Con la adición del campo magnético, la morfología de las NPs de níquel pasó de nanoesferas a microalambres de níquel unidimensionales. La fuerza del campo magnético aplicado tuvo un papel importante en la síntesis de microalambres de níquel. La longitud de los microalambres tuvo un aumento de varios milímetros al incrementar la intensidad del campo magnético, mientras que el diámetro promedio de los microalambres disminuyó. En su investigación atribuyeron estos resultados derivados del campo magnético a la competencia existente entre el movimiento browniano y la fuerza magnética del campo magnético aplicado durante el crecimiento de los microalambres de níquel. Demostrando así que, la aplicación de campo magnético externo durante la síntesis de estos nanoalambres es efectiva para la preparación de nanoestructuras y microestructuras unidimensionales ultralargas.

En otras investigaciones se ha comprobado que la aplicación de campo magnético afecta significativamente el crecimiento de la orientación, la morfología de superficie, las propiedades magnéticas y ferroeléctricas de los materiales [127]. Por ejemplo, se ha encontrado que los campos magnéticos externos afectan la nucleación y crecimiento de materiales, lo que resulta en cambios en el diámetro y la longitud de los nanocables. Tal es el caso de los nanocables de CoFe_2O_4 , los cuales son inducidos a crecer a lo largo de su eje magnético $[1\ 0\ 0]$ sintetizados mediante un método hidrotermal asistido por un campo magnético externo [128].

Se ha demostrado que las cerámicas texturizadas de hexaferrita de bario preparadas a través de un proceso de reacción de estado sólido se alinearon bajo un campo magnético débil, seguido de una compactación uniaxial, lo que condujo a propiedades magnéticas mejoradas [129]. Actualmente, los campos magnéticos, en especial los campos magnéticos altos (mayores a 1 Tesla), son aplicados durante la preparación y ensamblaje de materiales, y se han registrado muchos fenómenos interesantes como la transferencia de energías altas a los materiales a escala atómica, lo que provoca cambios en la posición, el emparejamiento y el comportamiento de la migración de los átomos, moléculas e iones. Por lo tanto, la asistencia de campos magnéticos externos durante procesos de síntesis


puede inducir nuevas reacciones químicas, cambiar la dirección óptima de crecimiento y así obtener materiales con morfologías y propiedades superiores a los que se sintetizan de manera tradicional [130].

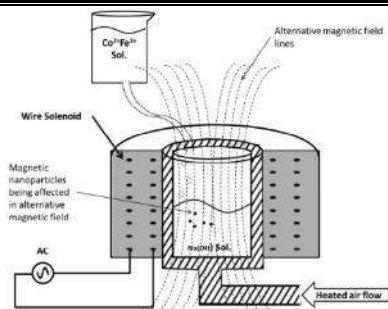
También, se han reportado las síntesis de nanopartículas de óxido férrico como la magnetita bajo la influencia de un campo magnético externo, mejorando sus propiedades magnéticas y su cristalinidad [131]. Otros trabajos similares, reportan la mejora de la morfología, tamaño y forma de las nanopartículas de óxido férrico. Por ejemplo, las nanopartículas de magnetita sintetizadas con campo magnético y un método de reacción química de limadura de hierro tuvieron una forma regular y un tamaño de cristal de 18.37 nm, y las que fueron sintetizadas sin la presencia de campo magnético tuvieron un tamaño irregular y un tamaño en el rango de 2 a 200 nm [132], [133].

2.8.1. Tipo de instrumentos generadores de campo magnético utilizados en procesos de síntesis

Con todas estas investigaciones y resultados expuestos anteriormente, queda de manifiesto que en los últimos años se han realizado esfuerzos para cambiar las propiedades y características de los nanomateriales a través de la aplicación de campo magnético externo durante diferentes procesos de síntesis. En la **Tabla 12** se muestran algunos de los instrumentos utilizados:

Tabla 12. Instrumentos generadores de campo magnético implementados en diversas síntesis de nanomateriales y otras aplicaciones.

Instrumento generador de campo magnético.	Descripción del instrumento	Tipo de síntesis en la que fue implementado	Ref.
 <p>Bobina de estator</p>	Este generador de campo magnético se trata de un electroimán constituido de un arreglo de bobinas alimentado por corriente continua.	El estudio tuvo como objetivo investigar la influencia de diferentes intensidades y tiempo de exposición de campos magnéticos sobre la síntesis de lípidos por la microalga <i>Chlorella Homosphaera</i> .	[134]



Solenoides de alambre

Reactor de vidrio en el centro de un solenoide con una transformador Variac como fuente de alimentación para ajustar el voltaje, corriente y el campo magnético

En este trabajo, se sintetizaron NPs cúbicas de ferrita de cobalto por medio del método de coprecipitación inversa asistida con campo magnético con el objetivo de mejorar sus propiedades estructurales y magnéticas.

[131]

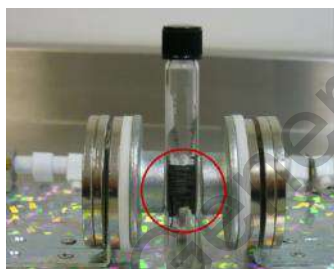


Electroimán de baja impedancia Varian (modelo V3703)

Se trata de un electroimán de baja impedancia Varian (modelo V3703), que consta de dos polos magnéticos y proporciona campos magnéticos estables altamente homogéneos.

Se sintetizaron nanotubos magnéticos de CoFe_2O_4 bajo la presencia de campo magnético con el objetivo de obtener materiales altamente cristalinos y mejorar sus propiedades magnéticas.

[128]



Imanes permanentes

Imanes permanentes de 1200 Gauss.

Se sintetizaron NPs de óxido de hierro a temperatura ambiente, en presencia de un campo magnético externo. Logrando una modificación en la forma y tamaño de la NPs expuestas al campo magnético.

[133]



Toroide de rodín

Se trata de un sistema de generación de campo magnético tipo rodín.

En este trabajo se sintetizó un perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mediante un método sol-gel asistida con campo magnético, con el propósito de mejorar su cristalinidad y sus efectos estructurales.

[135]

3. Hipótesis

La gran superficie eléctricamente conductora de las láminas de grafeno permitirá una alta dispersión y estabilización de las nanopartículas de óxido férrico (Fe_2O_3) en su superficie, promoviendo una mayor capacidad de adsorción del arsénico (As) en las nanopartículas de Fe_2O_3 , en comparación con procesos convencionales de eliminación de As presente en cuerpos de agua.

4. Objetivos

4.1. Objetivos generales

Incrementar la eficiencia de eliminación de arsénico en agua mediante la implementación de un filtro elaborado con nanopartículas de óxido férrico (Fe_2O_3) depositadas en grafeno multicapa, que será obtenido utilizando radiación ultrasónica de alta frecuencia en presencia de un campo magnético.

4.2. Objetivos particulares

1. Desarrollar la metodología experimental para la obtención de grafeno a partir de la exfoliación de hojuelas de grafito por medio de la aplicación de radiación ultrasónica de alta frecuencia y asistida con un campo magnético oscilante.
2. Promover un mayor grado de exfoliación de hojuelas de grafito con la asistencia del campo magnético, además de mejorar las características estructurales y morfológicas del grafeno expuesto a la radiación magnética.
3. Evaluar las características estructurales, morfológicas, tamaño y propiedades electrónicas del grafeno.
4. Identificar las mejores condiciones de amplitud de radiación ultrasónica, tiempo de exposición e intensidad-frecuencia de campo magnético para la obtención de grafeno de alta pureza.
5. Desarrollar la metodología experimental para la incorporación de nanopartículas de óxido férrico en la superficie del grafeno.
6. Evaluar las capacidades de adsorción de As del grafeno impregnado con diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de óxido férrico.

7. Identificar las mejores condiciones para promover una buena adsorción de As.

5. Metodología

5.1. Obtención de Grafeno

En la obtención de grafeno multicapa se empleó un método físico denominado “exfoliación en fase líquida asistida por surfactante” [77], el cual fue acompañado con un sistema de modulación por ancho de pulsos para la generación de campo magnético con el fin de obtener un mayor grado de exfoliación y promover mejores resultados estructurares y morfológicos del grafeno. La síntesis realizada se divide en los siguientes pasos:

1. Dispersión de hojuelas de grafito: para ello se usaron 0.55 g de hojuelas de grafito (Sigma-Aldrich Graphite Flakes) que fueron dispersadas en 40 ml de agua desionizada con ayuda de un agente surfactante, en este caso fue el dodecilsulfato de sodio (Sigma-Aldrich Sodium dodecil sulfate, ACS reagent, $\geq 99\%$), del cual se ocuparon 0.1163 g. La solución se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos.
2. Aplicación de campo magnético y exfoliación en fase líquida: al lograr una dispersión homogénea en la solución se detuvo la agitación y se dio comienzo a la aplicación de campo magnético y exfoliación de hojuelas de grafito a través de una radiación ultrasónica o también denominada sonoquímica, el dispositivo ultrasónico utilizado es descrito a detalle en el **Apéndice A**. El proceso de síntesis tuvo una duración de tres horas, donde el campo magnético se aplicó de manera continua y la sonicación de la solución se realizó en intervalos de un minuto cada 12 minutos. El campo magnético es producido por un sistema de modulación por ancho de pulsos para generar campo magnético toroidal, el cual fue diseñado y desarrollado por nuestro equipo de trabajo encabezado por el Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibañez de la facultad de ingeniería de esta universidad.
3. Separación del material precipitado y secado: culminado el proceso de síntesis la solución se deja reposar a temperatura ambiente por un periodo de uno a dos días para que el material exfoliado que se encuentra suspendido en la solución logre sedimentarse. Pasado este periodo, se retira la fase líquida y se deja secar el

material sedimentado por tres días o hasta lograr que el material seco forme una pastilla en el fondo del vaso de precipitado. El material es recuperado en forma sólida como un polvo grisáceo brillante. En la **Figura 6** se presentan las imágenes de los tres pasos experimentales realizados en este proceso.

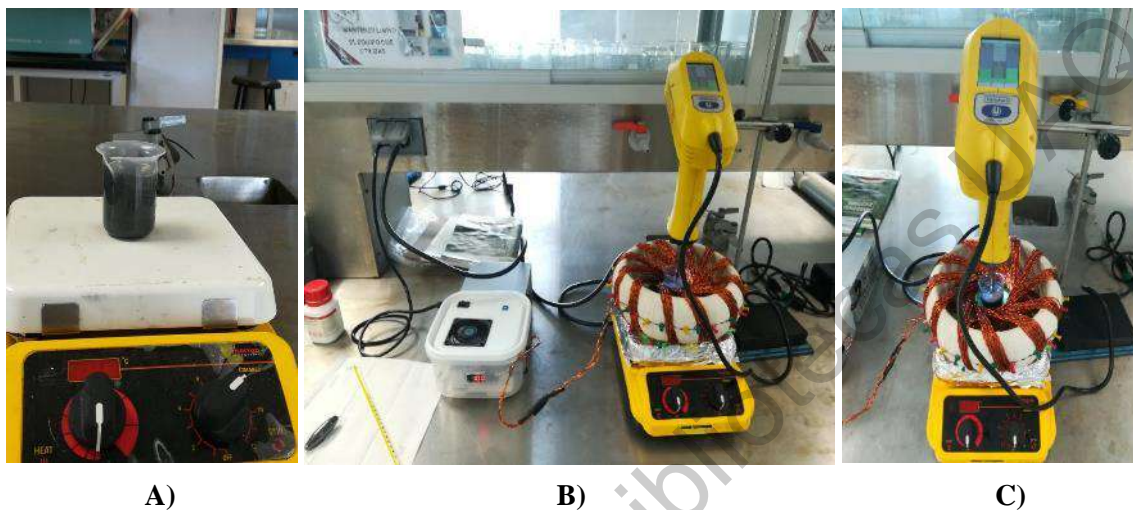


Figura 6. Metodología para la obtención de grafeno: A) dispersión de hojuelas de grafito con ayuda del surfactante, B) aplicación de campo magnético, y C) aplicación de sonoquímica.

5.1.1. Condiciones utilizadas para síntesis del grafeno

Para obtener las mejores condiciones de síntesis del grafeno se experimentó variando dos parámetros: la amplitud de radiación ultrasónica y la frecuencia de modulación del campo magnético. Las variaciones de las condiciones en los diferentes experimentos se observan en la **Tabla 13**:

Tabla 13. Diferentes condiciones implementadas para la síntesis de grafeno.

Amplitud de radiación ultrasónica	Frecuencia de modulación de campo magnético	Duración	Intervalos de aplicación de sonoquímica (x 1 min)
50 %	20 Hz	3h	Cada 12 min
50 %	50 Hz	3 h	Cada 12 min
50 %	100 Hz	3 h	Cada 12 min
75 %	100 Hz	3 h	Cada 12 min

5.1.2. Caracterización del grafeno

Se realizaron tres diferentes técnicas de caracterización del grafeno con el objetivo de analizar el tamaño, número de capas, morfología, estructura y los posibles defectos presentes en el grafeno obtenido mediante el proceso de síntesis. Las técnicas utilizadas fueron Micro Raman, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.1.2.1. Espectroscopía Micro-Raman

La calidad de la estructura del grafeno y su número de capas puede ser analizada a través de la espectroscopía Micro-Raman. Normalmente, en esta espectroscopía una muestra se expone a radiación láser en el rango de ultravioleta (UV) a infrarrojo cercano (IRC), de modo que la longitud de onda incidente interactúa con las moléculas de la muestra, excitándolas desde el estado fundamental vibratorio a un estado de energía virtual. Las moléculas oscilantes pueden acoplarse con otras moléculas y realizar vibraciones adicionales, formando excitaciones de electrones [136]. La espectroscopía Micro-Raman es una técnica no destructiva, que puede realizarse tanto a materiales líquidos como sólidos. Con respecto a nuestros análisis, estos se llevaron a cabo empleando un equipo LabRam HR Horiba Scientific con un láser NdYGa ($\lambda = 532$ nm).

5.1.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización de materiales utilizada principalmente para la identificación de la fase cristalina de materiales basada en la información de las dimensiones de la celda unitaria. La técnica hace incidir un haz de rayos X sobre un sólido y mide la parte que es difractada como resultado de las interacciones con los planos cristalinos de la muestra. Cada material tiene un patrón de difracción único y es generado por la relación entre la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica del ángulo de incidencia del haz difractado, tal y como indica la ley de Bragg. Por lo tanto, la respuesta obtenida por esta técnica permite identificar el difractograma de los sólidos cristalinos [137]. El grafeno fue analizado a través de esta técnica para determinar su grado de cristalinidad y el grado de exfoliación de las hojuelas de grafito. El análisis se realizó en un equipo Bruker D8 equipado con un tubo de cobre sellado para generar radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406$ Å) con ángulos de $10 < 2\theta < 80$.

5.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del grafeno es estudiada principalmente mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, las imágenes SEM presentan ventajas para poder determinar el tamaño, topología superficial, detectar impurezas y pliegues en el grafeno [138]. El estudio de estas características se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés), modelo JEOL JSM-7200F. En términos generales, para obtener una imagen mediante esta técnica, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. El haz realiza un recorrido por toda la muestra dirigido mediante una trama de bobinas de barrido. En el proceso se producen varias señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones resultantes de la fluorescencia de rayos X, y otros fotones de diversas energías. Sin embargo, solo los electrones retrodispersados y secundarios se detectan para ser empleados en la construcción de la imagen [137].

5.2. Impregnación de Grafeno con nanopartículas de Fe_2O_3

Una vez determinadas las mejores condiciones de obtención del grafeno fueron replicadas y el grafeno resultante fue utilizado como material de soporte para la impregnación con nanopartículas de óxido férrico (Fe_2O_3). De tal manera que, el área superficial del grafeno fue mejorada al incorporarle NPs de Fe_2O_3 implementando el método de impregnación por llenado de poro o también denominado “mojado incipiente”. Como precursor de las nanopartículas de Fe_2O_3 se usó el cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Meyer, 97%). Como primer paso se prepararon cuatro soluciones con diferentes porcentajes en peso de Fe_2O_3 (2, 3, 4 y 5%). Para cada impregnación se usó la siguiente relación: 1g de grafeno por 1.2 ml de solución precursora de Fe_2O_3 . El grafeno fue esparcido en una cápsula con el objetivo de promover así una impregnación homogénea. Posteriormente, se continuó con el método de mojado incipiente para impregnar el grafeno. El método completo se observa en la **Figura 7**. Una vez finalizada la impregnación, se siguió con un tratamiento térmico en un horno tubular en condiciones de vacío (30 cm/Hg). El horno tubular utilizado fue un Thermo Scientific Lindberg Blue M 1200C Split-Hinge Tube Furnace modelo HTF55122A, con un controlador de temperatura modelo CC58114PBC-1. El tratamiento constó de dos etapas, la primera de

secado a 110 °C por 18 horas y la segunda de un calcinado a 500 °C por un periodo de cuatro horas.

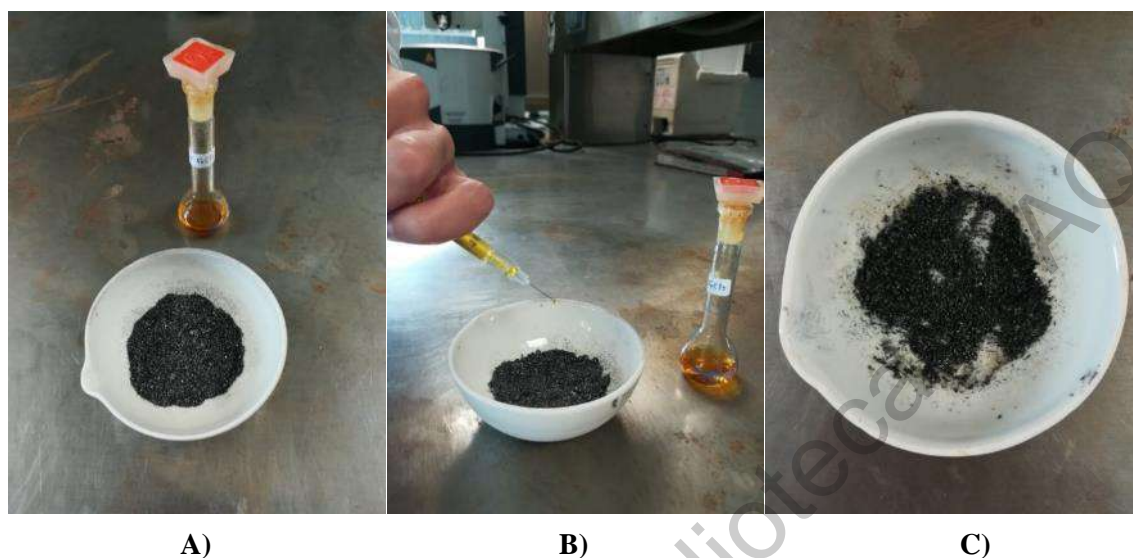


Figura 7. Metodología seguida para la impregnación de grafeno con NPs de Fe_2O_3 : A) dispersión del grafeno sobre la cápsula para la realización de una impregnación homogénea, B) impregnación mediante el método de mojado incipiente, C) secado del material después de la impregnación.

5.2.1. Caracterización de las nanopartículas de óxido férrico Fe_2O_3

De igual manera que en el caso del grafeno, se realizaron las caracterizaciones de espectroscopía Micro-Raman, Difracción de rayos X y la Microscopía Electrónica de Barrido usando los mismos equipos que se mencionaron en la sección 5.1.2.

5.2.1.1. Espectroscopía Micro-Raman y Difracción de Rayos X

La espectroscopía Micro-Raman y Difracción de Rayos X fueron utilizadas para comprobar la formación de NPs de Fe_2O_3 sobre la superficie del grafeno después del tratamiento térmico. También, para determinar la cristalinidad y pureza de las fases formada del material compuesto. Las condiciones utilizadas para el análisis de Micro-Raman fueron con un láser NdYGa ($\lambda = 532 \text{ nm}$), mientras que la difracción de rayos x se llevó a cabo en un rango de ángulos de $10 < 2\theta < 80$ con un haz de electrones $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

5.2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis FE-SEM de las NPs de Fe_2O_3 soportadas en el grafeno se realizó para determinar el tamaño, morfología, y dispersión sobre la superficie del grafeno, lo cual es importante para poder determinar su posible comportamiento y su potencial para la adsorción de arsénico, ya que un crecimiento uniforme de las NPs de Fe_2O_3 soportadas en la superficie del grafeno sería un excelente indicio de una buena capacidad de adsorción.

5.3. Diseño de experimentos para la remoción de arsénico

Los experimentos de adsorción de arsénico por medio de las NPs de Fe_2O_3 soportadas en la superficie del grafeno se ven influenciados por diferentes factores durante la experimentación, por ejemplo, la concentración inicial de arsénico a adsorber, el pH de la solución, el tiempo efectivo de contacto (solución de As y adsorbente), la carga de las NPs de Fe_2O_3 , entre otros. Por lo tanto, un diseño adecuado de los experimentos con las mejores condiciones que promuevan una buena adsorción es crucial para obtener buenos resultados de remoción de As. Por consiguiente, se optó por seguir la metodología realizada por la Dra. Viviana Palos Barba, quien forma parte de nuestro equipo de trabajo, ya que en su trabajo de tesis doctoral [139], reportó las mejores condiciones de adsorción de As obtenidas a través de sus experimentos con su material (SBA-15 con NPs de Fe_2O_3). Decidiendo de esta manera realizar los experimentos con las condiciones señaladas en la **Tabla 14**:

Tabla 14. Condiciones utilizadas durante los experimentos de adsorción de arsénico.

Tiempo efectivo de contacto	90 minutos
pH	pH natural de la solución
Concentración inicial de la solución de As	0.03 ppm
Volumen de solución de As	150 ml
Cantidad de adsorbente utilizado	0.825g de grafeno impregnado con NPs de Fe_2O_3
Recuperación de adsorbente	Mediante filtración

Uno de los principales problemas de los materiales adsorbentes que se utilizan actualmente es su capacidad de adsorción, debido a que cuando estos son puestos a prueba

para eliminar concentraciones muy bajas de arsénico (menores a las 5 ppm), muchos de ellos reducen considerablemente su capacidad de adsorción, incluso llegan a presentar un efecto nulo de remoción [48]. Es por ello que, en esta parte de la experimentación, se propuso el reto de someter a prueba la capacidad de adsorción de nuestro material a una concentración inicial de 0.03 ppm. Esta concentración inicial de As fue planteada ya que las normas internacionales sobre la presencia de As en agua potable es menor a 0.01 ppm [9], [45] y la norma mexicana permite una concentración menor a 0.025 ppm [140]. Así, sí se logra disminuir esa concentración inicial de As podemos demostrar que nuestro material es un adsorbente con un gran potencial para la disminución de As en agua potable.

5.3.1. Experimentos de adsorción de arsénico

La capacidad de adsorción de As de los adsorbentes (x%Fe₂O₃/Grafeno), se evaluó utilizando un sistema por lotes con agitación constante por 90 minutos, donde en un vaso de precipitado se pusieron en contacto 150 ml de solución de As a una concentración inicial de 0.03 ppm y 0.825 g del material adsorbente. Para cada porcentaje en peso de Fe₂O₃ se realizó el experimento por duplicado para tener mayor exactitud y confiabilidad en los resultados de adsorción. Se inició la experimentación con lotes duplicados desde 2 hasta 5 por ciento en peso de Fe₂O₃, además, se realizó un lote de duplicado de grafeno sin impregnar, para que de esta forma se tuviera un testigo sobre la influencia de las NPs de Fe₂O₃ en la remoción de arsénico.

Con relación a la preparación de la solución de As, esta fue preparada usando agua desionizada y un estándar de H₃AsO₄ (Merck, 1000 ppm). El experimento se realizó a temperatura ambiente y a un pH natural. Una vez terminada la experimentación, se filtró la solución recuperando nuestro material adsorbente y el agua resultante de la filtración se mandó a analizar para determinar la concentración final de arsénico. El proceso de experimentación se observa en la **Figura 8**.

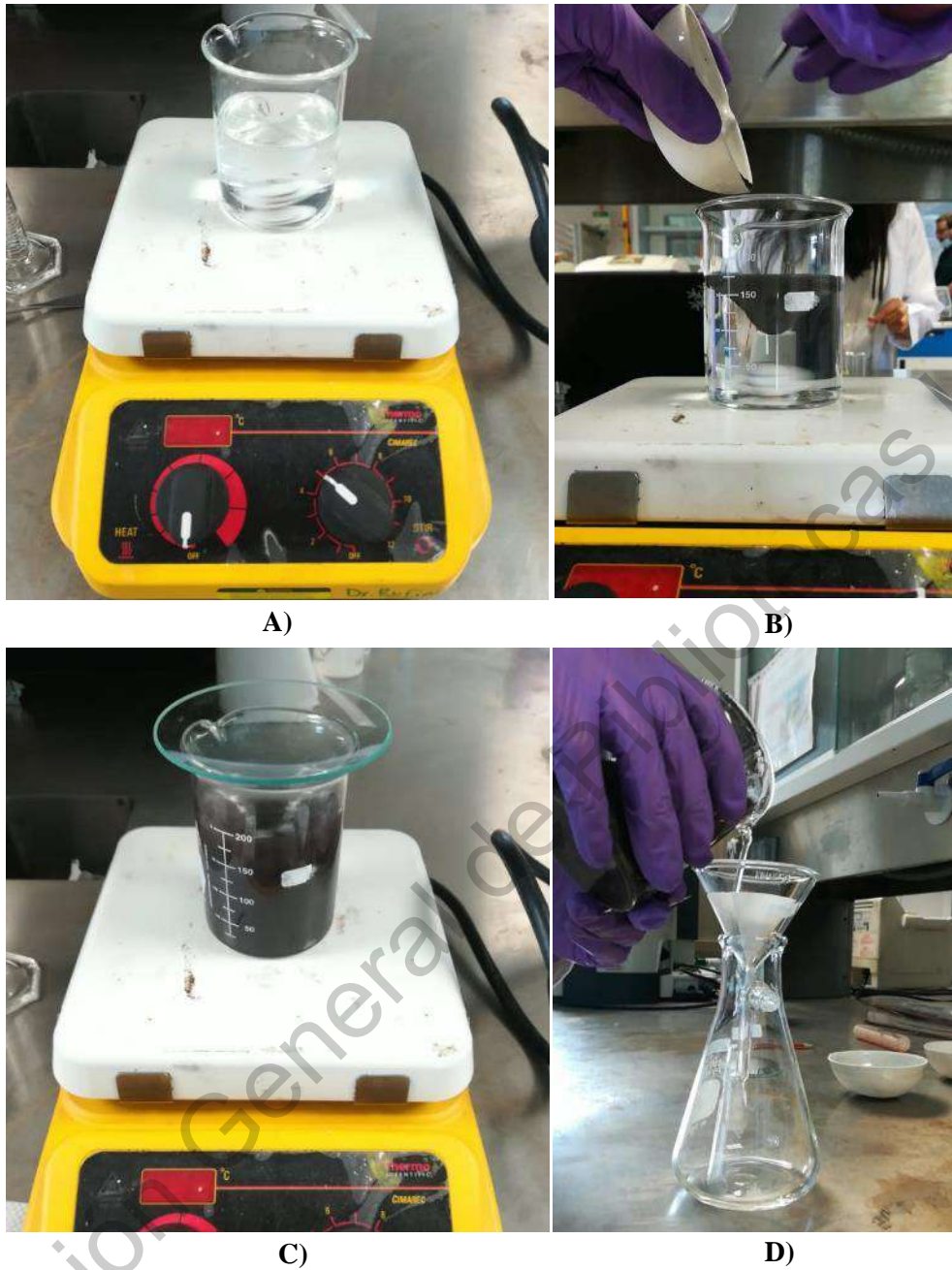


Figura 8. Metodología seguida para la experimentación de adsorción de As: A) se comienza la agitación constante de la solución de arsénico con una concentración de 0.03 ppm, B) se pone en contacto nuestro material adsorbente con la solución de arsénico, C) la agitación se incrementa para disolver el material adsorbente y el contacto sea homogéneo en toda la solución, D) finalizados los 90 minutos de contacto, se filtra la solución para que el líquido resultante sea mandado a un análisis de cuantificación de arsénico.

El análisis de cuantificación de As se mandó a realizar de manera externa y se reportó que se siguió la metodología establecida por la norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016,

en la cual se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés), esta técnica también es compatible con la norma internacional ISO 17378-2.

Una vez obtenidos los resultados del análisis de cuantificación de As se determinó la capacidad de remoción de As en términos de porcentaje (%), usando el promedio obtenido de los resultados por duplicado de adsorción de arsénico y el valor de la concentración inicial, de modo que queda la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Remoción de As} = 100 - \frac{100 * C_p}{C_i}$$

donde C_p es la concentración promedio y C_i es la concentración inicial.

5.3.2. Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016

La norma mexicana para el análisis de agua-medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-método de prueba (NMX-AA-051-SCFI-2016), establece el método de espectrofotometría de absorción atómica por medio de atomización por flama, horno de grafito, generador de hidruros y vapor frío para la medición de metales disueltos, totales, suspendidos y extractables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas [141].

Concordancia con normas internacionales:

Esta norma mexicana coincide básicamente con diferentes normas internacionales, en específico para el caso de la medición de As, la norma internacional con la que coincide es la ISO 17378-2: 2014 Water quality-Determination of arsenic and antimony-Part2: Method usign hydride generation atomic absorpion spectrometry (HG-AAS) [142].

6. Resultados y discusión

6.1. Síntesis y caracterizaciones del grafeno

Uno de los principales objetivos de esta investigación era la obtención de una metodología adecuada para la síntesis de grafeno de pocas capas que presentará excelentes características de morfología, tamaño y área superficial, para ser implementado como soporte de NPs de Fe_2O_3 para la disminución de arsénico. Para ello, se implementó un método de obtención de grafeno denominado exfoliación en fase líquida asistida con surfactante, aplicando sonoquímica y adicionalmente influenciado con un campo magnético durante el proceso completo de síntesis, con la finalidad de obtener un mayor grado de exfoliación y mejoramiento de la morfología del grafeno.

6.1.1. Uso de surfactante en fase líquida

Como ya se ha reportado, el proceso de exfoliación en fase líquida de hojuelas de grafito ha representado un método de obtención de bajo costo y escalable para la síntesis de monocapas de grafeno, es importante mencionar que se consideran monocapas de grafeno aquellas nanohojas o hojuelas que contienen un rango de dos a diez capas de grafeno. Para obtener excelentes resultados de exfoliación de grafito en fase líquida, a lo largo de los experimentos se utilizó el dodecilsulfato de sodio (SDS, sodium dodecil sulfate por sus siglas en ingles), el cual es un surfactante orgánico que otorga una gran estabilización y dispersión a las hojuelas de grafito. Durante la agitación de la solución de agua desionizada y grafeno se observó que las hojuelas de grafito se encontraban aglomeradas, pero al contacto con el SDS la solución se homogenizó y la dispersión fue total.

La asistencia de surfactantes en procesos de exfoliación de grafito ya ha sido reportada en trabajos de investigación y se han empleado diferentes tipos de surfactantes, obteniendo monocapas de grafeno con buenas propiedades y características [81], [88]. De acuerdo a la estructura del surfactante que se utilizó (**Figura 9**), se interpreta que la manera en la que éste actúa en la solución acuosa con el grafeno es de la siguiente: la parte hidrofóbica del surfactante es adsorbida mediante interacciones de Van der Waals en las hojuelas de grafito (u objetos no polares), mientras que la parte hidrofílica se disocia sobre las hojuelas de grafito brindándole una carga eficaz. De esta forma se logra dispersar y estabilizar las hojuelas de grafito gracias a la repulsión electrostática entre

hojuelas revestidas con surfactante. Este fenómeno ya ha sido reportado en trabajos como el realizado por Ronald J Smith y col [82], quienes dispersaron grafeno usando surfactantes de carácter iónico, aniónico y catiónico, demostrando que el grafeno se puede dispersar con ayuda de una gran variedad de surfactantes a bajas concentraciones. Además, el tamaño de las hojuelas dispersadas y el grado de exfoliación varía muy poco de un surfactante a otro.

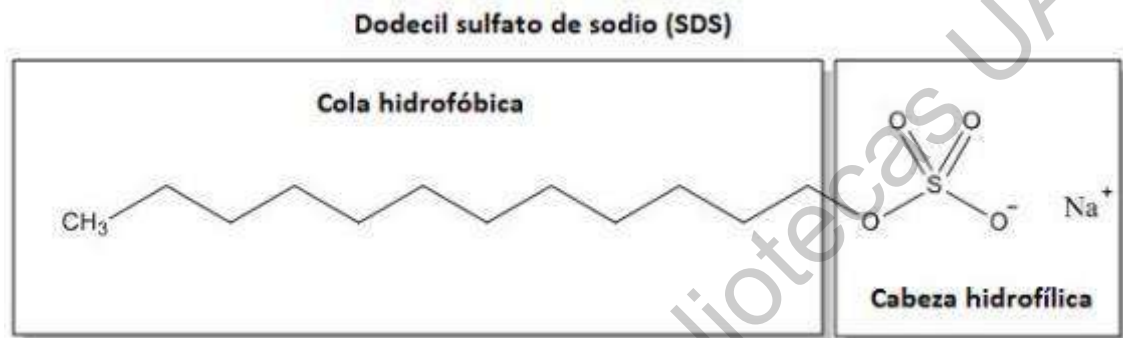


Figura 9. Estructura química del dodecil sulfato de sodio (Tomado de [143]).

6.1.2. Aplicación de sonoquímica y campo magnético

Una vez lograda la dispersión y estabilización de las hojuelas de grafito, se aplicaron diferentes condiciones de experimentación para obtener los mejores resultados de síntesis de grafeno de pocas capas (nanohojas de grafeno). Como se mencionó en la metodología, se diseñaron los experimentos de exfoliación aplicando sonoquímica y campo magnético con diferentes condiciones de síntesis (**Tabla 13**). Los mejores resultados se obtuvieron al aplicar una radiación ultrasónica de 75% de amplitud y una frecuencia de campo magnético de 100 Hz, lo que permitió tener un mayor grado de exfoliación (delaminación de grafeno), logrando obtener grafeno con pocas capas.

La amplitud de radiación ultrasónica juega un papel importante para la capacidad de exfoliación del grafeno, ya que a mayor amplitud la densidad de alta potencia y presión por centímetro cúbico es mayor, lo que se traduce como un efecto superior de cavitación. Esto provoca una generación continua de microburbujas cada vez más pequeñas que al implosionar o colapsarse generan un mayor grado de exfoliación de hojuelas de grafito, originando hojuelas de pocas capas de grafeno. La implosión de las microburbujas conlleva a la liberación de toda la energía acumulada (denominados micro-jets), ocasionando incrementos de temperatura instantáneos, por este motivo, se ideó la

aplicación de una ultrasonificación continua de un minuto por un periodo de cada quince minutos. De esta manera, se logró controlar la temperatura del medio acuoso durante la formación de las hojuelas de grafeno para poder evitar defectos en su estructura. En los siguientes puntos se desarrolla la evidencia obtenida de los espectros micro-raman, donde se determina la cantidad de capas de grafeno. Por otra parte, mediante los espectros de difracción de rayos X se evalúa el grado de exfoliación conseguida con las diferentes condiciones de obtención, para demostrar que las mejores condiciones de síntesis se consiguieron al aplicar 75% de amplitud de radiación ultrasónica mediante sonoquímica y una frecuencia de campo magnético de 100 Hz.

En cuanto a términos de tasa de producción de nanohojas de grafeno, se obtuvo una cantidad aproximada de 0.45 g de material resultante ya exfoliado, considerando que el uso total de hojuelas de grafito fue de 0.55 g. Al comparar este resultado con los reportados anteriormente en la **Tabla 10** de obtención de nanohojas de grafeno en fase líquida, se considera que se tiene una buena productividad de nanohojas de grafeno a través del método de obtención propuesto.

6.1.3. Determinación de capas de grafeno mediante análisis Micro-Raman

La espectroscopía Micro-Raman es una técnica versátil para determinar el número de capas del grafeno obtenidas por diferentes métodos de síntesis. Las posiciones de los números de onda, la forma y la intensidad de las bandas Raman del grafeno exfoliado varían por las diferentes condiciones de síntesis, por ejemplo, la oxidación, el dopaje, el desorden, el número de capas, el tamaño de las hojuelas y el ambiente que las rodea durante su síntesis [137]. El análisis micro-Raman se implementa como una medida cuantitativa para calcular estas características y, comúnmente, coinciden con los datos de microscopías. El láser monocromático en la espectroscopía Micro-Raman interactúa con fonones, vibraciones atómicas o moleculares, lo que provoca cambios en la energía del láser debido a la dispersión.

Se analizó el grafeno obtenido con las diferentes condiciones de experimentación propuestas y el material precursor para el grafeno (hojuelas de grafito), el resultado del análisis micro-Raman de las muestras se observa en la **Figura 10**.

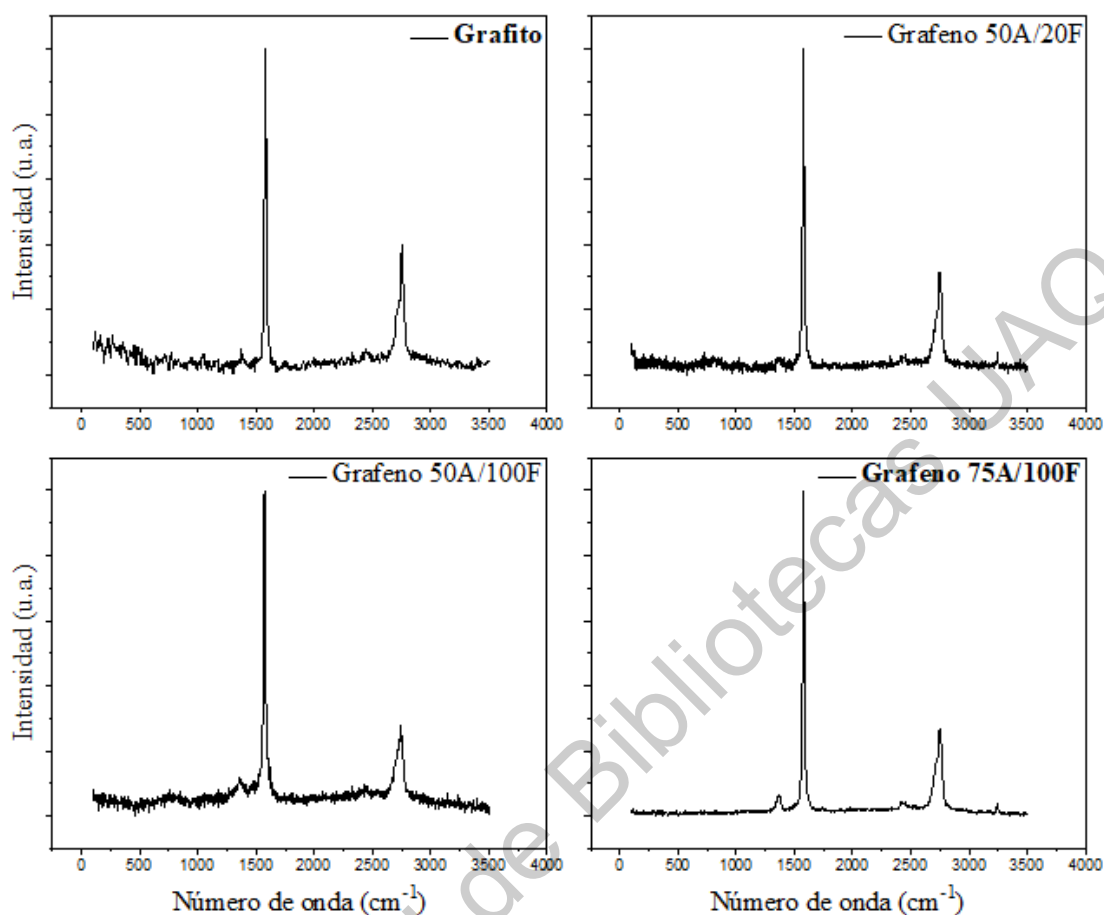


Figura 10. Espectros Micro-Raman de las hojuelas de grafito usadas como material precursor de grafeno y los espectros Micro-Raman obtenido con diferentes condiciones de amplitud de radiación ultrasónica (A) y frecuencia de campo magnético (F).

Para realizar un estudio más preciso de los resultados, el espectro Micro-Raman de la **Figura 11** corresponde al obtenido en condiciones de 75% de amplitud de ultrasonido y 100 Hz de frecuencia de campo magnético. En este espectro Micro-Raman se identifican de manera clara tres números de onda principales (D, G y 2D) y uno menos importante (G'), estos números de onda contienen información importante sobre propiedades estructurales y electrónicas del grafeno.

La banda activa Raman más importante en el grafeno, y otros alótropos de carbono sp^2 es la banda G, la cual surge como resultado de las vibraciones carbono - carbono asignada al estiramiento del enlace C-C. Esta banda se presentó en el espectro aproximadamente en 1577.9 cm^{-1} , teóricamente se presenta en 1580 cm^{-1} [144], este número de onda se

encuentra en la mayoría de los materiales grafiticos como el diamante, los nanotubos de carbono, el grafito pirolítico altamente ordenado y el carbono amorfo [136].

La banda D, la cual ha sido reportada en la literatura en 1350 cm^{-1} en espectros Raman de Grafeno [144], se presentó en 1360.95 cm^{-1} . Esta banda es resultado de los modos de vibración de los seis átomos de carbono que constituyen un anillo, requieren de un defecto para su activación y su intensidad se correlaciona con la densidad de defectos. De modo que la banda D del espectro podría representar pocos defectos en el grafeno sintetizado por su baja intensidad y su presencia es indicio de la formación de grafeno a través de este método de síntesis considerando que esta banda solo se presenta por el desorden o defectos en el grafeno [137].

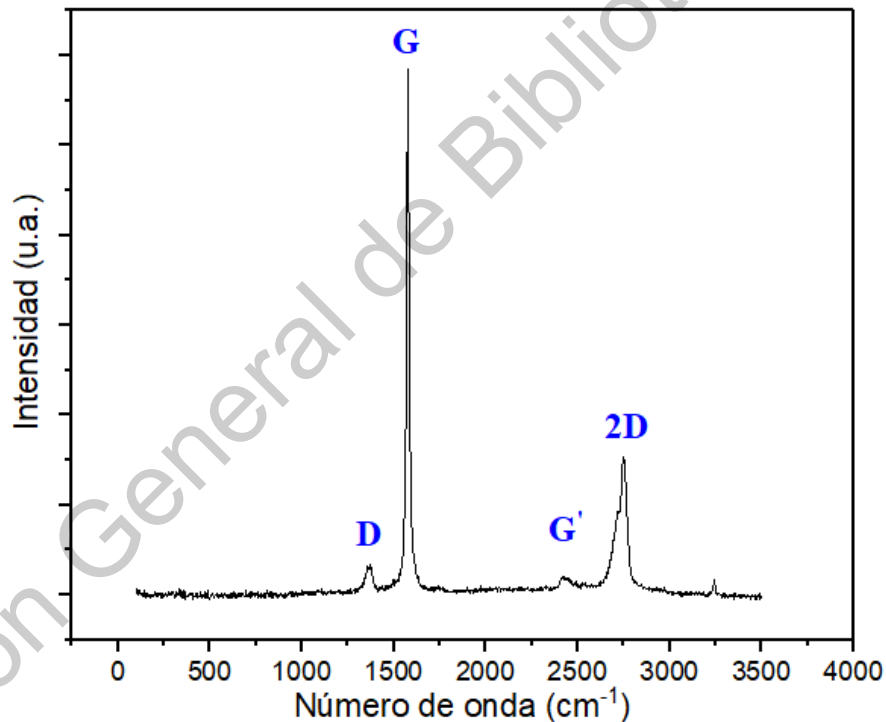


Figura 11. Espectro Micro-Raman del grafeno obtenido en condiciones de 75% de Amplitud y 100 Hz de frecuencia de campo magnético.

La banda 2D presente en 2748 cm^{-1} (teóricamente aparece en 2700 cm^{-1}) [144], se genera por la dispersión específica de dos fonones y representa la cantidad de grafeno monocapa presente en el material, entre más grande es la intensidad de la banda, mayor es la presencia de grafeno monocapa. En otras palabras, a medida que el número de capas apiladas de grafito va disminuyendo, debido a la exfoliación, la formación de grafeno de

pocas capas aumenta. Por ello, la intensidad de la banda 2D se intensifica y cambia a números de onda más bajos (sufrir un desplazamiento), por causa de los cambios en el entorno electrónico resultante de las interacciones entre capas adyacentes.

Este comportamiento se observó en los espectros micro-Raman del grafeno obtenido a diferentes condiciones (**Figura 12 a**), en el cual solo se analiza la banda 2D. Aquí se aprecia un desplazamiento cada vez más notorio conforme aumenta la amplitud de sonicación y la frecuencia del campo magnético, teniendo un desplazamiento máximo de 30.4 cm^{-1} , dado que el número de onda del grafito en la banda 2D fue de 2748 cm^{-1} y el del grafeno obtenido con 75% de amplitud y 100 Hz de frecuencia de campo magnético tuvo un número de onda 2717.6 cm^{-1} . A continuación, en la **Tabla 15** se registran esos desplazamientos obtenidos de la banda 2D para cada síntesis realizada.

Tabla 15. Desplazamientos obtenidos de la banda 2D del grafito y del grafeno obtenido a diferentes condiciones de síntesis.

Condiciones de obtención		Número de onda (cm^{-1})
Hojuelas de grafito		2748.0
50% de amplitud	20 Hz	50% de amplitud
50% de amplitud	50 Hz	50% de amplitud
75% de amplitud	100 Hz	75% de amplitud

Varios estudios sobre el interés de distinguir los espectros Raman del grafeno, multicapas de grafeno y grafito altamente ordenado, fueron realizados por Andrea C. Ferrari y col [145]–[147]. Ellos compararon dos análisis Raman usando longitudes de onda de 514 y 633 nm para el estudio de grafeno y grafito, e identificaron un desplazamiento y un cambio de intensidad de la banda 2D, la cual se desplaza a números de onda más bajos cuando el número de capas de grafeno disminuye. En la **Figura 12 a**) se observa este comportamiento. Este estudio nos ayuda a corroborar que la exfoliación de las hojuelas de grafito mediante el método de síntesis propuesto es adecuada para obtener un grafeno multicapa.

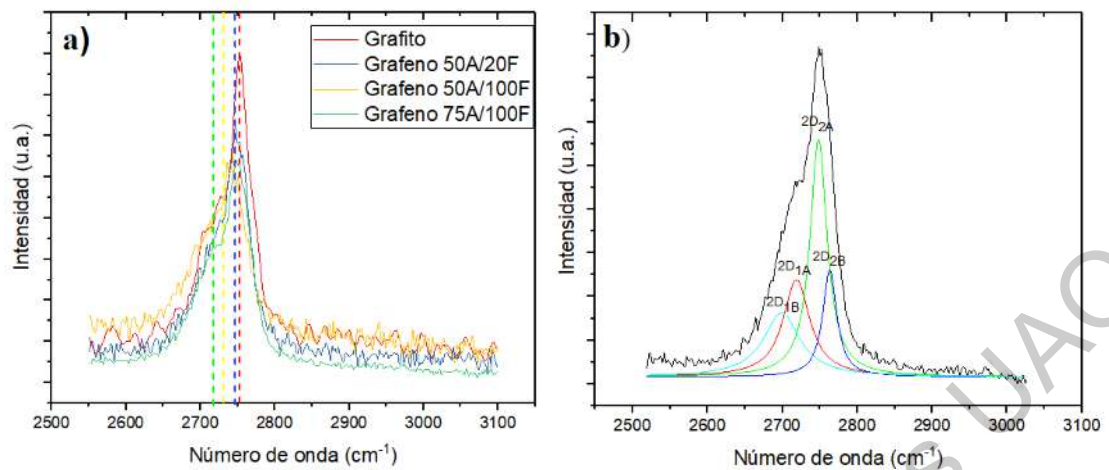


Figura 12. a) Espectro micro-Raman del grafeno obtenido a diferentes condiciones de síntesis, donde se puede evidenciar el desplazamiento de la banda 2D, b) Deconvolución de la banda 2D del grafeno obtenido con 75% de amplitud y una frecuencia de campo magnético

La determinación del número de capas se realizó al comparar los resultados obtenidos con los resultados reportados por Andrea C. Ferrari y col, se observó que la banda 2D resultante de nuestro análisis de Micro-Raman (**Figura 12 b**)), muestra una similitud en el desplazamiento y forma con las bandas 2D de cinco y diez capas de la **Figura 13 A**). Incluso en cuanto a su forma es semejante a la banda 2D de 5 capas. Para reforzar este resultado, se realizó una deconvolución a la banda 2D (**Figura 12 b**). La deconvolución es un método matemático utilizado para restaurar señales o datos que han sido degradados por cualquier proceso físico [148], en sentido estricto en este caso es utilizada para determinar los modos o componentes presentes en la banda 2D del grafeno, de acuerdo a la cantidad de modos presentes y su intensidad se determina la cantidad de capas de grafeno. La deconvolución se ha implementado utilizando un programa de procesamiento de señales utilizando un modelo Lorentziano.

Como resultado se obtuvieron cuatro componentes en la banda 2D del espectro micro-Raman, las cuales pudieron ser interpretadas gracias a la investigación realizada por Andrea C. Ferrari y col, donde llevaron a cabo el análisis y obtuvieron también las cuatro componentes denominadas: 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A} y 2D_{2B}, que específicamente para el grafeno de dos capas las componentes 2D_{1A} y 2D_{2A} presentan mayor intensidad que las otras dos componentes, este resultado se muestra en la **Figura 13 B**). Conforme a los modos obtenidos mediante la deconvolución realizada en esta investigación, se deduce

que la posibilidad de tener grafeno de alrededor de cinco capas es alta considerando que estos modos se presentan hasta máximo cinco capas de grafeno y las intensidades de los modos varían. Además, se ha reportado que es difícil distinguir entre los espectros Raman de grafeno mayor a cinco capas y el grafito altamente ordenado, pues estos son muy similares [145]. Esto se puede visualizar en la forma, desplazamiento e intensidad de las bandas 2D del grafeno de 10 capas y el grafito de la **Figura 13 A**).

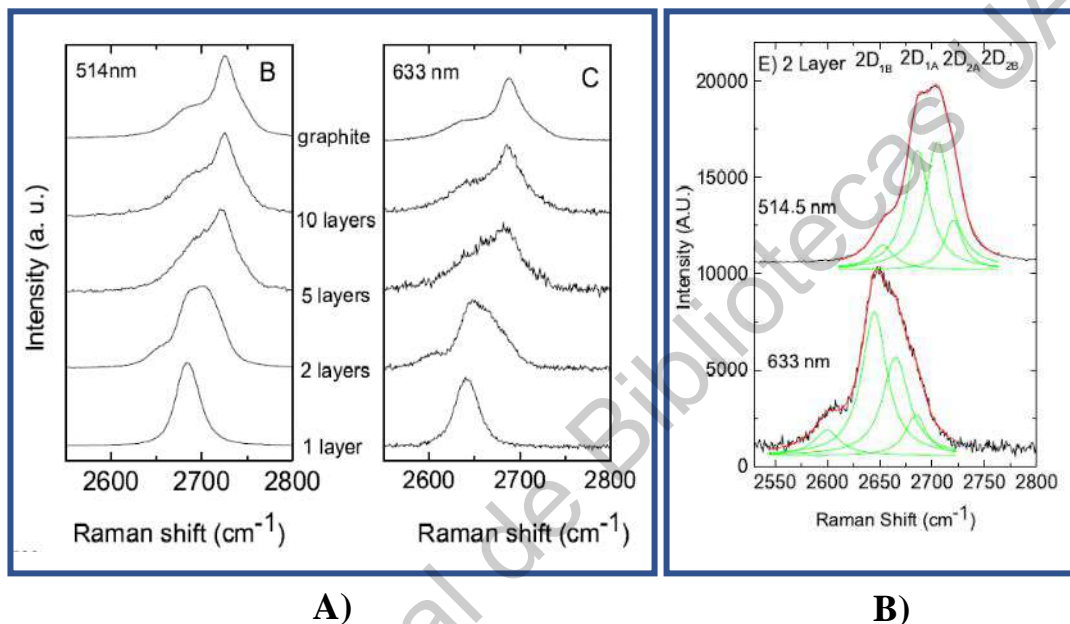


Figura 13. Resultados reportados por Andrea C. Ferrari y col: A) evolución de la banda 2D de los espectros Raman a una longitud de onda de 514 y 633 nm con respecto al número de capas, B) componentes presentes en la banda 2D del grafeno multicapa a 514 y 633 nm.

Por último, se observa el número de onda 2427.3 cm⁻¹ llamada G', este se origina por la combinación de modos de fonón acústico y óptico de la primera zona de Brillouin. Pero debido a su intensidad muy baja, no se utiliza para análisis espectral [136].

6.1.4. Evidencia de grado de exfoliación de las hojuelas de grafito mediante el análisis de difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, se logró comprobar el grado de exfoliación obtenida con base a las diferentes condiciones de síntesis para la exfoliación de grafito en fase líquida. Las primeras evidencias del grado de exfoliación se observaron con la disminución de las intensidades de reflexión de Bragg

en $2\theta = 26.41^\circ$ del grafito usado como precursor de hojuelas de grafeno, el cual fue identificado con el archivo ICDD-PDF #75-1621 que corresponde a una estructura hexagonal del grafito, esta reflexión identificada es el resultado de las interacciones electrónicas de las capas de grafito apiladas. Asimismo, la reflexión presente en $2\theta = 54.48^\circ$ se ve disminuida, esta reflexión es característica de la presencia de capas de grafeno 2D. En la **Figura 14** se observan las disminuciones de la reflexión en $2\theta = 26.41^\circ$ de cada experimento de exfoliación realizado.

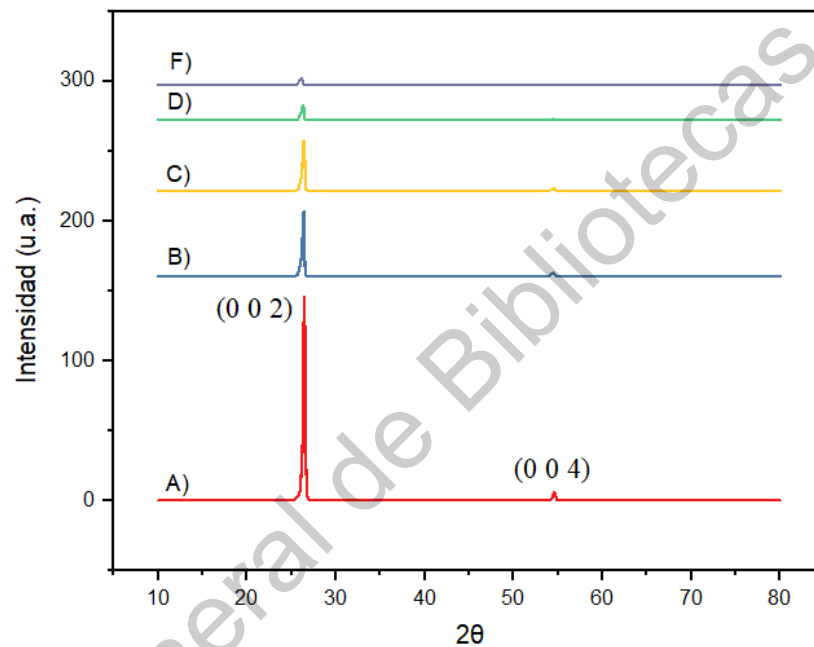


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X donde se muestra la disminución de la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41$, la cual da información de la cantidad de capas apiladas presentes en el grafito: A) grafito altamente ordenado, B) grafito exfoliado bajo condiciones de 50 A/ 20 Hz, C) grafito exfoliado bajo condiciones de 50 A / 50 Hz, D) grafito exfoliado bajo condiciones de 75 A / 50 Hz y finalmente F) grafito exfoliado bajo condiciones de 75 A / 100 Hz.

Con la técnica de DRX también se determinó que se tuvo un mayor grado de exfoliación aplicando un campo magnético de 100 Hz y una amplitud de radiación ultrasónica de 75%, consiguiendo reducir notablemente la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41^\circ$. Con ello, se interpreta que la delaminación de las capas de grafito fue efectiva, logrando convertir las capas apiladas de grafito en grafeno multicapa. Al analizar estos resultados obtenidos y corroborando con los análisis de Micro-Raman se tiene que el grafeno multicapa sintetizado es de aproximadamente de cinco a diez capas. Tanto el análisis de

Micro-Raman como el de DRX son estudios complementarios, con los cuales se comprueba la obtención de grafeno multicapa a través del método de exfoliación de grafeno en fase líquida asistida con surfactante y campo magnético. A continuación, en la **Tabla 16** se muestra la disminución de la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41^\circ$ a diferentes condiciones de síntesis.

Tabla 16. Disminución de la intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41$ a diferentes condiciones de síntesis.

Condiciones de síntesis		Intensidad de la reflexión $2\theta = 26.41$
Amplitud de radiación ultrasónica	Frecuencia de modulación de campo magnético	(u.a.)
50 %	20 Hz	46.5269
50 %	50 Hz	35.9686
50 %	100 Hz	10.7293
75 %	100 Hz	4.9657
Grafito altamente ordenado		145.875

Otro factor importante para determinar la obtención de grafeno multicapa es el desplazamiento hacia ángulos menores de las reflexiones de Bragg, dado que este desplazamiento es el resultado de la aplicación de una frecuencia de campo magnético y amplitud de radiación ultrasónica mayor. Así como en los análisis Micro-Raman, el desplazamiento a números de onda menores es señal de la formación de grafeno multicapa, la difracción de rayos X también mostró este fenómeno [137], [138]. Al analizar el difractograma de DRX del grafito en la **Figura 14**, se identificó a través del archivo ICDD-PDF #75-1621 que las reflexiones de Bragg en $2\theta = 26.41^\circ$ y 54.48° corresponden a los planos cristalográficos (0 0 2) y (0 0 4) respectivamente, estos planos cristalográficos están relacionados con la distancia interplanar entre las capas apiladas de grafito y el desplazamiento hacia ángulos menores de estas dos reflexiones representa el aumento en la distancia interplanar por causa de la delaminación inducida por el método implementado. Por lo tanto, el desplazamiento observado en las diferentes condiciones de obtención del grafeno representa la separación de las capas de grafito dando paso a

multicapas de grafeno. En la **Figura 15** se observa el desplazamiento mencionado anteriormente tanto para la reflexión $2\theta = 26.41^\circ$ como para $2\theta = 54.48^\circ$.

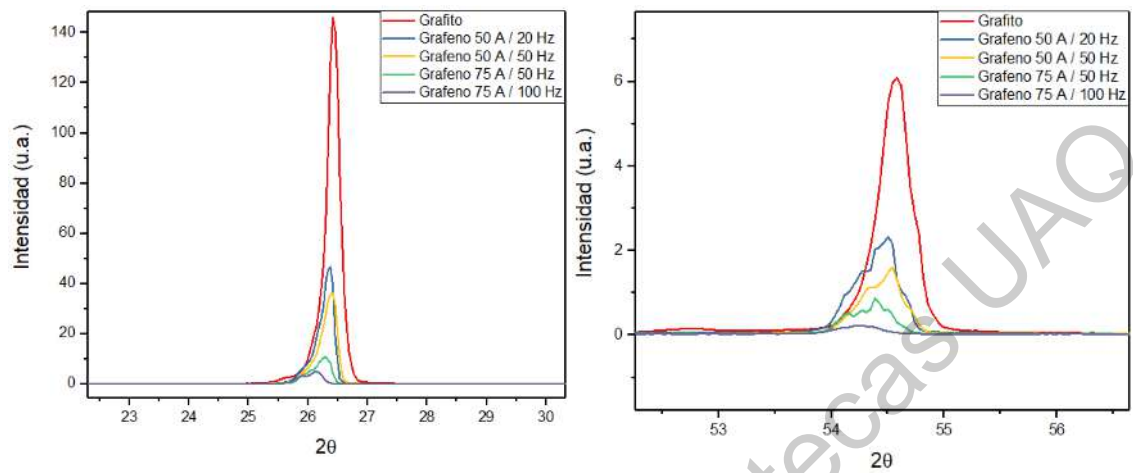


Figura 15. Desplazamiento de las reflexiones a ángulos menores ocasionados por la delaminación de capas de grafito.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6.1.5. Influencia del campo magnético en la morfología superficial del grafeno

A través de las imágenes obtenidas por microscopía FE-SEM se logró observar la influencia del campo magnético en la síntesis de grafeno multicapa. Se analizaron dos muestras con la única diferencia que una de ellas no fue asistida por campo magnético durante la exfoliación en fase líquida del grafito, la frecuencia utilizada en la muestra asistida con campo magnético fue de 100 Hz. En cuanto a las demás condiciones de síntesis fueron las mismas (uso de surfactante y radiación ultrasónica al 75% de amplitud).

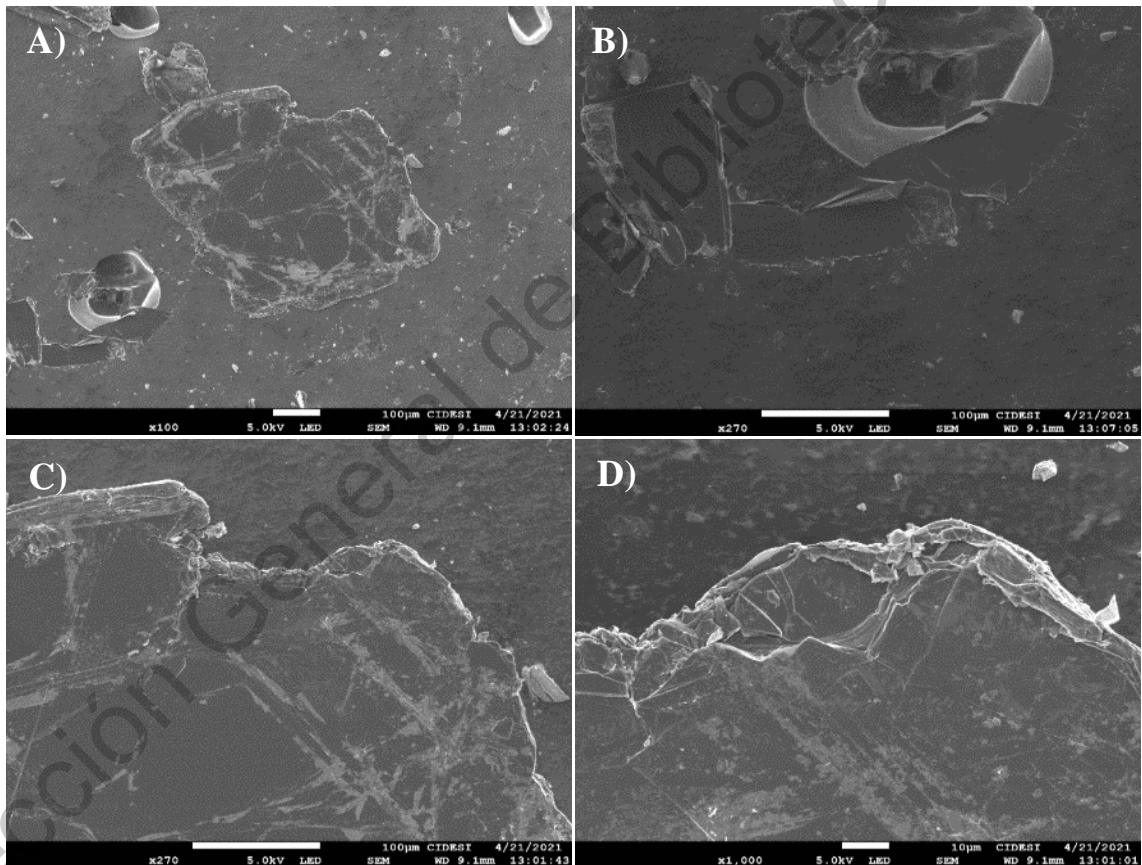


Figura 16. Imágenes resultantes de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para la exfoliación de las hojuelas de grafito sin asistencia de campo magnético: A) hojuela de grafeno con defectos en su superficie, B) tamaño irregular de las hojuelas, C) y D) muestran los bordes de la superficie con daños y defectos, además de una forma irregular

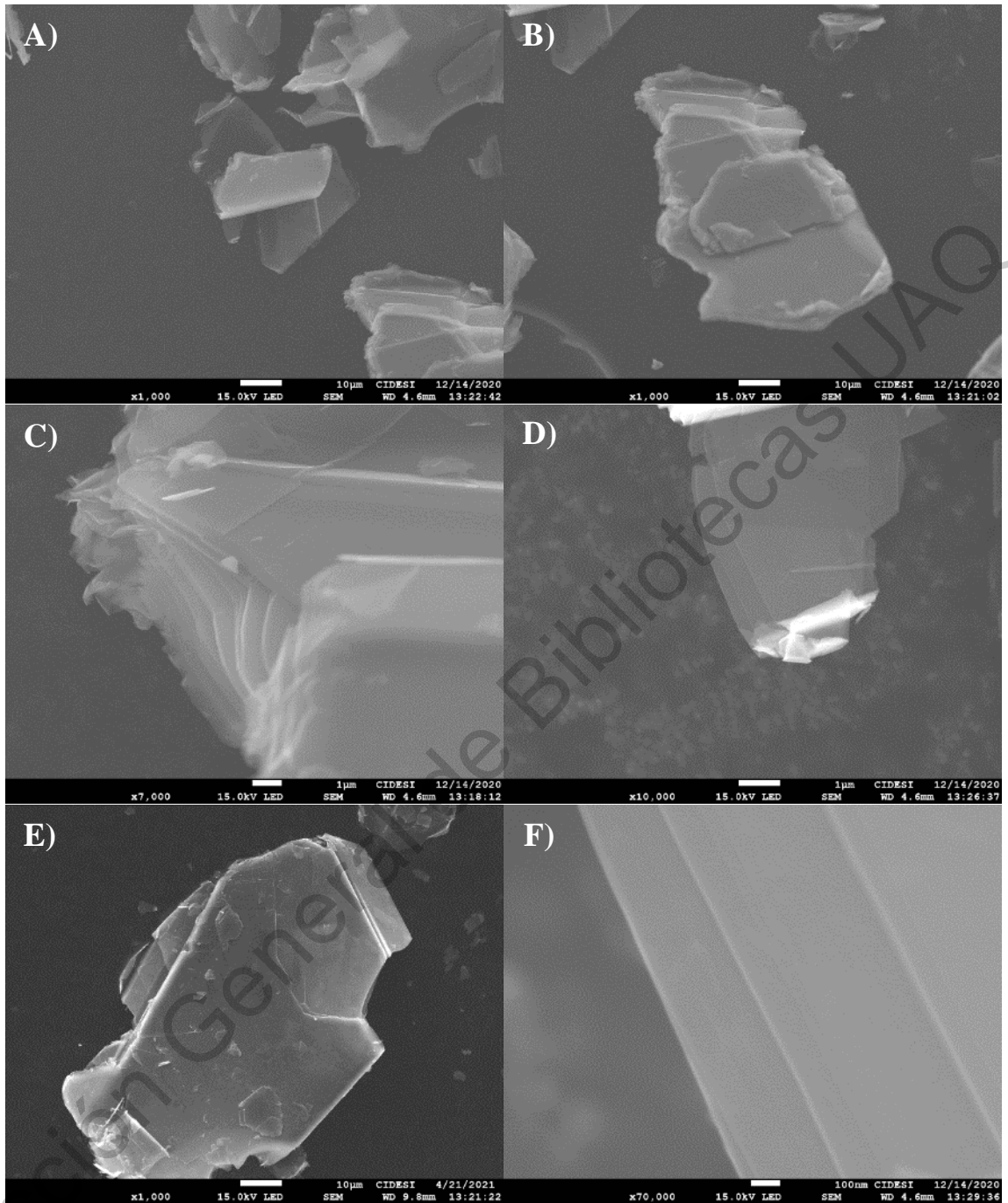


Figura 17. Imágenes resultantes de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para la exfoliación de las hojuelas de grafito asistida con campo magnético a una frecuencia de 100 Hz: A) imagen de una hojuela de tres capas de grafeno, B) y E) hojuelas de grafeno con una superficie y bordes sin daño, C) hojuela de grafeno con aproximadamente 10 capas, D) hojuela de grafeno con tres capas, F) visualización a un aumento de x70000 de las tres capas de grafeno de la imagen D).

Las imágenes resultantes demostraron que la morfología superficial del material asistido con campo magnético resultó de mejor calidad que la morfología superficial del material que no fue influenciado por el campo magnético. También, se observó un tamaño más homogéneo de las “hojuelas de grafeno” resultantes de la exfoliación y campo magnético. En la **Figura 16** se observa la superficie de las hojuelas de grafeno con un daño considerable tras la exfoliación, además, los bordes de la superficie se ven fracturas y con una forma irregular. Sin embargo, en la **Figura 17** se observan las hojuelas con una superficie lisa sin ningún daño estructural o fractura, al igual que los bordes de la superficie. Con la asistencia de campo magnético se logró también obtener hojuelas de grafeno con hasta tres capas como se muestra en la **Figura 17 A) y D)**.

Como se observó en el desarrollo de los antecedentes, se ha demostrado que la aplicación de un campo magnético durante la síntesis de materiales nanoestructurados presenta resultados muy favorables en la orientación cristalinas, el tamaño, la morfología y en la mejora de las propiedades electrónicas y magnéticas de los materiales [63], [126], [149], [150]. Las mejoras reportadas son consecuencia de varios fenómenos resultantes de la interacción del campo magnético con los materiales, por ejemplo, se presume que la fuerza de Lorentz parece ser efectiva en la mejora de las propiedades magnéticas y en la cristalinidad de la síntesis de magnetita bajo un campo magnético externo [131]. Otros fenómenos descritos en la literatura señalan que las fuerzas y momentos de torsión creados por el campo magnético provocan un mayor control en la orientación cristalina de NPs de ferrita de cobalto [128]. También, se han estudiado las mejoras en el autoensamblaje y nucleación de nanocables de níquel por la acción del campo magnético [126]. En el **Apéndice B**, se da información de algunos de los fenómenos inducidos por campos magnéticos.

En esta investigación gracias a las imágenes obtenidas por la microscopía FE-SEM se observó la influencia de la aplicación del campo magnético en la síntesis del grafeno. Además, en la metodología desarrollada de obtención de grafeno, se determinó que las condiciones que favorecieron a la obtención de hojuelas de grafeno con un rango de cinco a diez capas, con buena morfología, tamaño y topología superficial fueron con la aplicación de 75% de amplitud de radiación ultrasónica y una frecuencia de campo magnético de 100 Hz.

6.2. Impregnación y caracterización de NPs de óxido férrico en la superficie del grafeno

6.2.1. Análisis micro-Raman

El análisis micro-Raman permitió determinar la presencia de un crecimiento de nanopartículas de óxido férrico al impregnar la superficie del grafeno y posteriormente someterlo a un tratamiento térmico de secado y calcinado con la finalidad de dar paso al crecimiento de NPs de Fe_2O_3 . Como se mencionó en la metodología, se mejoró la superficie del grafeno con cuatro diferentes porcentajes en peso de Fe_2O_3 , con el propósito de determinar cuál de las cuatro impregnación mostraba mejor resultado en la adsorción de As. Al analizar las respuestas vibrónicas de los enlaces moleculares del material adsorbente a través de la espectroscopia micro-Raman, la respuesta de los fonones mostrada en la **Figura 18** es indicativa de nuevos números de onda presentes en el grafeno, las señales se perciben tenuamente, debido a que la banda G del grafeno tiene una alta intensidad.

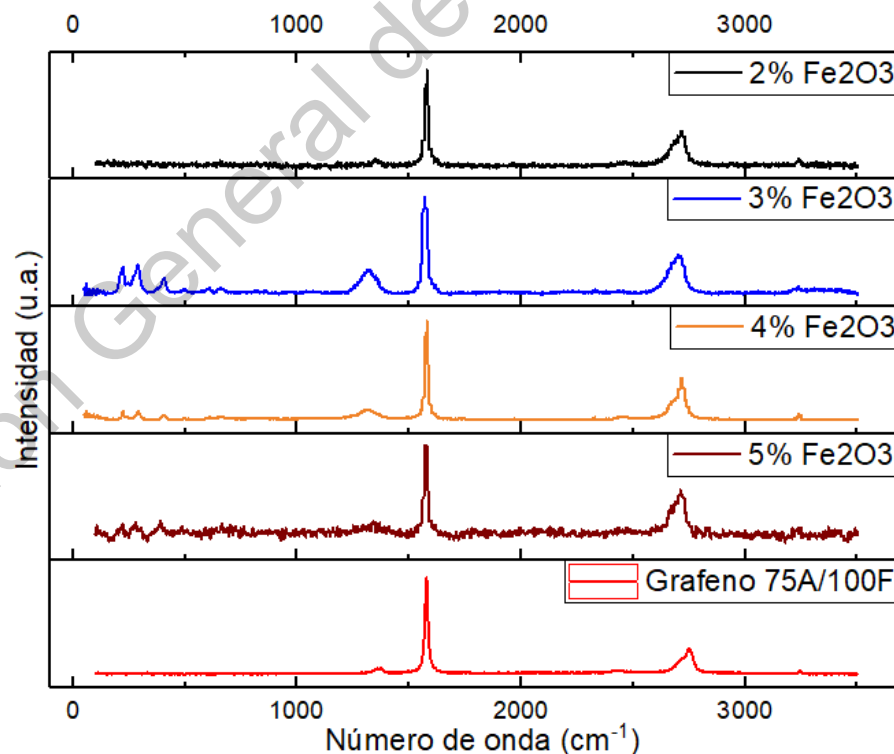


Figura 18. Comparación de los espectros micro-Raman del grafeno sin impregnar y las impregnaciones con diferentes porcentajes en peso de Fe_2O_3 .

Para poder obtener mejores espectros micro-Raman se volvió a realizar el análisis, pero ahora por más tiempo y con un barrido más preciso de las muestra de 3 y 4% en peso de Fe_2O_3 . Gracias a ello, se logró observar con mayor claridad la presencia de nuevos números de onda en un rango de 200 a 700 cm^{-1} . En la **Figura 19 A)** se identifican los números de onda 225, 291, 404, 494, 609 y 660 cm^{-1} mientras que para la **Figura 19 B)** se identificaron los siguientes números: 224, 290, 407, 496, 606 y 660 cm^{-1} .

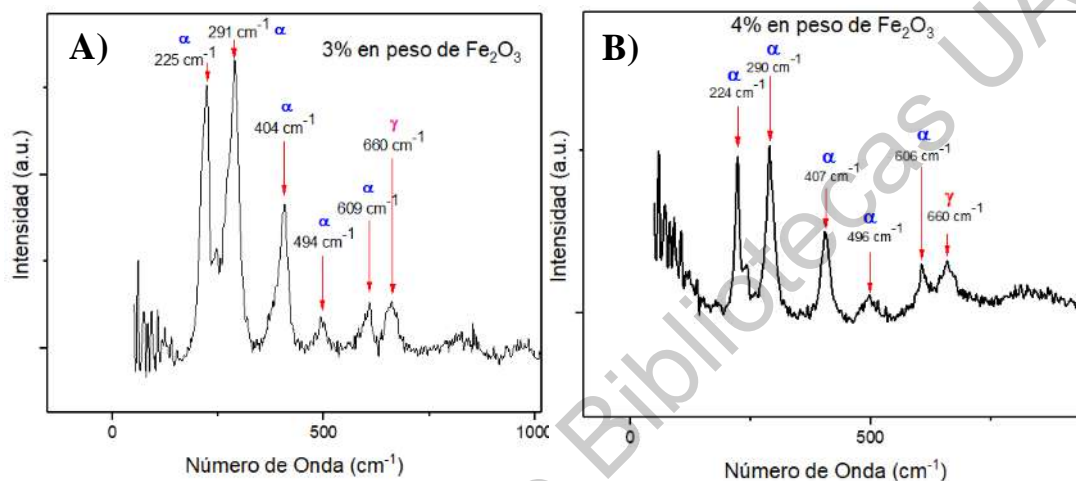


Figura 19. Espectros micro-Raman del grafeno impregnado mostrados en un rango de número de onda de 0 a 1000 cm^{-1} para la identificación de la estructura de Fe_2O_3 formada: A) grafeno impregnado con 3% Fe_2O_3 y B) grafeno impregnado con 4% Fe_2O_3 .

Los números de onda se compararon con los reportados en la literatura y se identificó el crecimiento de dos estructuras: la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, analizando estos resultados se determinó que se tuvo un crecimiento preferencial de la estructura del óxido de hierro denominado hematita [151], [152]. En la **Tabla 17** se muestran los números de onda obtenidos en los espectro micro-Raman comparados con los registrados en la literatura [151].

Para reforzar la posición de haber presentado un crecimiento preferencia de la estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encontró que la hematita pura pertenece al grupo espacial R-3c y tiene siete modos de fonones característicos en el espectro Raman, de los cuales, tiene dos modos de fonón A_{1g} (227.12 y 494.14 cm^{-1}) y cinco modos de fonón E_g (245.73, 292.74, 299, 409 y 609.4 cm^{-1}). En el espectros obtenido del grafeno impregnado con Fe_2O_3 se identificaron dos modos de fonón A_{1g} en 225 y 494 cm^{-1} , y 3 modos de fonón E_g en 291,

407 y 609 cm^{-1} [153], el restante pertenece a una vibración característica de la maghemita en 660 cm^{-1} .

Tabla 17. Comparación de números de onda del óxido férrico Fe_2O_3 .

Números de onda obtenidos para las muestras de 3 y 4 % en peso de Fe_2O_3 (cm^{-1})		Números de onda publicados para la Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cm^{-1})		Números de onda publicados para la Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cm^{-1})	
3 %	4 %	227	225	265	350
225	224	245	245	300	505
291	290	293	295	345	660
404	407	298	415	515	710
494	496	414	500	645	1425
609	606	501	615	670	
660	660	612	1320	715	

6.2.2. Análisis de difracción de rayos X

En la **Figura 20** se muestran los patrones de DRX del grafeno sin impregnar y el decorado con cuatro diferentes cargas de Fe_2O_3 .

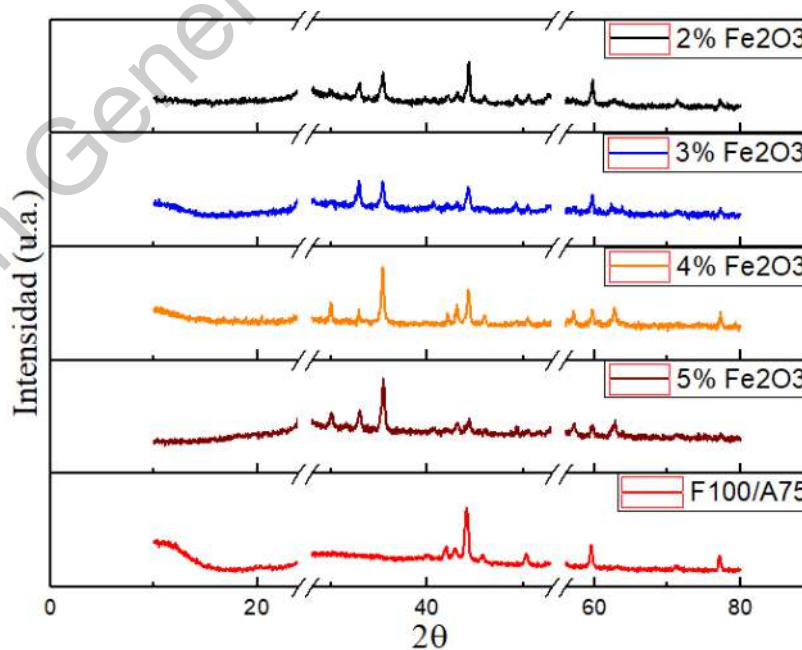


Figura 20. Patrones de DRX del grafeno sin impregnar y los impregnados con diferentes % en peso de Fe_2O_3 .

Sin embargo, tal y como sucedió en los análisis de micro-Raman la intensidad de la reflexión de Bragg en $2\theta = 26.41^\circ$ es muy alta, por lo cual, se hace difícil la identificación de las reflexiones del Fe_2O_3 . Por lo tanto, se optó por hacer un procesamiento del difractograma de rayos X descartando las altas intensidades de las reflexiones del grafeno permanentemente, para lograr así, la identificación de la formación del Fe_2O_3 a través de las nuevas reflexiones tal y como se observa en la **Figura 20**. Estas reflexiones de Bragg se encuentran en 2θ igual a 30.03, 32.99, 35.48, 40.61, 49.30, 57.2, 62.82 y 63.84° .

Para lograr un mejor análisis se repitió el estudio de DRX de la muestra de grafeno impregnado con 5% en peso de Fe_2O_3 por un tiempo de análisis de dos horas. El patrón de DRX resultante se muestra en la **Figura 21**.

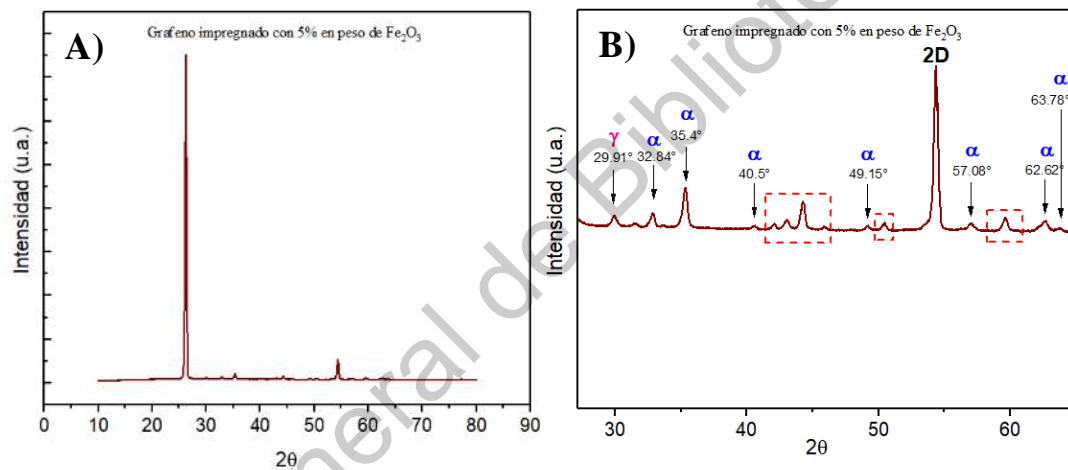


Figura 21. A) Patrón de DRX del grafeno impregnado con 5% de Fe_2O_3 . B) Identificación de fases en el patrón de DRX del grafeno impregnado con 5% Fe_2O_3 , las difracciones señaladas con un cuadro rojo punteado son correspondientes al grafeno.

Las reflexiones de Bragg identificadas se muestran en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Reflexiones de Bragg identificadas en el análisis del patrón de difracción de rayos X del grafeno impregnado con 5% de Fe_2O_3 y su coincidencia con los PDF's de la hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #33-0644) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #39-1346).

Reflexiones de Bragg identificadas del grafeno impregnado con Fe_2O_3 (2 θ)	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS file, No. 33-0644) (2 θ)	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS file, No. 39-1346) (2 θ)
29.91	24.1	30.2
32.84	33.2	35.6
35.40	35.6	57.3
40.50	40.9	62.9
49.15	49.5	
	54.1	
57.06	57.6	
62.62	62.4	
63.78	64.0	

De las ocho reflexiones de Bragg identificadas, siete de ellas corresponden a la fase de la hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #33-0644) y solo una reflexión coincide con la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF #39-1346) [107]. Con los análisis de DRX realizados se complementa la información obtenida mediante el análisis de micro-Raman, puesto que ambos espectros arrojaron la formación de dos fases de óxido férrico, la hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo, existe mayor presencia de la fase de hierro denominada hematita. Esto tiene sentido debido a que en trabajos de investigación sobre el crecimiento de NPs de Fe_2O_3 la formación de la hematita y maghemita se da en rangos de tratamientos térmicos muy similares, entre 300 y 660°C [153]–[155]. En esta investigación se llevó a cabo un tratamiento térmico de 110°C para el secado y posteriormente se elevó la temperatura a 500°C para promover la formación de las NPs de Fe_2O_3 , lo que condujo al crecimiento de NPs de Fe_2O_3 en la superficie del grafeno con una estructura preferencial de hematita.

En algunos estudios se ha reportado que el crecimiento de las NPs de Fe_2O_3 sobre el grafeno se debe gracias a su alta área superficial y el tipo de hibridación que tienen sus

enlaces C - C, la cual corresponde a una hibridación sp^3 . En ella la presencia de electrones π desapareados facilita el transporte rápido de electrones desde la banda de conducción de las NPs de Fe_2O_3 a las hojuelas de grafeno, logrando establecer fuertes interacciones entre el carbono de las hojuelas de grafeno y el oxígeno presente en las NPs de Fe_2O_3 (C-O-Fe). Adicionalmente, las reacciones redox dentro de las especies de hierro Fe^{3+}/Fe^{2+} de las NPs de Fe_2O_3 en conjunto de las interacciones C-O-Fe comprueban el crecimiento de estas NPs sobre las hojuelas del grafeno [156].

Dirección General de Bibliotecas UAO

6.2.3. Análisis FE-SEM

Se hizo uso del análisis FE-SEM para el estudio de las NPs de Fe_2O_3 sobre la superficie del grafeno para determinar su morfología y crecimiento, pues es importante conocer el sitio dónde se dio el crecimiento porque de ello depende la efectividad de las NPs de Fe_2O_3 para remover el arsénico presente en el agua. En la **Figura 22** se observa que la impregnación del grafeno fue homogénea, debido a que se observa una distribución de NPs sobre las hojuelas de grafeno que probablemente pertenezcan a las NPs de Fe_2O_3 .

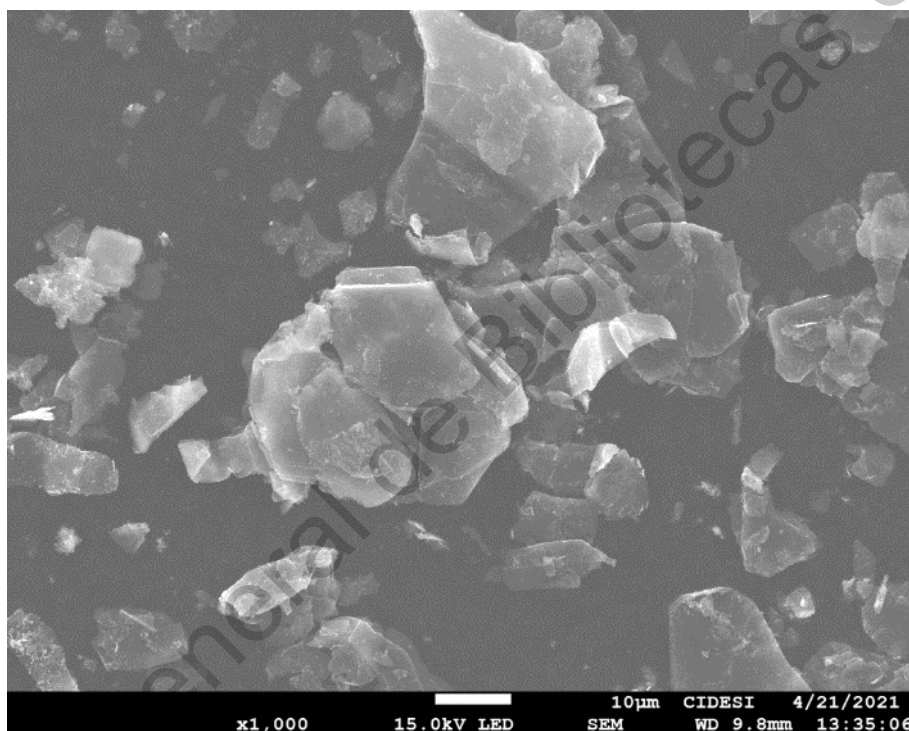


Figura 22. Microscopia FE-SEM que muestra la distribución de las NPs de Fe_2O_3 sobre las hojuelas de grafeno.

En cuanto a la preferencia del crecimiento de las NPs de Fe_2O_3 se observa en la **Figura 23 A)** que hubo un crecimiento notable entre las capas de grafeno y sus bordes, y en algunos casos se dio un crecimiento aglomerado. Sin embargo, también se presentó el crecimiento de las NPs de Fe_2O_3 sobre la superficie superior de las hojuelas de grafeno, pero con menor presencia de estas.

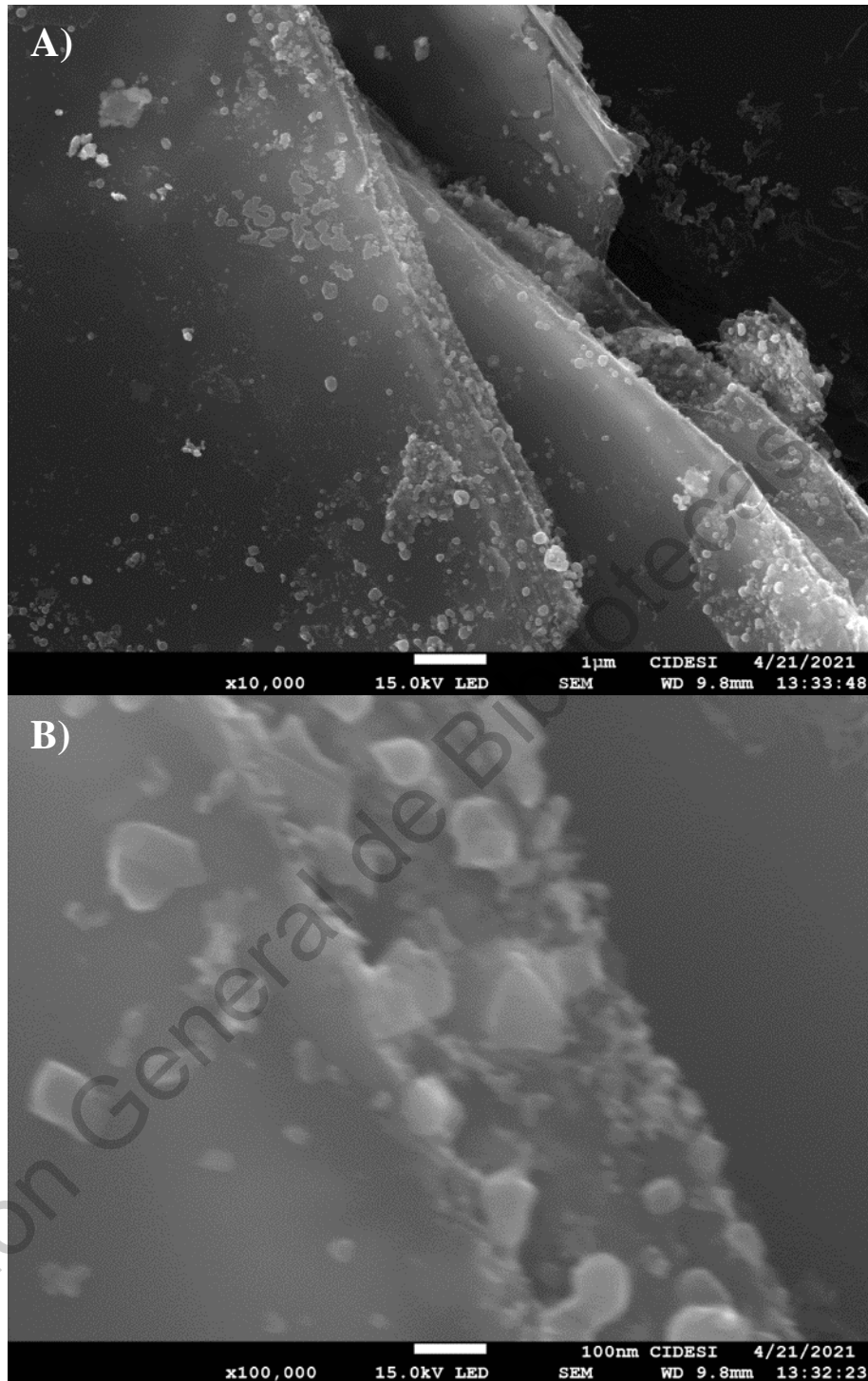


Figura 23. A) Micrografía FE-SEM del crecimiento de NPs de Fe_2O_3 entre capas de las hojuelas de grafeno, la mayoría de las hojuelas presentan el crecimiento de las NPs en sus bordes. B) Morfología y tamaño de las NPs de Fe_2O_3 .

Finalmente, en relación a la morfología y tamaño de las NPs de Fe_2O_3 se observa en la **Figura 23 B)**, que presentan una morfología hemisférica y van de un rango de tamaño de los 10 a los 100 nm.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6.3. Análisis de adsorción de arsénico

El diseño de los experimentos de remoción de arsénico con los materiales adsorbentes fue realizado por lotes y por duplicado en una solución acuosa de arsénico, la cual fue preparada a una concentración inicial de 0.03 ppm. El orden en el que se llevó a cabo los experimentos fue el siguiente:

- Solución de arsénico en contacto con grafeno sin impregnar.
- Solución de arsénico en contacto con grafeno impregnado con 2% de Fe_2O_3 .
- Solución de arsénico en contacto con grafeno impregnado con 3% de Fe_2O_3 .
- Solución de arsénico en contacto con grafeno impregnado con 4% de Fe_2O_3 .
- Solución de arsénico en contacto con grafeno impregnado con 5% de Fe_2O_3 .

Los experimentos de adsorción se realizaron por duplicado con la finalidad de obtener una buena reproducibilidad de los resultados de remoción de arsénico, por lo que se realizó un promedio de los resultados de los dos experimentos llevados a cabo para tener valores globales de la adsorción de As. Como se mencionó anteriormente, la determinación de la concentración final de As se hizo a través de los resultados de los análisis de espectroscopia de absorción atómica realizada a las muestras obtenidas después del contacto con el material adsorbente. En la **Tabla 19** se muestra la eficiencia de remoción y el promedio de eficiencia obtenido de los experimentos de adsorción realizados.

Tabla 19. Resultados de experimentación de adsorción de arsénico.

	Experimento de adsorción 1	Experimento de adsorción 1	Promedio de E ₁ y E ₂
% en peso de Fe_2O_3 / Grafeno	Eficiencia de remoción (%)	Eficiencia de remoción (%)	Eficiencia de remoción (%)
2	40.909	31.578	36.5853
3	40.909	31.578	36.5853
4	45.454	42.105	43.902
5	63.6363	63.1578	63.4146
Grafeno sin impregnar	15.909	2.6315	9.756

Al analizar los datos de la **Tabla 19** se determinó que resultados de los experimentos de adsorción fueron muy semejantes, por lo que la reproducibilidad de los experimentos y

confiabilidad de los resultados es buena. Por ello, se decidió reportar los valores globales (promedio) de la eficiencia y disminución de As. En la **Figura 24 A)** se muestra la disminución de la concentración de arsénico debido al aumento del porcentaje de óxido férrico en el grafeno y en la **Figura 24 B)** la eficiencia de remoción de arsénico de los materiales adsorbente.

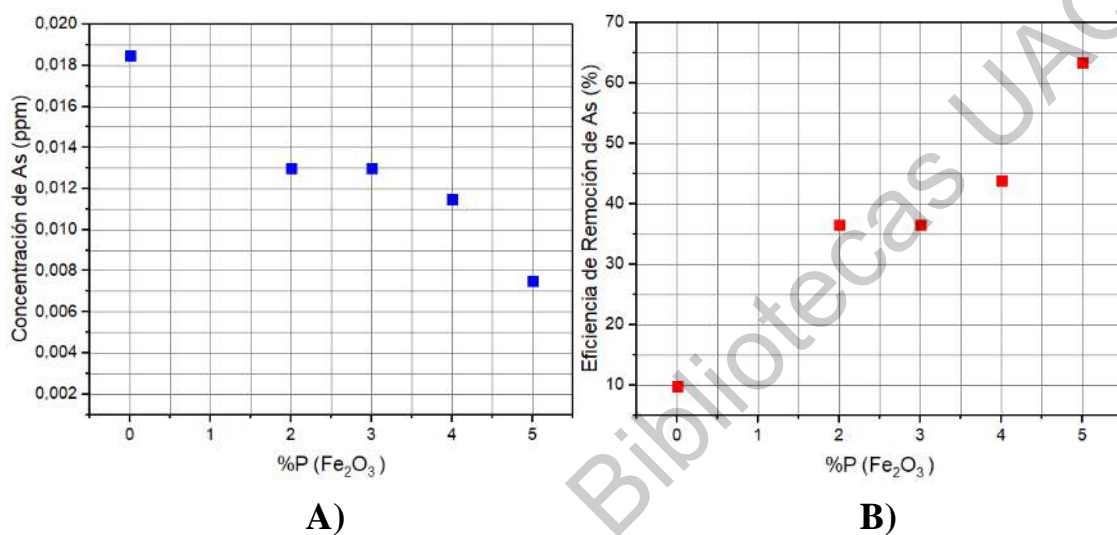


Figura 24. Resultados de los experimentos de adsorción de As para una concentración inicial de 0.03 ppm a través del grafeno mejorado con diferentes porcentajes en peso de óxido férrico: A) Disminución de la concentración de As, B) eficiencia de remoción de As.

Con base a ello, se determinó que el grafeno con 5% de óxido férrico tuvo la mejor capacidad de remoción de arsénico, ya que logró una eficiencia del 63.4146 %, disminuyendo la concentración inicial de arsénico de a 0.0075 ppm. Se observó que los cuatro adsorbentes (2, 3, 4 y 5% en peso de óxido férrico) tienen la capacidad de bajar la concentración de arsénico por debajo de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, la cual establece una concentración permisible de 0.025 ppm (25 µg/L) en agua potable, sin embargo, el grafeno con 5% en peso de óxido férrico también presentó la capacidad de bajar la concentración de arsénico por debajo de lo permitido por la norma internacional (WHO), la cual establece una concentración máxima de arsénico de 0.01 ppm (10 µg/L) en agua potable. De esta manera se logró mostrar que los materiales compuestos de grafeno y NPs de óxido férrico son unos adsorbentes competitivos y eficientes para la remoción de arsénico en agua.

La capacidad de adsorción del grafeno se vio influenciada por su mejoramiento con NPs de óxido férrico, pues se observó que el grafeno sin impregnar tuvo muy bajos niveles de eficiencia y remoción de As, mostrando una eficiencia del 9.756%. Es importante mencionar que la capacidad de adsorción del grafeno impregnado con NPs de óxido férrico es atribuida a una alta área superficial que ofrecen las hojuelas de grafeno, la cual influye directamente en los sitios activos de adsorción en su superficie y muestra una excelente capacidad de adsorción para iones de metales pesados y compuestos orgánicos, gracias a su conjugación π - π que le brinda su estructura. Aunado a ello, la presencia de NPs de óxido férrico sobre su superficie ayuda a mejorar las propiedades de adsorción debido a que le brindan más sitios activos para la remoción de arsénico [154], [157].

Dirección General de Bibliotecas UNO

7. Conclusiones

Este proyecto de investigación puede ser dividido en tres secciones sumamente importantes. La primera comprende el desarrollo de una metodología adecuada para la obtención de grafeno mediante la exfoliación en fase líquida de hojuelas de grafito con la asistencia de surfactante y campo magnético. La segunda parte conlleva el mejoramiento de la superficie del grafeno con la impregnación de NPs de Fe_2O_3 para la disminución de arsénico presente en cuerpos de agua. Finalmente, la tercera parte radica en poner a prueba este material adsorbente para determinar su eficiencia de remoción de arsénico en agua. Por lo cual, poniendo en contexto las partes esenciales de dicha investigación se construyen las siguientes conclusiones del trabajo realizado.

7.1. Desarrollo de una metodología para la obtención de grafeno

Se logró desarrollar una metodología exitosa para la obtención de grafeno de cinco a diez capas a través del método propuesto, además, se demostró que el uso del dodecilsulfato de sodio como surfactante logró dispersar y estabilizar las hojuelas de grafito en la solución acuosa de una manera homogénea, pues debido a su estructura, su parte hidrofóbica es adsorbida mediante interacciones de Van der Waals en las hojuelas de grafito, mientras que la parte hidrofílica se disocia brindándole una carga eficaz consiguiendo dispersar y estabilizar las hojuelas de grafito mediante la repulsión electrostática entre las hojuelas revestidas con surfactante.

Se determinó que la aplicación de 75% de amplitud de ultrasonido y 100 Hz para la generación de campo magnético fueron las mejores condiciones para la obtención de grafeno multicapa, debió a que las caracterizaciones de micro-Raman y difracción de rayos X demostraron que el grafito exfoliado a estas condiciones tuvo un mayor grado de exfoliación, logrando obtener un grafeno con un rango de cinco a diez capas. Una herramienta importante y de gran valor utilizada en el espectro micro-Raman del grafeno fue la deconvolución de la banda 2D, pues de acuerdo a las componentes reconstruidas se obtuvo la información de cuatro componentes presentes en esta banda, lo que reforzó la determinación de tener grafeno multicapa ya que estas componentes solo se encuentran presentes en el grafeno no mayor de cinco capas. Finalmente, a través de las micrografías FE-SEM también se demostró la obtención de grafeno multicapa, considerando que se

lograron observar hojuelas de grafeno de hasta tres capas, no obstante, en su mayoría se observaron hojuelas de grafeno de cinco y diez capas. Además, gracias a las micrografías se observó la influencia directa del campo magnético en la morfología y tamaño de las hojuelas de grafeno. Corroborando de esta manera las investigaciones realizadas sobre el mejoramiento de la morfología, orientación cristalina y tamaño, gracias a la síntesis de nanomateriales bajo la exposición de un campo magnético externo.

7.2. Mejoramiento de la superficie de grafeno con NPs de Fe_2O_3

Gracias al método de impregnación por mojado incipiente del grafeno y al tratamiento térmico realizado en condiciones de vacío se logró tener un crecimiento de NPs de Fe_2O_3 sobre superficie y los bordes de las hojuelas del grafeno. Esto se comprobó gracias a los análisis micro-Raman y de DRX realizados. Los análisis arrojaron que la estructura de hierro formada fue la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, hubo presencia de pequeñas trazas de la estructura de la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pero sin duda la estructura predominante que creció en el grafeno fue la hematita. Estos resultados fueron confirmados con los reportados en la literatura ya que de los seis números de onda identificados cinco de ellos correspondían a modos de fonones de la hematita y solo uno de ellos a la maghemita. Por su parte en el análisis de DRX, presentamos una concordancia de siete de las nueve reflexiones de Bragg reportadas en el PDF de la hematita pura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS file, No. 33-0644). Sin embargo, las dos reflexiones de Bragg que no se presentaron fue debido a que estas se encuentran ubicadas en las reflexiones más intensas del grafeno $2\theta = 26.41^\circ$ y $2\theta = 54.48^\circ$, por lo tanto, no se observaron en el difractograma. Estas caracterizaciones realizadas al material fueron complementarias y en ambas se determinó que en el grafeno predominaba el crecimiento de la estructura de hierro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por su parte en las micrografías FE-SEM se observó el crecimiento de NPs de Fe_2O_3 y se concluyó que tenían un tamaño nanométrico en un rango de 10 a 100 nm y presentan una morfología hemisférica. Como ya se había mencionado, las NPs de Fe_2O_3 tuvieron un crecimiento preferencial en los bordes de las hojuelas de grafeno y presentaron menor crecimiento sobre la superficie.

7.3. Adsorción de arsénico a través de Grafeno/NPs Fe₂O₃

Al analizar los resultados obtenidos de adsorción de arsénico a través de la espectroscopía de absorción atómica, se determinó que los experimentos realizados por duplicado fueron concisos en su efectividad de remoción de arsénico y en la disminución de la concentración. Se concluyó que los cuatro adsorbentes (2, 3, 4 y 5% en peso de óxido férrico) fueron capaces de disminuir la concentración de arsénico por debajo de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, cabe resaltar que el grafeno mejorado con 5% en peso de Fe₂O₃ presentó la capacidad de disminuir la concentración de arsénico por debajo de lo permitido por la norma internacional que establece una concentración máxima de arsénico de 0.01 ppm en agua potable, pues tuvo una eficiencia del 63.4146%, disminuyendo la concentración inicial de arsénico a 0.0075 ppm.

De esta manera, se demuestra que los materiales compuestos de grafeno y NPs de óxido férrico son unos adsorbentes competitivos y eficientes para la remoción de arsénico en agua, logrando así uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación, el cual era disminuir la concentración de arsénico por debajo de lo permitido por la norma nacional e internacional. Estos resultados excelentes de adsorción son atribuidos a la gran área superficial de las hojuelas de grafeno mejorada con NPs de Fe₂O₃ que brindan una mayor cantidad de sitios activos de adsorción en su superficie y muestra un mayor potencial de remoción de arsénico.

8. Referencias

- [1] C. C. Osuna-Martínez, M. A. Armienta, M. E. Bergés-Tiznado, and F. Páez-Osuna, "Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review," *Sci. Total Environ.*, vol. 752, p. 142062, 2021.
- [2] K. Gehle et al., "La toxicidad del arsénico," *Agencia para Sust. Tóxicas y el Regist. Enfermedades*, pp. 3–110, 2013.
- [3] M. O. Arnous and M. A. A. Hassan, "Heavy metals risk assessment in water and bottom sediments of the eastern part of Lake Manzala, Egypt, based on remote sensing and GIS," *Arab. J. Geosci.*, vol. 8, no. 10, pp. 7899–7918, 2015.
- [4] R. Koch, "Guidelines for Drinking Water Quality, Volume I — Recommendations. Geneva, World Health Organization, 1982," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 12, no. 2, pp. 221–223, 1984.
- [5] S. Ali et al., "Concentration of fluoride in groundwater of India: A systematic review, meta-analysis and risk assessment," *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 9, no. April, p. 100224, 2019.
- [6] P. S. K. Knappett et al., "Rising arsenic concentrations from dewatering a geothermally influenced aquifer in central Mexico," *Water Res.*, vol. 185, p. 116257, 2020.
- [7] S. Bhowmick, S. Pramanik, P. Singh, P. Mondal, D. Chatterjee, and J. Nriagu, "Arsenic in groundwater of West Bengal, India: A review of human health risks and assessment of possible intervention options," *Sci. Total Environ.*, vol. 612, pp. 148–169, 2018.
- [8] S. V. Flanagan, R. B. Johnston, and Y. Zheng, "Aarsenic dans l'eau des puits tubulaires au Bangladesh: Impacts sanitaires et économiques, et implications en vue de sa réduction," *Bull. World Health Organ.*, vol. 90, no. 11, pp. 839–846, 2012.
- [9] M. Escobar, N. Hue, and W. G. Cutler, "Recent Developments on Arsenic: Contamination and Remediation," *Recent Res. Dev. Bioenerg.*, vol. 4, no. January, pp. 1–32, 2006.

- [10] S. Gómez-Arroyo, M. A. Armienta, J. Cortés-Eslava, and R. Villalobos-Pietrini, "Sister chromatid exchanges in *Vicia faba* induced by arsenic- contaminated drinking water from Zimapan, Hidalgo, Mexico," *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 394, no. 1–3, pp. 1–7, 1997.
- [11] P. Gomez-Rubio et al., "Association between body mass index and arsenic methylation efficiency in adult women from southwest U.S. and northwest Mexico," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 252, no. 2, pp. 176–182, 2011.
- [12] L. García-Rico, D. Meza-Figueroa, A. Jay Gandolfi, C. I. del Rivero, M. A. Martínez-Cinco, and M. M. Meza-Montenegro, "Health Risk Assessment and Urinary Excretion of Children Exposed to Arsenic through Drinking Water and Soils in Sonora, Mexico," *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 187, no. 1, pp. 9–21, 2019.
- [13] C. González-Horta et al., "A concurrent exposure to arsenic and fluoride from drinking water in Chihuahua, Mexico," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 5, pp. 4587–4601, 2015.
- [14] O. Chung, "Second edition," *Taiwan Rev.*, vol. 69, no. 4, 2019.
- [15] WHO, "HISTORIES OF GUIDELINE DEVELOPMENT FOR THE FOURTH EDITION 12. Chemical fact sheets 12.1," p. 1, 2012.
- [16] M. K. Upadhyay, A. Shukla, P. Yadav, and S. Srivastava, "A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products," *Food Chem.*, vol. 276, pp. 608–618, 2019.
- [17] M. T. Alarcón-Herrera et al., "Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization," *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134168, 2020.
- [18] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, and M. Ansarpour, "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review," *ChemBioEng Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–59, 2017.
- [19] M. Anjum, R. Miandad, M. Waqas, F. Gehany, and M. A. Barakat, "Remediation of wastewater using various nano-materials," *Arab. J. Chem.*, 2016.

- [20] R. K. Gautam and M. C. Chattopadhyaya, "Nanotechnology for Water Cleanup," *Nanomat. Wastewater Remediat.*, pp. 1–18, 2016.
- [21] D. Mohan and C. U. Pittman, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, 2007.
- [22] P. Pal, "Introduction to the Arsenic Contamination Problem," *Groundw. Arsen. Remediat.*, pp. 1–23, 2015.
- [23] S. Sengupta et al., "Do ponds cause arsenic-pollution of groundwater in the Bengal Basin? An answer from West Bengal," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 14, pp. 5156–5164, 2008.
- [24] R. B. Welch, Alan H.; Westjohn, D.B.; Helsel, Dennis R.; Wanty, "Welch2000.Pdf." pp. 589–604, 2000.
- [25] K. Francesconi, P. Visoottiviseth, W. Sridokchan, and W. Goessler, "Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: A potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils," *Sci. Total Environ.*, vol. 284, no. 1–3, pp. 27–35, 2002.
- [26] P. L. Smedley, "Arsenic in rural groundwater in Ghana," *J. African Earth Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 459–470, 1996.
- [27] "Welch_et_al-1988-Groundwater.pdf." .
- [28] I. Varsányi, Z. Fodré, and A. Bartha, "Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary," *Environ. Geochem. Health*, vol. 13, no. 1, pp. 14–22, 1991.
- [29] A. A. Meharg and F. J. Zhao, *Arsenic & rice*, vol. 9789400729. 2012.
- [30] H. Schroeder, W. M. Dobson, and D. M. Kane, "Toide Traes Elsinen is Associated wiili," pp. 1267–1285, 1987.
- [31] S. Bhattacharjee, S. Chakravarty, S. Maity, V. Dureja, and K. K. Gupta, "Metal contents in the groundwater of Sahebgunj district, Jharkhand, India, with special reference to arsenic," *Chemosphere*, vol. 58, no. 9, pp. 1203–1217, 2005.

- [32] R. T. Nickson, J. M. McArthur, B. Shrestha, T. O. Kyaw-Myint, and D. Lowry, "Arsenic and other drinking water quality issues, Muzaffargarh District, Pakistan," *Appl. Geochemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 55–68, 2005.
- [33] A. H. Smith and C. M. Steinmaus, "Arsenic in drinking water," *Bmj*, vol. 342, no. 7806, 2011.
- [34] M. Stubbe, U. Broschewitz, G. Kramm, W. Schmidt, and A. Radtke, "Analyse der Konisationen im Zeitraum von 2005-2009 in Rostock," *Geburtshilfe Frauenheilkd.*, vol. 71, no. 3, pp. 187–193, 2011.
- [35] W. P. Tseng, H. M. Chu, S. W. How, J. M. Fong, C. S. Lin, and S. Yeh, "Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in taiwan," *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 40, no. 3, pp. 453–463, 1968.
- [36] S. H. Lamm, A. Engel, C. A. Penn, R. Chen, and M. Feinleib, "Arsenic cancer risk confounder in Southwest Taiwan data set," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 7, pp. 1077–1082, 2006.
- [37] R. A. Schoof et al., "Dietary arsenic intake in Taiwanese districts with elevated arsenic in drinking water," *Hum. Ecol. Risk Assess.*, vol. 4, no. 1, pp. 117–135, 1998.
- [38] J. He and L. Charlet, "A review of arsenic presence in China drinking water," *J. Hydrol.*, vol. 492, pp. 79–88, 2013.
- [39] Z. D. Luo et al., "Chronic arsenicism and cancer in Inner Mongolia — consequences of well-water arsenic levels greater than 50 µg/l," *Arsenic*, pp. 55–68, 1997.
- [40] A. Tudorache, C. Marin, I. A. Badea, and L. Vlădescu, "Determination of arsenic content of some Romanian natural mineral groundwaters," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 173, no. 1–4, pp. 79–89, 2011.
- [41] S. Karcher, L. Cáceres, M. Jekel, and R. Contreras, "Arsenic removal from water supplies in northern chile using ferric chloride coagulation," *Water Environ. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 164–169, 1999.

- [42] H. B. Nicolli et al., "Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research," *Sci. Total Environ.*, vol. 429, pp. 36–56, 2012.
- [43] M. Alarcón, L. Leal, I. Martín, S. Miranda, and A. Benavides, *Arsénico en Agua: presencia, cuantificación analítica y mitigación*, vol. 2. 2013.
- [44] M. L. Meca and J. L. Ramos, "Los yacimientos de hierro, alunita y jarosita de la zona de Rianza como posible origen del arsénico en las aguas subterráneas," *Bol. Geol. y Min.*, vol. 120, no. 1, pp. 7–16, 2009.
- [45] S. J. S. Flora, *Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure*. 2015.
- [46] K. Tamura, R. A. Jansen, P. B. Eskridge, S. H. Cohen, and R. A. Windhorst, "Lifting the Veil of Dust From Ngc 0959: the Importance of a Pixel-Based Two-Dimensional Extinction Correction," *Astron. J.*, vol. 139, no. 6, pp. 2557–2565, 2010.
- [47] A. Abejón, A. Garea, and A. Irabien, "Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 144, pp. 46–53, 2015.
- [48] S. Bolisetty, M. Peydayesh, and R. Mezzenga, "Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 2, pp. 463–487, 2019.
- [49] J. L. Cortina and M. I. Litter, "Latin American experiences in arsenic removal from drinking water and mining effluents," *Innov. Mater. Methods Water Treat.*, no. January, pp. 447–472, 2020.
- [50] S. Khuntia, S. K. Majumder, and P. Ghosh, "Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles," *Chemosphere*, vol. 97, pp. 120–124, 2014.
- [51] M. Bissen and F. H. Frimmel, "Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 31, no. 2, pp. 97–107, 2003.

- [52] S. Y. Jasim and M. Mohseni, "Ozone Application for Arsenic and Manganese Treatment at the City of White Rock, BC, Canada," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 41, no. 4, pp. 322–331, 2019.
- [53] P. Ostermeyer et al., "Effect of speciation and composition on the kinetics and precipitation of arsenic sulfide from industrial metallurgical wastewater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 409, p. 124418, 2021.
- [54] M. Edwards, "Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation," *J. / Am. Water Work. Assoc.*, vol. 86, no. 9, pp. 64–78, 1994.
- [55] B. F. Urbano, B. L. Rivas, F. Martinez, and S. D. Alexandratos, "Water-insoluble polymer-clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal," *React. Funct. Polym.*, vol. 72, no. 9, pp. 642–649, 2012.
- [56] S. Y. Kang, J. U. Lee, S. H. Moon, and K. W. Kim, "Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater," *Chemosphere*, vol. 56, no. 2, pp. 141–147, 2004.
- [57] B. Van Der Bruggen, J. Verberk, and J. Verhack, "Comparison of pressure-driven membrane processes and traditional processes for drinking water production in Europe based on specific impact criteria," 2004.
- [58] T. A. Siddique, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, "Nanofiltration for arsenic removal: Challenges, recent developments, and perspectives," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 7, pp. 1–37, 2020.
- [59] H. Elcik, S. O. Celik, M. Cakmakci, and B. Özkaya, "Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes for arsenic removal from drinking water," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 43, pp. 20422–20429, 2016.
- [60] M. R. Servos, *Nanotechnology for Water Treatment and Purification* Foreword by. 2014.
- [61] "¿Qué es la nanotecnología? | Información sobre la seguridad química." [Online]. Available: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/nanotecnologia/>. [Accessed: 30-Aug-2021].

- [62] A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–1244, 2007.
- [63] O. M. Kalfa, Ö. Yalçinkaya, and A. R. Türker, “Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 455–461, 2009.
- [64] V. K. Gupta et al., “Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 93–118, 2016.
- [65] D. Durgalakshmi, S. Balakumar, S. Rajendran, and M. Naushad, *Functional nanomaterial in energy and environmental science*. Elsevier Inc., 2020.
- [66] M. Khajeh, S. Laurent, and K. Dastafkan, “Nanoadsorbents: Classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media),” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 10, pp. 7728–7768, 2013.
- [67] G. Ersan, O. G. Apul, F. Perreault, and T. Karanfil, “Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review,” *Water Res.*, vol. 126, pp. 385–398, 2017.
- [68] C. D. S. Luis, A. C. C. P. De Macul, F. Colinas, and S. L. Potosí, “Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico . Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor . El siguiente artículo fue publicado en Revista internacional de,” vol. 31, no. 2, pp. 173–184, 2015.
- [69] J. Björk, F. Hanke, C. A. Palma, P. Samori, M. Cecchini, and M. Persson, “Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π Stacking,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 23, pp. 3407–3412, 2010.
- [70] G. K. Ramesha, A. Vijaya Kumara, H. B. Muralidhara, and S. Sampath, “Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 361, no. 1, pp. 270–277, 2011.
- [71] V. Georgakilas et al., “Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approach,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 11, pp. 6156–6214, 2012.

- [72] G. Zhao et al., "Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 34, pp. 3959–3963, 2011.
- [73] A. K. Mishra and S. Ramaprabhu, "Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water," *Desalination*, vol. 282, pp. 39–45, 2011.
- [74] Y. C. Lee and J. W. Yang, "Self-assembled flower-like TiO₂ on exfoliated graphite oxide for heavy metal removal," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 1178–1185, 2012.
- [75] H. Wang et al., "Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 279, no. II, pp. 432–440, 2013.
- [76] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, and X. Wang, "Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 24, pp. 10454–10462, 2011.
- [77] W. S. Ma, J. W. Zhou, and S. X. Cheng, "Preparation and characterization of graphene," vol. 24, no. 4, 2010.
- [78] D. Morales-Acosta et al., "Comparative methods for reduction and sulfonation of graphene oxide for fuel cell electrode applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12356–12364, 2019.
- [79] H. Ma and Z. Shen, "Exfoliation of graphene nanosheets in aqueous media," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 14, pp. 21873–21887, 2020.
- [80] Y. Hernandez et al., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [81] M. Lotya et al., "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, 2009.
- [82] R. J. Smith, M. Lotya, and J. N. Coleman, "The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants," *New J. Phys.*, vol. 12, 2010.
- [83] A. V. Alaferdov, A. Gholamipour-Shirazi, M. A. Canesqui, Y. A. Danilov, and S. A. Moshkalev, "Size-controlled synthesis of graphite nanoflakes and multi-layer

graphene by liquid phase exfoliation of natural graphite,” *Carbon N. Y.*, vol. 69, pp. 525–535, 2014.

[84] K. S. Suslick and D. J. Flannigan, “Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 59, no. 1, pp. 659–683, 2008.

[85] S. Łoś, L. Duclaux, L. Alvarez, Ł. Hawełek, S. Duber, and W. Kempieński, “Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation,” *Carbon N. Y.*, vol. 55, pp. 53–61, 2013.

[86] P. K. Srivastava, P. Yadav, and S. Ghosh, “Non-oxidative, controlled exfoliation of graphite in aqueous medium,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 34, pp. 15702–15711, 2016.

[87] J. Kim et al., “Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–9, 2015.

[88] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, “High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3155–3162, 2010.

[89] R. Narayan, J. Lim, T. Jeon, D. J. Li, and S. O. Kim, “Perylene tetracarboxylate surfactant assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene nanosheets with facile re-dispersibility in aqueous/organic polar solvents,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 555–568, 2017.

[90] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, and C. Trapalis, “Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes,” *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 47–48, pp. 2172–2176, 2009.

[91] E. Cunha et al., “Water Dispersible Few-Layer Graphene Stabilized by a Novel Pyrene Derivative at Micromolar Concentration,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, 2018.

[92] I. Uysal Unalan, C. Wan, S. Trabattoni, L. Piergiovanni, and S. Farris, “Polysaccharide-assisted rapid exfoliation of graphite platelets into high quality water-dispersible graphene sheets,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 34, pp. 26482–26490, 2015.

- [93] K. B. Ricardo, A. Sendeki, and H. Liu, "Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous solutions," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 21, pp. 2751–2754, 2014.
- [94] H. Ma et al., "Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 503, pp. 68–75, 2017.
- [95] K. R. Paton et al., "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014.
- [96] X. Gu et al., "Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 58, no. March, p. 104630, 2019.
- [97] P. R. Grossl, D. L. Sparks, and C. C. Ainsworth, "Rapid Kinetics of Cu(II) Adsorption/Desorption on Goethite," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 1422–1429, 1994.
- [98] Y. H. Chen and F. A. Li, "Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, no. 2, pp. 277–281, 2010.
- [99] J. Hu, G. Chen, and I. M. C. Lo, "Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms," *J. Environ. Eng.*, vol. 132, no. 7, pp. 709–715, 2006.
- [100] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, and D. Zhu, "Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 349, no. 1, pp. 293–299, 2010.
- [101] M. Fan, T. Boonfueng, Y. Xu, L. Axe, and T. A. Tyson, "Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 39–48, 2005.
- [102] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 317–331, 2012.
- [103] E. J. Kim, C. S. Lee, Y. Y. Chang, and Y. S. Chang, "Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nanocomposites for the efficient removal of heavy

metal ions from aqueous systems,” ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 19, pp. 9628–9634, 2013.

[104] E. A. Deliyanni, N. K. Lazaridis, E. N. Peleka, and K. A. Matis, “Metals Removal from Aqueous Solution by Iron-Based Bonding Agents,” Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 11, no. 1, pp. 18–21, 2004.

[105] J. Youngran, M. FAN, J. Van Leeuwen, and J. F. Belczyk, “Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides,” J. Environ. Sci., vol. 19, no. 8, pp. 910–919, 2007.

[106] B. Liu, D. Wang, H. Li, Y. Xu, and L. Zhang, “As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions,” Desalination, vol. 272, no. 1–3, pp. 286–292, 2011.

[107] S. I. Siddiqui, M. Naushad, and S. A. Chaudhry, “Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review,” Process Saf. Environ. Prot., vol. 126, pp. 60–97, 2019.

[108] V. Lenoble, O. Bouras, V. Deluchat, B. Serpaud, and J. C. Bollinger, “Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides,” J. Colloid Interface Sci., vol. 255, no. 1, pp. 52–58, 2002.

[109] A. C. Q. Ladeira and V. S. T. Ciminelli, “Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents,” Water Res., vol. 38, no. 8, pp. 2087–2094, 2004.

[110] J. T. Mayo et al., “The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal,” Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 8, no. 1–2, pp. 71–75, 2007.

[111] C. T. Yavuz et al., “Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals,” Science (80-.), vol. 314, no. 5801, pp. 964–967, 2006.

[112] B. J. Lafferty and R. H. Loeppert, “Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides,” Environ. Sci. Technol., vol. 39, no. 7, pp. 2120–2127, 2005.

[113] W. Tang, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, “Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method,” J. Hazard. Mater., vol. 192, no. 1, pp. 131–138, 2011.

- [114] K. P. Raven, A. Jain, and R. H. Loeppert, "Klaus P. Raven et al.,1998.pdf," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 344–349, 1998.
- [115] W. Cheng, W. Zhang, L. Hu, W. Ding, F. Wu, and J. Li, "Etching synthesis of iron oxide nanoparticles for adsorption of arsenic from water," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 19, pp. 15900–15910, 2016.
- [116] M. C. S. Faria et al., "Arsenic removal from contaminated water by ultrafine δ -FeOOH adsorbents," *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 47–54, 2014.
- [117] G. K. Das, C. S. Bonifacio, J. De Rojas, K. Liu, K. Van Benthem, and I. M. Kennedy, "Ultra-long magnetic nanochains for highly efficient arsenic removal from water," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 32, pp. 12974–12981, 2014.
- [118] R. Liu, J. F. Liu, L. Q. Zhang, J. F. Sun, and G. Bin Jiang, "Low temperature synthesized ultrathin γ -Fe₂O₃ nanosheets show similar adsorption behaviour for As(III) and As(v)," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 20, pp. 7606–7614, 2016.
- [119] M. Kilianová et al., "Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment," *Chemosphere*, vol. 93, no. 11, pp. 2690–2697, 2013.
- [120] S. Lunge, S. Singh, and A. Sinha, "Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 356, pp. 21–31, 2014.
- [121] K. Simeonidis et al., "Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1008–1015, 2011.
- [122] T. Basu and U. C. Ghosh, "Influence of groundwater occurring ions on the kinetics of As(III) adsorption reaction with synthetic nanostructured Fe(III)-Cr(III) mixed oxide," *Desalination*, vol. 266, no. 1–3, pp. 25–32, 2011.
- [123] S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar, and A. K. Sood, "Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17426–17436, 2014.
- [124] J. Zhu, Z. Lou, Y. Liu, R. Fu, S. A. Baig, and X. Xu, "Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic on graphene modified by iron-manganese binary oxide

(FeMnOx/RGO) from aqueous solutions,” RSC Adv., vol. 5, no. 83, pp. 67951–67961, 2015.

[125] M. G. Mostafa, Y. H. Chen, J. S. Jean, C. C. Liu, and Y. C. Lee, “Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite,” J. Hazard. Mater., vol. 187, no. 1–3, pp. 89–95, 2011.

[126] J. H. Liu et al., “Magnetic-field-induced synthesis and growth mechanism of ultra-long nickel microwires from nanospheres,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 474, pp. 326–331, 2019.

[127] T. Zheng et al., “Solute trapping in Al-Cu alloys caused by a 29 Tesla super high static magnetic field,” Sci. Rep., vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.

[128] P. S. Antonel, C. L. P. Oliveira, G. A. Jorge, O. E. Perez, A. G. Leyva, and R. M. Negri, “Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanotubes, nanorods and nanowires. Formation of magnetic structured elastomers by magnetic field-induced alignment of CoFe₂O₄ nanorods,” J. Nanoparticle Res., vol. 17, no. 7, 2015.

[129] S. D. Johnson, D. S. Park, S. B. Qadri, and E. P. Gorzkowski, “Formation of magnetically-oriented barium hexaferrite films by aerosol deposition,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 479, no. February, pp. 156–160, 2019.

[130] M. Zhang, J. Dai, Q. Liu, Q. Li, and Z. Zi, “Fabrication and magnetic properties of hexagonal BaFe₁₂O₁₉ ferrite obtained by magnetic-field-assisted hydrothermal process,” Curr. Appl. Phys., vol. 18, no. 11, pp. 1426–1430, 2018.

[131] M. S. Samadi, H. Shokrollahi, and A. Zamanian, “The magnetic-field-assisted synthesis of the Co-ferrite nanoparticles via reverse co-precipitation and their magnetic and structural properties,” Mater. Chem. Phys., vol. 215, pp. 355–359, 2018.

[132] V. Ganesan, B. B. Lahiri, C. Louis, J. Philip, and S. P. Damodaran, “Size-controlled synthesis of superparamagnetic magnetite nanoclusters for heat generation in an alternating magnetic field,” J. Mol. Liq., vol. 281, pp. 315–323, 2019.

[133] J. Arenas-Alatorre et al., “Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles grown via a non-conventional chemical method using an external magnetic field,” Mater. Lett., vol. 242, pp. 13–16, 2019.

- [134] S. S. Costa, B. P. Peres, B. R. Machado, J. A. V. Costa, and L. O. Santos, "Increased lipid synthesis in the culture of *Chlorella homosphaera* with magnetic fields application," *Bioresour. Technol.*, vol. 315, no. July, p. 123880, 2020.
- [135] "IGLIN-246815-1220-121-Luis David Velarde Díaz_compressed -A.pdf."
- [136] M. Szybowicz, A. B. Nowicka, and A. Dychalska, *Characterization of carbon nanomaterials by raman spectroscopy*. Elsevier Ltd., 2018.
- [137] C. V. Kumar and A. Pattammattel, "Characterization techniques for graphene," *Introd. to Graphene*, pp. 45–74, 2017.
- [138] Y. Seekaew, O. Arayawut, K. Timsorn, and C. Wongchoosuk, *Synthesis, characterization, and applications of graphene and derivatives*. Elsevier Inc., 2018.
- [139] "IGDCC-275351-1120-1126-Viviana Palos Barba_compressed -A.pdf."
- [140] "DOF - Diario Oficial de la Federación." [Online]. Available: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5581179&fecha=06%2F12%2F2019&fbclid=IwAR34NuegDjjZDsIeNMK52RiN-h0qMB_0w_PhToUWVMhTFe-Bkt8l6matVO8. [Accessed: 20-Jul-2021].
- [141] "DOF - Diario Oficial de la Federación." [Online]. Available: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5464459&fecha=07/12/2016. [Accessed: 20-Jul-2021].
- [142] "ISO - ISO 17378-2:2014 - Water quality — Determination of arsenic and antimony — Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)." [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/55220.html>. [Accessed: 20-Jul-2021].
- [143] "Lauril sulfato de sodio: estructura, usos, propiedades." [Online]. Available: <https://www.lifeder.com/lauril-sulfato-de-sodio/>. [Accessed: 02-Sep-2021].
- [144] P. V. Shinde and M. K. Singh, *Synthesis, characterization, and properties of graphene analogs of 2D material*. Elsevier Ltd, 2019.

- [145] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [146] A. C. Ferrari et al., "The Raman Fingerprint of Graphene," vol. 1, pp. 1–5, 2006.
- [147] A. C. Ferrari et al., "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [148] "Deconvolucion Huygens | Scientific Volume Imaging." [Online]. Available: <https://svi.nl/DeconvolucionHuygens>. [Accessed: 25-Jul-2021].
- [149] O. Guillon et al., "Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials," *Mater. Today*, vol. 21, no. 5, pp. 527–536, 2018.
- [150] R. Raj, M. Cologna, and J. S. C. Francis, "Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 1941–1965, 2011.
- [151] S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, "Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel," *Hyperfine Interactions*, vol. 112, no. 1–4, pp. 59–66, 1998.
- [152] D. Bersani, P. P. Lottici, and A. Montenero, "Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, no. 5, pp. 355–360, 1999.
- [153] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, and S. Ammar, "Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 3007–3015, 2017.
- [154] M. Hammad et al., "Large-scale synthesis of iron oxide/graphene hybrid materials as highly efficient photo-Fenton catalyst for water remediation," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 21, p. 101239, 2021.
- [155] J. A. MORALES MORALES, "Synthesis of hematite α -Fe₂O₃ nano powders by the controlled precipitation method," *Cienc. En Desarro.*, vol. 8, no. 1, pp. 99–107, 2017.

- [156] M. Moztahida, J. Jang, M. Nawaz, S. R. Lim, and D. S. Lee, “Effect of rGO loading on Fe₃O₄: A visible light assisted catalyst material for carbamazepine degradation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 667, no. 7, pp. 741–750, 2019.
- [157] S. S. Pradhan, K. Konwar, T. N. Ghosh, B. Mondal, S. K. Sarkar, and P. Deb, “Multifunctional Iron oxide embedded reduced graphene oxide as a versatile adsorbent candidate for effectual arsenic and dye removal,” *Colloids Interface Sci. Commun.*, vol. 39, no. May, p. 100319, 2020.
- [158] “Sonotrodos o sondas ultrasónicas - Hielscher.” [Online]. Available: <https://www.hielscher.com/es/information-about-sonotrode.htm>. [Accessed: 16-Jul-2021].
- [159] “Reacción y Síntesis Sonoquímica - Hielscher.” [Online]. Available: https://www.hielscher.com/es/sonochem_01.htm. [Accessed: 16-Jul-2021].
- [160] Y. Wei and Z. Sun, “Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 311–321, 2015.
- [161] S. Efromovich, *Springer Series in Statistics* Springer Series in Statistics. 1999.

Dirección General de Bibliotecas UAG

9. Anexos

Apéndice A

El sonotrodo utilizado para realizar el proceso de exfoliación de grafito en fase líquida fue el *Sonotrodo Hielscher Ultrasound Technology UP200Ht* (**Figura 25**). Este es un dispositivo homogeneizador ultrasónico de 200 Vatios y 26kHz. Las aplicaciones más comunes de este dispositivo ultrasónico se centran en procesos de homogeneización, dispersión, emulsificación, ruptura celular, desgasificación o sonoquímica.



Figura 25. Sonotrodo Hielscher utilizado para la exfoliación de grafito en fase líquida.

¿Qué es un sonotrodo?

El sonotrodo es un accesorio empleado en combinación con un procesador ultrasónico para transmitir ondas ultrasónicas / acústicas a un líquido. Esta constituido principalmente por una varilla cónica, también llamada sonda ultrasónica, punta o dedo. Por lo general, están hechas de titanio, o en ocasiones de aleaciones o cerámica de vidrios. Las vibraciones generadas por el procesador ultrasónico se transmiten a través del sonotrodo que se aplica a un gas, líquido, sólido o tejido. El desplazamiento de la superficie horizontal del sonotrodo se denomina amplitud [158].

Sonoquímica.

La sonoquímica es la aplicación de ultrasonidos en reacciones y procesos químicos, este mecanismo causa efectos sonoquímicos en líquidos a través de la cavitación acústica. La cavitación ultrasónica intensifica y acelera las reacciones químicas como la síntesis y la catálisis. Se puede definir a la cavitación como la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en un líquido. El colapso de la cavitación induce a un calentamiento intenso local (≈ 5000 K), a altas presiones (≈ 1000 atm), enormes tasas de calentamiento y enfriamiento ($>10^9$ K/s) y chorros líquidos (≈ 400 km/h) [84].

Las burbujas de cavitación son burbujas de vacío, las cuales se crean por el rápido movimiento de una superficie sólida en el seno de un líquido y las diferencias de presión que se generan permiten vencer las fuerzas de cohesión y adhesión dentro del líquido. La generación de fenómenos de cavitación puede darse de diferentes maneras: a través de boquillas de Venturi o de presión alta, por rotación a alta velocidad o mediante transductores ultrasónicos. En estos sistemas, la energía de entrada se transforma en fricción, turbulencias, ondas y cavitación. La energía que se convierte en cavitación depende de varios factores que describen el movimiento del líquido del equipo generador de cavitación.

La intensidad de la aceleración es un factor importante que influye en la eficiencia de la conversión de la energía en cavitación, por lo que una aceleración mayor crea diferencias de presión que generan el aumento de la probabilidad de formación de burbujas de vacío en lugar de sólo ondas acústicas propagándose a través del líquido. En otras palabras, cuanto mayor es la aceleración, mayor es la cantidad de energía que se transforma en cavitación. En caso de usar transductores ultrasónicos, la intensidad de la aceleración depende de la amplitud de oscilación y las amplitudes más altas resultan en una creación de cavitación más efectiva [159].

Los equipos como el *Sonotrodo Hielscher Ultrasound Technology UP200Ht* pueden generar amplitudes de hasta $115 \mu\text{m}$, lo que permite una alta relación de transmisión de potencia, por lo que se pueden crear densidades de alta potencia de hasta 100 W/cm^3 . Por ende, la exfoliación asistida con sonotrodo es una de las técnicas más implementadas para la obtención de grafeno multicapa e incluso de alta pureza [85], [96], [160].

Apéndice B

Los efectos inducidos por el campo magnético están divididos de acuerdo a sus propiedades y características, los cuales pueden ser estables o variantes en el tiempo. A continuación, en la **Tabla 20** se muestra su clasificación [161]:

Tabla 20. Clasificación de los efectos inducidos por campos magnéticos.

Campo magnético	Ejemplo de campo magnético	Efecto inducido
Campo estable	<ul style="list-style-type: none">• Campo magnético estable	<ul style="list-style-type: none">▪ Efecto cuántico▪ Efecto magneto-termodinámico▪ Torque magnético▪ Fuerza de Lorentz
Campo variante en el tiempo	<ul style="list-style-type: none">• Campo con gradientes• Campo alternado• Campo a altas frecuencias	<ul style="list-style-type: none">▪ Fuerza magnética (Fuerza de Faraday)▪ Inyección energética▪ Corriente de Eddy

Estas clasificaciones dependen exclusivamente de tipo de efecto y no de su aplicación práctica. Por ejemplo, si el efecto ocurre en un área muy pequeña en comparación con la variación espacial de un campo magnético con gradiente se consideraría un campo magnético homogéneo. Asimismo, si la aplicación de un campo magnético ocurre en un tiempo más corto que la duración de un pulso magnético se considera un campo magnético estable. Se ha reportado que los campos magnéticos variantes en el tiempo producen efectos más fuertes debido a los efectos que pueden producir [126]. A continuación, se describen solo los efectos inducidos por el campo magnético que han sido reportados como causantes en la mejora de la morfología, tamaño y orientación cristalina en síntesis asistidas por campos magnéticos.

Fuerza de Lorentz.

De acuerdo con la definición de fuerza de Lorentz cuando una partícula o ion cargado se mueve con el vector de velocidad \vec{u} en un campo eléctrico (\vec{E}) y un campo magnético

(\vec{B}), este experimenta una fuerza denominada Fuerza de Lorentz, con una dirección como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\vec{F} = \vec{F}_B + \vec{F}_E = Q \cdot (\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B}_A)$$

En líquidos y gases, la fuerza interactuante f entre la densidad de corriente i y el campo magnético \vec{B} esta dada por:

$$f = i \times \vec{B}$$

Esta es la base de la magnetohidrodinámica debió a que cualquier reacción química implica la interacción de algunos iones en el proceso. Estos iones son forzados a moverse perpendicularmente tanto por la corriente como por el campo magnético. Se ha reportado que los efectos magnetohidrodinámicos han influenciado a la inducción de mejores morfologías de metales expuestos a campos magnéticos [131], [161].

Torque magnético y orientación.

La energía libre de un cuerpo magnético se expresa de la siguiente manera:

$$G_m = -VM \cdot B = -VMB \cos \theta$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización (M) y el campo magnético (B). Como consecuencia de ello, adquiere un torque descrito por:

$$T = -\frac{\partial G_m}{\partial \theta} = VMB \sin \theta$$

El torque actúa sobre el eje perpendicular tanto para la magnetización como para el campo magnético, este torque es débil para una molécula diamagnética singular, sin embargo, el torque magnético es capaz de sobrepasar las perturbaciones térmicas si existen ensambles moleculares formados de $N = 10^4 - 10^5$. Este efecto fue demostrado en una gran variedad de materiales cristalinos, polímeros y geles orgánicos [161]. La orientación depende de la energía magnética y energéticamente las moléculas tienden a orientarse en la dirección más estable. Además, existe un factor importante para determinar la orientación cristalina debida al campo magnético y esta es denominada susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética de un material está regida por los tensores simétricos de segundo orden (χ_1, χ_2, χ_3). Se han reportado varias relaciones en la determinación de la

orientación cristalina al conocer los ejes magnéticos del material. En la **Tabla 21** se muestran algunos ejemplos [135], [161]:

Tabla 21. Coincidencias entre ejes magnéticos y cristalinos para determinar el sistema cristalino inducido por el campo magnético.

Sistema Cristalino	Propiedad física	Relación entre ejes magnéticos y cristalinos
Cubico	Isotrópico	$\chi_1 = \chi_2 = \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Tetragonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Hexagonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ χ_3 coincide con ejes hexagonales
Trigonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ χ_3 coincide con ejes trigonales
Ortorrómica	Biaxial	$\chi_1 \neq \chi_2 \neq \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Monoclínica	Biaxial	Eje magnético χ_2 coincide con el eje cristalino b

Fuerza magnética.

Un cuerpo al encontrarse en un gradiente magnético es influenciado por el campo y actúa con una fuerza magnética llamada fuerza de Faraday:

$$F_z = VM \frac{\partial B}{\partial z} = V \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial z}$$

Donde V es el volumen del material y M es la magnetización. La segunda igualdad está relacionada con los compuestos paramagnéticos o diamagnéticos con susceptibilidad χ . Esta fuerza débil para sustancias diamagnéticas en campos magnéticos comunes. A pesar de ello, en presencia de fuerzas magnéticas fuertes el término $B \frac{\partial B}{\partial z}$ incrementa considerablemente [161].