



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

REMOCIÓN DE METALES PESADOS DESDE AGUAS ÁCIDAS USANDO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

QUÍMICA AMBIENTAL

CAMILA ALEJANDRA TAPIA POBLETE

Director del Seminario de Título:

Dr. Eduardo Leiva Llantén

Profesor Patrocinante:

Dr. Paul Jara Vergara

Julio 2022
Santiago - Chile

UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

CAMILA ALEJANDRA TAPIA POBLETE

**REMOCIÓN DE METALES PESADOS DESDE AGUAS ÁCIDAS USANDO
ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINC**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Química Ambiental.

Director Seminario de Título:

Dr. Eduardo David Leiva Llantén

Profesor Patrocinante:

Dr. Paul Sebastián Jara Vergara

Comisión revisora y evaluadora

Presidente Comisión:

Dr. Carlos Roberto Rojas Romo

Evaluadora:

Dra. Isel Gertrudis Cortes Nodarse

Santiago de Chile

BIOGRAFÍA



Nacida el 20 de mayo de 1994 en San Bernardo. Camila Alejandra Tapia Poblete es la hermana mayor de los tres hijos del matrimonio de Manuel Tapia y Maritza Poblete. Criada con el cariño y guía de sus padres y abuelos en varios sectores de la periferia, en su mayoría de La Pintana.

Estudió su enseñanza básica y media en el colegio El Almendro, de la comuna de El Bosque; mismo colegio en el que ha estudiado la mayoría de su familia y en el que comenzó a notar un gusto por la ciencia y la naturaleza.

En el preuniversitario, gracias a su profesora de química se terminó de encantar con la ciencia, decidiéndose a estudiar algo relacionado con esta materia, y de esta forma llegó a la carrera de Química Ambiental en JGM. Lugar donde conoció gente muy linda e importante hasta el día de hoy, y donde aprendió muchas cosas más, aparte de lo que fue a estudiar. Actualmente CEO de PΔCΔNΔS®.

Se cayó una vez en el campus, y quedó grabado por gente de cine.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia por haberme entregado paciencia, amor, apoyo y comprensión. Agradecer en especial a mi círculo más cercano, a mis padres Manuel y Maritza, a mis hermanos Vicente y Emilia; por toda la preocupación, respaldo, amor incondicional y empatía en este proceso que ha sido bastante largo y doloroso.

Me gustaría agradecer a mis amiguis de la universidad, quienes siempre estuvieron ahí con risas, abrazos y apañe en los momentos más estresantes de la carrera y la vida. Mención honrosa a PANAS, por la contención, apañe, risas por montones y tantas cosas más, puro amor para ustedes por estar y por seguir estando siempre. También me gustaría agradecer a mis amiguis de antaño, de la vida; Quienes siempre estuvieron ahí en cada logro e inconveniente. Muchas veces con retos y otras con palabras de aliento, pero siempre ahí.

Deseo agradecer al Dr. Eduardo Leiva por darme la oportunidad de realizar este seminario de título en su laboratorio, por la paciencia y comprensión brindada en este proceso, junto con toda la ayuda que me entrego en muchos ámbitos de este seminario. También a toda la gente bonita que tuve la oportunidad de conocer al unirme a este equipo de laboratorio, que se volvió una segunda casa.

Finalmente me gustaría agradecer al Dr. Paul Jara y su equipo de laboratorio, por todo el conocimiento que me entregaron (y no solo del científico). Muchas gracias por acogerme y por todos los buenos momentos en los años que estuve ahí. Gracias también a todo el cariño y la buena onda de todos los que componen el equipo del departamento de química inorgánica (Junto con Arnaldo).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pág.
BIOGRAFÍA	ii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE DE CONTENIDOS	v
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes generales y problemática	1
1.1.1 Minería	1
1.1.2 Impactos ambientales de la minería	2
1.1.3 Escasez hídrica	4
1.2 Antecedentes específicos: Estado del arte	7
1.2.1 Drenaje ácido de mina (DAM)	7
1.2.2 Metales pesados en DAM	8
1.2.3 Cobre (Cu)	9
1.2.4 Manganeso (Mn)	11
1.2.5 Aluminio (Al)	13
1.2.6 Nanotecnología	16
1.2.8 Óxido de grafeno (GO)	18
1.2.9 Nanopartículas de Óxido de Zinc (NZnO)	20
1.2.10 GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO	21
1.3 Preguntas de investigación	22
1.4 Hipótesis	24
1.5 Objetivo general	24
1.6 Objetivos específicos	24
2. MATERIALES Y MÉTODOS	34
2.1 Preparación de material de laboratorio	34
2.2 Reactivos	34
2.3 Preparación de aguas ácidas monometálicas	35
2.4 Síntesis de GO	36

2.5 Obtención de las nanopartículas de ZnO.....	38
2.6 Funcionalización de GO con las nanopartículas de ZnO	38
2.7 Caracterización de los nanomateriales	39
2.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	40
2.7.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	40
2.7.3 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	41
2.7.4 Análisis BET	42
2.7.5 Punto de carga cero.....	42
2.8 Efectos del pH en la adsorción	43
2.9 Cuantificación espectrofotométrica de los metales en las aguas ácidas	43
2.9.1 Cobre.....	43
2.9.2 Manganeso	44
2.9.3 Aluminio	45
2.10 Isotermas de adsorción	46
2.10.1 Estudio de equilibrio de adsorción	46
2.10.2 Isotermas de adsorción	47
2.10.2.1 Modelo de Langmuir	48
2.10.2.2 Modelo de Freundlich.....	49
2.11 Estudio cinético	49
2.12 Aseguramiento y control de la calidad (QA/QC)	50
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1 Caracterización de los nanomateriales.....	52
3.1.1 Análisis microscópicos (SEM y FESEM)	52
3.1.2 FT-IR	56
3.1.3 Propiedades superficiales, caracterización textural y efectos del pH.....	60
3.2 Análisis de adsorción.....	63
3.2.1 Experimentos de adsorción con y sin ajuste de pH.....	63
3.2.2 Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción.....	73
3.2.3 Isotermas de adsorción: Modelo de Langmuir.....	78
3.2.4 Modelo de Freundlich.....	91
3.3 Estudio cinético	93
3.3.1 Factor R_w	94
4. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES	96

5. BIBLIOGRAFÍA.....	117
6. ANEXOS.....	130
6.1 Punto de carga cero (PZC)	130
6.2 Variación de pH de las soluciones monometálicas por el contacto con NZnO.	119
6.3 Capacidad de adsorción	119
6.4 Porcentaje de remoción	120
6.5 Isotermas Langmuir no lineal	121
6.6 Isotermas Langmuir lineal: Tipo I	122
6.7 Isotermas Langmuir lineal: Tipo II	123
6.8 Isotermas Langmuir lineal: Tipo III	124
6.9 Isotermas Langmuir lineal: Tipo IV.....	125
6.10 Isotermas Freundlich.....	126
6.11 Experimentos cinéticos	127
6.12 Productos del trabajo realizado: Poster y papers	129

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Valores obtenidos del análisis BET y los valores de pH de carga cero para los adsorbentes.	61
Tabla 3.2. Concentraciones de los metales luego de 20 horas de agitación sin ajuste de pH.....	64
Tabla 3.3. Concentraciones de los metales luego de 20 horas de agitación, con pH inicial ajustado.....	66
Tabla 3.4. Comparación de las cantidades adsorbidas de cada catión con y sin ajuste.....	67
Tabla 3.5. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para cobre.....	73
Tabla 3.6. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para manganeso.....	75
Tabla 3.7. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para aluminio.....	76
Tabla 3.8. Parámetros obtenidos con las isothermas no lineales Langmuir para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.....	78
Tabla 3.9. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo I para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.....	81
Tabla 3.10. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo II para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.....	83
Tabla 3.11. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo III para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.....	85
Tabla 3.12. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo IV para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.....	86
Tabla 3.13. Comparación entre las formas linealizadas de la ecuación de Langmuir y sus limitaciones.....	89

Tabla 3.14. Parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich para cada uno de los materiales en condiciones de ajuste de pH y sin ajuste.....	91
Tabla 3.15. Parámetros cinéticos de adsorción para ambos modelos y cada material.....	92
Tabla 3.16. Factor de aproximación al equilibrio (R_w) en el modelo PSO.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Índice de Precipitación Estandarizado para Chile.....	6
Figura 1.2. Mecanismo simplificado para obtener láminas de GO.....	19
Figura 1.3. Estructura química propuesta para una lámina de GO según el modelo de Lerf-Klinowski.....	20
Figura 1.4. Proceso esquematizado de la funcionalización de GO con NZnO.....	22
Figura 3.1. Imágenes SEM (A) y FESEM (B) para GO sintetizado.....	52
Figura 3.2. Imágenes SEM (C) y FESEM (D) para NZnO.....	53
Figura 3.3. Imágenes SEM (E) y FESEM (F) para GO funcionalizado con NZnO.....	54
Figura 3.4. Gráfica de los valores porcentuales estimados de C, O y Zn para los adsorbentes.....	55
Figura 3.5. Espectro FT-IR para óxido de grafeno (GO).....	57
Figura 3.6. Espectro FT-IR para las nanopartículas de ZnO.....	58
Figura 3.7. Espectro FT-IR de GO funcionalizado con NZnO.....	59
Figura 3.8. PZC y el pH inicial de las soluciones de cada agua monometálica en los experimentos de adsorción.....	62
Figura 3.9. Valores de pH inicial y final de las soluciones de Cu, Al y Mn con respecto al pH_{PZC}	68
Figura 3.10. Ilustración esquemática de los posibles mecanismos de adsorción de los cationes de interés en GO/ZnO bajo pH_{PZC} y sobre este.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

BET = Brunauer-Emmett-Teller

COCHILCO = Comisión Chilena del Cobre

SERNAGEOMIN = Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile

DAM = Drenaje ácido minero

DGA = Dirección General de Aguas

FESEM = Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

FT-IT = Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier

GO = Óxido de grafeno

GO/ZnO = Óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de óxido de zinc

IPE = Índice de precipitación estandarizado

NPs = Nanopartículas

NZnO = Nanopartículas de óxido de zinc

MOP = Ministerio de Obras Públicas

PZC = Punto de carga cero

PPO = Pseudo primer orden

PSO = Pseudo segundo orden

qt = Capacidad de adsorción

RMI = Rocas minerales industriales

SEM-EDX = Microscopía electrónica de barrido

SERNAGEOMIN = Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile

TEM = Microscopía Electrónica de Transmisión

USEPA = United States Environmental Protection Agency

RESUMEN

La minería genera una amplia gama de impactos negativos en el medioambiente y los ecosistemas circundantes. Estos impactos están principalmente asociados al mal manejo de los desechos mineros. La mala disposición de los relaves mineros genera drenaje ácido de mina (DAM), o bien escorrentías caracterizadas por una acidez extrema ($\text{pH} < 4$), y por poseer altas concentraciones de sulfato disuelto y metales pesados. Existen tratamientos pasivos y activos para tratar los impactos generados por DAM. Uno de los recientes y más prometedores tratamientos activos es la aplicación de nanomateriales y nanopartículas para la estabilización y remoción de metales pesados. Actualmente, diversos nanomateriales y nanopartículas se utilizan combinados con técnicas convencionales (como adsorción, fotocatalisis, membranas, ósmosis inversa, etc.) para tratar los problemas asociados al DAM. Recientemente compuestos de óxido de grafeno (GO) y las nanopartículas de ZnO (NZnO) se han vuelto de interés para la remoción de sustancias contaminantes en matrices acuosas mediante el proceso de adsorción, debido principalmente a sus propiedades fisicoquímicas mejoradas.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia del pH en la capacidad de adsorción y las tasas de remoción de metales pesados disueltos (Al(III) , Cu(II) y Mn(II)), usando GO, NZnO y GO/NZnO como adsorbentes en soluciones ácidas monometálicas. Se sintetizó GO mediante el método de Hummers modificado y una porción del GO producido fue funcionalizado con las nanopartículas. De esta manera, se realizaron experimentos de adsorción de con Al(III) , Cu(II) y Mn(II) usando GO, NZnO y GO/ZnO. Para esto se prepararon aguas ácidas sintéticas monometálicas, las que fueron usadas para los experimentos de adsorción.

A las aguas ácidas se les midió el pH y la concentración de metales, mediante los métodos espectrofotométricos específicos para cada catión aceptados por la USEPA.

Así, fijando la cantidad de adsorbente se llevaron a cabo los ensayos de adsorción bajo dos condiciones experimentales: con y sin ajuste de pH inicial.

El análisis FT-IR evidencia la interacción entre GO y las nanopartículas, además corrobora la presencia de NZnO en GO, ya que en el espectro FT-IR de GO/ZnO aparecen las señales características de estos nanocompuestos metálicos.

En ambas condiciones experimentales, las mayores tasas de remoción se alcanzaron a bajas concentraciones de las especies metálicas. Para cobre, las tasas de remoción fueron más altas en GO con ajuste de pH (94%) y en GO/ZnO sin ajuste de pH ($\bar{x} = 96,43\%$). Para manganeso la mayor remoción se evidenció en los experimentos con ajuste de pH siendo de 53,49% y 61,17% con GO y GO/ZnO respectivamente. Las tasas de remoción de aluminio también fueron mayores en las condiciones de pH inicial ajustado, ya que se obtuvo un 84,11% con GO y 95,56 % con GO/ZnO. Evidenciando que al ajustar el pH inicial y trabajar a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ se obtienen mejores tasas de remoción de los metales pesados.

Estos resultados muestran que GO funcionalizado con las nanopartículas de ZnO presentó una mejor capacidad que GO de adsorber en su superficie cationes metálicas. También este estudio entrega nueva información acerca de la potencial aplicación de GO/ZnO como un adsorbente efectivo para la remediación y tratamiento de aguas ácidas contaminadas con metales pesados.

ABSTRACT

Mining generates a wide range of negative impacts on the environment and surrounding ecosystems. These impacts are primarily associated with the mismanagement of mine wastes. Poor disposal of mine tailings generates acid mine drainage (AMD), or runoff characterized by extreme acidity ($\text{pH} < 4$), and high concentrations of dissolved sulfate and heavy metals. Passive and active treatments are available to treat the impacts generated by AMD. One of the recent and most promising active treatments is the application of nanomaterials and nanoparticles for the stabilization and removal of heavy metals. Currently, various nanomaterials and nanoparticles are used in combination with conventional techniques (such as adsorption, photocatalysis, membranes, reverse osmosis, etc.) to treat the problems associated with DAM. Recently graphene oxide (GO) composites and ZnO nanoparticles (NZnO) have become of interest for the removal of pollutants in aqueous matrices by adsorption process, mainly due to their improved physicochemical properties.

The aim of this work was to evaluate the influence of pH on the adsorption capacity and removal rates of dissolved heavy metals (Al(III), Cu(II) and Mn(II)), using GO, NZnO and GO/NZnO as adsorbents in monometallic acidic solutions. GO was synthesized by Hummers' method and a portion of the GO produced was functionalized with the nanoparticles. In this way, adsorption experiments were carried out with Al(III), Cu(II) and Mn(II) using GO, NZnO and GO/ZnO. For this purpose, monometallic synthetic acidic waters were prepared and used for the adsorption experiments.

The acidic waters were measured for pH and metal concentration, using the specific spectrophotometric methods for each cation accepted by the USEPA. Thus, fixing the amount of adsorbent, adsorption tests were carried out under two experimental conditions with and without initial pH adjustment.

The FT-IR analysis evidences the interaction between GO and the nanoparticles, in addition it corroborates the presence of ZnO in GO, since in the FT-IR spectrum of GO/ZnO the characteristic signals of these metallic nanocomposites appear.

In both experimental conditions, the highest removal rates were achieved at low concentrations of the metal species. For copper, the removal rates were highest in GO with pH adjustment (94%) and in GO/ZnO without pH adjustment (average = 96.43%). For manganese, the highest removal was evident in the pH-adjusted experiments at 53.49% and 61.17% with GO and GO/ZnO, respectively. Aluminum removal rates were also higher in the initial pH adjusted conditions, since 84.11% was obtained with GO and 95.56% with GO/ZnO. Evidencing that by adjusting the initial pH and working at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, better removal rates of heavy metals are obtained.

These results show that GO functionalized with ZnO nanoparticles presented a better capacity than GO to adsorb metal cations on its surface. Also, this study provides new information about the potential application of GO/ZnO as an effective adsorbent for the remediation and treatment of acidic waters contaminated with heavy metals.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales y problemática

1.1.1 Minería

La minería es una actividad extractivista de carácter mundial, centrada principalmente en la explotación, procesamiento y comercialización de minerales metálicos, minerales no metálicos y rocas minerales industriales (RMI) (R. Rodríguez y García-Cortés 2006). Debido a la gran variedad de elementos y/o compuestos presentes en la corteza terrestre, esta actividad se puede clasificar en dos tipos: Minería metálica y no metálica (Garcés M. 1914; SERNAGEOMIN 2021).

La minería metálica es una actividad que se concentra principalmente en la extracción de recursos minerales metálicos de los cuales se pueden extraer uno o más metales (tales como cobre, oro, plata, etc.) (Valcarlos 1993). Mientras, la minería no metálica corresponde a la extracción de recursos minerales que requieren de tratamientos específicos (tratamiento con ácido sulfuroso, cristalización, refinación, concentración de minerales, evaporación, entre otros) con el fin de darles usos industriales y agrícolas (como salitre, yodo, cal, potasio, entre otros) (Chilean Copper Commission (Cochilco) 2013; Garcés M. 1914; SERNAGEOMIN 2021).

En este contexto, Chile se posiciona como primer productor mundial de cobre y segundo productor mundial de litio según las cifras en el anuario minero 2021 del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN 2021). Asimismo, en términos de explotación no metálica Chile se ubica como primer productor mundial de yodo (United States Geological Survey (USGS) 2020).

De acuerdo con la Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO) en su informe “Cifras actualizadas de la minería” actualizado en agosto del año 2020, el sector minero alcanza un 9% de participación en el Producto Interno Bruto (PIB), posicionándose hoy como una actividad de gran valor económico para el país (Consejo Minero 2019). Según las estimaciones de la última década el aporte de la minería al PIB nacional ha superado sostenidamente el 6%, siendo esta actividad un agente macroeconómico que aporta dinamismo a la economía chilena (SERNAGEOMIN 2021). La minería se desarrolla ampliamente en casi todas las regiones de Chile, concentrándose principalmente en la zona centro norte del país. Las principales regiones mineras del país corresponden a la Región de Antofagasta con un 52,6% de su PIB proveniente de las actividades mineras, seguido de la Región Atacama con un 42,6%, la Región de Coquimbo con 27,5% y la Región de Tarapacá con un 38,2% de acuerdo con datos del Banco Central de Chile (Observatorio Urbano 2006; ODEPA 2016; Yáñez 2018; Yáñez Barrios 2019).

La minería logró su mayor apogeo en los años 90 y se posiciona como una de las fuentes significativas de empleo para las regiones en donde se desarrolla hasta hoy (Lardé J. et Al 2008; Torrent, Bown, y Hernández 2012).

1.1.2 Impactos ambientales de la minería

En los últimos años, los mercados globales de materias primas minerales y metales han experimentado un gran auge, generando que las cantidades extraídas de estos elementos sean mayores con el paso de los años, lo que a su vez intensifica los problemas asociados a esta industria (United States Geological Survey (USGS) 2020).

El principal problema de este rubro es que la mayoría de los minerales de interés a menudo se encuentran en bajas concentraciones en la corteza terrestre, por ello es

necesario extraer grandes volúmenes de suelo para alcanzar el enriquecimiento de estos minerales (Silver 1985).

Los relaves se producen como residuo de las actividades mineras y corresponden a la fracción del material extraído que se descarta (Rico, Benito, y Díez-Herrero 2008). Usualmente estos desechos son una mezcla de tierra, minerales, agua y roca que contienen altas concentraciones de compuestos químicos contaminantes (como metales pesados y metaloides) (Astete et al. 2009; Falagán, Grail, y Johnson 2017; Moncur et al. 2005).

La mala disposición ambiental de los desechos mineros genera problemas como la contaminación del suelo, afectación de flora y fauna, drenaje ácido minero (DAM), contaminación de aguas superficiales y subterráneas, emisiones de gases contaminantes, exposición de sustancias inestables o tóxicas para las diferentes formas de vida, entre otros impactos (Boularbah et al. 2006; Lavoie, Lavoie, y Fortin 2012; Nikolaidis et al. 2010; Rodríguez Martín et al. 2014).

Particularmente, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por el DAM es la mayor preocupación ambiental de la industria minera a nivel mundial (Johnson y Hallberg 2005). Ya que además produce movilidad de contaminantes y sectores perjudicados más extensos (Das, Das, y Dash 2021; Moncur et al. 2005).

En este contexto la contaminación de las aguas tiene un impacto considerable en la disponibilidad del recurso y condiciona fuertemente el desarrollo socioeconómico de las regiones afectadas tales como la zona norte de Chile. Adicionalmente, la escasez hídrica y la reducción en la precipitación es otro factor que tiene incidencia en la disponibilidad de agua y que presiona al desarrollo de alternativas tecnológicas que ayuden a mejorar la calidad de los escasos recursos hídricos disponibles.

1.1.3 Escasez hídrica

En la última década la zona norte de Chile se ha visto expuesta a una reducción marcada en las precipitaciones afectando seriamente el desarrollo de diversas actividades económicas (Zambrano et al. 2017). En este contexto, la situación de sequía se genera cuando las precipitaciones disminuyen y se extienden por más de un año, causando lo que se llama sequía meteorológica, la que tiene graves consecuencias para la población de las zonas afectadas (Palmer 1965).

Según el Centro del Clima y la Resiliencia al año 2020, durante los últimos 12 años las precipitaciones se han posicionado bajo el promedio climatológico desde la región de Coquimbo hasta la región de la Araucanía generando una gran megasequía en esta zona (Garreaud et al. 2020). Datos de 41 estaciones de monitoreo de la Dirección General de Aguas (DGA) en la zona norte de la estación del acueducto Azapa hasta la estación del Embalse Corrales revelan un déficit de precipitaciones sobre el 50% (Ministerio Obras Publicas 2019). Por otro lado, el déficit de precipitaciones entre las regiones de Coquimbo y O'Higgins se encuentra entre un 50-100% (Santibáñez Quezada 2018). Asimismo, en Antofagasta se presenta un déficit en sobre el 96%, mientras en otras estaciones de la zona norte como Ovalle, Embalse La Paloma y Corián se registró un déficit entre 80-82% con relación al promedio histórico anual de precipitaciones (Hepp, Reyes, y Muñoz 2018). Las demás estaciones de la zona norte mantuvieron porcentajes de déficit sobre el 70% (Ministerio Obras Publicas 2019).

La escasez de agua en todo el territorio ha causado que un total de 169 comunas del país sean declaradas en zonas de escasez hídrica a través de decretos emitidos por el Ministerio de Obras Públicas (MOP) con respecto al año 2021 (Ministerio Obras Publicas 2021). De este modo, el 49% de las comunas a nivel nacional tiene hoy esta categoría.

De igual manera, el déficit en las aguas embalsadas a nivel país alcanza un 42% respecto de su promedio normal. En la zona norte, los embalses que presentan el mayor déficit corresponden a los embalses Conchi y Corrales, ubicados en la región de Antofagasta y en la región de Coquimbo respectivamente (Ministerio Obras Publicas 2019). Como ambos embalses son usados para riego, el déficit tiene un impacto negativo en el desarrollo agrícola de estas regiones (Castro y Contreras Gómez 2018). Estas condiciones generan presiones aún mayores sobre los escasos recursos hídricos disponibles de buena calidad.

La sequía meteorológica puede ocasionar una sequía hidrológica, esta se relaciona con un período de donde los recursos superficiales y subterráneos son inadecuados para los usos establecidos del agua (caudales ecológicos y embalses por debajo del promedio) (Mishra y Singh 2010).

Dado que los déficit de precipitación generan diversos impactos en las aguas subterráneas, reservorios, humedad del suelo, bancos de nieve y caudales fluviales; es una de las razones principales que llevó a los científicos estadounidenses McKee, Doesken y Kleist a elaborar en 1993 el Índice Normalizado de Precipitación (IPE) (McKee, Doesken, y Kleist 1993). Dicho índice permite evaluar la duración de las condiciones de sequía y superávit para diferentes periodos de tiempo, basándose principalmente en el registro de precipitaciones para cada localidad, tal como se muestra en la Figura 1.1 con los datos para Chile.

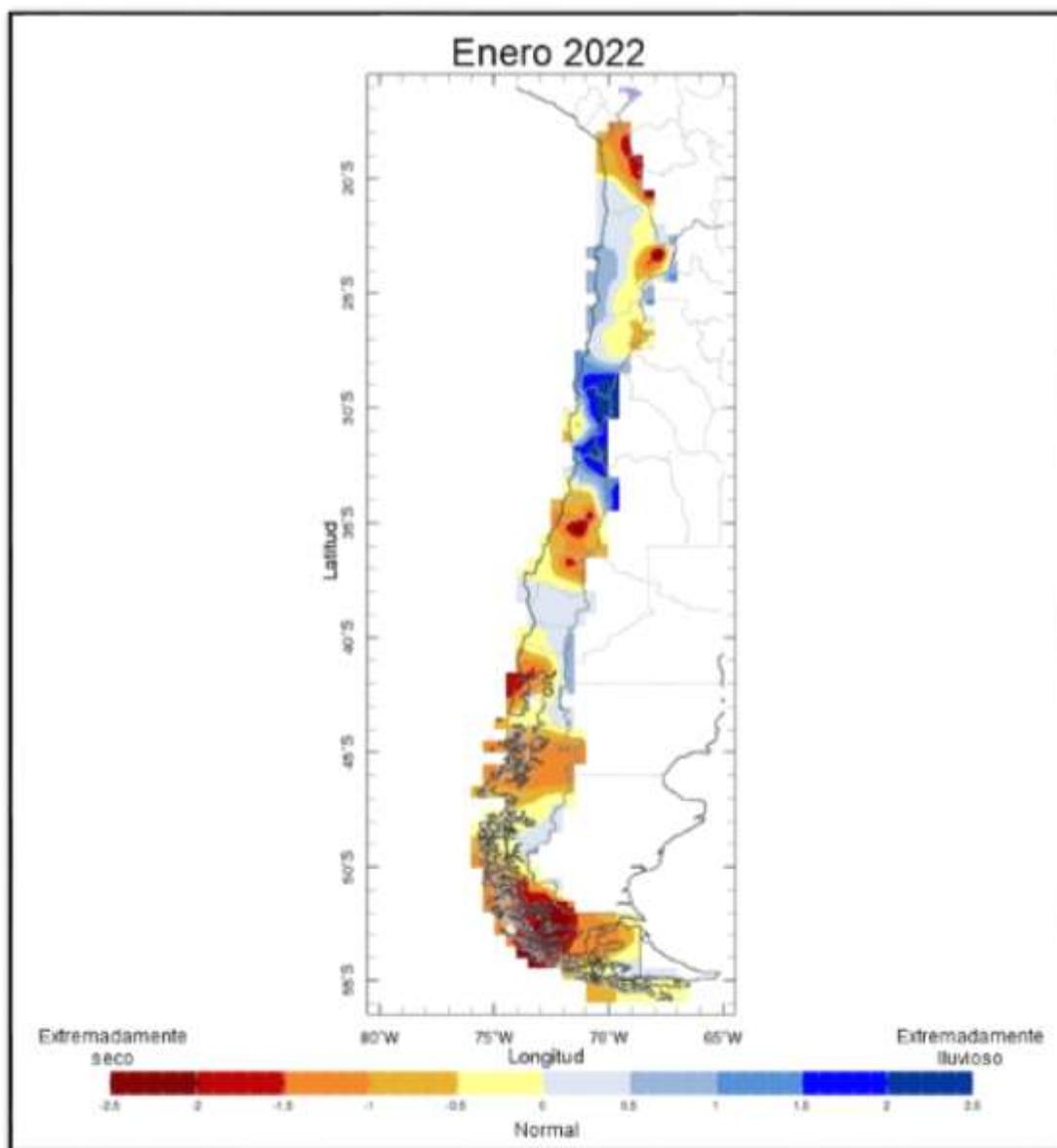


Figura 1.1. Índice de Precipitación Estandarizado para Chile. Adaptado de www.climatedatalibrary.cl, Dirección Meteorológica de Chile (DMC) y DGA.

Los valores positivos de IPE indican una precipitación mayor a la mediana, mientras que valores negativos que esta es menor (Zargar et al. 2011). Como el IPE está normalizado, los climas húmedos y secos se pueden representar del mismo modo, por lo que también

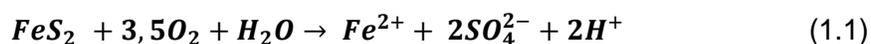
se puede hacer un seguimiento de los periodos húmedos utilizando el IPE (Mckee, Doesken, y Kleist 1993). A su vez, posterior a una sequía hidrológica se puede generar una sequía agrícola, la que está relacionada con la disminución de la humedad del suelo y por ende una pérdida de cultivos (Boken, V. K., Cracknell, A. P., & Heathcote 2005). De este modo la baja en las precipitaciones puede generar un efecto cascada, afectando a una gran proporción de la población y limitando el desarrollo futuro de las regiones afectadas.

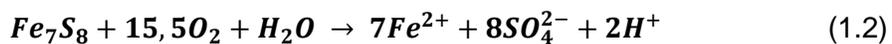
1.2 Antecedentes específicos: Estado del arte

1.2.1 Drenaje ácido de mina (DAM)

Los relaves pueden contener sulfuros de hierro como Pirita (FeS_2) y Pirrotina ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ o bien Fe_7S_8), comúnmente contenidos en la corteza terrestre (Belzile et al. 2004; Craig, Vokes, y Solberg 1998). Estos minerales sulfurados al ser expuestos en el ambiente a oxígeno atmosférico y agua se oxidan generando drenaje ácido de mina, escurrimientos caracterizados por una acidez extrema ($\text{pH} < 4$), y por poseer altas concentraciones de SO_4^{2-} y metales pesados (Nicholson y Scharer 1993; Robb y Robinson 1995). En condiciones muy ácidas los iones metálicos tales como Cu(II), Cd(II), Fe(II) o Fe(III), Mn(II), Al(III), Pb(II) y Zn(II) se liberan desde los relaves hacia el ambiente, generando concentraciones tóxicas de estos metales para las plantas y variadas formas de vida (Gulson et al. 1996).

La pirita y pirrotina generalmente son los minerales reactivos dominantes en los relaves, debido a su mayor presencia en la corteza terrestre. Las reacciones de oxidación típicas de pirita y pirrotina se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones estequiométricas (Scharer et al. 1993) :





Las ecuaciones (1.1) y (1.2) representan la estequiometría general de la oxidación de pirita y pirrotina respectivamente, y su conversión a iones ferrosos y sulfato.

El proceso de oxidación es complejo porque involucra reacciones químicas, microbiológicas y electroquímicas, así como también varía con las condiciones del entorno tales como el pH, morfología de los minerales, presencia o ausencia de bacterias y/o minerales arcillosos y factores hidrológicos (Evangelou 1998).

La generación de DAM se ve favorecida por la disposición inadecuada de relaves mineros (Blowes et al. 2003). La mayoría de las faenas mineras disponen sus relaves en locaciones de alta o media cordillera y zonas de quebrada, cerca de donde escurren aguas superficiales, las cuales por gravedad pueden interactuar con los relaves (Lee y Correa 2005). Esta interacción de aguas superficiales y relaves genera la movilización de metales pesados desde el relave hacia los cuerpos de agua, lo que puede generar que se adicionen elementos contaminantes tóxicos a cursos de aguas superficiales y subterráneos cercanos a depósitos de relaves (Shu et al. 2001).

1.2.2 Metales pesados en DAM

Los metales pesados se definen convencionalmente como elementos químicos con propiedades metálicas, alta densidad (mayor a 4 g/cm³) y un número atómico mayor a 20 y están asociados a procesos de contaminación y una potencial toxicidad para diversas formas de vida (Duffus 2002; Tangahu et al. 2011).

Los metales pesados ingresan al medio ambiente por fuentes naturales y antropogénicas (Ali, Khan, y Sajad 2013). Las fuentes naturales más importantes son: meteorización de minerales, erosión y actividad volcánica (Alloway 2013; Wuana y Okieimen 2011).

Mientras que las principales fuentes antropogénicas corresponden a la minería, fundición, galvanoplastia, deposición atmosférica, uso de pesticidas y fertilizantes, vertido de lodos o industriales (Clevenger 1990; Khan, Ahmad, y Ur Rahman 2007; Modaihsh, Al-Swailem, y Mahjoub 2004; Tariq, Ali, y Shah 2006; Thangavel y Subbhuraam 2004; Wuana y Okieimen 2011).

Estos elementos se encuentran de forma natural en el ambiente, por lo general en concentraciones que no resultan perjudiciales para las diferentes formas de vida, ya que estos son necesarios para diversas funciones biológicas como metales traza (Nieboer y Richardson 1980). Sin embargo, las actividades antropogénicas descritas anteriormente generan que los metales pesados se incorporen en mayores concentraciones al suelo, aguas superficiales, cultivos y animales, afectando las cadenas tróficas y provocando riesgos en los humanos, flora y fauna (Singh et al. 2010; Waisberg et al. 2003).

Debido a su persistencia y naturaleza no biodegradable es que los metales pesados se pueden acumular en órganos vitales tanto de humanos como de animales, generando serios problemas a la salud (Duruibe, Ogwuegbu, y Egwurugwu 2007). Por esta razón es que se hace importante estudiar el comportamiento y la remoción de estos elementos contaminantes, en especial elementos como el cobre, manganeso y aluminio, los que son tres de los principales metales pesados presentes en las aguas de DAM derivadas de las operaciones mineras en el norte de Chile. A continuación, se describe la naturaleza química y propiedades de estos metales pesados.

1.2.3 Cobre (Cu)

El cobre es un metal de transición, de símbolo Cu, perteneciente al grupo IB de la tabla periódica, con un peso molecular de 63,55 g/mol y un número atómico 29 (Barceloux 1999a). Posee tres estados de oxidación, los cuales son Cu(0), Cu(I), Cu(II) (Espinós

et al. 2002). Además, por su capacidad para formar diversos compuestos, este elemento se considera un agente complejante, con números de coordinación 2 y 4 (Richard J. Lewis 2007).

Su principal importancia industrial resulta de sus propiedades físicas útiles, tales como capacidad de aleación, baja corrosión, maleabilidad, alta conductividad térmica y eléctrica (National Center for Biotechnology Information 2015). Asimismo, varios estudios han demostrado la eficacia del cobre como agente antimicrobiano, efecto bactericida y fungicida, así como su uso en pigmentos, colorantes y como conservante de madera (Cass 2003; Faúndez et al. 2004; Mehtar, Wiid, y Todorov 2008; Naumova y Pisareva 1994; Noyce, Michels, y Keevil 2006; Schutte, Beeton, y Kotzé 1997).

El Cu es el tercer oligoelemento más abundante del cuerpo humano y debido a que los iones de Cu pueden adoptar distintos estados de oxidación este metal desempeña un papel fundamental en la fisiología celular, como cofactor catalítico en la química redox de varias enzimas, respiración mitocondrial y absorción de hierro (Linder y Hazegh-Azam 1996; Tapiero, Townsend, y Tew 2003). De igual modo, este elemento forma parte importante de ciclos vitales para diversas formas de vida, y se puede encontrar en frutas, verduras, animales, especies marinas, suelo, agua, atmosfera y parte de las cadenas tróficas (Barceloux 1999a; Davis 1992).

Las formas minerales más comunes en las que se encuentra este elemento en la corteza terrestre son: Calcosina (Cu_2S), Cuprita (Cu_2O), Calcopirita (CuFeS_2), Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), Tenorita (CuO) y Azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (Barceloux 1999a; Gentina y Acevedo 2013).

La biodisponibilidad de este metal y las formas que adoptará (iónico, complejado o precipitado) dependerá de factores ambientales tales como pH, potencial redox (E_h), tipo de suelo, sedimentos, dureza del agua y materia orgánica, entre otros. Estos factores

varían en el medio ambiente, pudiendo generar condiciones de deficiencia o toxicidad de Cu (Flemming y Trevors 1989).

El primer sitio en donde se deposita el cobre después de entrar en la sangre es el hígado, por esto es que la toxicidad de este elemento en humanos se asocia con problemas hepáticos, daño renal, colapso vascular, problemas gastrointestinales, necrosis en órganos importantes e incluso la muerte (Gaetke y Chow 2003).

La Norma Chilena 409/1 de "Calidad y muestreo de agua potable" establece que las concentraciones máximas de Cu(II) en el agua potable son de 2,0 mg/L (Instituto Nacional de Normalización 2005). Mientras que la Norma Chilena 1333 de "Requisitos de calidad del agua para diferentes usos" establece que para el agua de riego las concentraciones máximas de este elemento son 0,20 mg/L (Instituto Nacional de Normalización 1987). Por lo tanto, resulta relevante el controlar la contaminación por los iones de Cu(II) en los cursos de agua superficiales y subterráneos para que de este modo no se vea afectada la calidad de estos recursos hídricos, ni del entorno circundante.

1.2.4 Manganeso (Mn)

El manganeso (Mn) es un metal traza esencial, de símbolo Mn, con un número atómico 25, un peso atómico de 54,94 g/mol y perteneciente al grupo VIIB de la tabla periódica (Barceloux 1999b). El manganeso posee variados estados de oxidación (desde (-III) a (VII)), pero los más comunes en la naturaleza son Mn(II) o Mn(III) (N. N. Greenwood 1997).

Por su dureza y características similares a otros metales el Mn es de gran importancia para la industria del acero y las aleaciones (Abbruzzese et al. 1990). También se usa en la industria automotriz como agente antidetonante en la gasolina para aumentar el

número de octanaje y así reducir el golpeteo del motor (Geng y Zhang 2015). Además, este metal presenta utilidades en la industria de pigmentos debido a que sus diferentes estados de oxidación exhiben diferentes coloraciones (Coentro et al. 2012; Lachwa y Reinen 1989).

Es un nutriente esencial para humanos y animales, ya que actúa como componente de ciertas enzimas, así como también es cofactor en el centro activo de enzimas tales como las fosfatasas, quinasas y descarboxilasas (Kies 1987). Asimismo, es requerido para el desarrollo y mantenimiento de las funciones de células nerviosas e inmunitarias, ayuda en la regulación de los carbohidratos y vitaminas, entre otras funciones biológicas en los seres vivos (O'Neal y Zheng 2015).

Las formas minerales en las que se encontrará manganeso en corteza terrestre serán Pirolusita (MnO_2), Hausmanita (Mn_3O_4), Rodocrosita ($MnCO_3$), Rodonita ($MnSiO_3$), Manganita negra ($MnO(OH)$) y Alabandina (MnS) (Varentsov 1996; W. Zhang y Cheng 2007).

Este elemento se puede encontrar en la atmósfera, alimentos, animales, recursos hídricos, plantas (Barceloux 1999b). La disponibilidad de este elemento en el ambiente dependerá de factores como el pH, el potencial redox (E_h), su solubilidad en agua, condiciones aerobias o anaerobias, grado de oxidación, la presencia o ausencia de microorganismos y el tipo de granulometría del suelo, entre otros factores (Godo y Reisenauer 1980).

En términos de toxicidad, el cerebro es el principal órgano afectado por manganeso, ya que es el órgano que retiene más tiempo este metal. Bajas concentraciones de Mn en la dieta pueden generar malformaciones en los huesos y lesiones en la piel. Por el contrario, el exceso de este elemento en el cerebro está asociada al desarrollo del

síndrome de Parkinson, induce neurotoxicidad, toxicidad en células y tejidos del corazón en animales (Crossgrove y Zheng 2004).

La Norma Chilena 409/1 de “Calidad y muestreo de agua potable” establece que las concentraciones máximas de Mn en el agua potable es de 0,1 mg/L (Instituto Nacional de Normalización 2005). Mientras que la Norma Chilena 1333 de “Requisitos de calidad del agua para diferentes usos” establece que para el agua de riego las concentraciones máximas de este elemento son 0,20 mg/L (Instituto Nacional de Normalización 1987). Por todo lo mencionado anteriormente, es que la contaminación por manganeso en los afluentes y subafluentes debe ser vigilada con gran énfasis para evitar la afectación del ecosistema ni la calidad de los recursos.

1.2.5 Aluminio (Al)

El aluminio es uno de los metales más abundante en la corteza terrestre y es un componente importante de la mayoría de las partículas inorgánicas que componen el suelo (Mclean' 1965). Su símbolo es Al, su número atómico es 13, posee una masa atómica de 26,982 g/mol y pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica (L. F. Mondolfo 1976). La valencia de este elemento es Al(III), ya que compuestos de menor estado de oxidación son considerados químicamente inestables (L. F. Mondolfo 1976).

El aluminio es un metal liviano y duradero, el cual se usa en la industria en su forma metálica para aleaciones con otros elementos como Cu, Si, Mg y Zn. Estas aleaciones aumentan la dureza, resistencia a la corrosión, maleabilidad y presentan variados usos en la construcción, embalaje, fabricación de utensilios de cocina, equipamiento dental, industria automotriz y alambres de alta conductividad, entre muchas otras aplicaciones para este material (Kaufman y Roy 1992).

Este metal es reconocido como no esencial para humanos, sin embargo es requerido para variadas funciones biológicas y actualmente reconocido como elemento tóxico para plantas, animales y humanos (Harris et al. 1996). Debido a que este elemento está presente en grandes cantidades en el ambiente, pero en bajas concentraciones en los organismos vivos es que se postula que Al(III) no tiene funciones biológicas definidas, esto sugiere que este catión posee propiedades incompatibles con los procesos fundamentales de la vida (Ganrot 1986). Sin embargo, Horecker et al (1939) sugiere que el Al promueve la reacción entre citocromo C y la succinato deshidrogenasa in vitro, lo cual es clave para el ciclo de Krebs (Horecker, Stotz, y Hogness 1939).

El aluminio se encuentra en aguas superficiales y subterráneas, fármacos, vegetales, productos animales, productos marinos, frutas, suplementos alimentarios, artículos de cocina, entre otros (Greger 1993). En este sentido, los utensilios de cocina son propuestos por varios estudios como una de las principales fuentes de Al en la comida (Levick 1980; Soni et al. 2001). Así, debido a la amplia utilización de este elemento en envases y materiales de cocina; dependiendo de la comida (valores de pH, % de agua presente), del tiempo de cocción (aumento de la temperatura) es que se pueden generar condiciones de mayor exposición a concentraciones tóxicas para los seres humanos (Karbouj, Desloges, y Nortier 2009).

La presencia de este metal en diferentes cuerpos de aguas (lagos, ríos, etc.) genera hidrólisis y una posterior acidez del medio acuoso (Schecher y Driscoll 1987). Por otro lado, la existencia de Al en el agua genera daño en las branquias de peces jóvenes e incluso la muerte de estos mismos (Brown 1983; Driscoll et al. 1980). A su vez, altas concentraciones de este metal en lagos puede causar intoxicación letal en aves circundantes (Nyholm 1981). Por último, el catión Al(III) es tóxico para la mayoría de las

especies de plantas y se considera uno de los principales factores limitantes en el crecimiento de estas (Sade et al. 2016).

Un número considerable de publicaciones científicas han demostrado que uno de los efectos significativos de este metal corresponde a la inhibición de la hexoquinasa, que cataliza la fosforilación de la glucosa (Barabasz et al. 2002; Harrison, Codd, y Gray 1972; Sungwoo Cho y Joshi 1988; Trapp y Ga 1980). También inhibe otras enzimas como la adenilato ciclasa, fosfatasa alcalina, colinesterasa, acetilcolinesterasa y ferroxidasa (Marquis 1983; Marquis y Lerrick 1982; Rej y Bretaudivere 1980; Siegel y Haug 1983; Sternweis y Gilman 1982). Por lo tanto, concentraciones altas de Al pueden tener un impacto en el metabolismo afecta diversas funciones biológicas esenciales.

Los efectos adversos de este elemento se asocian principalmente con la inhalación o ingesta de Al en concentraciones muchas veces mayores que las dosis normales o a la que están expuestos diariamente los humanos (Sorenson et al. 1974).

Las principales formas minerales en las que se encuentra aluminio en el suelo son Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Alumina (Al_2O_3), Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), Leucita ($\text{K}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6$) perteneciente a la familia de los feldespatos y Alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Robin S. Gendron, Mats Ingulstad 2014).

La Norma Chilena 1333 de “Requisitos de calidad del agua para diferentes usos” establece que para el agua de riego las concentraciones máximas de este elemento son 5,0 mg/L (Instituto Nacional de Normalización 1987). Y ya que la NCh 409 no establece un máximo de aluminio en el agua potable, en Chile se fija como máxima concentración de Al en el agua potable de 0,25 mg/L, valor mayor a lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud, que es de 0,2 mg/L (Organización Mundial de La Salud 2011). Por todo lo expuesto, se hace necesario controlar la contaminación por aluminio en los

diferentes cuerpos de agua, para que así, no se afecte la calidad de estos, ni la flora, fauna o los seres humanos.

1.2.6 Nanotecnología

El prefijo “nano” en la palabra Nanotecnología hace referencia a una escala de la mil millonésima parte de un metro o bien nanómetros ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) (Charles P. Poole, Jr. 2003). Esta tecnología corresponde al campo de las ciencias aplicadas dedicadas al control, manipulación y uso de la materia en escalas que van desde átomos individuales o moléculas hasta los 100 nanómetros, así como también la integración de nanoestructuras resultantes de sistemas más grandes (K. Goyal, S. Johal, y Rath 2011). La química superficial de un material cambia a medida que se reduce el tamaño de este. Estos cambios pueden producir variaciones en la morfología, el tamaño, la reactividad, área superficial, carga de la partícula y el potencial z, siendo estas últimas dos las que les confieren estabilidad a las nanopartículas (Haynes y Asmatulu 2013).

Actualmente hay dos aproximaciones principales para la creación de los nanomateriales: 1) “Top Down” y 2) “Botton Up” (Moraru et al. 2003). Las técnicas “Top Down” corresponden a aquellos métodos que generan la fragmentación de materiales macro hasta obtener el tamaño deseado de nanopartículas (Moraru et al. 2003). A su vez, la primera forma se puede subdividir en 3 categorías: a) Bulk/Film-Machining o Mecanizado a granel/película, b) Surface-machining o mecanizado de superficies y c) Mold-machining o mecanizado de moldes (Mijatovic, Eijkel, y Van Den Berg 2005).

La segunda aproximación “Botton Up” permite la formación de estructuras nano a partir de átomos o moléculas individuales que son capaces de acoplarse y formar las estructuras deseadas mediante reacciones químicas controladas (Moraru et al. 2003). Estos métodos a menudo se basan en procesos que se dan de manera natural, como el

autoensamblaje de diversos materiales y que, en conjunto con reacciones químicas controladas, producen las nanoestructuras deseadas (Mijatovic, Eijkel, y Van Den Berg 2005). De esta manera, en ambas formas, controlando el proceso se pueden obtener nanopartículas del tamaño y forma deseada (Barauskas et al. 2005).

La nanotecnología presenta una gran versatilidad para ser aplicada en distintos campos como la medicina y tratamientos médicos, remediación ambiental, vestuario, alimentación, usos militares, química verde, procesos productivos, entre muchas otras aplicaciones (Altmann 2004; Bhavikatti, Bhardwaj, y Prabhuji 2014; Hamdan et al. 2017; Hannah y Thompson 2008; Kathleen Sellers, Christopher Mackay, Lynn L. Bergeson, Stephen R. Clough, Marilyn Hoyt, Julie Chen, Kim Henry 2009; Shatkin 2009).

En la actualidad hay variados métodos para remover metales pesados y otros contaminantes desde soluciones acuosas, como la precipitación química (Meunier et al. 2006), fotocatalisis heterogénea (Herrmann 1999), electrocoagulación (Ratna Kumar et al. 2004), ultrafiltración (Baek y Yang 2004), rizofiltración (Dushenkov et al. 1995), adsorción (Xu, Nakajima, y Ohki 2002), oxidación/reducción (Chunming Su* y Puls† 2001), electrodiálisis (Elmidaoui et al. 2001), resinas de intercambio iónico (Rengaraj, Yeon, y Moon 2001), osmosis reversa (Mohsen-Nia, Montazeri, y Modarress 2007; Ning 2002; Schoeman y Steyn 2003) y membranas (Yamaguchi et al. 1994). Estos métodos han sido ampliamente investigados para obtener agua con concentraciones más bajas de contaminantes o en el caso ideal, agua libre de estos elementos. Sin embargo, estos se encuentran limitados por diversos factores como baja eficiencia, altos costos, generación de contaminación secundaria, poca aplicación a gran escala, lo que hace que no sean métodos muy eficaces para la remediación ambiental.

Por lo anterior, es que surge la nanotecnología como una propuesta nueva para el tratamiento de aguas, de manera que esta nueva tecnología desarrolla un papel

importante en la purificación de agua y mejora de la calidad de agua (Savage y Diallo 2005). Así, las potenciales aplicaciones de la nanotecnología se pueden dividir en tres categorías: tratamiento y remediación, detección de contaminación, y prevención de esta (Rickerby y Morrison 2007).

Esta nueva tecnología es capaz de desarrollar nuevos nanomateriales con mayor afinidad, reactividad, capacidad y selectividad por metales pesados y otros contaminantes (L. Li et al. 2006). Este es el caso de nanomateriales como óxido de grafeno (GO), nanopartículas de óxido de zinc (NZnO) y la combinación de ambos (GO/ZnO), compuestos que presentan variadas aplicaciones para una gran gama contaminantes en agua, y pueden ser usados en conjunto para el tratamiento terciario de agua o por separado (Hosseini y Babaei 2017; J. Zhang et al. 2010)

1.2.8 Óxido de grafeno (GO)

Tanto el grafeno y el óxido de grafeno son formas alotrópicas del carbono. GO es la forma oxidada del grafeno, el cual es un material de una o varias capas atómicas de carbonos con hibridación sp^2 , el cual presenta una alta superficie específica, alta movilidad intrínseca, buena conductividad eléctrica y térmica (Marcano et al. 2010; Zhu et al. 2010). Considerando sus características y su alta reactividad, es que se pueden generar variadas funcionalizaciones al esqueleto de carbono (Boukhvalov y Katsnelson 2009).

Una de las principales problemáticas para obtener capas individuales o un bajo número de GO es vencer las fuerzas de Van Der Waals que hay entre las capas o láminas, de esta manera surge el concepto de exfoliación. De esta forma, al realizar una oxidación previa a la exfoliación, como lo muestra la Figura 1.2, es que se obtiene GO en láminas (Shao et al. 2012a). En general, GO es sintetizado por los métodos propuestos por

Brodie, Staudenmaier, o Hummers, o alguna variación de estos métodos, como el método de Hummers mejorado (Marcano et al. 2007). Los tres métodos implican la oxidación del grafito a varios niveles. Brodie y Staudenmaier utilizaron una combinación de clorato de potasio (KClO_3) con ácido nítrico (HNO_3) para oxidar el grafito, y el método Hummers implica el tratamiento de grafito con permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Zhu et al. 2010).



Figura 1.2. Mecanismo simplificado para obtener láminas de GO. Adaptado de (Amieva, E. J. C., López-Barroso, J., Martínez-Hernández, A. L., & Velasco-Santos 2016).

La oxidación de grafito a GO rompe la hibridación sp^2 que presentan inicialmente las capas de grafeno, de esta manera se generan defectos que se manifiestan como arrugas en las capas obtenidas de GO, lo que también aumenta considerablemente la distancia que hay entre capas (McAllister et al. 2007). El grado de oxidación del grafito, cuantificado por la relación atómica C:O, dependerá del método y tiempo de reacción (Compton y Nguyen 2010). De esta manera, se producirá GO con diversos grupos funcionales en su superficie, tales como grupos hidroxilo, epoxi, carbonil (Yan y Chou 2010), grupos que evidencian su presencia en una lámina de óxido de grafeno en la Figura 1.3. Estos grupos funcionales, son los que le

otorgan la capacidad de adsorber e interactuar con diferentes elementos contaminantes (Wan et al. 2018; Shaobin Wang et al. 2013)

GO presenta una gran área superficial, ya que una sola capa es completamente superficial, también es un compuesto anfipático y estable en diferentes interfaces, esto sumado a que las monocapas no se aglomeran entre si debido a la gran repulsión electroestática que se tienen unas con otras.

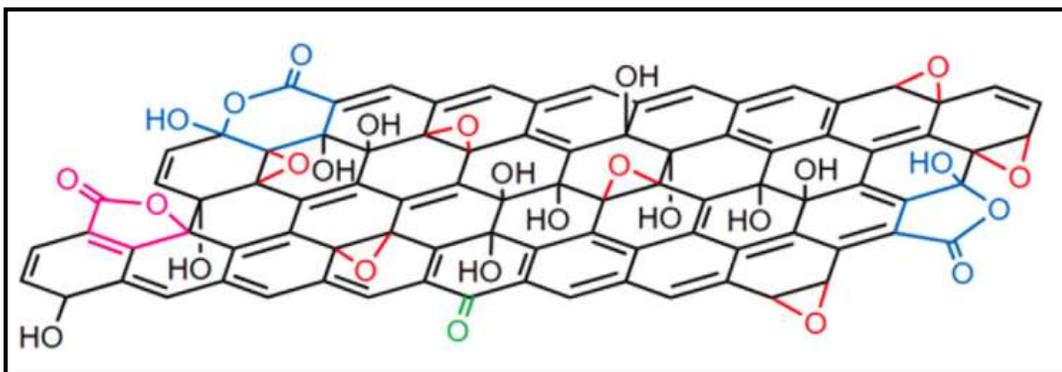


Figura 1.3. Estructura química propuesta para una lámina de GO según el modelo de Lerf-Klinowski, adaptado de He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide.

1.2.9 Nanopartículas de Óxido de Zinc (NZnO)

Las nanopartículas (NPs) de ZnO son óxidos de metal nanométrico (NMO) con gran potencial para la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos, debido principalmente a su gran área superficial y su baja selectividad con los elementos que se adsorben en su superficie (Hua et al. 2012). Wang et al. (2010) mostraron que las nanopartículas de ZnO pueden adsorber eficazmente cationes de metales pesados presentes en soluciones acuosas, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 1.600 mg/g para los iones de Cu(II), así como también presenta un alto nivel de actividades catalíticas, fotoquímicas y como un candidato potencial para aplicaciones en

sensores, energía recolección y muchos dispositivos electrónicos (Sirelkhatim et al. 2015).

Las nanopartículas de óxido de zinc exhiben morfologías variables y muestran una actividad antibacteriana significativa en un amplio espectro de acción, ya que al disminuir el tamaño de ZnO hasta la escala nanométrica es que obtiene que las NPs puedan interactuar de mejor manera con diferentes bacterias, teniendo diferentes mecanismos bactericidas (Sirelkhatim et al. 2015).

De igual manera, variados estudios han demostrado que estas nanopartículas de ZnO presentan una interacción positiva con las láminas de GO, ya que estas últimas sirven para estabilizar estas nanopartículas reduciendo su aglomeración, y de esta forma, funcionalizando GO con las nanopartículas propuestas.

1.2.10 GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO

También, se ha mostrado que GO se puede funcionalizar con otras nanopartículas mejorando su desempeño, este proceso es relativamente sencillo y mejora considerablemente tasas de remoción de determinados elementos. Por esta razón, resulta interesante explorar el uso de estos métodos para remediar distintos tipos de aguas contaminadas y/o residuales.

Ya que la forma de sintetizar GO/ZnO es igual a la producción de GO, ocupando los mismos métodos y reactivos, pero con la salvedad que se agrega un paso extra para depositar las nanopartículas sobre la superficie del GO, y así obtener un GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO, como se muestra en el esquema de la Figura 1.4. Esto genera nanocompuestos con características de ambos materiales, mostrando un aumento en la capacidad de adsorción comparado con los nanomateriales individuales (Ameen et al. 2013; Mahlangu et al. 2017).

Por esto es que se vuelve interesante combinar las propiedades de GO con NZnO ya que como se mencionó con anterioridad, ambos nanocompuestos presentan propiedades interesantes para tratar la contaminación presente en distintos cuerpos de agua.

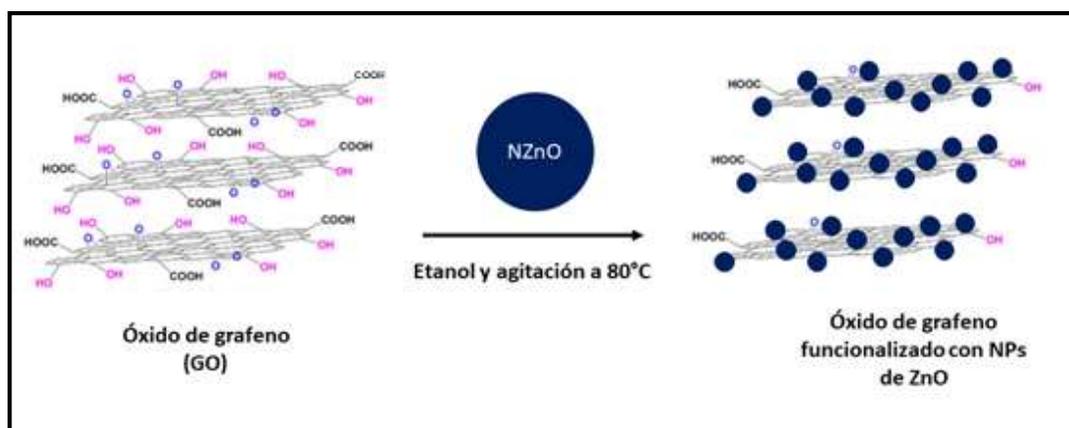


Figura 1.4. Proceso esquematizado de la funcionalización de GO con nanopartículas de ZnO, adaptado de Li et al. 2010, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation.

1.3 Preguntas de investigación

Tal como se describió anteriormente, los problemas generados por DAM se vuelven significativos debido a los efectos negativos que producen en el medio ambiente, seres vivos y ecosistemas, específicamente por el gran aporte de metales pesados a la biosfera por parte de estas aguas ácidas.

En la medida que la escasez hídrica va en aumento, en conjunto con la demanda del agua, es que surge un mayor interés en fomentar la creación de tecnologías que sirvan para el tratamiento y mejora de las aguas contaminadas. Una de estas, es la nanotecnología que con el paso de los años se ha vuelto más relevante en los

tratamientos de agua, en particular nanomateriales como GO, nanopartículas de ZnO y GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO.

Dichos materiales, debido a sus propiedades fisicoquímicas califican como adsorbentes convenientes para la remoción de ciertos metales en agua, provocados por DAM.

Hoy en día variados estudios muestran el funcionamiento y eficacia de GO, nanopartículas de ZnO y GO/ZnO para la remoción de una amplia gama de contaminantes en fase acuosa, por esta razón se hace necesario estudiar el uso de estos nanomateriales en la remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III) cada uno en diferentes soluciones de aguas ácidas, ver la influencia del pH en la adsorción y conocer los mecanismos de adsorción.

Por otro lado, las nanopartículas tienden a sufrir aglomeración entre sí, lo que disminuye la superficie reactiva de estas y por ende la magnitud de adsorción de los metales en los nanomateriales.

En base con los antecedentes expuestos, es que surgen las siguientes preguntas de investigación:

- ¿Cómo afectan las variaciones de pH en las tasas de remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III)?
- ¿Cuál de los tres nanomateriales presenta una mayor tasa de remoción de los metales propuestos?
- ¿Cuál es el tiempo óptimo de contacto entre las nanopartículas y Cu(II)? ¿Y para Mn(II) y Al(III)?
- ¿Cuáles son los modelos cinéticos que encajan de mejor con forma con los procesos de adsorción?
- ¿Cuál de los 3 metales presenta una mayor tasa de adsorción en los nanomateriales?

1.4 Hipótesis

Las hipótesis de este trabajo son:

H1: El GO y las nanopartículas de ZnO presentan gran eficacia de remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III) desde aguas ácidas, en base a sus propiedades físicas y químicas.

H2: La funcionalización de nanocompuestos de GO con nanopartículas de ZnO potencia la capacidad de remoción de metales pesados (Cu(II), Mn(II) y Al(III)) desde aguas de drenaje ácido de mina, mostrando un efecto sinérgico entre ambos nanomateriales.

H3: El pH es un factor clave en las variaciones en la adsorción de Cu(II), Mn(II) y Al(III).

1.5 Objetivo general

Evaluar el efecto del pH de las aguas ácidas en la adsorción y las tasas de remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III) usando GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO.

1.6 Objetivos específicos

En relación con las preguntas de investigación, hipótesis y objetivo general, es que se proponen los siguientes objetivos específicos:

1) Diseñar e implementar un montaje experimental que permita evaluar la adsorción y las tasas de remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III).

Las actividades asociadas a este objetivo son:

- Sintetizar, caracterizar y funcionalizar GO con nanopartículas de ZnO.
- Preparar y determinar las propiedades fisicoquímicas de las aguas ácidas (pH, concentración de especies presentes).
- Determinar el tiempo de contacto óptimo entre los materiales y las aguas ácidas de cada uno de los 3 metales a estudiar.
- Realizar experiencias de adsorción a pH variable.

2) Evaluar la adsorción y las tasas de remoción de metales usando GO y GO/ZnO. Las actividades asociadas a este objetivo son:

- Analizar la capacidad de adsorción mediante isothermas de adsorción.
- Determinar la capacidad de adsorción de los materiales (q_t).

3) Evaluar la cinética de adsorción y las tasas de remoción de los metales mediante diversos modelos cinéticos. Las actividades asociadas a este objetivo son:

- Ajustar la cinética de reacción con los modelos Langmuir y Freundlich

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de material de laboratorio

Todo el material utilizado en los experimentos descritos fue sometido a un protocolo de limpieza, con el fin de descartar y prevenir posibles contaminaciones o interferencias.

Este protocolo consistió en:

1. Lavar material con detergente de laboratorio neutro DETLAB-N de Winkler
2. Enjuagar con abundante agua potable
3. Remojar en una solución de HCl/agua en una proporción 1:10
4. Enjuagar con abundante agua potable
5. Enjuagar 3 veces con agua destilada
6. Secar en estufa o dejar secar al aire, según lo permita el material de laboratorio

2.2 Reactivos

Todos los reactivos y solventes ocupados son de grado analítico. El grafito en polvo ultrapuro fue obtenido de Merck. Mientras que las nanopartículas de ZnO, nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4), sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganeso monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y sulfato de potasio-aluminio dodecahidratado ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Por otro lado, los solventes como ácido sulfúrico (H_2SO_4 concentrado al 97%), ácido clorhídrico fumante (HCl concentrado al 37%), etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 30%) fueron producidos y obtenidos de Merck. Todos los ensayos, experimentos y soluciones fueron llevados a cabo con agua desionizada.

2.3 Preparación de aguas ácidas monometálicas

Se prepararon tres tipos de aguas monometálicas: de cobre, manganeso y aluminio; Con el fin de simular las concentraciones presentes de estos metales en los ríos contaminados de la zona norte de Chile, gracias estudios previos realizados previamente por el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Como fuentes de metales se utilizó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para las soluciones de Cu(II), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para las soluciones de Mn(II) y $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ para las soluciones de Al(III). Todas las sales usadas para las aguas monometálicas fueron masadas en una balanza analítica (RADWAG AS 220 R2).

Se realizaron los ensayos de adsorción en condiciones de pH inicial ajustado y sin ajustar, con el propósito de evaluar el efecto del pH en el proceso de adsorción. Para esto se prepararon 7 puntos diferentes de concentración diluyendo las soluciones stock de cada metal hasta lograr las 7 concentraciones deseadas para cada catión.

La variaciones de concentración para cobre y manganeso en ambas condiciones fueron de: Cu (de 3 a 21 mg/L) y Mn (de 2 a 14 mg/L). Mientras que para aluminio las variaciones fueron de: Al (de 10 a 70 mg/L) sin pH ajustado y Al (de 3 a 21 mg/L) con pH ajustado.

Para la medición de las concentraciones resultantes se utilizó un espectrofotómetro (HACH DR 3900) con un procedimiento específico para cada metal (HACH 2000). Métodos que serán descritos más adelante en esta sección.

Una vez preparadas las soluciones, se les midió el pH resultante con un multímetro portátil de dos canales (HACH HQ40D).

2.4 Síntesis de GO

Para la síntesis de GO se utilizó grafito en polvo ultrapuro en el método de Hummers modificado (Marcano et al. 2010). En esta síntesis se mezclaron 3,0 g de grafito con 1,5 g de NaNO_3 mezcla que fue vertida en 100 mL de H_2SO_4 . Todos los sólidos fueron masados en una balanza analítica (RADWAG AS 220 R2).

Se dispuso la mezcla en un agitador magnético (Hotplate Magnetic Stirrer BS-3H) hasta formar una mezcla homogénea. Luego de esto, la pasta formada se colocó en un baño de agua/hielo hasta que alcanzó una temperatura de 0°C , de esta forma se añadieron lentamente 9,0 g de KMnO_4 al 99 %, cuidando que la temperatura no superase los 20°C , ya que este paso trata de una reacción exotérmica (Mirahsani, Giorgi, y Sartaj 2020).

Una vez concluida la etapa anterior, la mezcla fue sometida a agitación por 7 horas a 35°C en un baño de aceite para mantener la temperatura uniforme. Luego del tiempo transcurrido se agregaron 9,0 g extra de permanganato de potasio, y se agitó la mezcla a 35°C por 12 horas adicionales.

Se fabricaron 400 mL de hielo con agua milli Q, al cual se le agregaron 3 mL de H_2O_2 al 30%. Después de las 12 horas de agitación adicionales, se echó la pasta resultante en la mezcla de Hielo/ H_2O_2 , formando una solución con la pasta diluida.

Con el fin de eliminar el sobrenadante ácido de la solución y los iones remanentes que no eran de utilidad, la solución fue filtrada en un matraz Kitasato con ayuda de una bomba de vacío (VACUUBRAND GMBH + CO KG) y filtros de poro pequeño ($22\ \mu\text{m}$ de Merck), obteniendo la fracción sólida, o en este caso el GO sin exfoliar.

Posterior al filtrado, la parte sólida se disolvió en una mezcla HCl/Agua milli Q en una proporción 1:10, para remover los iones metálicos que persistieron en la solución, después de haber eliminado el primer sobrenadante. De esta manera, la nueva dilución formada se dispuso en tubos de centrifuga de 50 mL para así, mediante centrifugación

lograr la separación GO de la solución. Se utilizó la centrifuga (HERMLE Z 206 A) a 6000 RPM por 20 min.

El tratamiento de lavado con HCl al 37%/agua milli Q y posterior centrifugado se realizó 3 veces, descartando cada vez el sobrenadante de cada centrifugado. Y en el último lavado se descartó la fracción líquida y se conservó la sólida.

El sólido resultante se disolvió en 300 mL de agua milli Q, para que la solución fuese sometida a diálisis para remover iones y especies metálicas que aún permanecían en el GO no exfoliado. La solución se dializó en una membrana de diálisis (Snakeskin™, Thermo Scientific™) por 7 días, renovando el agua de forma diaria, y midiendo la conductividad eléctrica (CE) con un multímetro portátil de dos canales (HACH HQ40D) cada vez que se cambió el agua, para así, tener la certeza de que los iones remanentes fueron eliminados de la solución y que la CE disminuyó a medida que se avanzó en los días de diálisis, confirmando la eliminación de los iones (Berezina et al. 2008).

Una vez transcurrida la semana de diálisis, la suspensión resultante se diluyó al doble de su volumen y fue sometida a sonicación durante toda la noche en un baño de ultrasonido (ISOLAB 621.05.001), con el fin de obtener láminas de GO exfoliadas (Shao et al. 2012b). Finalmente, la dispersión de GO fue centrifugada a 10000 RPM por 30 minutos en una centrifuga (Centurion scientific K241), descartando el material no exfoliado.

Para ocupar el GO resultante en los experimentos de adsorción, el producto de la centrifugación fue secado en estufa a 70°C por 4 horas. Con GO exfoliado y seco, este fue triturado en un mortero de ágata, hasta la obtención de un polvillo similar al grafito de partida, solo después de esto, GO se pudo ocupar en los procedimientos posteriores.

2.5 Obtención de las nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de ZnO usadas para funcionalizar GO fueron adquiridas de Sigma Aldrich. Según las especificaciones entregadas por el distribuidor, estos nanocompuestos presentan un tamaño promedio de 100 nm, de acuerdo con el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (National Center for Biotechnology Information 2021).

Al ocupar las nanopartículas de ZnO en los experimentos de adsorción y la funcionalización de GO, se secó la dispersión de estas en la estufa por 4 horas a una temperatura de 70°C hasta evaporar completamente el solvente. Finalmente, el sólido obtenido se dispuso en un mortero de ágata, y se trituró hasta obtener un polvillo fino. Se trabajó con estas nanopartículas sin un tratamiento de purificación posterior.

2.6 Funcionalización de GO con las nanopartículas de ZnO

Para este procedimiento primeramente se realizó una dispersión de GO en agua milli Q, disolviendo 500 mg de óxido de grafeno, previamente secado en estufa y molido, en 200 mL de agua ultrapura. Esta dispersión se sonicó por 30 min a temperatura ambiente en el baño de ultrasonido (ISOLAB 621.05.001) y luego se agitó en un agitador magnético (Hotplate Magnetic Stirrer BS-3H) a 300 RPM hasta agregar las nanopartículas de ZnO. Mientras la dispersión de GO fue sonicada, en paralelo se preparó la dispersión de nanopartículas de ZnO, disolviendo 100 mg de las nanopartículas secas en 300 mL de etanol absoluto (Merck para análisis) y luego sonicando esta dispersión por 40 minutos a temperatura ambiente.

Una vez listas ambas dispersiones, se ajusta la temperatura de la solución de GO a 80°C, y se agregó gota a gota la dispersión de las nanopartículas, de manera lenta, para que la distribución de las nanopartículas de ZnO fuera uniforme sobre las láminas de

GO. Con el objeto de retirar el exceso de etanol en la mezcla azeotrópica se aumentó la temperatura, y se agitó hasta reducir el volumen a 200 mL (Widagdo y Seider 1996).

Con el fin de utilizar GO/ZnO en los experimentos de adsorción el sólido obtenido se secó en la estufa y se molió en un mortero de ágata hasta obtener partículas finas.

2.7 Caracterización de los nanomateriales

Con el propósito de estudiar la superficie de los nanocompuestos preparados, estos materiales fueron sometidos a diferentes análisis cristalográficos, de estudio de superficie y composición química, para así obtener la mayor cantidad de información posible de los materiales adsorbentes.

Los principales métodos utilizados para estudiar la morfología y cambios químicos en la superficie de los nanomateriales fueron Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Para analizar la composición química y las posibles interacciones entre GO y las nanopartículas de ZnO se utilizó espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Mientras que el análisis BET desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller, permitió estudiar la superficie de estos materiales mediante la adsorción de un gas inerte (N_2) sobre GO, GO/ZnO y nanopartículas de ZnO. Complementario al análisis BET se utilizó punto de carga cero (PZC) para determinar la carga superficial de cada uno de los materiales a diferentes valores de pH.

Todos estos análisis fueron llevados a cabo para determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales propuestos, para así entender a cabalidad la adsorción de los elementos presentes en las aguas monometálicas preparadas.

A continuación, se describen en detalle cada una de estas técnicas:

2.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Es una técnica que se utiliza ampliamente en la investigación de materiales para la obtención de imágenes, ya que cuenta con una alta resolución y la capacidad de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de elementos conductores, semiconductores, nanopartículas, tejidos, microalgas, entre otros (Clavijo 2013; Mahajan y Mhaske 2012; Rashid, Rehman, y Han 2013; Ubonchonlakate, Sikong, y Saito 2012). Este proceso se basa principalmente en la estereoscopia, donde un haz de electrones de alta energía impacta la muestra, generando que esta produzca una serie de señales que son registradas por los diferentes detectores del equipo, traduciendo esta información a imágenes en blanco y negro (Drzazga, Paluszynski, y Slowko 2006).

Para obtener las imágenes SEM se dispusieron entre 1 y 5 mg de las muestras a analizar en una cinta de carbono y se colocaron en el equipo (JSM-IT300LV; JEOL Ltd.), el cual operó en condiciones de vacío para la realización de este análisis.

Se obtuvieron imágenes con aumento de 500X, 2000X, 5000X y 10000X. También se obtuvo el análisis elemental de cada muestra mediante un detector EDX, para observar la composición de una determinada zona de la muestra.

También se realizaron mediciones a GO, GO/ZnO y ZnO una vez que adsorbieron los metales propuestos, para observar cambios en la morfología y la composición de la muestra.

2.7.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El FESEM es un instrumento capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución, un rango de energía mucho mayor, imágenes más claras y menos distorsionadas electroestáticamente que el SEM. Proporcionando información topográfica y elemental

con aumentos de 10X a 300.000X con una profundidad de campo prácticamente ilimitada (PhotoMetrics 2017).

El principio de funcionamiento de este equipo, es que un cátodo de emisión de campo proporciona haces de electrones más estrechos a baja y alta energía, ofreciendo una resolución espacial mejorada y generando un menor daño en la muestra (PhotoMetrics 2017). El funcionamiento de este equipo es bastante similar al de un SEM (Shivani Rasool et al. 2010).

Se midieron muestras de GO, GO/ZnO y ZnO en un equipo (Quanta FEG250), para obtener imágenes con mayor resolución y un mayor aumento.

2.7.3 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se masaron 5 mg de cada material en una balanza analítica (RADWAG AS 220 R2), y luego cada uno de estos fue mezclado con 100 mg de KBr (Merck para análisis) y dispuestos en un Eppendorf. Luego cada mezcla de sólidos fue dispuesta en un mortero de ágata con el fin de formar una mezcla homogénea, para luego formar la pastilla a medir (Mawhinney et al. 1999).

Luego la mezcla de sólidos se pone en la prensa hidráulica para así, formar la pastilla translúcida para medir en el equipo (FT-IR 4600 JASCO). Y para obtener los espectros IR se utilizó el software Spectra Manager.

Una vez obtenidos los espectros respectivos de cada material se identificaron las señales representativas de cada uno de ellos (Coates 2006). Logrando obtener una aproximación de la composición química de las muestras.

2.7.4 Análisis BET

Se masaron entre 250 y 450 mg de cada uno de los materiales a estudiar para la realización de las isothermas de adsorción/desorción.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se midieron con un sortómetro (Micrometrics Instruments Corp.). Este análisis fue utilizado para determinar el área superficial, tamaño de poro y la capacidad máxima de adsorción de GO, GO/ZnO y ZnO. El área superficial, se calculó con la ecuación de la isoterma BET (isoterma Brunauer, Emmett y Teller) (Walton y Snurr 2007).

2.7.5 Punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) de GO, GO/ZnO y ZnO se calculó con el fin de determinar la carga de la superficie de cada uno de los materiales basado en un valor limitante de pH (Kosmulski 2002a).

Para medir PZC se prepararon 11 soluciones con valores de pH entre 2 y 12, agregando cantidades variables de soluciones de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M a 200 mL de agua destilada para conseguir los valores de pH deseados. Específicamente, se prepararon 11 tubos falcón con 30 mg de cada uno de los materiales, GO, GO/ZnO y ZnO, es decir 33 tubos en total. Luego se agregaron 40 mL de las 11 soluciones a los 11 tubos correspondientes de cada adsorbato. Finalmente, las soluciones se pusieron a agitar a 380 RPM a temperatura ambiente por 48 horas.

Una vez transcurrido el proceso de agitación, se midió el pH resultante de las soluciones con un pH-metro (HACH PHC301). Posterior a esto se graficó el pH inicial v/s el pH final, donde la intersección de esta curva con esta línea determina el valor de PZC.

2.8 Efectos del pH en la adsorción

Para determinar los efectos que generó el pH en la adsorción de los metales en los materiales, se realizaron ensayos diferidos de adsorción, los primeros sin ajustar el pH y los segundos con ajuste (pH = 4). Todo esto con el fin de evaluar las diferencias que pueden presentar la adsorción por efectos del pH.

Para el primer experimento de adsorción se trabajó con el valor de pH de la solución inicial sin ajuste de pH, y solo se midió el pH resultante una vez alcanzado el equilibrio. Por otro lado, para los experimentos de adsorción con ajuste de pH, se les ajustó de pH al momento de que los nanomateriales y los metales se pusieron en contacto. Los ajustes de pH se realizaron con soluciones 0,1 M de NaOH y HCl. También se midió el pH final de las soluciones, una vez transcurrido el tiempo óptimo de contacto entre adsorbato y adsorbente.

2.9 Cuantificación espectrofotométrica de los metales en las aguas ácidas

2.9.1 Cobre

Para determinar espectrofotométricamente la concentración de Cu(II) en las diferentes soluciones se utilizó el método 8506 aceptado por la USEPA o bien el método Bicinchonínico el cual corresponde a una adaptación de Nakano, S., Yakugaku Zasshi (Rustad et al. 1993). Se utilizó una celda para muestra de vidrio cuadrada de 10 mL, con un paso óptico de 1 pulgada.

El principio del método consiste en que el cobre presente en la muestra reacciona con una sal de ácido bicinchonínico contenida en el reactivo CuVer® para formar un compuesto de color violeta, donde la intensidad del color es proporcional a la concentración de cobre presente en la muestra.

Se agregaron 10 mL de la muestra a una de las celdas espectrofotométricas (diluyendo de ser necesario) y luego se añadió el contenido de un sobre de reactivo CuVer®, agitando hasta que el polvo agregado solubilice completamente, se esperaron 2 minutos para que el color se desarrollase completamente. Luego, se llenó la otra cubeta con la muestra y fue ocupada como blanco. Se ajustó el cero y se midió la muestra preparada a 560 nm, longitud de onda que corresponde a la zona donde absorbe el compuesto formado en el espectro visible.

2.9.2 Manganeso

Para determinar espectrofotométricamente la concentración de manganeso en las diferentes soluciones preparadas, antes y después de los experimentos de adsorción, se utilizó el método 8034 aceptado por la USEPA o el método de la oxidación con periodato el cual corresponde a una adaptación de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Rustad et al. 1993). Se utilizó una celda para muestra de vidrio cuadrada de 10 mL, con un paso óptico de 1 pulgada.

El principio del método corresponde a la oxidación de manganeso hasta permanganato por acción del periodato de sodio, después de que la muestra fue tamponada con citrato, la muestra se torna de color rosado, donde la intensidad del color es proporcional a la concentración de Manganeso presente.

El espectrofotómetro cuenta con dos cubetas rectangulares de 10 mm, una se utilizó para el blanco y la otra para la muestra que se debía medir. Entonces, ambas celdas se llenaron con 10 mL de la muestra (diluyendo de ser necesario), y solo a una se le agregó el sobre de reactivo que contenía el buffer, y se agitó hasta solubilizar todo el polvo agregado. Luego de esto, se agregó el sobre de reactivo que contenía el periodato de sodio y se esperaron 2 minutos a que se desarrollase el color. Se ajustó el cero con la

celda que solo tenía la muestra para luego medir a 525 nm, longitud de onda que corresponde a la zona donde absorbe el compuesto formado en el espectro visible.

2.9.3 Aluminio

Para determinar espectrofotométricamente la concentración de aluminio en las diferentes soluciones preparadas, antes y después de los experimentos de adsorción, se utilizará el método 8012 aceptado por la USEPA o bien el método Aluminón, el cual corresponde a una adaptación de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Rustad et al. 1993). Se utilizó una celda para muestra de vidrio cuadrada de 10 mL, con un paso óptico de 1 pulgada.

El principio del método corresponde a que el indicador Aluminón contenido en el sobre de reactivo AluVer 3®, se combina con los iones aluminio presentes en la muestra para formar una solución roja-anaranjada, también se añadió ácido ascórbico para eliminar posibles interferencias de hierro presentes en la muestra. La intensidad del color es proporcional a la concentración de aluminio presente.

Dado que los límites de cuantificación de este método son de 0,008-0,800 mg/L es que fue necesario diluir las muestras a medir. Luego de esto se agregó el sobre de reactivo con ácido ascórbico y se agitó hasta disolver todo, para luego agregar el sobre de reactivo con AluVer 3®, se debe agitar y esperar que se desarrolle el color por 1 minuto. Transcurrido el tiempo, se extrajeron 10 mL de la solución y se dispusieron en una de las celdas, donde se le agrega el sobre de reactivo con el Blanqueador 3, se agitan y se esperan 15 minutos, de esta forma se prepara el blanco. Finalmente, trascurridos los 15 minutos se ajustó el cero y se tomaron 10 mL de la solución inicial preparada para medir la concentración de aluminio presente en la muestra. Los resultados del ensayo se miden

a 522 nm, longitud de onda que corresponde a la zona donde absorbe el compuesto formado en el espectro visible.

2.10 Isotermas de adsorción

2.10.1 Estudio de equilibrio de adsorción

Con el fin de hallar el tiempo de contacto óptimo entre adsorbato–adsorbente, se realizaron ensayos de adsorción para los tres metales con las diferentes nanopartículas. Se prepararon soluciones monometálicas de 22,4 mg/L para Cu(II), 6,9 mg/L para Mn(II) y de 36,7 mg/L para Al(III). Se agregaron 20 mg de cada adsorbente a 40 mL de cada solución por separado y se agitó a 380 RPM, midiendo la concentración remanente a los 30 minutos, 1 hora y 20 horas.

Para determinar las isotermas de adsorción, se monitoreó el cambio de la concentración de equilibrio de los metales (Al(III), Cu(II) y Mn(II)), en las soluciones usando las mismas cantidades de adsorbentes y variando las concentraciones iniciales de las soluciones de los metales.

Para cobre se utilizaron concentraciones iniciales de: 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 21 mg/L, en los ensayos con y sin ajuste de pH. Para manganeso se utilizaron concentraciones iniciales de 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 mg/L. Soluciones que se pusieron en contacto con GO, GO/ZnO y ZnO, donde cada uno de los adsorbentes se puso en contacto por separado con cada una de las concentraciones.

Para aluminio, en el ensayo sin ajuste de pH se utilizaron concentraciones iniciales de 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70mg/L. Mientras que, para el ensayo con ajuste de pH, se utilizaron concentraciones iniciales de 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 21 mg/L. Se siguió el mismo procedimiento que para Mn y Cu para poner en contacto las soluciones de Al con los adsorbentes.

Los volúmenes de las aguas monometálicas ocupadas fueron de 30 mL para los experimentos sin ajuste de pH, mientras que para los experimentos con ajuste de pH se utilizaron 40 mL de las aguas monometálicas preparadas. Por otro lado, las cantidades ocupadas de los materiales adsorbentes fue de: 15 mg para los experimentos sin ajuste de pH y 20 mg para los experimentos con el ajuste de pH. Manteniendo la misma relación entre el volumen y la masa de los adsorbentes.

2.10.2 Isotermas de adsorción

Para estudiar el proceso de adsorción se aplicaron a los datos dos modelos de isotermas: Langmuir y Freundlich. Para obtener la capacidad de adsorción “q” (mg/g de adsorbente) se aplicará la siguiente ecuación (Pérez-Marín et al. 2007):

$$q = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de cada metal en solución en mg/L, C_e es la concentración en equilibrio de cada uno de los metales en solución en mg/L, V es el volumen total de la solución en L y m será la masa del adsorbente en mg.

Finalmente, para evaluar la dinámica de adsorción de cada material, lograr mejores resultados y observar posibles desviaciones, es que se realizaron dos tipos de controles. Los primeros controles se realizaron especialmente para asegurarse que no hubiera aportes externos de los iones metálicos, como en el caso de GO, que en su síntesis se liberan iones Mn(II), por el KMnO_4 utilizado para oxidar el grafito. Para este control se utilizaron 20 mg de cada adsorbente y se les agregó 40 mL de agua destilada, realizando ensayos con y sin ajuste de pH, posterior a esto se midió la concentración de cada metal presente en las soluciones después de 20 horas de agitación a 380 RPM.

Mientras que los segundos controles se utilizaron para evaluar la efectividad de los materiales adsorbentes, agregando 40 mL de agua monometálica, sin la presencia de los adsorbentes y agitando a 380 RPM, probando de esta manera que las concentraciones obtenidas después de las 20 horas son las mismas que las agregadas inicialmente. Estos controles también se realizaron con y sin ajuste de pH.

2.10.2.1 Modelo de Langmuir

La capacidad de adsorción para cada uno de los nanomateriales se obtendrá aplicando la siguiente ecuación (Allen 1987). Basado en el método no lineal de este modelo.

$$q = (q_L * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e) \quad (2.2)$$

Donde q_L corresponde a la cantidad máxima adsorbida en una monocapa de material en mg/g, K_L es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción en L/mg y C_e será la concentración en equilibrio de cada metal en sus respectivas soluciones acuosas en mg/L.

También se estudiará el ajuste de los datos a los 4 tipos de isothermas lineales del modelo de Langmuir. Los ajustes de Langmuir tipo I, II, III y IV son descritos a partir de las ecuaciones 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6, respectivamente (Foo y Hameed 2010).

Langmuir lineal tipo I

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L} C_e + \frac{1}{K_L q_L} \quad (2.3)$$

Langmuir lineal tipo II

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_L} \quad (2.4)$$

Langmuir lineal tipo III

$$q_e = q_L - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e} \quad (2.5)$$

Langmuir lineal tipo IV

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_L - K_L q_e \quad (2.6)$$

Donde la principal diferencia entre estas isothermas es la forma en la que se grafica cada una de ellas (Langmuir 2002).

2.10.2.2 Modelo de Freundlich

Para el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción “q” (mg/g de adsorbente) se determinó con la siguiente ecuación (Allen 1987):

$$q = K_F * C_E^{1/n} \quad (2.7)$$

Donde K_F y n son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción respectivamente, mientras que C_e es la concentración del metal en equilibrio en mg/L.

2.11 Estudio cinético

Para el estudio cinético, se monitoreó la variación de la capacidad de adsorción de los metales en función de tiempo. Esto se realizó agregando 20 mg de GO, GO/ZnO y ZnO en 40 mL de las distintas soluciones de metales (Cu(II), Mn(II) y Al(III)). Luego se realizaron mediciones de la concentración de los metales en solución a diferentes tiempos: 10, 30, 60, 120, 240, 1080, 1440 min. Durante este tiempo de contacto las soluciones estuvieron en agitación a 380 RPM.

El proceso cinético se estudió a partir de las ecuaciones de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden. El modelo cinético de pseudo-primer-orden propuesto por Lagergen se expresa de la siguiente manera (Ecuación 2.8) (Y. S. Ho 2004):

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - k_1 * \left(\frac{t}{2,303} \right) \quad (2.8)$$

Donde q_e y q_t corresponden a la capacidad de adsorción en mg/g en el equilibrio y al tiempo “t” respectivamente, y k_1 la constante de adsorción de primer orden en min^{-1} .

La ecuación de pseudo-segundo-orden se expresa de la siguiente manera (ecuación 2.9) (Pérez-Marín et al. 2007):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.9)$$

Donde k_2 corresponde a la constante de adsorción de segundo orden en $\text{g/mg} * \text{min}$.

Para caracterizar la curva cinética del modelo de pseudo-segundo-orden, se determinó el factor de aproximación al equilibrio R_w en cada caso, y la ecuación 2.10 muestra cómo se define este factor (F. C. Wu et al. 2009a).

$$R_w = \frac{1}{1 + k_2 q_e t_{ref}} \quad (2.10)$$

Donde t_{ref} corresponde al tiempo de operación más extenso (basado en los experimentos cinéticos).

2.12 Aseguramiento y control de la calidad (QA/QC)

Todos los análisis y experimentos se realizaron siguiendo el plan QA/QC de manera continua, con el fin obtener datos fiables y precisos (Konieczka 2007). La totalidad del material utilizado fue lavado con agua milli Q y se usaron reactivos químicos de grado analítico en toda la experiencia.

Para asegurar la precisión y exactitud de los resultados logrados, la medición de los cationes se comprobó con muestras sintéticas estandarizadas, obteniendo errores inferiores al 5%. Por otro lado, todos los instrumentos fueron calibrados antes de medir, de acuerdo con la pauta de cada instrumento.

Se realizaron blancos para la totalidad de los experimentos, con el fin eliminar los errores en las mediciones producto de la turbidez o coloración de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio, los análisis de caracterización, experimentos de adsorción y de cinética fueron realizados usando GO y GO/ZnO como nanoadsorbentes. Donde GO se utilizó para evaluar la eficacia de la funcionalización con las nanopartículas para la remoción de Cu(II), Mn(II) y Al(III).

3.1 Caracterización de los nanomateriales

3.1.1 Análisis microscópicos (SEM y FESEM)

La micrografía SEM de GO sintetizado en la Figura 3.1.A muestra la estructura y morfología de las láminas de óxido de grafeno. Con esta imagen se puede observar que GO presenta una estructura de capas ultradelgadas y en general homogéneas, en donde se puede distinguir el borde de algunas, incluyendo áreas retorcidas y arrugadas. Por otro lado, la Figura 3.1.B corresponde a la imagen FESEM de alta resolución más representativa, en donde se puede notar una sola lamina de GO y de acuerdo con las otras imágenes de este análisis se puede establecer que estas capas presentan un tamaño aproximado entre 260 nm a 730 nm.

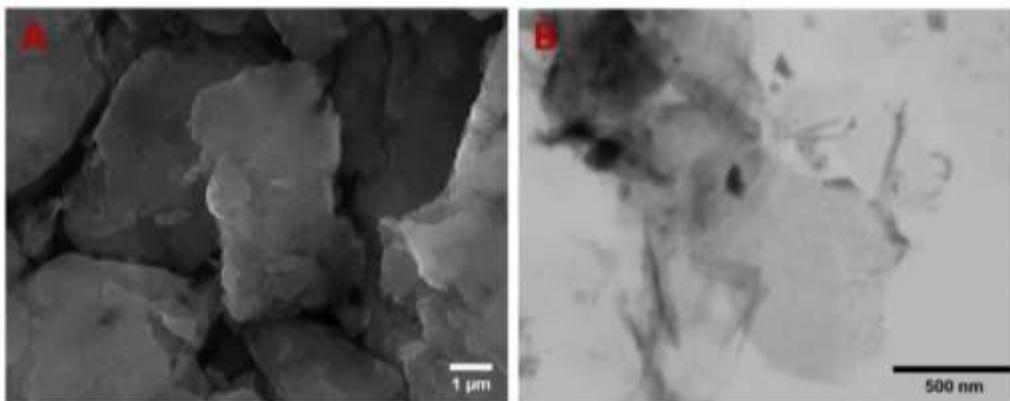


Figura 3.1. Imágenes SEM (A) y FESEM (B) para GO sintetizado.

Las imágenes en la Figura 3.2 muestran la micrografía SEM para las nanopartículas de ZnO (C), y una imagen de mayor resolución FESEM (D). En ambas imágenes se puede evidenciar la aglomeración de ZnO nanométrico y su distribución.

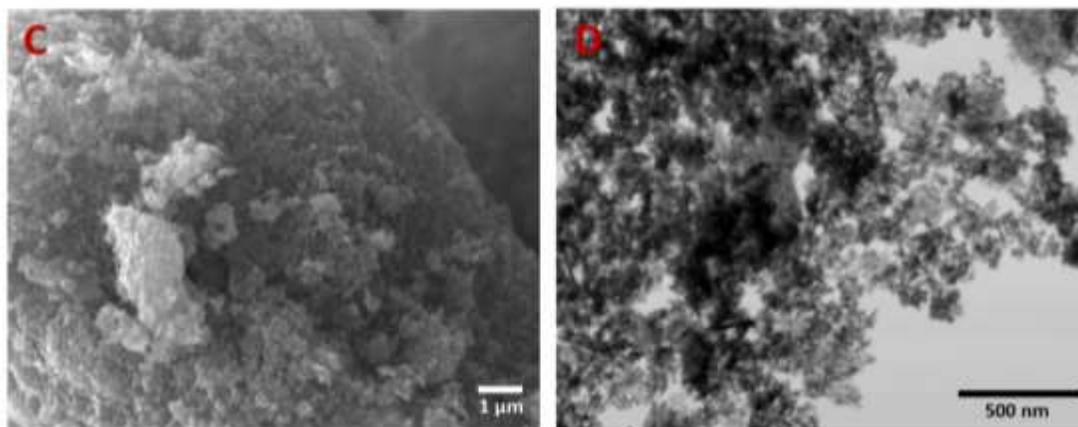


Figura 3.2. Imágenes SEM (C) y FESEM (D) para las nanopartículas de ZnO.

Por último, se expone en la Figura 3.3 imágenes SEM (E) y FESEM (F) para GO funcionalizado con las nanopartículas de ZnO. La imagen E muestra como las láminas de GO sufren alteraciones en su morfología y superficie, mientras en la Figura 3.1.A, se apreciaban bordes y capas más semejantes entre sí. Adicionalmente, la imagen F evidencia de mejor manera como las nanopartículas se adhieren a las láminas de GO. Los análisis EDX de cada una de las muestras exhiben los valores estimados de los elementos químicos que componen los nanomateriales. Análisis que se realizó solo en una porción de la muestra, generando resultados no representativos de esta, pero que entregan una aproximación de la composición de los adsorbentes.

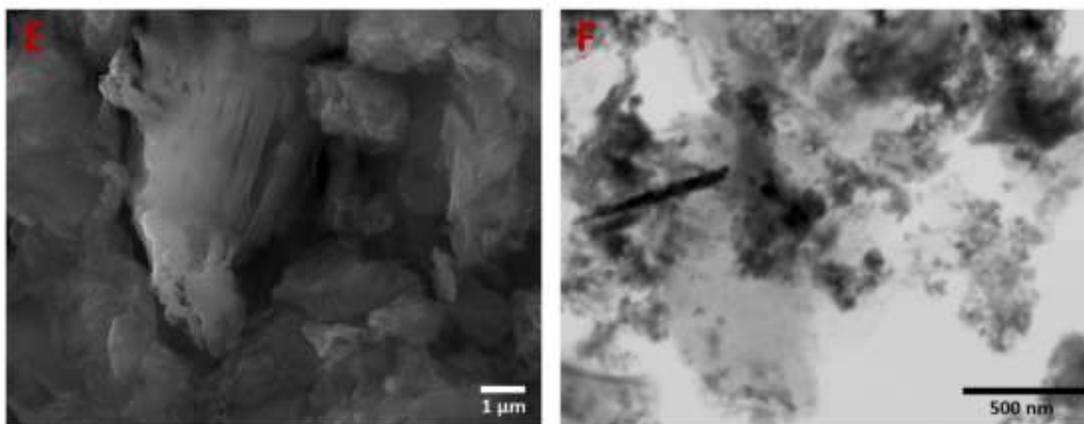


Figura 3.3. Imágenes SEM (E) y FESEM (F) para GO funcionalizado con las nanopartículas de ZnO.

El análisis elemental para GO, en la Figura 3.4 muestra que hay proporciones similares de oxígeno y carbono en este material, donde predomina levemente este último, que evidencia la presencia de las nanopartículas de GO (Alshahrani et al. 2020). En segunda instancia se observan los valores obtenidos para las nanopartículas de ZnO, las cuales se componen principalmente de Zn y O, pero también se aprecia en la gráfica un porcentaje no menor de C en estas nanopartículas, lo cual se puede atribuir a una posible contaminación en la muestra o a la cinta de carbono donde se adhiere el elemento a analizar (Rafiq et al. 2014; Santhoshkumar, Kumar, y Rajeshkumar 2017)

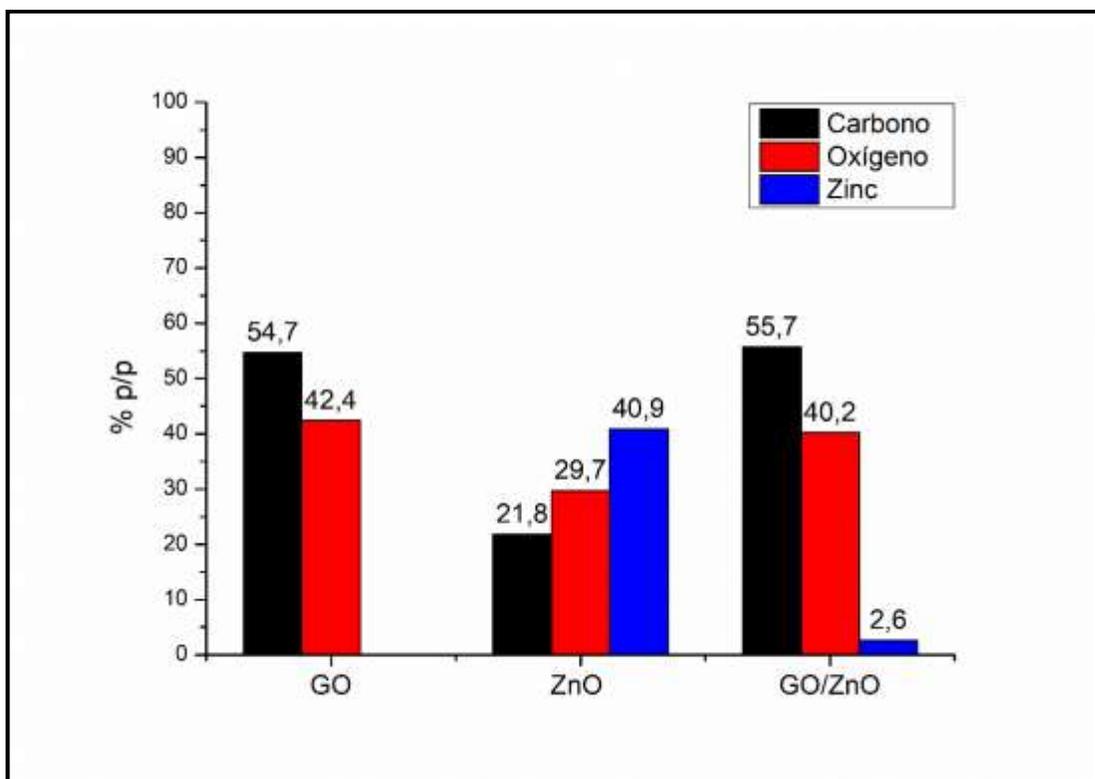


Figura 3.4. Gráfica de los valores porcentuales estimados de C, O y Zn para los adsorbentes.

Por último, el análisis EDX para GO/ZnO muestra la presencia de Zn producto de la funcionalización de GO con las nanopartículas de ZnO. Mientras que los porcentajes de C y O se mantuvieron similares entre sí. Ya que en la preparación de GO/ZnO se utilizó una razón de 5:1 para la decoración de GO con ZnO nanométrico. Este análisis evidencia una eficacia funcionalización del 16% con relación a los pesos moleculares (C. Rodríguez et al. 2020).

Estudios previos demuestran composiciones similares para Zn, O y C en los nanocompuestos de GO/ZnO, donde el porcentaje de la composición elemental sigue el orden $C > O > Zn$ (Hadadian et al. 2018a; Jaleh y Jabbari 2014; Nasrollahzadeh, Jaleh, y Jabbari 2014). Por otro lado, Ranjith et al., 2017 presentaron nanocompuestos con un

2,5 % en peso de ZnO, mientras que otros autores al utilizar razones similares entre GO y ZnO reportaron porcentajes de funcionalización inferiores al 2 % (Jaleh y Jabbari 2014; Pirveysian y Ghiaci 2018; Ranjith et al. 2017).

3.1.2 FT-IR

Hasta ahora se han realizado varios estudios sobre la composición química de GO, en donde se ratifica la presencia de grupos vibracionales en este nanocompuesto, tales como epoxi (C-O-C), hidroxilo (O-H), carbonilo (C=O), aromáticos (C=C) y carboxilo – (COOH), lo que le proporciona la capacidad de adsorber diferentes moléculas en su superficie (Kumar et al. 2018; Surekha et al. 2020; Xue, Zou, y Yang 2017).

De esta forma la Figura 3.5 evidencia las bandas características en el espectro FT-IR para GO, producidas por la absorción de la radiación infrarroja en las moléculas y la posterior vibración (de flexión o estiramiento) de estas (Muhammad 2012). En el espectro IR se puede apreciar una banda intensa y ancha a 3378 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos O-H absorbidos de las moléculas de H_2O (Ranjith et al. 2017). Puede variar la frecuencia o intensidad de los picos, producto de que los grupos hidroxilos se posicionan en diversas partes del esqueleto de carbono de GO, desde la superficie hasta el borde de estas (Razavi y Es'haghi 2019).

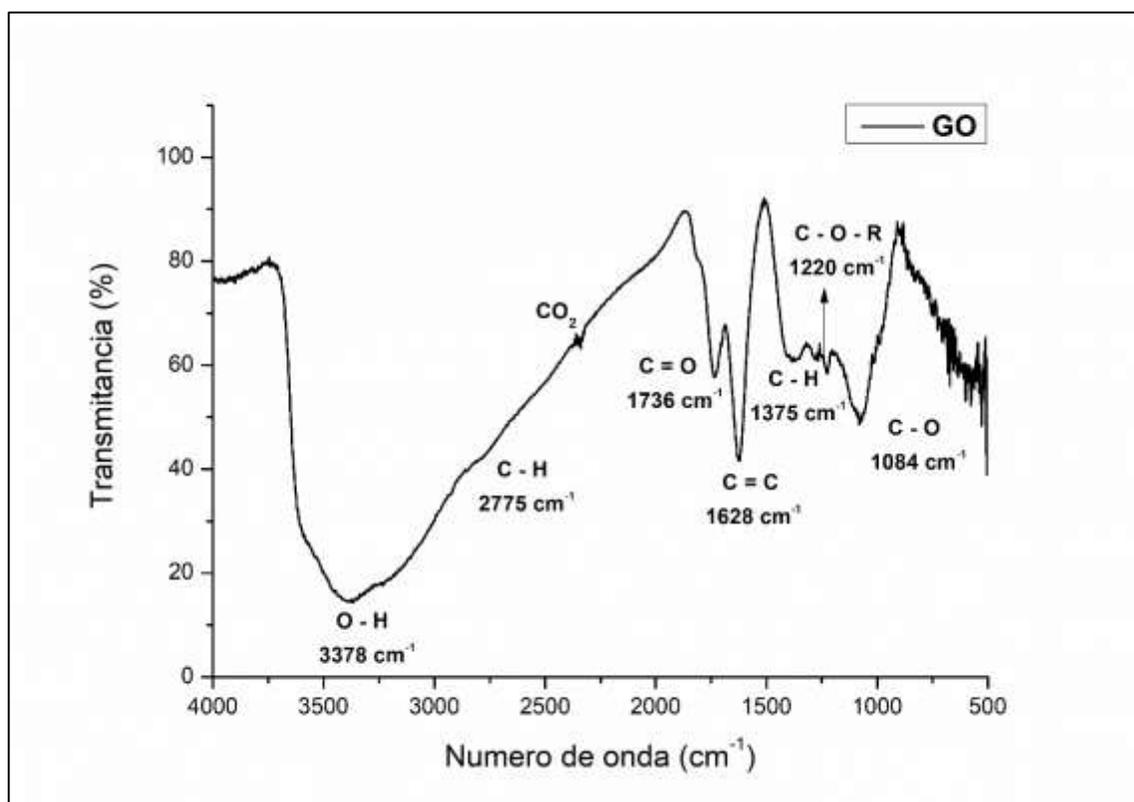


Figura 3.5. Espectro FT-IR para óxido de grafeno (GO). (*) Corresponde a la señal característica de CO_2 propia del equipo, ubicada a $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$.

Acoplada a la banda del grupo O-H se observa una banda intensa en 2775 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico de los grupos C-H (Sudesh et al. 2013). El pico a 1736 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C=O de los grupos carboxilos presentes en GO, mientras que la banda ubicada a 1628 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones del esqueleto de carbono sin oxidar (C=C) (Nasrollahzadeh, Jaleh, y Jabbari 2014; Ranjith et al. 2017). Finalmente, las señales en 1375 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} y 1084 cm^{-1} están asociadas a la vibración de flexión de los grupos C-H, el estiramiento de los grupos alcoxi y C-O respectivamente (Surekha et al. 2020; Țucureanu, Matei, y Avram 2016).

Por otro lado la Figura 3.6 muestra el espectro IR de las nanopartículas de ZnO, la banda intensa a 3422 cm^{-1} corresponde a la presencia de grupos O-H, producto de la formación de puentes de hidrogeno entre este elemento y las nanopartículas (Sood et al. 2019). Finalmente, las bandas características de los óxidos de metales se ubican en la región denominada “huella dactilar”, bajo los 1000 cm^{-1} , señales que son exclusivas de cada compuesto (Hadadian et al. 2018b). Por lo anterior, es que las señales a 896 cm^{-1} y 537 cm^{-1} son asignadas a la vibración de estiramiento de Zn-O (Lv et al. 2011).

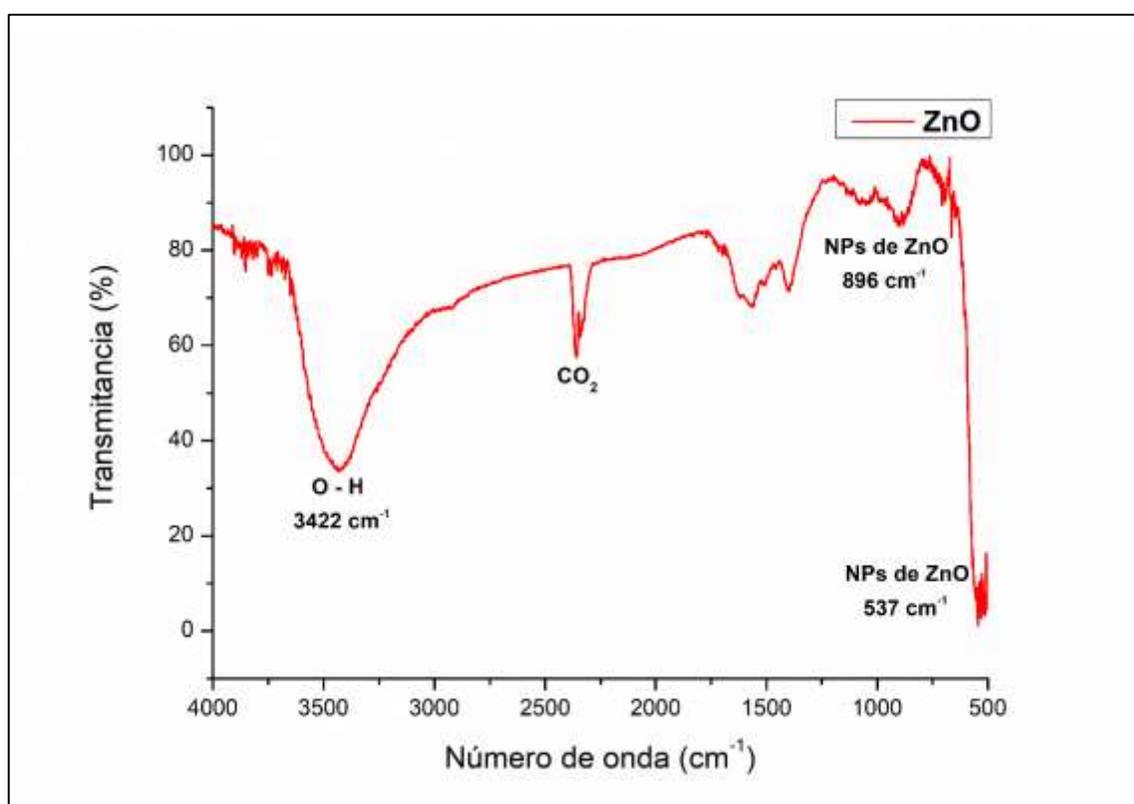


Figura 3.6. Espectro FT-IR para las nanopartículas de ZnO.

En la Figura 3.7, para GO/ZnO se pueden observar las mismas bandas que en el espectro IR de GO, excepto que aquí se observan variaciones, como la disminución de ancho e intensidad de la banda en 3388 cm^{-1} para O-H, producto de la funcionalización

con ZnO nanométrico, ya que se atribuye que este es el grupo que interactúa con las nanopartículas para que estas se adhieran a la superficie (Hadadian et al. 2018a).

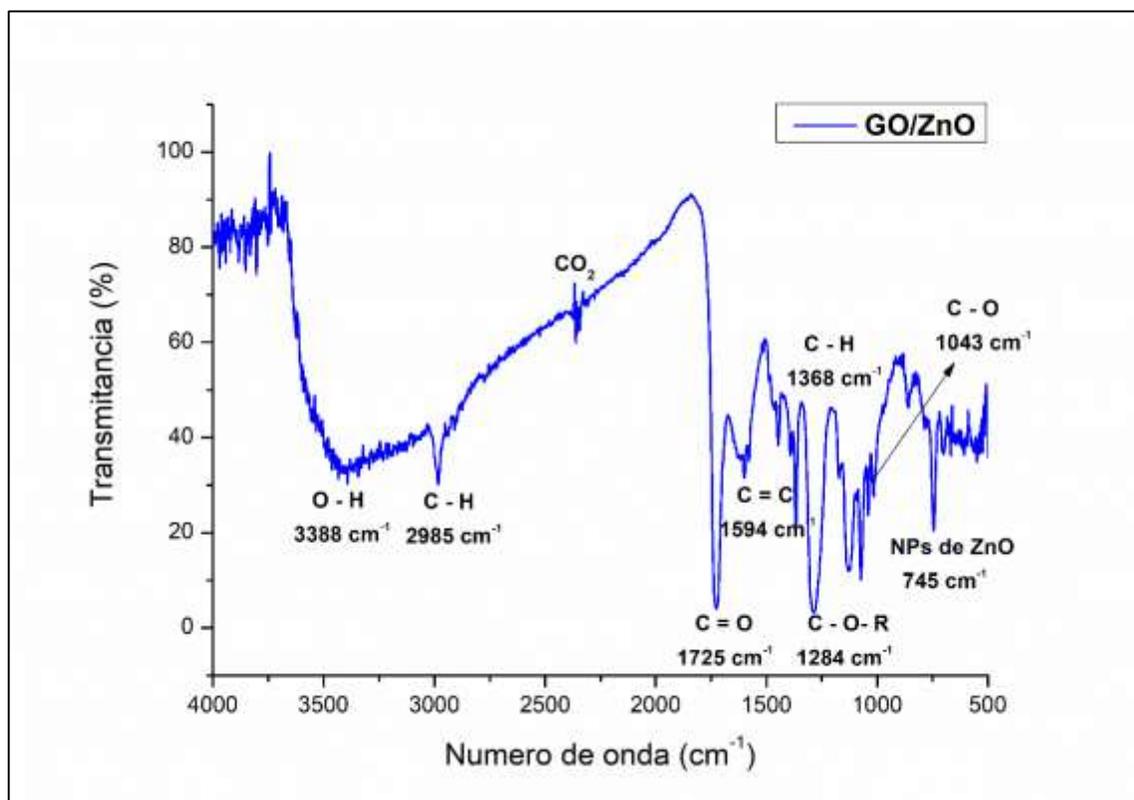


Figura 3.7. Espectro FT-IR de GO funcionalizado con nanopartículas de ZnO.

También se presenta la señal a 2985 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico de los grupos C-H, la cual se aprecia mejor que para GO funcionalizado, ya que no se solapa a la banda del grupo hidroxilo como en GO sin funcionalizar (Sudesh et al. 2013). Por otro lado, entre 1750 y 1000 cm⁻¹ se pueden apreciar las bandas pertenecientes a grupos contenedores de oxígeno y al esqueleto carbonatado sin oxidar, al igual que en el espectro de GO. Dichos grupos oxigenados son los responsables de las fuerzas de atracción entre las nanopartículas y los iones metálicos (Xinyi Chen et al. 2016; Noei et al. 2008). Por último, en la zona de huella dactilar se aprecia las bandas

características de ZnO, a 745 y 435 cm^{-1} , esta última señal no se presenta en el espectro debido a la alta presencia de ruido, por ser una región de mayor energía.

3.1.3 Propiedades superficiales, caracterización textural y efectos del pH

Con el propósito de comparar las propiedades de la superficie, se utilizó el método BET para analizar las áreas superficiales de los nanocompuestos GO, ZnO y GO/ZnO. Y así, de manera cualitativa lograr evaluar cuál de estos compuestos es el mejor adsorbente para los iones metálicos. Mientras que para evaluar el comportamiento de estos adsorbentes a diferentes pH se utilizó el punto de cero carga y así determinar el valor de pH al cual la superficie de cada material se encuentra neutra.

De esta forma, la Tabla 3.1 muestra los valores obtenidos para el análisis BET, tales como área superficial, volumen de poro, diámetro de poro y capacidad de sorción. De acuerdo con los datos de la Tabla 3.1, las nanopartículas de ZnO son las que presentan mayores valores de área superficial ($45,58 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen de poro ($0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$), diámetro de poro ($30,87 \text{ nm}$) y capacidad de sorción ($0,47 \text{ mmol/g}$). Tsuzuki et al. reportaron valores similares con el análisis BET para el área superficial de las nanopartículas de ZnO = $47,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tsuzuki et al. 2001).

En segunda instancia se encuentra el GO con valores mayores a los calculados para GO/ZnO, obteniendo un orden de estas magnitudes y valores en la Tabla 3.1, de tal manera que $\text{ZnO} > \text{GO} > \text{GO/ZnO}$; donde GO/ZnO obtuvo menores valores de área superficial, volumen de poro, diámetro de poro y capacidad de sorción.

Esta disminución se debe a la interacción de GO con las nanopartículas, ya que producto de esta funcionalización algunos poros se vuelven inaccesibles, se bloquean o son ocupados por las mismas nanopartículas (Ossoinon y Bélanger 2017; Pognon, Brousse, y Bélanger 2011). Mientras que Durmus et al. en 2019 determinaron que el área

superficial de GO fue de 26,4 m²/g (Durmus, Kurt, y Durmus 2019); Este valor se aproxima al comportamiento esperado, siendo las nanopartículas de ZnO las que aumentan el valor del área superficial de GO.

Tabla 3.1. Valores obtenidos del análisis BET y los valores de pH de carga cero para los adsorbentes.

Adsorbente	Área superficial (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)	Capacidad de sorción (mmol/g)	pH_{pzc} PZC
GO	25,06	0,07	15,06	0,26	3,97
ZnO	45,58	0,38	30,87	0,47	6,21
GO/ZnO	4,19	0,01	7,21	0,04	5,57

Los valores obtenidos para ZnO, se puede explicar por el tamaño de las nanopartículas y a su gran dispersabilidad en agua, lo que implica una mayor superficie disponible (Tang et al. 2006). Por otro lado, GO nanométrico exhibe una mayor dispersión en agua con respecto a otros solventes orgánicos (Konios et al. 2014). Esto último ocurre por la presencia de los grupos funcionales contenedores de oxígeno, lo que genera que GO sea un compuesto altamente hidrofílico y polar (Nasimul Alam et al. 2017).

Se calcularon los valores de punto de cero carga para GO, GO/ZnO y ZnO, datos que se registraron en la Tabla 3.1. De esta forma se puede observar cuando el valor de pH de la solución experimental fue mayor o menor al punto de carga cero de cada adsorbente (Figura 3.8). El valor de este parámetro se vuelve de gran importancia en la caracterización de los nanomateriales, ya que el valor de pH_{pzc} determinará la afinidad con especies iónicas y polielectrolitos (Kosmulski 2002b).

Por lo tanto, el conocimiento del pH_{pzc} de los materiales determinará la elección de adsorbato o elemento para funcionalizar la superficie de estos con un propósito específico, como por ejemplo para la eliminación de ciertos solutos en matrices acuosas (Kosmulski 2002a).

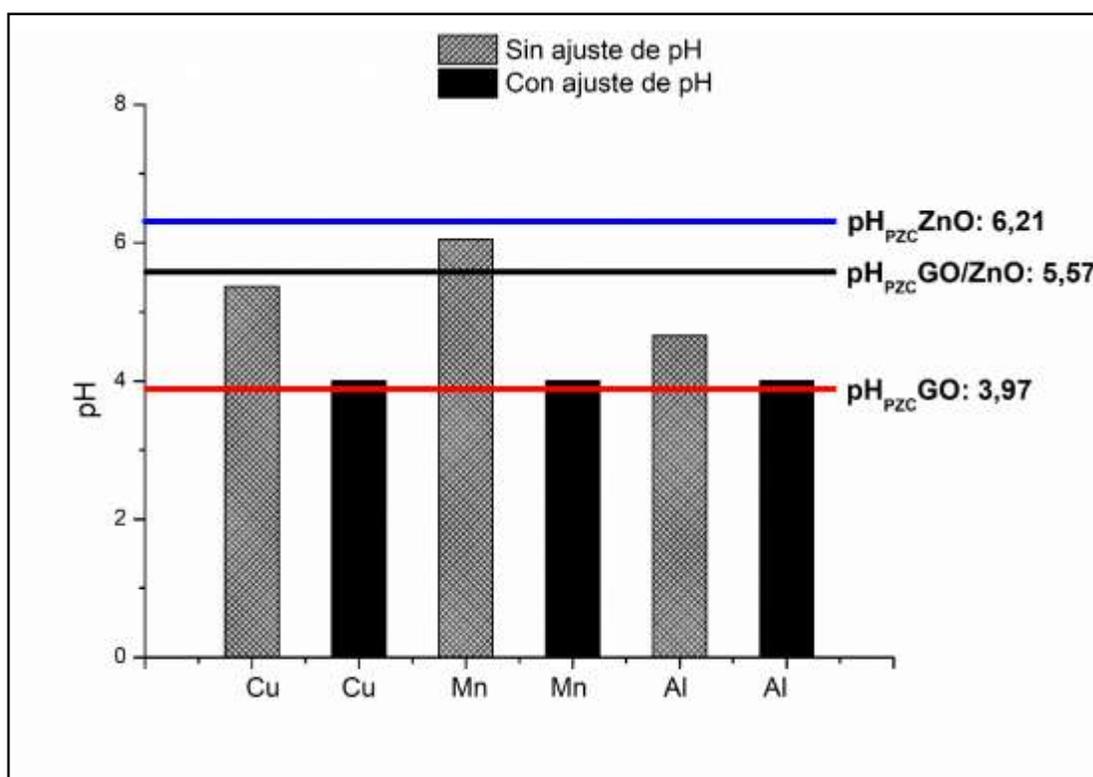


Figura 3.8. Muestra PZC y el pH inicial de las soluciones de cada agua monometálica en los experimentos de adsorción.

Kosmulski recolectó y tabuló los valores de pH_{pzc} para diferentes óxidos metálicos y materiales afines, determinados con variados métodos, como titulaciones potenciométricas, método del punto isoeléctrico, método electroacústico entre otros (Kosmulski 2004). De esta tabla se obtiene que el pH_{pzc} de ZnO oscila entre pH 9,0 y 9,8. Mientras que ZnO de Sigma Aldrich presenta un pH de cero carga de 7,5; valor más cercano a los datos obtenidos en este estudio (Fatehah, Aziz, y Stoll 2014).

Por otra parte, dos estudios presentan valores de 3,9 para el punto de carga cero para GO (Heidarizad y Şengör 2016; Zhao et al. 2011a). Mientras que en 2013 Morales-Torres et al. reportaron valores de pH_{pzc} para GO funcionalizado con un fotocatalizador (P25) entre 3,0 - 4,5, donde a medida que la concentración de GO presente aumentaba en los compuestos, más se acidificaba el pH del punto de carga cero (Morales-Torres et al. 2013). Por lo tanto, se puede relacionar que el pH_{pzc} de GO/ZnO se encuentre bajo el valor de las nanopartículas y con un valor de pH más básico que el que presenta GO. La superficie de los materiales estará cargada positivamente si es que el $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ y será negativa si el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (Zhao et al. 2011a). Con esta información podemos determinar a qué pH los iones metálicos cargados positivamente serán repelidos electroestáticamente cuando la superficie del material se encuentre con carga positiva, resultando en una baja o nula adsorción del metal, repulsión que ocurrirá con el símil de iones negativos y una superficie negativa (Heidarizad y Şengör 2016). Por otro lado, cuando las cargas entre el adsorbato-adsorbente son opuestas, aumentará la atracción electroestática, lo que generará una mayor adsorción de los iones metálicos (Al-Degs et al. 2008). De esta forma el mecanismo de adsorción dominante entre los nanomateriales y los metales es la atracción electroestática cuando el pH se encuentra sobre el pH_{pzc} (Heidarizad y Şengör 2016). Mientras que para pH bajo el punto de carga predominarían otros mecanismos de adsorción, como puente de hidrógeno o las interacciones π - π (Al-Degs et al. 2008; T. Wu et al. 2011a).

3.2 Análisis de adsorción

3.2.1 Experimentos de adsorción con y sin ajuste de pH

Se midieron las concentraciones adsorbidas de los iones metálicos en cada uno de los materiales, en condiciones ácidas sin ajuste de pH. Para ello se utilizaron 15 mg de cada

nanomaterial y 30 mL de las aguas monometálicas. Las concentraciones medidas luego de 20 horas o concentraciones en equilibrio (C_e) se registraron en la Tabla 3.2, en donde se puede observar las variaciones y las concentraciones adsorbidas sobre la superficie de los adsorbentes en comparación con las concentraciones iniciales (C_i).

Por otro lado, a partir de este apartado solo se analizarán los resultados con GO y GO/ZnO; los resultados con las nanopartículas de ZnO serán incluidos en la parte de anexos, ya que al realizar los ensayos de adsorción se evidenció que las nanopartículas resultaban mejores adsorbentes para los 3 cationes que GO y GO/ZnO, a pesar de esto se encontró que al funcionalizar GO con ZnO nanométrico se mejoró la performance de adsorción de GO, convirtiéndolo en un potencial adsorbente para tratar la contaminación por estos metales en recursos hídricos o diferentes fuentes de agua (Leiva, Tapia, y Rodríguez 2021; Salehi-Babarsad et al. 2020; Y. Wang et al. 2012).

De esta manera, en la Tabla 3.2 se muestran las concentraciones para los tres cationes de interés en este trabajo, con el fin de evaluar las concentraciones en equilibrio de estos, una vez que las aguas monometálicas fueron puestas en contacto con GO y GO/ZnO sin ajustar el pH.

Tabla 3.2. Concentraciones de los metales luego de 20 horas de agitación sin ajuste de pH.

Cobre			Manganeso			Aluminio		
Ci sin ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)	Ci sin ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)	Ci sin ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)
2,96	0,47	0,06	1,60	1,30	1,10	9,31	4,82	1,06
5,72	1,00	0,09	3,60	3,00	1,60	20,20	12,26	10,57
8,93	2,08	0,21	4,90	3,90	4,00	35,03	21,59	20,50
12,44	8,41	0,31	6,40	5,00	5,20	40,50	32,36	29,89
16,64	10,24	0,66	8,20	6,60	5,40	43,51	35,37	31,77
19,60	10,93	1,31	10,00	8,30	7,60	54,98	50,34	42,24
24,15	11,44	1,42	11,50	8,60	10,20	71,56	58,89	44,77

Comparando los datos de la tabla anterior, podemos determinar cuál fue material que adsorbió una mayor cantidad de las concentraciones presentes en las aguas monometálicas usadas y en qué punto. De esta forma, para las soluciones de cobre se obtuvo que la mayor adsorción de este metal en los 15 mg en cada adsorbente se dio en el punto 24,15 mg/L, en donde se adsorbieron 12,71 mg en GO y 22,73 mg en GO/ZnO.

Por otro lado, para las soluciones de manganeso se obtuvo una adsorción de este de 1,6 mg en GO y 2,8 mg para GO/ZnO en el punto 5, donde la concentración inicial era de 8,20 mg/L que fue el punto en el que se observaron mejores resultados para ambos materiales.

En los experimentos para evaluar la adsorción de Al(III) se observó una disminución de la concentración de este catión de tal manera que se adsorbieron 12,67 mg en GO y

26,79 mg en GO/ZnO, valores asociados al punto 7, en donde se obtuvieron mejores valores para ambos materiales.

Lo anterior evidencia que GO funcionalizado con las nanopartículas de ZnO es un mejor adsorbente para estos metales en comparación con GO, en las condiciones de pH ácido sin ajustar. Ya que estudios previos demuestran la mejora que estas nanopartículas generan en la adsorción iones metálicos o sustancias contaminantes en la superficie de GO funcionalizado con diversas nanopartículas (Akhavan 2011; Haghghi, Alizadeh, y Mahboob 2018; W. Li et al. 2015).

Luego se midieron las concentraciones de los experimentos con ajuste de pH, en donde se agregaron 20 mg de cada material y 40 mL de cada una de las soluciones, experimentos que se agitaron por 20 horas a 380RPM. A pesar de que los volúmenes y masas agregadas difieren de la experiencia sin ajuste de pH, se mantuvo la misma proporción de volumen/masa que fue de 2.

De esta manera, en la Tabla 3.3 se muestran las concentraciones para los tres cationes de interés, con el fin de evaluar las concentraciones en equilibrio de estos, una vez que las aguas monometálicas fueron puestas en contacto con GO y GO/ZnO. Cabe destacar que esta tabla solo refleja los resultados para los experimentos de adsorción con ajuste de pH.

Tabla 3.3. Concentraciones de los metales luego de 20 horas de agitación, con pH inicial ajustado.

Cobre			Manganeso			Aluminio		
Ci con ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)	Ci con ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)	Ci con ajuste de pH (mg/L)	Ce con GO (mg/L)	Ce con GO/ZnO (mg/L)
2,80	0,16	0,48	1,80	1,35	1,60	2,99	0,48	0,13
5,70	0,42	0,32	3,50	2,58	2,10	6,05	1,29	0,83
8,71	0,73	0,62	5,00	3,39	3,70	9,74	3,18	1,96
12,20	1,19	0,86	6,20	2,89	5,80	12,65	5,96	2,71
15,12	1,56	0,95	8,70	2,80	7,50	14,44	7,23	7,14
18,00	3,90	2,97	10,30	4,44	8,30	17,69	10,30	9,06
21,42	4,88	3,10	12,60	5,36	11,60	19,09	11,14	12,02

De esta forma, para las soluciones de Cobre se obtuvo que la mayor adsorción de este metal en los 20 mg de cada adsorbente se dio en el punto 7, de concentración 21,42 mg/L, en donde se adsorbieron 16,54 mg en GO y 18,32 mg en GO/ZnO.

Por otro lado, las soluciones de manganeso se obtuvo una adsorción de este de 5,86 mg para GO y 2,0 mg para GO/ZnO en el punto 10,30 mg/L. En contraste con los experimentos para evaluar la adsorción de Al(III) donde se observó una disminución considerable en la concentración de este catión de tal manera que se adsorbieron 7,39 mg en GO y 8,63 mg en GO/ZnO en el punto 6, de concentración inicial de 17,69 mg/L. La información anterior se resume en la Tabla 3.4, con el fin de comparar las cantidades adsorbidas en cada uno de los procedimientos previamente descritos.

Tabla 3.4. Comparación de las cantidades adsorbidas de cada catión con y sin ajuste.

		Disminución en la concentración después de 20 horas de contacto		
		Cobre (mg/L)	Manganeso (mg/L)	Aluminio (mg/L)
GO	Sin ajuste de pH	12,71	1,6	12,67
	Con ajuste de pH	16,54	5,86	7,39
GO/ZnO	Sin ajuste de pH	22,73	2,8	26,79
	Con ajuste de pH	18,32	2,0	8,63

Observando los datos de la Tabla 3.4 y comparando ambas experiencias (con y sin ajuste de pH) podemos notar que la adsorción de Cu(II) en los dos ensayos es mayor en GO/ZnO que en GO, aun así, en condiciones de ajuste de pH las cantidades adsorbidas en GO/ZnO fueron menores, mientras que en GO se registró un aumento en la concentración adsorbida en este. Sin embargo, se confirma el hecho de que GO/ZnO es un mejor adsorbente para cobre en ambas condiciones de pH.

Mientras que para Mn(II) ocurre algo similar en el cobre, ya que la adsorción de manganeso en GO aumenta al ajustar el pH inicial, pero disminuye la remoción de este metal cuando se utiliza GO/ZnO. Por otro lado, GO/ZnO exhibió mayor capacidad de remoción de este catión en condiciones normales, sin ajustar el pH.

Por otro lado, en un medio sin pH ajustado la adsorción de Al(III) es mayor en ambos adsorbentes, pero se sigue la tendencia que se dio en los caso anteriores, donde GO/ZnO logra reducir en mayor cantidad las concentraciones de aluminio presentes.

Toda la información anterior nos demuestra que, en la mayoría de los experimentos de adsorción, GO/ZnO es capaz de remover una concentración mayor de los metales estudiados.

En la Figura 3.9 se comparan los pH de cada solución monometálica con los valores de pH de cero carga para cada material, los que se muestran como líneas horizontales. Los experimentos que se realizaron con el ajuste de pH se hicieron así con el fin de simular el pH característico en zonas contaminadas por DAM en el norte de Chile.

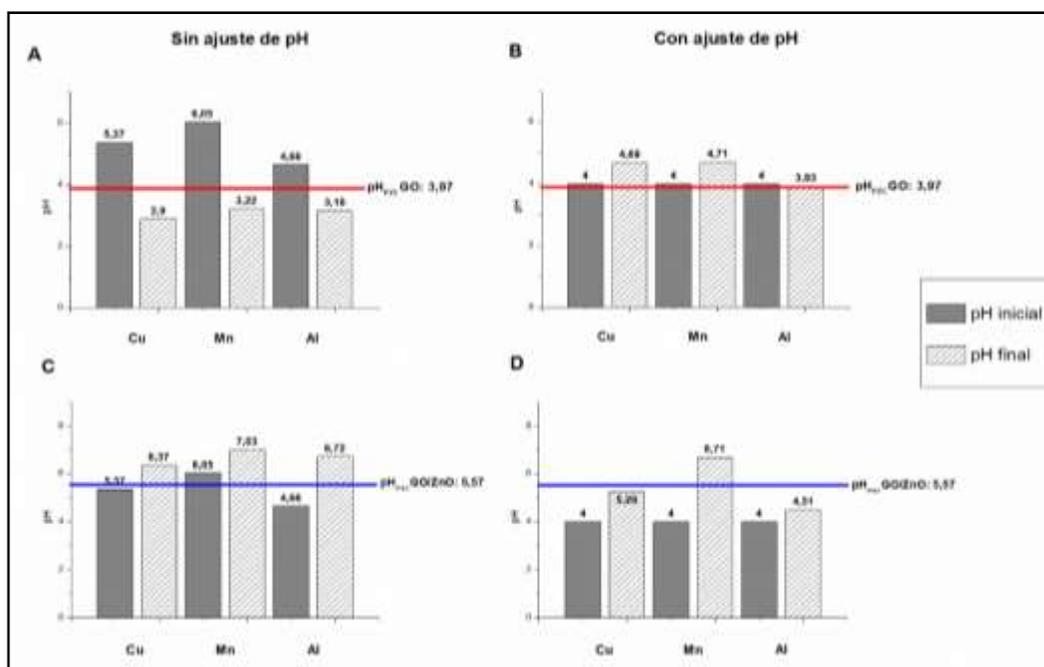


Figura 3.9. Valores de pH inicial y final de las soluciones de Cu, Al y Mn con respecto al pH_{PZC} .

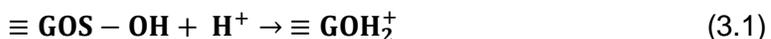
Al analizar la Figura 3.9 podemos observar bajo qué condiciones experimentales el pH de la solución fue mayor o menor al pH_{PZC} , ya que como se indicó con anterioridad en la sección de caracterización este parámetro indicará la preferencia que tendrá cada uno de estos al momento de adsorber distintos contaminantes con carga en medios acuosos (Kosmulski 2004). En las experiencias con GO podemos notar diferencias en los pH resultantes, ya que en la situación A, los valores al terminar las 20 horas bajaron a pH

mucho más ácidos y bajo el valor pH_{PZC} de GO. Lo contrario ocurre en el gráfico B, ya que los valores de pH resultante son menos ácidos y con valores mayores al pH_{PZC} .

En cambio, para GO/ZnO se produce algo totalmente diferente, ya que como muestra la imagen C, los pH resultantes son más básicos, cercanos a la neutralidad y mayores al pH_{PZC} . Mientras que en la imagen D con pH inicial ajustado, si bien los valores resultantes de esta variable para Cu y Al son mayores al pH inicial, son más ácidos que en C, menores al pH_{PZC} . Lo contrario ocurre con Mn, donde el pH resultante es mayor al pH_{PZC} y casi neutro, obteniendo comportamientos similares en ambas experiencias para este catión, siendo menos dependiente de las fluctuaciones de este parámetro.

Esto último es de gran importancia a la hora de querer tratar matrices acuosas en el medio ambiente y recircular el agua tratada, con el fin de cuidar este escaso recurso y no desaprovechar agua. De esta forma, el pH resultante no debe ser muy ácido ni muy básico, para así no perturbar los diferentes sistemas naturales; Junto con otros factores que determinarán la posibilidad de recircular el agua tratada (Mcgee y Cichra 2000).

De esta manera, considerando que a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie de GO se encuentra con carga positiva producto de la reacción de protonación de los grupos funcionales oxigenados presentes en este nanocompuesto (Zhao et al. 2011^a). Reacción que se describe a continuación:

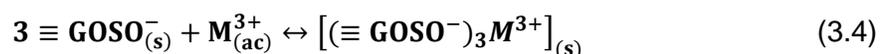
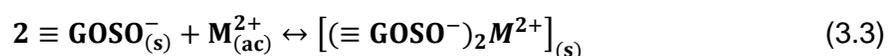


Donde $\equiv\text{GOS}$ representa la superficie de las láminas de óxido de grafeno, y OH representa los grupos funcionales que contienen oxígeno. Por lo anterior, es que se dificulta la adsorción de cationes en estas condiciones ya que se generan repulsiones electroestáticas entre los cationes y la superficie de GO.

Por otro lado, cuando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie de GO tendrá carga negativa, por la deprotonación de los grupos con oxígeno contenidos en la superficie, esto se ejemplifica en la siguiente ecuación (Zhao et al. 2011^a).



Entonces los metales podrán incorporarse a los sitios desprotonados disponibles, y de esta manera ser adsorbidos en la superficie de las láminas de GO, proceso que se describe a continuación, para cationes divalentes y trivalentes:



A parte de lo anterior, Sharma et al. 2011 observaron que GO es un compuesto pH-dependiente, porque a pH altos (~14) este se encuentra completamente disperso y a medida que disminuye el pH hasta valores ácidos, las láminas de GO se aglomeran (Shih et al. 2012). La ionización de sus grupos carboxilos a valores de pH más básicos genera una repulsión electrostática entre las láminas de GO, resultando así una menor agregación en medios acuosos (Xiluan Wang, Bai, y Shi 2011).

Mientras más disperso se encuentre GO, habrá una mayor cantidad de sitios disponibles en donde se pueden adsorber variados elementos; ya que hay espacios interlaminares que en GO agregado no se encuentran accesibles, producto de su conformación monomérica y la repulsión electrostáticas entre las láminas (J. Wang, Chen, y Chen 2014). También el acceso a sitios disponibles dependerá de la basicidad de la solución, ya que, al aumentar el valor del pH, la carga superficial se vuelve más negativa, por ende las interacciones electrostáticas entre los iones metálicos y GO aumentan, lo que genera una mayor adsorción de estos (Zhao et al. 2011b).

Adicionalmente en la Figura 3.10 se muestran las formas en las que GO/ZnO interactuará con Al(III), Cu(II) y Mn(II). Cabe destacar, que todos los mecanismos presentes en GO/ZnO se dan de forma similar en GO, a excepción de la adsorción física. Este último mecanismo resulta de la carga negativa de ZnO, las cuales atraen a los cationes formando una delgada capa alrededor de las nanopartículas. Dicha capa se forma por las interacciones que tienen los cationes con los OH⁻ presentes en las soluciones acuosas (Le et al. 2019).

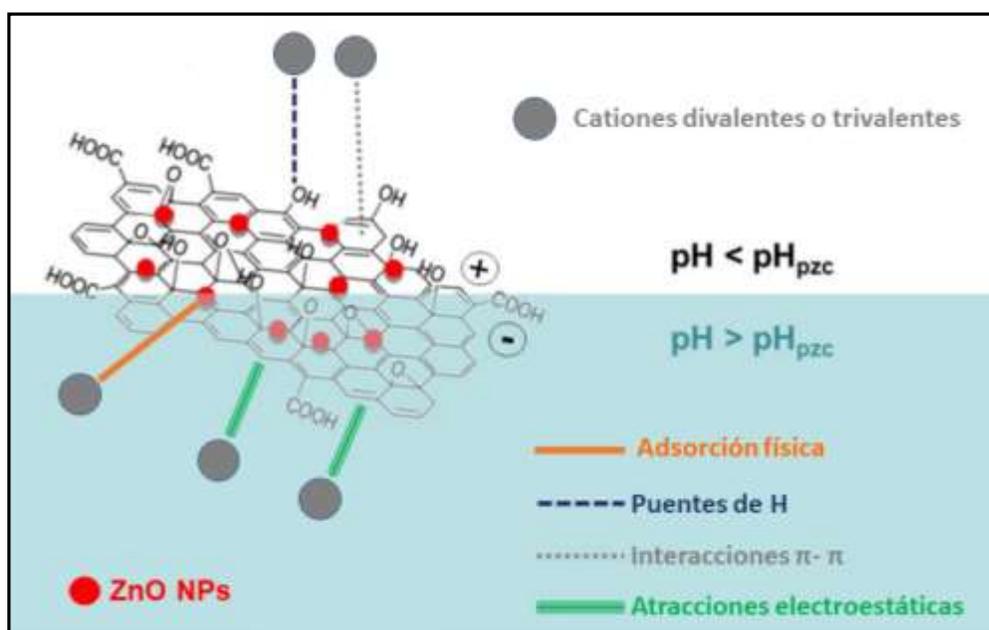


Figura 3.10. Ilustración esquemática de los posibles mecanismos de adsorción de los cationes de interés en GO/ZnO bajo pH_{PZC} y sobre este. Adaptado de Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue (Heidarizad y Sevinç Şengör 2016).

Dado que a pH menores al pH_{PZC} los mecanismos predominantes de adsorción serán los puentes de H y las interacciones π - π (Al-Degs et al. 2008; T. Wu et al. 2011b). Mientras

que en valores mayores al pH_{PZC} los mecanismos predominantes serán la atracción electroestática y la adsorción física (Heidarizad y Sevinç Şengör 2016).

3.2.2 Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción

El efecto que tuvieron las modificaciones de pH en la capacidad de adsorción y en la eficiencia de remoción evaluó mediante 2 experiencias diferentes. En la primera se trabajó con el valor de pH de las aguas monometálicas, mientras que en la segunda se ajustó el pH a 4 una vez mezclados todos los componentes necesarios para evaluar la remoción de los cationes. Además, variando las concentraciones agregadas de los cationes con una cantidad fija de los adsorbentes.

Los datos presentados en las tablas a continuación nos muestran los valores de q_e y del porcentaje de remoción para cada material con cada uno de los cationes; Valores necesarios para evaluar la efectividad de estos nanoadsorbentes.

3.2.2.1 Cobre

En la Tabla 3.5 se observa que en un medio sin pH ajustado GO posee una capacidad de adsorción máxima de 25,42 mg/g cuando las concentraciones de cobre agregadas son las mayores utilizadas en este estudio. Sin embargo, al ajustar el pH se obtuvieron valores mayores de q_e para las 7 concentraciones; Obteniendo una capacidad de adsorción máxima de 33,08 mg/g también en el punto de mayor concentración de Cu(II). Contrario a lo que ocurre con el porcentaje de remoción, ya que este alcanza valores mayores cuando las concentraciones de cobre son menores en ambos casos, obteniendo un porcentaje de remoción máximo de 84,12% para GO sin ajuste. De esta forma GO con pH inicial ajustado, es más efectivo para remover este metal en

concentraciones más bajas, donde se logra remover hasta el 94% de las aguas monometálicas. Mientras que a concentraciones más altas la eficacia de remoción disminuyó hasta el 77,22%.

Tabla 3.5. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para cobre.

SIN AJUSTE DE PH					CON AJUSTE DE PH				
GO			GO/ZnO		GO			GO/ZnO	
Ci de Cu (mg/L)	qe Cu (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe Cu (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	Ci de Cu (mg/L)	qe Cu (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe de Cu (mg/g)	Eficacia de remoción (%)
2,96	4,98	84,12	5,80	97,97	2,80	5,28	94,29	4,64	82,86
5,72	9,44	82,52	11,26	98,43	5,70	10,56	92,63	10,76	94,39
8,93	13,70	76,71	17,44	97,65	8,71	15,96	91,62	16,18	92,88
12,44	8,06	32,40	24,26	97,51	12,20	22,02	90,25	22,68	92,95
16,64	12,80	38,46	31,96	96,03	15,12	27,12	89,68	28,34	93,72
19,60	17,34	44,23	36,58	93,31	18,00	28,20	78,33	30,06	83,50
24,15	25,42	52,63	45,46	94,12	21,42	33,08	77,22	36,64	85,53

Adicionalmente los valores de $q_{m\acute{a}x}$ con GO/ZnO fueron 45,46 mg/g y 36,64 mg/g en condiciones sin ajuste y con ajuste de pH respectivamente. Donde GO/ZnO tuvo una mayor capacidad de adsorción sin el ajuste del pH inicial, esto se respalda con los porcentajes de remoción del metal, el cual en promedio fue de 96,43%. Valores que disminuyeron en la segunda condición experimental, pero siendo aún significativos a la hora de evaluar la efectividad de este material para el tratamiento de las aguas contaminadas con este metal.

3.2.2.2 Manganeso

Los valores de la Tabla 3.6 de $q_{\text{máx}}$ de GO con y sin ajuste de pH, fueron 5,8 mg/g y 14,48 mg/g respectivamente. Estos datos fueron obtenidos de las soluciones de Mn más concentradas. Podemos observar que la capacidad de adsorción es casi el triple cuando se ajusta el pH inicial, y que alcanza valores mucho más altos a mayores concentraciones, versus los valores obtenidos para este con un pH inicial más ácido.

La mayor eficiencia de remoción de este metal en GO sin ajuste fue de 25,21% a concentraciones mayores, y de 53,49% para este material con ajuste. Así, este metal no sigue la tendencia que a mayores concentraciones el porcentaje de remoción es menor.

En cambio, los valores de $q_{\text{máx}}$ para GO/ZnO con y sin ajuste fueron 4,0 mg/g y 5,6 mg/g; Valores que no son consistentes con el comportamiento que han manifestado ambos materiales en los casos anteriores con un catión divalente, no poseen un orden lógico, debido a que los valores de $q_{\text{máx}}$ no se incrementan al agregar mayores concentraciones de Mn y la capacidad de adsorción fluctúa entre varios valores independiente de las concentraciones agregadas.

Para este catión los porcentajes de remoción mayores con GO funcionalizado fueron de 55,56% sin ajuste y 61,17% con ajuste de pH. En el primer caso la mayor remoción de Mn(II) se da a bajas concentraciones, y con ajuste de pH la eficacia de remoción aumenta conforme aumenta la concentración.

Tabla 3.6. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para manganeso.

SIN AJUSTE DE PH					CON AJUSTE DE PH				
GO			GO/ZnO		GO			GO/ZnO	
Ci de Mn (mg/L)	qe Mn (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe Mn (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	Ci de Mn (mg/L)	qe Mn (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe de Mn (mg/g)	Eficacia de remoción (%)
1,60	0,60	18,75	1,00	31,25	1,80	0,90	25,00	0,40	11,11
3,60	1,20	16,67	4,00	55,56	3,50	1,84	26,29	2,80	40,00
4,90	2,00	20,41	1,80	18,37	5,00	3,22	32,20	2,60	54,00
6,40	2,80	21,88	2,40	18,75	6,20	6,62	28,23	0,80	50,00
8,20	3,20	19,51	5,60	34,15	8,70	11,80	44,02	2,40	56,32
10,00	3,40	17,00	4,80	24,00	10,30	11,72	47,18	4,00	61,17
11,50	5,80	25,21	2,60	11,30	12,60	14,48	53,49	2,00	45,48

3.2.2.3 Aluminio

Para el tratamiento de este metal con GO sin ajuste de pH se obtuvo un $q_{\text{máx}}$ de 26,88 mg/g en la tercera concentración más baja. Mientras que, para la experiencia de este nanoadsorbente con ajuste de pH se encontró un $q_{\text{máx}}$ de 15,90 mg/g en la solución monometálica más concentrada. En la Tabla 3.7 se exponen todos los valores asociados a este experimento. Adicional a los datos anteriores, la eficiencia de remoción en la primera condición fue de 48,29% y de 84,11% para la segunda condición; Ambos datos obtenidos a concentraciones menores de Al(III) en solución.

Por otra parte, los valores de q_{max} para GO/ZnO en ambas condiciones fueron de 53,58 mg/g sin ajuste y 19,87 mg/g con ajuste.

Luego, como ocurrió en experiencias anteriores el porcentaje de remoción mayor para ambas experiencias se registró a menores concentraciones de este catión. Siendo

88,63% para GO/ZnO sin ajuste de pH y alcanzando un valor máximo de 95,56% con ajuste de pH.

Tabla 3.7. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para aluminio.

SIN AJUSTE DE PH					CON AJUSTE DE PH				
GO			GO/ZnO		GO			GO/ZnO	
Ci de Al (mg/L)	qe Al (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe Al (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	Ci de Al (mg/L)	qe Al (mg/g)	Eficacia de remoción (%)	qe de Al (mg/g)	Eficacia de remoción (%)
9,31	8,99	48,29	16,51	88,63	2,99	5,04	84,11	5,73	95,56
20,20	15,85	39,25	19,25	47,67	6,05	9,52	78,68	10,43	86,21
35,03	26,88	38,36	29,07	41,50	9,74	13,12	67,34	15,56	79,86
40,50	16,24	20,06	21,18	26,16	12,65	13,37	52,85	19,87	78,54
43,51	16,26	18,69	23,48	26,99	14,44	14,43	49,96	14,60	50,54
54,98	9,26	8,42	25,48	23,17	17,69	14,78	41,77	17,28	48,82
71,56	25,34	17,70	53,58	37,43	19,09	15,90	41,65	14,14	37,03

Estudios previos relacionan la capacidad de adsorción con la superficie BET de los materiales, debido a que a mayor superficie disponible se obtendrá una mayor adsorción de los elementos de interés (Dollimore, Spooner, y Turner 1976; Otowa, Tanibata, y Itoh 1993).

Pese a que casi todos los valores de $q_{\text{máx}}$ se obtuvieron a concentraciones mayores, donde la mayoría de los sitios disponibles debiesen estar ocupados con los cationes adsorbidos (Crini et al. 2008). En las gráficas de concentración inicial versus concentración en equilibrio para cada uno de los cationes, no se logró determinar la

meseta ya que hubo un aumento constante de las cantidades adsorbidas de los metales (Graham y Phillips 1979).

Que la eficacia de remoción sea mayor a bajas concentraciones en la mayoría de los casos, se da porque se reduce la saturación de los sitios disponibles (Mahmoodi y Najafi 2012). Al aumentar la concentración de los cationes, aumentó la capacidad de adsorción, pero disminuyó el porcentaje de remoción; En otras palabras, la concentración residual de los cationes será más grande a mayores concentraciones, mientras que ocurrirá lo contrario en concentraciones más bajas (Mahmoodi y Najafi 2012).

3.2.3 Isotermas de adsorción: Modelo de Langmuir

Con el fin de comparar el método lineal y no lineal de este modelo, es que se realizaron los gráficos para cada método. Para así, encontrar la isoterma que se ajusta mejor a los datos obtenidos. Para una mayor comprensión y mejor análisis de los datos obtenidos, se separarán en dos apartados: Langmuir lineal y no lineal.

3.2.3.1 Langmuir no lineal

Con la ecuación 2.2 para la forma no lineal descrita en la sección II y graficando los valores de q_e en función de C_e se obtuvieron los valores descritos en la Tabla 3.8. Los gráficos para el modelo no lineal de Langmuir se exponen en mayor detalle en la Figura 6.5, en anexos. Ya que para interés de este estudio los parámetros obtenidos del ajuste no lineal serán más relevantes para analizar el comportamiento de ambos materiales en la adsorción de los cationes, en condiciones con y sin ajuste de pH.

Tabla 3.8. Parámetros obtenidos con las isothermas no lineales Langmuir para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.

Condición experimental	Muestra	Metal	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	17,83	1,02	0,30
		Mn	3,49	0,44	0,26
		Al	20,38	0,27	0,028
	GO/ZnO	Cu	52,95	2,50	0,96
		Mn	4,16	0,94	-0,004
		Al	31,21	0,57	0,019
Con ajuste	GO	Cu	38,20	1,08	0,97
		Mn	7,98	0,58	0,12
		Al	16,56	0,99	0,98
	GO/ZnO	Cu	47,61	0,86	0,75
		Mn	12,88	0,38	0,40
		Al	21,78	0,36	-0,77

Gráficamente la isoterma de Langmuir se caracteriza por presentar una meseta en el punto de equilibrio, donde se alcanza la saturación de los sitios disponibles (Tsai y Juang 2000).

De esta forma para todos los modelos se utilizó el valor de R^2 con el fin de evaluar el ajuste de los datos a esta isoterma, para cada metal en contacto con ambos nanoadsorbentes por separado (Giddings y Ratkowsky 1991).

El coeficiente de correlación (R^2) relaciona la asociación que hay entre dos variables, pudiendo ser negativo o positivo; Pero que independiente de su signo indicará la

intensidad de la relación. Así pues, un valor positivo indicará una asociación directa entre las variables. Y un valor negativo indicará una asociación inversa (Taylor 1990).

Existen sistemas para categorizar los valores de R^2 en valor absoluto con el fin de clasificar el tipo de correlación que hay entre distintos valores de este (Taylor 1990). Así, para valores $|R^2| \leq 0,35$ se considerará que hay una correlación débil o baja; Valores dentro de este rango $0,36 \leq |R^2| \leq 0,67$ indicarán una correlación moderada y valores $0,68 \leq |R^2| \leq 1,0$ se asocian a una correlación alta (Mason, Lind, y & Marchal 1998; Weber y Lamb 1970).

Para los casos en donde el valor de R^2 fue mayor a 0,95; Podemos determinar que este modelo se ajusta de mejor manera y que los parámetros obtenidos poseen un menor error, debido a que el valor de R^2 es más cercano a la unidad, e indicará una correlación muy alta entre los datos (Subramanyam y Das 2014).

Como se mencionó antes, los valores de q_L y K_L fueron calculados del intercepto y la pendiente, de los gráficos q_e versus C_e (Gusain et al. 2016). Donde K_L corresponde a la constante de equilibrio Langmuir y q_L es la capacidad teórica de saturación de una monocapa (Özacar 2003).

Finalmente, Cu y Al obtuvieron valores más altos de la capacidad de saturación de una monocapa, siendo los máximos alcanzados de 52,95 mg/g y 31,21 mg/g respectivamente. Mientras que el orden de valores de K_L fue de $Cu > Al > Mn$, constante relacionada con la energía de adsorción, donde Cu(II) fue favorecido con los valores máximos de ambos parámetros. Lo anterior puede atribuirse al radio iónico de estos metales, ya que un radio iónico menor podrá ocupar los sitios disponibles con mayor facilidad que uno con un radio iónico más grande (Jnr y Spiff 2005).

3.2.3.2 Langmuir lineal: Tipo I, II, III y IV.

Langmuir lineal I

Para obtener las gráficas y los parámetros de este modelo se utilizó la ecuación 2.3 detallada en la sección II de este trabajo y usando la linealización de Hanes-Woolf (Randtke et al. 2014).

Los gráficos para el modelo Langmuir lineal tipo I se exponen en mayor detalle en la Figura 6.6, en donde se graficó C_e/q_e en función de C_e para obtener los parámetros. Mientras que los valores de los parámetros obtenidos con el ajuste lineal tipo I se muestran a continuación en la Tabla 3.9.

Podemos notar que al linealizar los datos y graficar en la forma que indica este modelo se obtienen mejores valores de R^2 , se encuentran más cercanos a la unidad, lo que indica un mejor ajuste de esta isoterma a los datos (Subramanyam y Das 2014). En donde la mayoría de los datos tabulados aumentó considerablemente su coeficiente de correlación frente a los R^2 del modelo no lineal de Langmuir.

De acuerdo con las categorías de correlación expuestas anteriormente, GO/ZnO-Mn y GO/ZnO-Cu con ajuste de pH presentan una correlación baja. Mientras que GO/ZnO-Cu sin ajuste, GO-Cu, GO-Al y GO/ZnO-Al con ajuste presentan una correlación alta entre ambas variables.

Tabla 3.9. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo I para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.

Condición experimental	Muestra	Metal	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	17,15	0,60	0,52
		Mn	-22,88	-0,02	-0,07
		Al	15,44	6,37	0,48
	GO/ZnO	Cu	53,36	2,40	0,95
		Mn	3,57	0,77	0,53
		Al	36,10	0,12	0,56
Con ajuste	GO	Cu	38,07	1,05	0,98
		Mn	-4,17	-0,12	0,77
		Al	16,79	0,91	0,99
	GO/ZnO	Cu	61,73	0,41	0,21
		Mn	-2,96	-0,16	0,04
		Al	15,02	-18,86	0,98

Por otro lado, los valores máximos de q_L otra vez se encuentran asociados a las experiencias con cobre y aluminio. Donde $q_{L\text{máx}}$ para cobre fue de 61,73 mg/g y de 36,10 mg/g para aluminio. Mientras que la mayoría de los valores de este parámetro para Mn fueron negativos, por eso despreciables ya que no tienen sentido físico.

Los valores para el parámetro K_L en este tipo de isoterma también son negativos para Mn, y para Al-GO/ZnO con pH ajustado. En cambio, para cobre se obtuvieron valores similares entre sí, y consistentes con lo presentado en el modelo anterior; Donde los mayores valores de K_L se darán para Cu, luego Al y los menores para Mn.

Langmuir lineal II

Con el fin de realizar las gráficas y obtener los valores de interés para este modelo, se utilizó la ecuación 2.4 descrita previamente en la sección II y usando la linealización de Lineweaver-Burk (Thomson 2011).

Los gráficos para el modelo Langmuir lineal tipo II se exponen en mayor detalle en la Figura 6.7, en donde se graficó $1/q_e$ en función de $1/C_e$ para obtener los parámetros de este modelo. Mientras que los valores de los parámetros obtenidos con el ajuste lineal se muestran a continuación en la Tabla 3.10.

Como ya se ha mencionado, un valor de R^2 más cercano a la unidad indicará un mejor ajuste de los datos con el tipo de isoterma. Con este modelo se obtienen 6 procesos de adsorción con un R^2 mayor a 0,90, lo que indica una alta correlación entre las variables para este modelo.

Para las experiencias sin ajuste de GO-Al, GO/ZnO-Al y GO-Cu con ajuste de pH se obtienen coeficientes de correlación menores a 0,36, lo que indicaría una baja correlación entre los datos. Mientras que para GO-Cu sin ajuste y GO/ZnO-Mn se obtiene una correlación moderada, pero no significativa.

Tabla 3.10. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo II para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.

Condición experimental	Muestra	Metal	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	15,98	1,04	0,68
		Mn	-4,96	-0,11	0,98
		Al	18,53	0,22	0,16
	GO/ZnO	Cu	64,56	1,81	0,95
		Mn	-0,96	-0,24	0,53
		Al	26,46	1,51	0,29
Con ajuste	GO	Cu	39,32	0,96	0,99
		Mn	-31,33	-0,014	0,98
		Al	16,95	0,90	0,99
	GO/ZnO	Cu	59,31	0,42	0,24
		Mn	4,80	0,33	0,37
		Al	16,24	4,04	0,93

Los valores máximos de q_L se registraron para Cu y Al. Donde $q_{Lmáx}$ fue de 64,56 mg/g para Cu y de 26,46 mg/g para Al, ambos con GO/ZnO y sin ajuste de pH. Por otro lado, los valores de Mn para este parámetro fueron en su mayoría negativos, lo que es incongruente con el valor de la capacidad máxima de adsorción.

Por último, para este modelo se obtuvieron valores máximos de K_L de 1,81 L/mg y 4,04 L/mg para Cu y Al respectivamente. Una vez más obteniendo valores negativos de este parámetro para Mn; Lo que indicará que el orden de energía de adsorción en este caso será Al > Cu > Mn.

Langmuir lineal III

Al igual que en los casos anteriores, este modelo se basa en la ecuación 2.5 descrita en la sección II de este estudio, obteniendo así las gráficas y parámetros necesarios para un mejor análisis. Para obtener esta ecuación se ocupa la linealización de Eadie-Hofstee (Stadnick et al. 2011).

Los gráficos para el modelo Langmuir lineal tipo III se exponen en mayor detalle en la Figura 6.8, en donde se graficó q_e en función de q_e/C_e para obtener los parámetros. Mientras que los valores de los parámetros obtenidos con el ajuste lineal se muestran a continuación en la Tabla 3.11.

Con la isoterma lineal Langmuir tipo III se obtuvieron 5 valores con una correlación alta, con valores mayores a 0,67 de acuerdo con la clasificación de valores expuesta con anterioridad, lo que indicará una correlación directa entre esos datos.

Aquí podemos notar un aumento de los valores negativos para R^2 , indicio de que la correlación entre las variables es inversa y con baja correlación entre sí. Y que experiencias que con los otros modelos presentaron una correlación moderada o alta, disminuyeron aplicando este modelo.

Por otro lado, los valores máximos de q_L se registraron para Cu y Al. Donde $q_{L\text{máx}}$ fue de 50,22 mg/g y de 29,53 mg/g para Al, ambos con GO/ZnO y sin ajuste de pH. Para Mn se registraron 3 valores negativos, mientras que el valor máximo de q_L para este fue de 2,52 mg/g; Valor significativamente inferior a las experiencias con los otros cationes en este modelo.

Tabla 3.11. Parámetros obtenidos con las isothermas lineales Langmuir tipo III para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.

Condición experimental	Muestra	Metal	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	17,10	-1,17	0,13
		Mn	-3,74	0,08	0,42
		Al	17,93	-0,89	-0,19
	GO/ZnO	Cu	50,22	-2,75	0,80
		Mn	2,52	1,37	-0,07
		Al	29,53	-1,22	-0,04
Con ajuste	GO	Cu	39,30	-0,98	0,89
		Mn	-3,32	0,14	0,98
		Al	16,70	-0,95	0,96
	GO/ZnO	Cu	25,96	-4,55	-0,15
		Mn	-0,31	0,26	0,55
		Al	16,69	-3,93	0,59

Los valores de K_L presentan una modificación visible, ya que en su mayoría se obtuvieron constantes de Langmuir negativas. Al mismo tiempo que manganeso presentó los valores máximos de esta variable, siendo 0,26 L/mg y 1,37 L/mg ambas experiencias con GO/ZnO, con y sin ajuste de pH respectivamente.

Langmuir lineal IV

Se utilizó la ecuación 2.6 de la sección II para determinar los parámetros y las gráficas en la isoterma IV del modelo de Langmuir lineal. Al usar la linealización de Scatchard se obtiene la ecuación y gráfica para esta variación de Langmuir (Crist et al. 2002).

Los gráficos para el modelo Langmuir lineal tipo IV se exponen en mayor detalle en la Figura 6.9 en donde se graficó q_e/C_e en función de q_e para obtener los parámetros. Mientras que los valores de los parámetros obtenidos con el ajuste lineal se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.12. Parámetros obtenidos con las isotermas lineales Langmuir tipo IV para cada uno de los materiales en ambas condiciones experimentales.

Condición experimental	Muestra	Metal	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	-27,69	-0,32	0,13
		Mn	9,85	0,04	0,42
		Al	-115,41	-0,01	-0,19
	GO/ZnO	Cu	-55,29	-2,29	0,80
		Mn	2,75	0,15	-0,07
		Al	-46,59	-0,16	-0,04
Con ajuste	GO	Cu	-41,30	-0,88	0,89
		Mn	3,46	0,136	0,98
		Al	-16,85	-0,92	0,96
	GO/ZnO	Cu	-141,15	-0,176	-0,15
		Mn	4,61	0,17	0,55
		Al	-18,14	-2,58	0,59

Con el modelo IV de la linealización de la isoterma Langmuir, se observó una correlación alta en 3 experiencias (con valores $> a$ 0,67), usando GO como adsorbente y en condiciones de pH ajustado. Los valores negativos para este coeficiente, como ya se mencionó indican una correlación negativa y baja en estos casos. Los otros procesos de adsorción presentaron una correlación moderada entre las variables estudiadas.

Al analizar los valores de q_L podemos notar que los valores máximos se obtuvieron en todas las experiencias realizadas con Mn, con $q_{Lmáx}$ de 9,85 mg/g. Para Cu y Al se registraron valores negativos de este parámetro con ambos adsorbentes y en ambas condiciones.

Los valores de K_L presentan una modificación visible, ya que en su mayoría se obtuvieron constantes de Langmuir negativas; A excepción de las experiencias con Mn, que fueron valores positivos con ambos materiales, alcanzando un máximo de 0,17 L/mg.

Relacionando los resultados de adsorción y los ajustes realizados comparando los parámetros obtenidos en cada modelo, es que podemos determinar que el modelo que presenta un mejor ajuste es el de Langmuir no lineal. Esto a pesar de que este no presenta los mejores valores de R^2 y, por la tanto la correlación entre las variables es baja para la mayoría de los cationes.

Este modelo es uno de los más utilizados para los procesos de adsorción, ya que se consiguen valores más acertados utilizando un método más riguroso para la determinación de los parámetros de estudio, puesto que este método no modifica el conjunto de datos, generando una menor alteración en la distribución original de errores (Boulinguez, Le Cloirec, y Wolbert 2008; Parimal, Prasad, y Bhaskar 2010).

Como este modelo se caracteriza por asumir una adsorción monocapa, supuesto que indica que la adsorción solo puede ocurrir en un número finito de sitios homogéneos

(Foo y Hameed 2010). De acuerdo con Do (1998) este modelo se vuelve inválido para superficies no homogéneas, siendo una limitación para este modelo (Do 1998).

Y ya que, de acuerdo con la literatura GO y sus derivados presentaran una estructura compuesta por microporos y mesoporos, este compuesto exhibirá una superficie no homogénea (Tan, Chen, y Zhu 2015; Shuwen Wang et al. 2014; Zhou et al. 2013). Como consecuencia ocurren deficiencias en el proceso de adsorción, al no cumplir con el supuesto que presenta el modelo de Langmuir de poros homogéneos (Yang et al. 2018). Por otro lado, los modelos linealizados presentan varias limitaciones y un aumento en los errores por la modificación de los datos. Las limitaciones de cada modelo se exponen a continuación en la Tabla 3.13, adaptada de On the use of linearized Langmuir Equations (Bolster y Hornberger 2007).

De acuerdo con los valores obtenidos para cada modelo podemos notar que cada ecuación entrega diferentes valores de las constantes de Langmuir; tal como lo indica la variación de errores y R^2 específicos a cada modelo de linealización (Subramanyam y Das 2014).

De este modo, a pesar de que en varios modelos linealizados se obtuvieron mejores valores de R^2 , la modificación a las formas lineales altera implícitamente la estructura del error (Y.-S. Ho 2006).

Por lo tanto, los valores de q_L y K_L serán más representativos en el modelo no lineal que en el lineal. Ya que estos valores serán acertados y con menos errores. Debido a que en los modelos lineales tipo III y IV se obtuvieron valores altos de los parámetros en los experimentos con Mn. Lo cual contradice lo expuesto en los resultados anteriores, especialmente en la eficacia de remoción de este metal.

Tabla 3.13. Comparación entre las formas linealizadas de la ecuación de Langmuir y sus limitaciones. Nombre común entre paréntesis.

Tipo de isoterma	Ecuación	Limitaciones
Langmuir lineal I (Linealización de Hanes-Woolf)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L} C_e + \frac{1}{K_L q_L}$	Ya que $X(C_e)$ e $Y(C_e/q_e)$ no son independientes, la correlación entre estas variables estará sobreestimada. Por lo que este modelo puede presentar un buen ajuste a los datos, pero no un buen ajuste al modelo Langmuir.
Langmuir lineal II (Linealización de Lineweaver-Burk)	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_L}$	La modificación de los datos generará una agrupación de los datos cerca del origen; Por ende, habrá una mayor sensibilidad cuando los valores de q_e son menores, generando valores más grandes de la variable $Y(1/q_e)$
Langmuir lineal III (Linealización de Eadie-Hofstee)	$q_e = q_L - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	La abscisa no se encuentra libre de errores, ya que $X(q_e/C_e)$ e $Y(q_e)$ no son independientes. En este caso la correlación está subestimada, entonces la ecuación proporciona un ajuste deficiente y no se ajusta al modelo Langmuir.
Langmuir lineal IV (Linealización de Scatchard)	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_L - K_L q_e$	Como $X(q_e)$ e $Y(q_e/C_e)$ no son independientes, la correlación estará sobreestimada. El ajuste obtenido será incorrecto con respecto al modelo Langmuir.

3.2.4 Modelo de Freundlich

Ya que este tipo de isoterma considera una adsorción no lineal y reversible, es que se puede aplicar a procesos de adsorción multicapa suponiendo la heterogeneidad energética superficial (Xunjun Chen y Yao 2015). También este modelo supone que la adsorción superficial no es el paso limitante de la velocidad de reacción (Ng et al. 2002). Al graficar $\text{Log}(q_e)$ en función de $\text{Log}(C_e)$ se obtienen los valores de K_F y n . K_F se obtiene al aplicar el antilogaritmo al valor del intercepto, mientras que la pendiente corresponderá al valor $1/n$ y $1/m$ corresponderá a n , el valor de la intensidad de adsorción (Freundlich 1906).

De esta forma se calcularon los valores para cada uno de los metales de este estudio y para cada condición experimental. Parámetros que se exponen en la Tabla 3.14 para cada experimento realizado. En la sección de anexos, la Figura 6.10 expone las gráficas del modelo de Freundlich para los adsorbentes.

De la Tabla 3.14 se observa que los valores máximos de K_F para Cu serán 38,02 mg/g, usando como adsorbente GO/ZnO y sin ajuste de pH. Para Al el valor máximo de esta constante fue 14,79 mg/g en las mismas condiciones y adsorbente que para cobre. Mientras que el valor máximo de la capacidad de adsorción para manganeso fue de 2,09 mg/g con GO/ZnO con ajuste de pH.

El orden de la intensidad de adsorción fue de $\text{Al} > \text{Cu} > \text{Mn}$. Alcanzando valores máximos de 5,56 para aluminio, 3,44 para cobre y 2,7 para manganeso.

Cuando los valores de $1/n$ se encuentran bajo 1, estos indican una adsorción típica. Al contrario si $1/n$ es mayor a uno la adsorción será cooperativa (Mohan y Karthikeyan 1997). La cooperatividad se origina en macromoléculas o con variados grupos funcionales y con un adsorbente que presenta múltiples sitios de unión (Luo y Andrade 1998).

Tabla 3.14. Parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich para cada uno de los materiales en condiciones de ajuste de pH y sin ajuste.

Condición experimental	Muestra	Metal	K_F (mg/g)	n	R^2
Sin ajuste	GO	Cu	7,94	3,44	0,42
		Mn	0,43	0,91	0,94
		Al	8,51	5,26	-0,013
	GO/ZnO	Cu	38,02	1,79	0,92
		Mn	1,66	2,70	0,09
		Al	14,79	5,56	0,29
Con ajuste	GO	Cu	16,77	1,92	0,90
		Mn	0,42	0,56	0,89
		Al	7,59	3,03	0,89
	GO/ZnO	Cu	18,38	1,54	0,52
		Mn	2,09	0,49	0,62
		Al	4,17	4,55	0,62

Sin embargo, 5 de 12 coeficientes de correlación indican un buen ajuste de esta isoterma y una alta correlación entre las variables. Mientras que 4 presentan valores entre $0,36 \leq |R^2| \leq 0,67$ con una correlación moderada, y solo 3 de ellos presentará valores bajos de R^2 , indicando una baja correlación (Mason, Lind, y & Marchal 1998).

Finalmente, comparando ambos modelos de isotermas (Langmuir y Freundlich) podemos determinar gracias a los coeficientes de correlación que el modelo de adsorción que mejor se ajusta a los datos será Freundlich, esto en suma también con los supuestos que asume este modelo.

3.3 Estudio cinético

Los datos experimentales se ajustaron con los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PPO) y pseudo segundo orden (PSO). Los parámetros de adsorción cinética obtenidos con el ajuste lineal para cada modelo se exponen en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Parámetros cinéticos de adsorción para ambos modelos y cada material.

Muestra	Metal	Ci (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Pseudo-primer orden (PPO)			Pseudo-segundo orden (PSO)		
				K ₁ (1/min)	q _{e1} (mg/g)	R ²	K ₂ (g/(mg* min))	q _{e2} (mg/g)	R ²
GO	Cu	25,45	33,08	0,0093	49,09	0,846	0,0221	2,101	0,991
	Mn	28,4	14,48	0,0145	18,11	0,979	0,0259	4,291	0,921
	Al	39,3	26,88	0,0133	20,00	0,866	0,0219	0,842	0,997
GO/ZnO	Cu	25,45	45,46	0,0092	32,51	0,915	0,0214	0,715	0,998
	Mn	28,4	5,60	0,0243	5,71	0,992	0,0206	1,459	0,973
	Al	39,3	53,58	0,0004	31,19	0,627	0,0224	0,644	0,999

Con ayuda de los valores experimentales fue posible determinar que durante los primeros 30 minutos el porcentaje de remoción para aluminio y cobre fluctuó entre 20% y 30%. Mientras que para manganeso los porcentajes de remoción fueron menores al 10% a 30 minutos de iniciado el contacto entre adsorbato-adsorbente.

Es importante evaluar la adsorción de estos contaminantes en periodos cortos de tiempo, ya que hay varios estudios previos que indican que la adsorción de metales en grafeno alcanzan el equilibrio cerca de los 30 minutos (Liu et al. 2019; H. Wang et al. 2013; Xiangxue Wang et al. 2018). Otro estudio sobre la adsorción de Cu sobre GO indica que el tiempo de equilibrio es cercano a los 40 minutos (White et al. 2018).

La cinética del proceso de adsorción es vital en el tratamiento de aguas contaminadas, ya que proporciona información esencial sobre las vías de reacción y la tasa de adsorción de contaminantes (Heidari, Younesi, y Mehraban 2009). De esta forma para investigar la tasa de adsorción de los cationes de interés se aplicaron las formas lineales de PPO y PSO, y así obtener los parámetros cinéticos.

De acuerdo con los parámetros obtenidos para ambos modelos y comparando los valores de R^2 podemos determinar que el modelo que mejor se ajusta a los datos es el de pseudo-segundo orden. Ya que presenta una excelente linealidad y un alto coeficiente de correlación ($>0,90$), mayor a los valores de R^2 obtenidos en el pseudo-primer orden.

Mientras que se ha reportado que la ecuación de pseudo-primer orden no se ajusta de buena manera a las etapas iniciales de adsorción (Low, Lee, y Liew 2000). Y PPO se utiliza para reacciones reversibles con equilibrio entre las fases líquidas y sólidas (Ding et al. 2007).

El modelo cinético de pseudo-segundo orden es uno de los más utilizados para ajustar los datos asociados a la velocidad de la adsorción de iones metálicos y otros contaminantes (Hubbe, Azizian, y Douven 2019). Considerando que PSO asume que el paso límite de la velocidad de reacción puede ser la adsorción química, aun así este modelo se correlaciona bien con los estudios de adsorción (F. C. Wu, Tseng, y Juang 2001).

3.3.1 Factor R_w

Ya que el modelo PSO se ajustó de mejor manera a los datos es que podemos calcular el factor R_w , el cual se utiliza para determinar el tipo de curva cinética e indica la proximidad del nivel de equilibrio del sistema (F. C. Wu et al. 2009b).

De esta manera el factor R_w se calculó para cada experimento cinético, resultados que se exponen en la Tabla 3.16, asociando cada valor del factor al tipo de curva cinética y la aproximación al nivel de equilibrio del proceso, lo que nos informará la efectividad de la adsorción en el tiempo estudiado (F. C. Wu et al. 2009a).

Tabla 3.16. Factor de aproximación al equilibrio (R_w) en el modelo PSO.

Muestra	Metal	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg*min)	t_{ref} (min)	R_w	Tipo de curva cinética	Aproximación al nivel de equilibrio
GO	Cu	2,101	0,0221	1440	0,0147	En gran parte curvado	Acercándose bien al equilibrio
	Mn	4,291	0,0259	1440	0,0062	Pseudo rectangular	Acercándose drásticamente al equilibrio
	Al	0,842	0,0219	1440	0,0362	En gran parte curvado	Acercándose bien al equilibrio
GO/ZnO	Cu	0,715	0,0214	1440	0,0453	En gran parte curvado	Acercándose bien al equilibrio
	Mn	1,459	0,0206	1440	0,0225	En gran parte curvado	Acercándose bien al equilibrio
	Al	0,644	0,0224	1440	0,0459	En gran parte curvado	Acercándose bien al equilibrio

En general con la información expuesta en la Tabla 3.13 podemos determinar que las curvas obtenidas se encuentran cercanas al equilibrio, lo que indica un buen desempeño del proceso de adsorción en los tiempos de contacto seleccionados.

4. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Los análisis y estudios hechos a los materiales demostraron que GO funcionalizado con las nanopartículas de ZnO presentó una mejor capacidad de adsorber cationes metálicos que GO. Lo que lo hace un buen candidato para tratar aguas afectadas por DAM y de sitios contaminados con metales divalentes o trivalentes. Con excepción de Mn, en el cual los resultados experimentales no fueron suficientes para determinar la efectividad de remoción de este metal en particular.

Por otro lado, gracias al análisis SEM-EDX se pudo corroborar la presencia de las nanopartículas de ZnO en la superficie de óxido de grafeno posterior a la funcionalización de estas. Las modificaciones de las señales de GO en FT-IR también demostraron la presencia de estas nanopartículas unidas a nuestro material base después de la funcionalización. De esta forma en el espectro FT-IR de GO/ZnO podemos notar la incorporación de las señales características de las nanopartículas de ZnO.

El pH_{PZC} de GO/ZnO fue considerablemente mayor que el de GO, esto generará inconvenientes para GO/ZnO en la adsorción de cationes a bajos pH, producto de que la superficie se encontrará con carga positiva, lo que provocará repulsión electrostática adsorbato-adsorbente.

La remoción de estos cationes se estudió con y sin ajuste de pH, para evaluar la importancia de este parámetro en los procesos de adsorción estudiados. Para los procesos de adsorción que comenzaron con un pH mayor al pH_{PZC} , la superficie del adsorbente se encontrará con carga negativa. Mientras que para aquellos que comenzaron con un pH inferior al pH_{PZC} la carga superficial de los nanoadsorbentes ser

positiva; Esto último dificultará el proceso de adsorción por la repulsión generada. Siendo este valor un parámetro crítico en la adsorción de cationes metálicos.

Sin embargo, con los porcentajes de remoción podemos determinar que la capacidad de adsorción de estos metales aumentó utilizando GO/ZnO, lo que muestra la efectividad de la funcionalización de GO con las nanopartículas de ZnO.

La preparación de las aguas sintéticas nos permite un acercamiento preliminar a la aplicación de estos nanoadsorbentes en cuerpos de agua contaminados con DAM.

Con relación a las hipótesis planteadas, podemos comprobar que tanto GO, GO/ZnO y ZnO son capaces de remover significativamente Al(III), Cu(II) y Mn(II) desde aguas ácidas. Esto gracias a las propiedades fisicoquímicas de los elementos adsorbentes, como la carga y área superficial. Sin embargo, la efectividad de remoción fue mayor cuando los metales fueron puestos en contacto con las nanopartículas de ZnO.

Por otro lado, al ordenar la eficacia de remoción que presentaron los materiales adsorbentes tendremos que: $ZnO > GO/ZnO > GO$. De esta manera podemos concluir que la funcionalización de GO con las nanopartículas de ZnO incrementa la capacidad de remoción de los cationes de interés en este trabajo y a su vez se evidencia el efecto colaborativo entre ambas nanopartículas para remover metales pesados desde aguas ácidas. Efecto sinérgico que promueve la utilización en un futuro de estos nanomateriales para la remoción de metales pesados en zonas contaminadas con aguas ácidas de drenaje de mina.

El valor del pH en el proceso de adsorción es un factor clave, ya que de este dependerá la carga superficial de los materiales y la posible adsorción de Al(III), Cu(II) y Mn(II). Cuando el valor de $pH < pH_{PZC}$ la carga superficial de los nanomateriales estará cargada positivamente, repeliendo los cationes. Mientras que cuando $pH > pH_{PZC}$ la superficie de

GO y GO/ZnO es negativa, produciendo la atracción de estos cationes a la superficie y, por ende, una mayor remoción de estos desde matrices acuosas contaminadas.

Por otro lado, para lograr realizar un tratamiento óptimo a escalas mayores es necesario evaluar otras variables involucradas en el proceso de adsorción: como la variación de la temperatura, adsorción en pH más altos (para beneficiar este proceso con la carga del adsorbente en función del pH_{PZC}), variaciones en la masa agregada de adsorbentes, utilización de aguas multimetálicas para evaluar la competitividad entre los cationes, etc. También se debe estudiar complementario a los procesos de adsorción, la desorción de los materiales de interés para la recuperación de los adsorbentes. Esto se vuelve de interés para evitar la producción excesiva de residuos generados por la síntesis de los nanomateriales, reutilizando y evaluando cuantas veces el material se puede aplicar al tratamiento real de matrices acuosas contaminadas o dañadas.

Uno de los principales descubrimientos de este trabajo es que la forma y tipo de interacción que tienen los contaminantes con GO/ZnO, se da como consecuencia de las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de ZnO y la forma en la que estas se disponen en la superficie de GO o entre las láminas de este material. Además, ambos nanomateriales por sí solos presentan diversas aplicaciones en distintas áreas y un gran potencial para el tratamiento de aguas contaminadas. Por ejemplo, tanto GO como ZnO se utilizan ampliamente en procesos de fotocatalisis tradicional y solar, para tratar aguas contaminadas con diferentes sustancias nocivas (colorantes, contaminantes orgánicos, metales, etc.). En particular, las NPs de ZnO presentan gran potencial para ser utilizadas en la fabricación de membranas fotocatalíticas o nanoestructuras, pudiendo funcionar las nanopartículas solas o combinadas con otros compuestos o sistemas, por su baja toxicidad, menor costo de producción y mayor absorción de estas en el espectro solar en comparación con los materiales convencionales (como TiO_2 y Al_2O_3).

No obstante, para comprender y desarrollar de mejor manera el actuar de estos nanomateriales se hacen necesarios más análisis de las nanoestructuras y mecanismos involucrados, estudios sobre la reutilización de nanoestructuras, aplicación a gran escala, etc. En ese sentido, los resultados expuestos en este trabajo ayudan a comprender de mejor manera las variables críticas involucradas en el uso de estos nanomateriales, comprendiendo mejor las limitaciones de su aplicación a gran escala.

Los principales hallazgos y descubrimientos de este trabajo fueron publicados en los siguientes artículos científicos:

1. Rodríguez, C., Tapia, C., Leiva-Aravena, E., & Leiva, E. (2020). Graphene oxide–ZnO nanocomposites for removal of aluminum and copper ions from acid mine drainage wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(18), 6911.
2. Leiva, E., Tapia, C., & Rodríguez, C. (2021). Removal of Mn (II) from Acidic Wastewaters Using Graphene Oxide–ZnO Nanocomposites. *Molecules*, 26(9), 2713.
3. Leiva, E., Tapia, C., & Rodríguez, C. (2021). Highly Efficient Removal of Cu (II) Ions from Acidic Aqueous Solution Using ZnO Nanoparticles as Nano-Adsorbents. *Water*, 13(21), 2960.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abbruzzese, C., M. Y. Duarte, B. Paponetti, y L. Toro. 1990. "Biological and chemical processing of low-grade manganese ores". *Minerals Engineering* 3(3-4): 307-18.
- Akhavan, O. 2011. "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol". *Carbon* 49: 11-18.
- Al-Degs, Yahya S., Musa I. El-Barghouthi, Amjad H. El-Sheikh, y Gavin M. Walker. 2008. "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon". *Dyes and Pigments* 77(1): 16-23.
- Ali, Hazrat, Ezzat Khan, y Muhammad Anwar Sajad. 2013. "Phytoremediation of heavy metals- Concepts and applications". *Chemosphere* 91(7): 869-81.
- Allen, Stephen J. 1987. "Equilibrium adsorption isotherms for peat". *Fuel* 66(9): 1171-75.
- Alloway, Brian J. 2013. "Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability". *Choice Reviews Online* 50(07): 50-3862-50-3862.
- Alshahrani, Abdullah et al. 2020. "Graphene oxide nano-filler based experimental dentine adhesive. A SEM / EDX, Micro-Raman and microtensile bond strength analysis". *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 18: 228080002096693.
- Altmann, Jürgen. 2004. "Military uses of nanotechnology: Perspectives and concerns". *Security Dialogue* 35(1): 61-79.
- Ameen, Sadia, M. Shaheer Akhtar, Hyung-Kee Seo, y Hyung Shik Shin. 2013. "Advanced ZnO-graphene oxide nanohybrid and its photocatalytic Applications". *Materials Letters* 100: 261-65.
- Amieva, E. J. C., López-Barroso, J., Martínez-Hernández, A. L., & Velasco-Santos, C. 2016. Recent Advances in Graphene Research *Recent Advances in Graphene Research*.
- Astete, Jonh et al. 2009. "Intoxicaci??n por plomo y otros problemas de salud en ni??os de poblaciones aleda??as a relaves mineros". *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica* 26(1): 15-19.
- Baek, Kitae, y Ji-Won Yang. 2004. "Cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration for removal of nitrate and chromate: competitive binding". *Journal of Hazardous Materials* 108(1-2): 119-23.
- Barabasz, W., D. Albińska, M. Jaśkowska, y J. Lipiec. 2002. "Ecotoxicology of Aluminium". *Polish Journal of Environmental Studies* 11(3): 199-203.
- Barauskas, Justas, Markus Johnsson, Fredrik Joabsson, y Fredrik Tiberg. 2005. "Cubic phase nanoparticles (cubosome): Principles for controlling size, structure, and stability". *Langmuir* 21(6): 2569-77.
- Barceloux, Donald G. 1999a. "Copper". *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology* 37(2): 217-30.
- Barceloux. 1999b. "Manganese". *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology* 37(2): 293-307.
- Belzile, Nelson, Yu Wei Chen, Mei Fang Cai, y Yuerong Li. 2004. "A review on pyrrhotite oxidation". *Journal of Geochemical Exploration* 84(2): 65-76.
- Berezina, N. P., N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, y N. P. Gnusin. 2008. "Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure". *Advances in Colloid and Interface Science* 139(1-2): 3-28.
- Bhavikatti, Shaeesta Khaleelahmed, Smiti Bhardwaj, y M. L.V. Prabhuji. 2014. "Current applications of nanotechnology in dentistry: A review". *General Dentistry* 62(4): 72-77.
- Blowes, D.W., C.J. Ptacek, J.L. Jambor, y C.G. Weisener. 2003. "The Geochemistry of Acid Mine Drainage". En *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 149-204.
- Boken, V. K., Cracknell, A. P., & Heathcote, R. L. 2005. "Monitoring and Predicting Agricultural Drought: A Global Study - Vijendra K. Boken, Arthur P. Cracknell, Ronald L. HeMonitoring and Predicting Agricultural Drought: A Global Study - Vijendra K. Boken, Arthur P. Cracknell,

- Ronald L. Heathcote - Google Book".
- Bolster, Carl H., y George M. Hornberger. 2007. "On the Use of Linearized Langmuir Equations". *Soil Science Society of America Journal* 71(6): 1796–1806.
- Boukhvalov, D. W., y M. I. Katsnelson. 2009. "Chemical functionalization of graphene". *Journal of Physics Condensed Matter* 21(34): 344205.
- Boularbah, Ali, Christophe Schwartz, Gabriel Bitton, y Jean Louis Morel. 2006. "Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils". *Chemosphere* 63(5): 802–10.
- Boulinguez, Benoit, Pierre Le Cloirec, y Dominique Wolbert. 2008. "Revisiting the determination of langmuir parameters-application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon". *Langmuir* 24(13): 6420–24.
- Brown, D. J.A. 1983. "Effect of calcium and aluminum concentrations on the survival of brown trout (*Salmo trutta*) at low pH". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 30(1): 582–87.
- Cass, Sid. 2003. "Forest products". *Cargo Systems* 30(10).
- Castro, Christian Belmar, y Hugo Contreras Gómez. 2018. *INFORME FINAL EVALUACIÓN PROGRAMA OBRAS DE RIEGO MINISTERIO DE OBRAS PÚBLICAS DIRECCIÓN DE OBRAS HIDRÁULICAS PANELISTAS: Fernando Cartes Mena (COORDINADOR)*.
- Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens. 2003. *Introduction to Nanotechnology*.
- Chen, Xinyi et al. 2016. "In-situ fabrication of reduced graphene oxide (rGO)/ZnO heterostructure: Surface functional groups induced electrical properties". *Electrochimica Acta* 196: 558–64.
- Chen, Xunjun, y Min Yao. 2015. "Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data". 6: 14–22.
- Chilean Copper Commission (Cochilco). 2013. "Compilación de Informes sobre mercado internacional del litio y el potencial de litio en salares del norte de Chile". : 1–319.
- Chunming Su*, † and, y Robert W. Puls‡. 2001. "Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation".
- Clavijo, Josué. 2013. "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)". *Elementos* 3(3).
- Clevenger, T. E. 1990. "Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes". *Water, Air, and Soil Pollution* 50(3–4): 241–54.
- Coates, John. 2006. "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: 1–23.
- Coentro, Susana et al. 2012. "Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos". *Journal of the European Ceramic Society* 32(1): 37–48.
- Compton, Owen C., y Sonbinh T. Nguyen. 2010. "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials". *Small* 6(6): 711–23..
- Consejo Minero. 2019. "Cifras actualizadas de la minería". *Consejo Minero*: 4.
- Craig, J. R., F. M. Vokes, y T. N. Solberg. 1998. "Pyrite: Physical and chemical textures". *Mineralium Deposita* 34(1): 82–101.
- Crini, Grégorio et al. 2008. "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies". *Journal of Hazardous Materials* 153: 96–106.
- Crist, Ray H. et al. 2002. "Interaction of Metals and Protons with Algae. 4. Ion Exchange vs Adsorption Models and a Reassessment of Scatchard Plots; Ion-Exchange Rates and Equilibria Compared with Calcium Alginate". *Environmental Science and Technology* 28(11): 1859–66.
- Crossgrove, Janelle, y Wei Zheng. 2004. "Manganese toxicity upon overexposure". *NMR in Biomedicine* 17(8): 544–53.
- Das, Pratyush Kumar, Bidyut Prava Das, y Patitapaban Dash. 2021. "Chromite mining pollution, environmental impact, toxicity and phytoremediation: a review". *Environmental Chemistry Letters* 19(2): 1369–81.
- Davis, George K. 1992. "Biochemistry of Copper. Maria C. Linder". *The Quarterly Review of*

- Biology* 67(4): 519–20.
- Ding, Ping, Ke-Long Huang, Gui-Yin Li, y Wen-Wen Zeng. 2007. “Mechanisms and kinetics of chelating reaction between novel chitosan derivatives and Zn(II)”. *Journal of Hazardous Materials* 146: 58–64.
- Do, Duong D. 1998. “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”. 2.
- Dollimore, D, P Spooner, y A Turner. 1976. “Review Paper THE BET METHOD OF ANALYSIS OF GAS ADSORPTION DATA AND ITS RELEVANCE TO THE CALCULATION OF SURFACE AREAS”. *Surface Technology* 4: 121.
- Driscoll, Charles T., Joan P. Baker, James J. Bisogni, y Carl L. Schofield. 1980. “Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters”. *Nature* 284(5752): 161–64.
- Drzazga, Włodzimirz, Jaroslaw Paluszynski, y Witold Slowko. 2006. “Three-dimensional characterization of microstructures in a SEM”. *Measurement Science and Technology* 17(1): 28–31.
- Duffus, John H. 2002. 74 Pure Appl. Chem “HEAVY METALS”-A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). W. A. Temple.
- Durmus, Zehra, Belma Zengin Kurt, y Ali Durmus. 2019. “Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Zinc Oxide (GO/ZnO) Nanocomposite and Its Utilization for Photocatalytic Degradation of Basic Fuchsin Dye”. *ChemistrySelect* 4(1): 271–78.
- Duruibe, J O, M O C Ogwuegbu, y Egwurugwu. 2007. 2 International Journal of Physical Sciences *Heavy metal pollution and human biotoxic effects*. Academic Journals.
- Dushenkov, Viatcheslav., P. B. A. Nanda. Kumar, Harry. Motto, y Ilya. Raskin. 1995. “Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams”. *Environmental Science & Technology* 29(5): 1239–45.
- Elmidaoui, A. et al. 2001. “Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electrodialysis”. *Desalination* 136(1–3): 325–32.
- Espinós, J. P. et al. 2002. “Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts”. *Journal of Physical Chemistry B* 106(27): 6921–29.
- Evangeliou, V. P. 1998. “Pyrite Chemistry: The Key for Abatement of Acid Mine Drainage”. En *Acidic Mining Lakes*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 197–222.
- Falagán, Carmen, Barry M. Grail, y D. Barrie Johnson. 2017. “New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings”. *Minerals Engineering* 106: 71–78.
- Fatehah, Mohd Omar, Hamidi Abdul Aziz, y Serge Stoll. 2014. “Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects”. *Journal of Colloid Science and Biotechnology* 3(1): 75–84.
- Faúndez, Gustavo, Miriam Troncoso, Paola Navarrete, y Guillermo Figueroa. 2004. “Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of Salmonella enterica and Campylobacter jejuni”. *BMC Microbiology* 4(1): 1–7.
- Flemming, C. A., y J. T. Trevors. 1989. “Copper toxicity and chemistry in the environment: a review”. *Water, Air, and Soil Pollution* 44(1–2): 143–58.
- Foo, K. Y., y B. H. Hameed. 2010. “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”. *Chemical Engineering Journal* 156(1): 2–10.
- Freundlich, H. M. F. 1906. “Over the adsorption in solution”. *J. Phys. chem*, 57(385471), 1100-1107.
- Gaetke, Lisa M., y Ching Kuang Chow. 2003. “Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients”. *Toxicology* 189(1–2): 147–63.
- Ganrot, P. O. 1986. “Metabolism and possible health effects of aluminum”. *Environmental Health Perspectives* VOL. 65: 363–441.
- Garcés M. 1914. “La industria del yodo en Chile”. *La industria del yodo en Chile* (72).
- Garreaud, René D. et al. 2020. “The Central Chile Mega Drought (2010–2018): A climate dynamics perspective”. *International Journal of Climatology* 40(1): 421–39.
- Geng, Peng, y Hui Zhang. 2015. “Combustion and emission characteristics of a direct-injection gasoline engine using the MMT fuel additive gasoline”. *Fuel* 144: 380–87.
- Gentina, Juan Carlos, y Fernando Acevedo. 2013. “Application of bioleaching to copper mining in

- Chile". *Electronic Journal of Biotechnology* 16(3): 16–16.
- Giddings, D. R., y David A. Ratkowsky. 1991. "Handbook of Nonlinear Regression Models." ed. M. Dekkers. *Applied Statistics* 40(1): 186.
- Godo, Gnahoua H., y H. M. Reisenauer. 1980. "Plant Effects on Soil Manganese Availability". *Soil Science Society of America Journal* 44(5): 993–95.
- Graham, D E, y M C Phillips. 1979. "Proteins at Liquid Interfaces II. Adsorption Isotherms".
- Greger, J. L. 1993. "Aluminum metabolism". *Annual Review of Nutrition* 13(1): 43–63.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. 2012. *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- Gulson, Brian L., Karen J. Mizon, Michael J. Korsch, y Donald Howarth. 1996. "Non-orebody sources are significant contributors to blood lead of some children with low to moderate lead exposure in a major lead mining community". *Science of the Total Environment* 181(3): 223–30.
- Gusain, Deepak, Varsha Srivastava, Mika Sillanpää, y Yogesh C Sharma. 2016. "Kinetics and isotherm study on adsorption of chromium on nano crystalline iron oxide/hydroxide: linear and nonlinear analysis of isotherm and kinetic parameters". *Research on Chemical Intermediates* 42(9): 7133–51.
- HACH. 2000. "Manual de analisis de agua: Procedimientos Fotometricos, de titulacion y microbiologicos de HACH Company". *Cell* 3(970): 220.
- Hadadian, Mahboubeh, Elaheh K. Goharshadi, Mina Matin Fard, y Hossein Ahmadzadeh. 2018a. "Synergistic effect of graphene nanosheets and zinc oxide nanoparticles for effective adsorption of Ni (II) ions from aqueous solutions". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 124(3): 239.
- Hadadian, Mahboubeh, Elaheh K. Goharshadi, Mina Matin Fard, y Hossein Ahmadzadeh. 2018b. "Synergistic effect of graphene nanosheets and zinc oxide nanoparticles for effective adsorption of Ni (II) ions from aqueous solutions". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 124(3): 239.
- Haghighi, M, R Alizadeh, y S Mahboob. 2018. "Solar-Light-Driven Photodegradation of Organic Dyes on Sono-Dispersed ZnO Nanoparticles over Graphene Oxide: Sono vs. Conventional Catalyst Design". *Separation and Purification Technology*.
- Hamdan, Suzana et al. 2017. "Nanotechnology-Driven Therapeutic Interventions in Wound Healing: Potential Uses and Applications". *ACS Central Science* 3(3): 163–75.
- Hannah, William, y Paul B. Thompson. 2008. "Nanotechnology, risk and the environment: A review". *Journal of Environmental Monitoring* 10(3): 291–300.
- Harris, Wesley R. et al. 1996. "Speciation of aluminum in biological systems". *Journal of Toxicology and Environmental Health* 48(6): 543–68.
- Harrison, W. H., Ellen Codd, y R. M. Gray. 1972. "ALUMINIUM INHIBITION OF HEXOKINASE". *The Lancet* 300(7771): 277.
- Haynes, H., y Ramazan Asmatulu. 2013. "Nanotechnology Safety in the Aerospace Industry". En *Nanotechnology Safety*, Elsevier B.V., 85–97.
- Heidari, Aghdas, Habibollah Younesi, y Zahra Mehraban. 2009. "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica". *Chemical Engineering Journal* 153: 70–79.
- Heidarizad, Mahdi, y S. Sevinç Şengör. 2016. "Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue". *Journal of Molecular Liquids* 224: 607–17.
- Heidarizad, Mahdi, y S Sevinç Şengör. 2016. "Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue".
- Hepp, Christian, C Reyes, y R Muñoz. 2018. "Análisis de datos históricos de cinco estaciones meteorológicas de la región de Aysén". *Boletín Técnico N°365*: 201.
- Herrmann, Jean-Marie. 1999. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catalysis Today* 53(1): 115–29.
- Ho, Yuh-Shan. 2006. "Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods". *Polish Journal of Environmental Studies* 15(1): 81–86.
- Ho, Yuh Shan. 2004. "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions".

- Scientometrics* 59(1): 171–77.
- Horecker, B L, Elmer Stotz, y T R Hogness. 1939. "The promoting effect of aluminum, chromium, and the rare earths in the succinic dehydrogenase-cytochrome system". *Journal of Biological Chemistry* 128(1): 251–56.
- Hosseini, Seyed A., y Shabnam Babaei. 2017. "Graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite as a superior photocatalyst for degradation of methylene blue (MB)-process modeling by response surface methodology (RSM)". *Journal of the Brazilian Chemical Society* 28(2): 299–307.
- Hua, Ming et al. 2012. "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review". *Journal of Hazardous Materials* 211–212: 317–31.
- Hubbe, Martin A, Saeid Azizian, y Sigrid Douven. 2019. "Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review". *BioResources* 14(3): 7582–7626.
- Instituto Nacional de Normalizacion. 2005. "Agua potable-Parte 1-Requisitos".
- Instituto Nacional de Normalización. 1987. *Norma chilena 1333*.
- Jaleh, B., y A. Jabbari. 2014. "Evaluation of reduced graphene oxide/ZnO effect on properties of PVDF nanocomposite films". *Applied Surface Science* 320: 339–47.
- Jnr, Michael Horsfall, y Ayebaemi I Spiff. 2005. "Equilibrium Sorption Study of Al 3+ , Co 2+ and Ag + in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) Waste Biomass". *Acta Chim. Slov* 52: 174–81.
- Johnson, D. Barrie, y Kevin B. Hallberg. 2005. "Acid mine drainage remediation options: A review". *Science of the Total Environment* 338(1-2 SPEC. ISS.): 3–14.
- K. Goyal, Amit, E. S. Johal, y G. Rath. 2011. "Nanotechnology for Water Treatment". *Current Nanoscience* 7(4): 640–54.
- Karbouj, Rim, I. Desloges, y P. Nortier. 2009. "A simple pre-treatment of aluminium cookware to minimize aluminium transfer to food". *Food and Chemical Toxicology* 47(3): 571–77.
- Kathleen Sellers, Christopher Mackay, Lynn L. Bergeson, Stephen R. Clough, Marilyn Hoyt, Julie Chen, Kim Henry, Jane Hamblen. 2009. *Nanotechnology and the Environment*.
- Kaufman, J.Gilbert, y Elwin L Roy. 1992. *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*.
- Khan, Murad Ali, Ijaz Ahmad, y Inayat Ur Rahman. 2007. "Effect of environmental pollution on heavy metals content of *Withania somnifera*". *Journal of the Chinese Chemical Society* 54(2): 339–43.
- Kies, Constance. 1987. "Manganese Bioavailability Overview". En , 1–8.
- Konieczka, Piotr. 2007. "The role of and the place of method validation in the quality assurance and quality control (QA/QC) system". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 37(3): 173–90.
- Konios, Dimitrios, Minas M. Stylianakis, Emmanuel Stratakis, y Emmanuel Kymakis. 2014. "Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide". *Journal of Colloid and Interface Science* 430: 108–12.
- Kosmulski, Marek. 2002a. "The pH-dependent surface charging and the points of zero charge". *Journal of Colloid and Interface Science* 253(1): 77–87.
- Kosmulski, Marek. 2002b. "The pH-dependent surface charging and the points of zero charge". *Journal of Colloid and Interface Science* 253(1): 77–87.
- Kosmulski, Marek. 2004. "pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update". *Journal of Colloid and Interface Science* 275(1): 214–24.
- Kumar, Pushpendra et al. 2018. "Investigations on optical properties of ZnO decorated graphene oxide (ZnO@GO) and reduced graphene oxide (ZnO@r-GO)". *Journal of Alloys and Compounds* 744: 64–74.
- Lachwa, Herbert, y Dirk Reinen. 1989. "Color and Electronic Structure of Manganese(V) and Manganese(VI) in Tetrahedral Oxo Coordination. A Spectroscopic Investigation". *Inorganic Chemistry* 28(6): 1044–53.
- Langmuir, Irving. 2002. "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS." *Journal of the American Chemical Society* 38(11): 2221–

- Lardé J. et al. 2008. 17 Cepal División de recursos naturales e infraestructura *El aporte del sector minero al desarrollo humano en Chile: el caso de la región de Antofagasta*.
- Lavoie, Isabelle, Michel Lavoie, y Claude Fortin. 2012. "A mine of information: Benthic algal communities as biomonitors of metal contamination from abandoned tailings". *Science of the Total Environment* 425: 231–41.
- Le, Anh Thi et al. 2019. "Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles". *Heliyon* 5(4): e01440.
- Lee, Matthew R., y Juan A. Correa. 2005. "Effects of copper mine tailings disposal on littoral meiofaunal assemblages in the Atacama region of northern Chile". *Marine Environmental Research* 59(1): 1–18.
- Leiva, Eduardo, Camila Tapia, y Carolina Rodríguez. 2021. "Removal of Mn(II) from Acidic Wastewaters Using Graphene Oxide–ZnO Nanocomposites". *Molecules* 26(9): 2713.
- Levick, S. E. 1980. "Dementia from Aluminum Pots". *New England Journal of Medicine* 303(3): 164–164.
- Li, Ling et al. 2006. "Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36(5): 405–31.
- Li, Weidong, Xia Jiang, Huayun Yang, y Qi Liu. 2015. "Solvothermal synthesis and enhanced CO₂ adsorption ability of mesoporous graphene oxide-ZnO nanocomposite". *Applied Surface Science* 356: 812–16.
- Linder, Maria C, y Maryam Hazegh-Azam. 1996. *63 Copper biochemistry and molecular biology*².
- Liu, Xia et al. 2019. "Adsorption and desorption of U(VI) on different-size graphene oxide". *Chemical Engineering Journal* 360: 941–50.
- Low, K. S., C. K. Lee, y S. C. Liew. 2000. "Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain". *Process Biochemistry* 36(1–2): 59–64.
- Luo, Qilie, y Joseph D Andrade. 1998. "Cooperative Adsorption of Proteins onto Hydroxyapatite". *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 200: 104–13.
- Lv, Tian et al. 2011. "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO-reduced graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted reaction". *Journal of Alloys and Compounds* 509(41): 10086–91.
- Mahajan, Lalit H., y S. T. Mhaske. 2012. "Composite microspheres of poly(o-anisidine)/TiO₂". *Materials Letters* 68: 183–86.
- Mahlangu, O.T. et al. 2017. "Hydrophilic fouling-resistant GO-ZnO/PES membranes for wastewater reclamation". *Journal of Membrane Science* 524: 43–55.
- Mahmoodi, Niyaz Mohammad, y Farhood Najafi. 2012. "Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid". *Microporous and Mesoporous Materials* 156: 153–60.
- Marcano, Daniela C. et al. 2010. "Improved synthesis of graphene oxide". *ACS Nano* 4(8): 4806–4806.
- Marcano, Daniela C et al. 2007. "Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano 4 (2010) 4806–4814". *Résumé de Thèse* 4(8).
- Marquis, Judith K. 1983. "Aluminum inhibition of human serum cholinesterase". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 31(2): 164–69.
- Marquis, Judith K., y Andrew J. Lerrick. 1982. "Noncompetitive inhibition by aluminum, scandium and yttrium of acetylcholinesterase from *Electrophorus electricus*". *Biochemical Pharmacology* 31(7): 1437–40.
- Mason, R., D. Lind, y W. & Marchal. 1998. *Statistics: An Introduction, Brooks*.
- Mawhinney, Douglas B, Joseph A Rossin, Karl Gerhart, y John T Yates. 1999. "Adsorption Studies by Transmission IR Spectroscopy: A New Method for Opaque Materials".
- McAllister, Michael J. et al. 2007. "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite". *Chemistry of Materials* 19(18): 4396–4404.
- Mcgee, Michael, y Charles Cichra. 2000. "Principles of Water Recirculation and Filtration in Aquaculture". *Institute of Food and Agricultural Sciences* (April): 1–4.
- Mckee, Thomas B, Nolan J Doesken, y John Kleist. 1993. Eighth Conference on Applied

Climatology *THE RELATIONSHIP OF DROUGHT FREQUENCY AND DURATION TO TIME SCALES.*

- McClean, E. O. 1965. *67 Aluminum*.
- Mehtar, S., I. Wiid, y S. D. Todorov. 2008. "The antimicrobial activity of copper and copper alloys against nosocomial pathogens and Mycobacterium tuberculosis isolated from healthcare facilities in the Western Cape: an in-vitro study". *Journal of Hospital Infection* 68(1): 45–51.
- Meunier, Nathalie et al. 2006. "Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate". *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 581–90.
- Mijatovic, D., J. C.T. Eijkel, y A. Van Den Berg. 2005. "Technologies for nanofluidic systems: Top-down vs. bottom-up - A review". *Lab on a Chip* 5(5): 492–500.
- Ministerio Obras Publicas, MOP. 2019. *INFORMACIÓN PLUVIOMÉTRICA, FLUVIOMÉTRICA, ESTADO DE EMBALSES Y AGUAS SUBTERRÁNEAS Contenido: I Pluviometría II Fluviometría III Embalses IV Aguas Subterráneas V Situación Hidrológica.*
- Ministerio Obras Publicas, MOP. 2021. "LOS DECRETOS DE ESCASEZ PERIODO 2020-2021 Responsabilidades : Director General de Aguas".
- Mirahsani, Arghavan, Javier B. Giorgi, y Majid Sartaj. 2020. "Ammonia removal from aqueous solution by sodium functionalized graphene oxide: Isotherm, kinetics, and thermodynamics". *Desalination and Water Treatment* 178: 143–54.
- Mishra, Ashok K., y Vijay P. Singh. 2010. "A review of drought concepts". *Journal of Hydrology* 391(1–2): 202–16.
- Modaihsh, A.S., M.S. Al-Swailem, y M.O. Mahjoub. 2004. "Heavy Metals Content of Commercial Inorganic Fertilizers Used in the Kingdom of Saudi Arabia". *Journal of Agricultural and Marine Sciences [JAMS]* 9(1): 21–25.
- Mohan, S. Venkata, y J. Karthikeyan. 1997. "Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal". *Environmental Pollution* 97(1–2): 183–87.
- Mohsen-Nia, M., P. Montazeri, y H. Modarress. 2007. "Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes". *Desalination* 217(1–3): 276–81.
- Moncur, M. C., C. J. Ptacek, D. W. Blowes, y J. L. Jambor. 2005. "Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment". *Applied Geochemistry* 20(3): 639–59.
- Mondolfo, L. F. 1976. *Aluminum alloys: structure and properties*. Elsevier.
- Morales-Torres, Sergio et al. 2013. "Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye". En *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., 361–68.
- Moraru, Carmen I. et al. 2003. "Nanotechnology: A New Frontier in Food Science". *Food Technology* 57(12): 24–29.
- Muhammad, Akhyar. 2012. *Advanced Aspects of Spectroscopy Advanced Aspects of Spectroscopy*.
- Nasimul Alam, Syed, Nidhi Sharma, Lailesh Kumar, y S N Alam. 2017. "Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO) * Open Access". 6: 1–18.
- Nasrollahzadeh, Mahmoud, Babak Jaleh, y Ameneh Jabbari. 2014. "Synthesis, characterization and catalytic activity of graphene oxide/ZnO nanocomposites". *RSC Advances* 4(69): 36713–20.
- National Center for Biotechnology Information. 2015. "COPPER | Cu - PubChem". *PubChem Compound Database*.
- National Center for Biotechnology Information. 2021. *Zinc oxide, nanopowder, <100 nm particle size.*
- Naumova, M. M., y S. A. Pisareva. 1994. "A note on the use of blue and green copper compounds in paintings". *Studies in Conservation* 39(4): 277–83.
- Ng, Chilton, Jack N Losso, Wayne E Marshall, y Ramu M Rao. 2002. "Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water

- system". *Bioresource Technology* 85(2): 131–35.
- Nicholson, Ronald V., y Jenó M. Scharer. 1993. "Laboratory Studies of Pyrrhotite Oxidation Kinetics". En , 14–30.
- Nieboer, Evert, y David H.S. Richardson. 1980. "The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions". *Environmental Pollution. Series B, Chemical and Physical* 1(1): 3–26.
- Nikolaidis, Christos, Ilias Zafiriadis, Vasileios Mathioudakis, y Theodore Constantinidis. 2010. "Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki Region, NE Greece". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 85(3): 307–12.
- Ning, Robert Y. 2002. "Arsenic removal by reverse osmosis". *Desalination* 143(3): 237–41.
- Noei, Heshmat et al. 2008. "The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy". *Physical Chemistry Chemical Physics* 10(47): 7092–97.
- Noyce, J. O., H. Michels, y C. W. Keevil. 2006. "Potential use of copper surfaces to reduce survival of epidemic meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* in the healthcare environment". *Journal of Hospital Infection* 63(3): 289–97..
- Nyholm, N. Erik I. 1981. "Evidence of involvement of aluminum in causation of defective formation of eggshells and of impaired breeding in wild passerine birds". *Environmental Research* 26(2): 363–71.
- O'Neal, Stefanie L., y Wei Zheng. 2015. "Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review". *Current environmental health reports* 2(3): 315–28.
- Observatorio Urbano. 2006. "Región de Antofagasta". *Estado de la Planificación Urbana en Chile*: 21–28.
- ODEPA. 2016. Información Regional *Región de Coquimbo*.
- Organización Mundial de La Salud. 2011. "Guías para la calidad del agua de consumo humano." *Organización Mundial de la Salud* 4: 608.
- Ossonon, Benjamin Diby, y Daniel Bélanger. 2017. "Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets". *RSC Advances* 7(44): 27224–34.
- Otowa, Toshiro, Ritsuo Tanibata, y Masao Itoh. 1993. "Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon". *Gas Separation and Purification* 7(4): 241–45.
- Özacar, Mahmut. 2003. "Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite". *Adsorption* 2003 9:2 9(2): 125–32.
- Palmer, W. C. 1965. *Meteorological Drought - Wayne C. Palmer - Google Libros*.
- Parimal, Siddharth, Murari Prasad, y Ujjwal Bhaskar. 2010. "Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(6): 2882–88.
- Pérez-Marín, A. B. et al. 2007. "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste". *Journal of Hazardous Materials* 139(1): 122–31.
- PhotoMetrics, Inc. 2017. "Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) – PhotoMetrics".
- Pirveysian, Mahtab, y Mehran Ghiaci. 2018. "Synthesis and characterization of sulfur functionalized graphene oxide nanosheets as efficient sorbent for removal of Pb 2+ , Cd 2+ , Ni 2+ and Zn 2+ ions from aqueous solution: A combined thermodynamic and kinetic studies". *Applied Surface Science* 428: 98–109.
- Pognon, Grégory, Thierry Brousse, y Daniel Bélanger. 2011. "Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors". *Carbon* 49(4): 1340–48.
- Rafiq, Zahida et al. 2014. "Utilization of magnesium and zinc oxide nano-adsorbents as potential materials for treatment of copper electroplating industry wastewater". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1): 642–51.
- Randtke, Edward A., Liu Qi Chen, L. Rene Corrales, y Mark D. Pagel. 2014. "The Hanes-Woolf linear QUESP method improves the measurements of fast chemical exchange rates with CEST MRI". *Magnetic Resonance in Medicine* 71(4): 1603–12.

- Ranjith, Kuglaur Shanmugam, Palanisamy Manivel, Ramasamy Thangavel Rajendrakumar, y Tamer Uyar. 2017. "Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption". *Chemical Engineering Journal* 325: 588–600.
- Rashid, Naim, Saif Ur Rehman, y Jong In Han. 2013. "Rapid harvesting of freshwater microalgae using chitosan". *Process Biochemistry* 48(7): 1107–10.
- Ratna Kumar, P, Sanjeev Chaudhari, Kartic C Khilar, y S.P Mahajan. 2004. "Removal of arsenic from water by electrocoagulation". *Chemosphere* 55(9): 1245–52.
- Razavi, Nourolohoda, y Zarrin Es'haghi. 2019. "Curcumin loaded magnetic graphene oxide solid-phase extraction for the determination of parabens in toothpaste and mouthwash coupled with high performance liquid chromatography". *Microchemical Journal* 148: 616–25.
- Rej, Robert, y J P Bretaudiere. 1980. "Effects of metal ions on the measurement of alkaline phosphatase activity." *Clinical Chemistry* 26(3): 423–28.
- Rengaraj, S, Kyeong-Ho Yeon, y Seung-Hyeon Moon. 2001. "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins". *Journal of Hazardous Materials* 87(1–3): 273–87.
- Richard J. Lewis, Sr. John Wiley & Sons. 2007. "Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 15th By Richard J. Lewis, Sr. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ. 2007." *Journal of the American Chemical Society* 129(16): 5296–5296.
- Rickerby, D. G., y M. Morrison. 2007. "Nanotechnology and the environment: A European perspective". *Science and Technology of Advanced Materials* 8(1–2): 19–24.
- Rico, M., G. Benito, y A. Díez-Herrero. 2008. "Floods from tailings dam failures". *Journal of Hazardous Materials* 154(1–3): 79–87.
- Robb, Gordon A., y James D.F. Robinson. 1995. "Acid Drainage from Mines". *The Geographical Journal* 161(1): 47.
- Robin S. Gendron, Mats Ingulstad, Espen Storli. 2014. "Aluminum ore: the political economy of the global bauxite industry". *Choice Reviews Online* 51(08): 51-4463-51-4463.
- Rodríguez, Carolina, Camila Tapia, Enzo Leiva-Aravena, y Eduardo Leiva. 2020. "Graphene oxide-zno nanocomposites for removal of aluminum and copper ions from acid mine drainage wastewater". *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(18): 1–18.
- Rodríguez Martín, José Antonio et al. 2014. "Effect of mine tailing on the spatial variability of soil nematodes from lead pollution in La Union (Spain)". *Science of the Total Environment* 473–474: 518–29.
- Rodríguez, Roberto, y Ángel García-Cortés. 2006. *PUBLICACIONES DEL INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA Serie: MEDIO AMBIENTE Nº 11 MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA.*
- Rustad, L E et al. 1993. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". *Agriculture, ecosystems & environment.* 47(2): 185–99.
- Sade, Hemalatha et al. 2016. "Toxicity and tolerance of aluminum in plants: Tailoring plants to suit to acid soils". *BioMetals* 29(2): 187–210.
- Salehi-Babarsad, Farzad et al. 2020. "Heavy metal removal by using ZnO/organic and ZnO/inorganic nanocomposite heterostructures". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 100(6): 702–19.
- Santhoshkumar, J., S. Venkat Kumar, y S. Rajeshkumar. 2017. "Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen". *Resource-Efficient Technologies* 3(4): 459–65.
- Santibáñez Quezada, Fernando. 2018. "Segunda Sección * Reflexiones y Desafíos al 2030: Perspectiva de Especialistas Externos AGRICULTURA CHILENA Reflexiones y Desafíos al 2030 *". *Oficina de Estudios y Políticas Agrarias* Segunda se: 147–78.
- Savage, Nora, y Mamadou S. Diallo. 2005. "Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges". En *Journal of Nanoparticle Research*, , 331–42.
- Scharer, Jenó M., Ronald V. Nicholson, Bruce Halbert, y William J. Snodgrass. 1993. "A Computer Program To Assess Acid Generation in Pyritic Tailings". En , 132–52.

- Schecher, William D., y Charles T. Driscoll. 1987. "An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations". *Water Resources Research* 23(4): 525–34.
- Schoeman, J.J., y A. Steyn. 2003. "Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa". *Desalination* 155(1): 15–26.
- Schutte, G. C., K. V. Beeton, y J. M. Kotzé. 1997. "Rind stippling on Valencia oranges by copper fungicides used for control of citrus black spot in South Africa". *Plant Disease* 81(8): 851–54.
- SERNAGEOMIN. 2021. *Anuario de la Minería de Chile 2021*.
- Shao, Guilin et al. 2012a. "Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation". *Journal of Materials Science* 47(10): 4400–4409.
- Shao, Guilin et al. 2012b. "Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation". *Journal of Materials Science* 47(10): 4400–4409.
- Shatkin, Jo Anne. 2009. "Nanotechnology: Health and Environmental Risks". *Risk Analysis* 29(2): 312–13.
- Shih, Chih-Jen et al. 2012. "Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study". 28: 235–41.
- Shivani Rasool, Haider I et al. 2010. "Structural-Mechanical Characterization and Force Spectroscopy Saliva, Using Correlative AFM, FESEM, of Nanoparticle Exosomes in Human". *Acs Nano* 4(4): 1921–26.
- Shu, W. S. et al. 2001. "Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility". *Environment International* 26(5–6): 389–94.
- Siegel, N., y A. Haug. 1983. "Aluminum interaction with calmodulin. Evidence for altered structure and function from optical and enzymatic studies". *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Protein Structure and Molecular* 744(1): 36–45.
- Silver, M. 1985. "Water leaching characteristics of uranium tailings from Ontario and Northern Saskatchewan". *Hydrometallurgy* 14(2): 189–217.
- Singh, Anita, Rajesh Kumar Sharma, Madhoolika Agrawal, y Fiona M. Marshall. 2010. "Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India". *Food and Chemical Toxicology* 48(2): 611–19.
- Sirelkhatim, Amna et al. 2015. "Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism". *Nano-Micro Letters* 7(3): 219–42.
- Soni, Madhusudan G., Susan M. White, W. Gary Flamm, y George A. Burdock. 2001. "Safety evaluation of dietary aluminum". *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 33(1): 66–79.
- Sood, Kritika et al. 2019. "Comparative toxicity evaluation of graphene oxide (GO) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles on *Drosophila melanogaster*". *Toxicology Reports* 6: 768–81..
- Sorenson, J. R.J., I. R. Campbell, L. B. Tepper, y R. D. Lingg. 1974. "Aluminum in the environment and human health". *Environmental Health Perspectives* Vol 8: 3–95.
- Stadnick, H., R. Onell, J.P. Acker, y J.L. Holovati. 2011. "Eadie-Hofstee analysis of red blood cell deformability". *Clinical Hemorheology and Microcirculation* 47(3): 229–39.
- Sternweis, P. C., y A. G. Gilman. 1982. "Aluminum: A requirement for activation of the regulatory component of adenylate cyclase by fluoride". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 79(16 I): 4888–91.
- Subramanyam, Busetty, y Ashutosh Das. 2014. "Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means". *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12(1).
- Sudesh et al. 2013. "Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂". *Superconductor Science and Technology* 26(9): 095008.
- Sungwoo Cho, y J. G. Joshi. 1988. "Effect of long-term feeding of aluminium chloride on hexokinase and glucose-6-phosphate dehydrogenase in the brain". *Toxicology* 48(1): 61–69.
- Surekha, G., K. Venkata Krishnaiah, N. Ravi, y R. Padma Suvarna. 2020. "FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method". En *Journal of Physics: Conference Series*,.

- Tan, Ziqi, Guanxiong Chen, y Yanwu Zhu. 2015. "Carbon-Based Supercapacitors Produced by the Activation of Graphene". En *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, , 211–25.
- Tang, Erjun et al. 2006. "Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system". *Applied Surface Science* 252(14): 5227–32.
- Tangahu, Bieby Voijant et al. 2011. "A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation". *International Journal of Chemical Engineering*.
- Tapiero, H., D. M. Townsend, y K. D. Tew. 2003. "Trace elements in human physiology and pathology. Copper". *Biomedicine and Pharmacotherapy* 57(9): 386–98.
- Tariq, M, M Ali, y Z Shah. 2006. "Characteristics of industrial effluents and their possible impacts on quality of underground water". *Soil Environ* 25(1): 64–69.
- Taylor, Richard. 1990. "Interpretation of the Correlation Coefficient: A Basic Review". *Journal of Diagnostic Medical Sonography* 6(1): 35–39.
- Thangavel, P, y CV Subbhuraam. 2004. "Phytoextraction: role of hyperaccumulators in metal contaminated soils". *PROCEEDINGS-INDIAN NATIONAL SCIENCE ACADEMY PART B* 70(1): 109–30.
- Thomson, A. B. R. 2011. "A theoretical discussion of the use of the Lineweaver–Burk plot to estimate kinetic parameters of intestinal transport in the presence of unstirred water layers".
- Torrent, Juan Carlos Rodríguez, Pablo Miranda Bown, y Patricio Medina Hernández. 2012. "Culturas mineras y proyectos vitales en ciudades del carbon, del nitrato y del cobre en Chile". *Chungara* 44(1): 145–62.
- Trapp, Ga, y TRAPP Ga. 1980. "STUDIES OF ALUMINIUM INTERACTION WITH ENZYMES AND PROTEINS: THE INHIBITION OF HEXOKINASE". *STUDIES OF ALUMINIUM INTERACTION WITH ENZYMES AND PROTEINS: THE INHIBITION OF HEXOKINASE*.
- Tsai, Shih Chin, y Kai Wei Juang. 2000. "Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 243(3): 741–46.
- Tsuzuki, T, Paul McCormick, Takuya Tsuzuki, y Paul G McCormick. 2001. "ZnO Nanoparticles Synthesised by Mechanochemical Processing Controlling the photocatalytic and optical properties of zinc oxide nanoparticles View project Synthesis of nanoparticulate zirconia by mechanochemical processing View project ZnO NANOPARTICLES SYNTHESISED BY MECHANOCHEMICAL PROCESSING".
- Țucureanu, Vasilica, Alina Matei, y Andrei Marius Avram. 2016. "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study". *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 46(6): 502–20.
- Ubonchonlakate, K., L. Sikong, y F. Saito. 2012. "Photocatalytic disinfection of P.aeruginosa bacterial Ag-doped TiO 2 film". En *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 656–62.
- United States Geological Survey (USGS). 2020. U.S Department OF The Interior, U.S Geological Survey *Mineral Commodity Summaries 2020*.
- Valcarlos, Pagés. 1993. *Las alteraciones ambientales en sistemas naturales provocadas por la minería metálica*.
- Varentsov, Igor M. 1996. Manganese Ores of Supergene Zone: Geochemistry of Formation *Manganese Ores of Supergene Zone: Geochemistry of Formation*.
- Waisberg, Michael, Pius Joseph, Beverley Hale, y Detmar Beyersmann. 2003. "Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis". *Toxicology* 192(2–3): 95–117.
- Walton, Krista S., y Randall Q. Snurr. 2007. "Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks". *Journal of the American Chemical Society* 129(27): 8552–56.
- Wan, Shunli et al. 2018. "Manganese oxide nanoparticles impregnated graphene oxide aggregates for cadmium and copper remediation". *Chemical Engineering Journal* 350: 1135–43.
- Wang, Hou et al. 2013. "Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution". *Applied Surface Science* 279: 432–40.
- Wang, Jun, Zaiming Chen, y Baoliang Chen. 2014. "Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets". *Environmental Science and Technology* 48(9): 4817–25.

- Wang, Shaobin, Hongqi Sun, H. M. Ang, y M. O. Tadé. 2013. "Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials". *Chemical Engineering Journal* 226: 336–47.
- Wang, Shuwen et al. 2014. "Activation routes for high surface area graphene monoliths from graphene oxide colloids". *CARBON*.
- Wang, Xiangxue et al. 2018. "Effect of graphene oxide surface modification on the elimination of Co(II) from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal* 344: 380–90.
- Wang, Xiluan, Hua Bai, y Gaoquan Shi. 2011. "Size Fractionation of Graphene Oxide Sheets by pH-Assisted Selective Sedimentation". *Journal of the American Chemical Society* 133(16): 6338–42.
- Wang, Yinjie, Jincheng Liu, Lei Liu, y Darren D. Sun. 2012. "Enhancing stability and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by surface modification of graphene oxide". En *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, , 3896–3902.
- Weber, JC, y DR Lamb. 1970. *Statistics and Research in Physical Education*.
- White, Rachel L. et al. 2018. "Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 85: 18–28.
- Widagdo, Soemantri, y Warren D. Seider. 1996. "Azeotropic Distillation". *AIChE Journal* 42(1): 96–130.
- Wu, Feng Chin, Ru Ling Tseng, Shang Chieh Huang, y Ruey Shin Juang. 2009a. "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review". *Chemical Engineering Journal* 151(1–3): 1–9.
- Wu, Feng Chin, Ru Ling Tseng, Shang Chieh Huang, y Ruey Shin Juang. 2009b. "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review". *Chemical Engineering Journal* 151(1–3): 1–9.
- Wu, Feng Chin, Ru Ling Tseng, y Ruey Shin Juang. 2001. "Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization". *Journal of Hazardous Materials* 81(1–2): 167–77.
- Wu, Ting et al. 2011a. "Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal* 173(1): 144–49.
- Wu, Ting et al. 2011b. "Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal* 173(1): 144–49.
- Wuana, Raymond A., y Felix E. Okieimen. 2011. "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation". *ISRN Ecology* 2011: 1–20.
- Xu, Yan-hua, Tsunenori Nakajima, y Akira Ohki. 2002. "Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite". *Journal of Hazardous Materials* 92(3): 275–87.
- Xue, Bing, Yingquan Zou, y Yuchun Yang. 2017. "A photochemical approach for preparing graphene and fabrication of SU-8/graphene composite conductive micropatterns". *Materials and Design* 132: 505–11.
- Yamaguchi, Takeo, Satoshi Yamahara, Shin-ichi Nakao, y Shoji Kimura. 1994. "Preparation of pervaporation membranes for removal of dissolved organics from water by plasma-graft filling polymerization". *Journal of Membrane Science* 95(1): 39–49.
- Yan, Jia An, y M. Y. Chou. 2010. "Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 82(12): 125403.
- Yáñez Barrios, Liliana. 2019. *Atacama - Ficha de información regional 2019*.
- Yáñez, Liliana. 2018. "Región de Tarapacá". *Oficina de Estudios y Políticas Agrarias*: 3–13.
- Yang, Sheng et al. 2018. "Modeling of Methane/Shale Excess Adsorption Under Reservoir Conditions". *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 21(04): 1027–34.
- Zambrano, Francisco et al. 2017. "Evaluating satellite-derived long-term historical precipitation

- datasets for drought monitoring in Chile". *Atmospheric Research* 186: 26–42.
- Zargar, Amin, Rehan Sadiq, Bahman Naser, y Faisal I. Khan. 2011. "A review of drought indices". *Environmental Reviews* 19(1): 333–49.
- Zhang, Jingcheng et al. 2010. "Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO adsorbent: Effect of ZnO textural structure on the desulfurization activity". *Journal of Natural Gas Chemistry* 19(3): 327–32.
- Zhang, Wensheng, y Chu Yong Cheng. 2007. "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide". *Hydrometallurgy* 89(3–4): 137–59.
- Zhao, Guixia et al. 2011a. "Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management". *Environmental Science and Technology* 45(24): 10454–62.
- Zhao, Guixia et al.. 2011b. "Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management". *Environmental Science and Technology* 45(24): 10454–62.
- Zhou, Ming et al. 2013. "Supercapacitance of chemically converted graphene with composite pores". *Chemical Physics Letters* 581: 64–69.
- Zhu, Yanwu et al. 2010. "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications". *Advanced Materials* 22(35): 3906–24.

6. ANEXOS

6.1 Punto de carga cero (PZC)

Tabla 6.1. Valores de pH obtenidos después de 48 horas para cada pH inicial con los diferentes materiales.

pH inicial de las soluciones	pH final de la solución con GO	pH final de la solución con GO/ZnO	pH final de la solución con ZnO
2	3,21	3,28	5,38
3	3,74	5,34	5,65
4	3,99	5,43	5,65
5	4,00	5,51	5,37
6	4,14	5,64	6,2
7	4,22	5,79	6,28
8	4,21	5,84	6,34
9	4,10	5,91	6,31
10	4,14	5,81	6,38
11	4,50	5,97	9,46
12	10,1	10,57	10,37

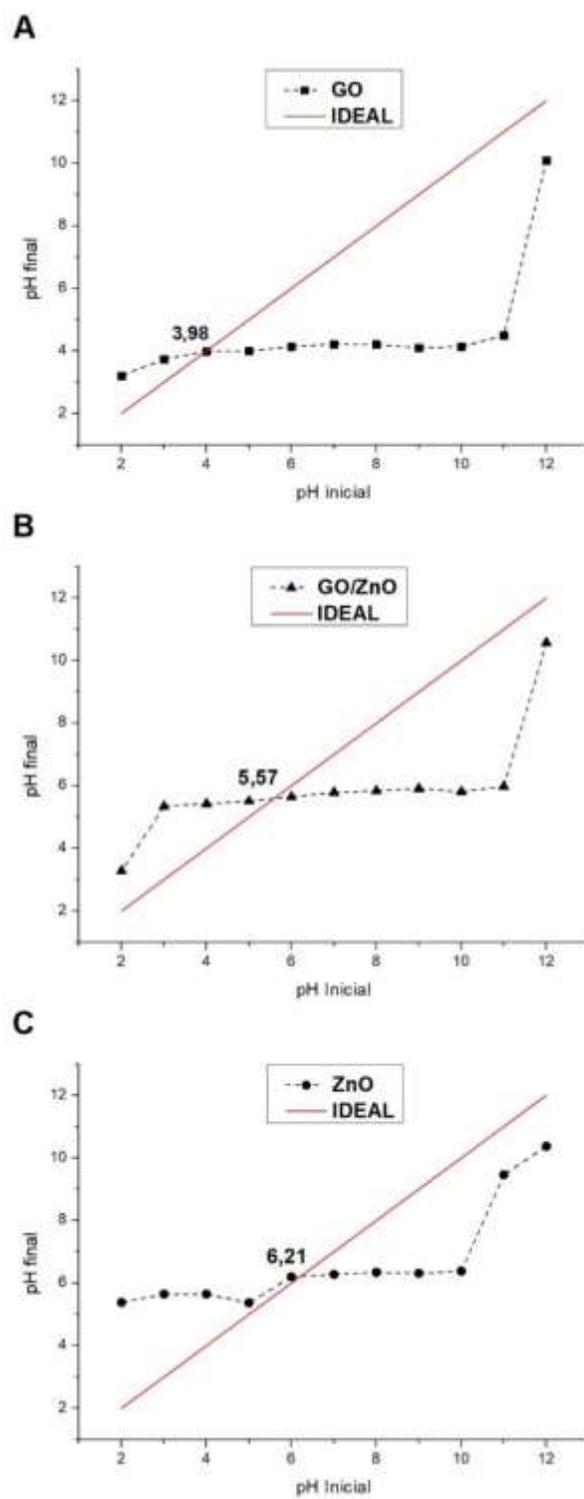


Figura 6.1. Gráficas para la obtención del pH_{PZC} para los tres materiales.

6.2 Variación de pH de las soluciones monometálicas por el contacto con NZnO.

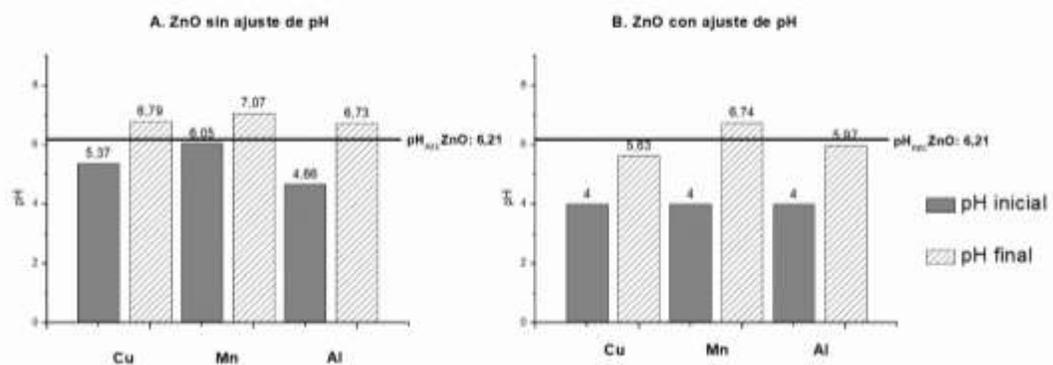


Figura 6.2. Valores de pH iniciales y finales para las nanopartículas de ZnO.

6.3 Capacidad de adsorción

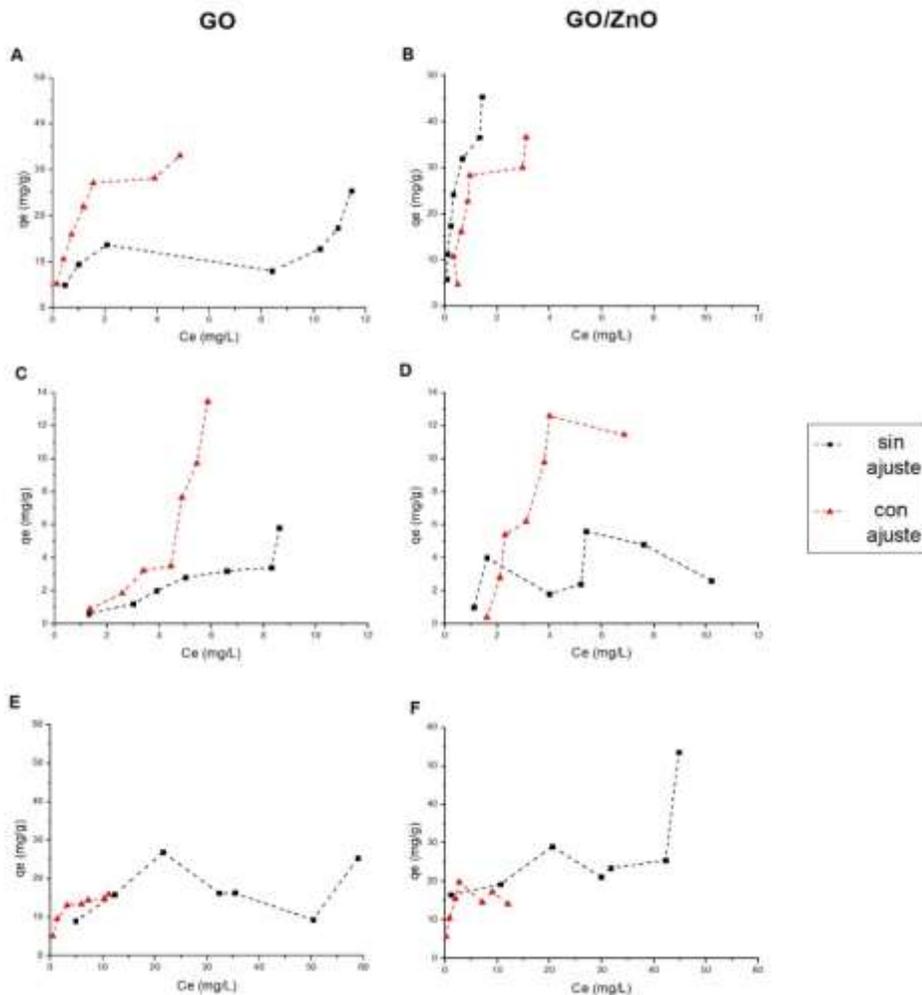


Figura 6.3. Capacidad de adsorción con y sin ajuste de pH para los cationes. A y B con cobre, C y D con manganeso, E y F con aluminio.

6.4 Porcentaje de remoción

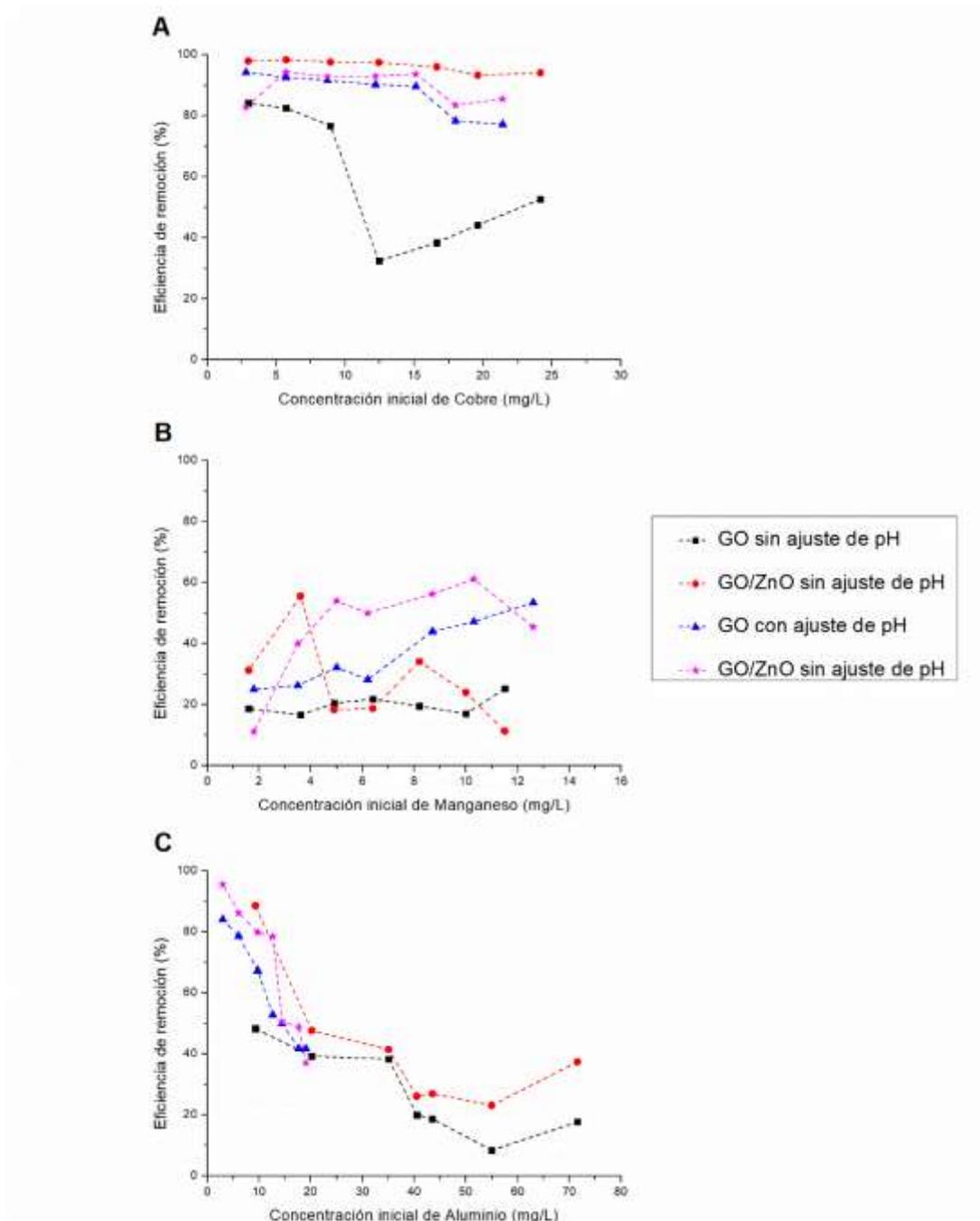


Figura 6.4. Eficiencia de remoción para los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.5 Isotermas Langmuir no lineal

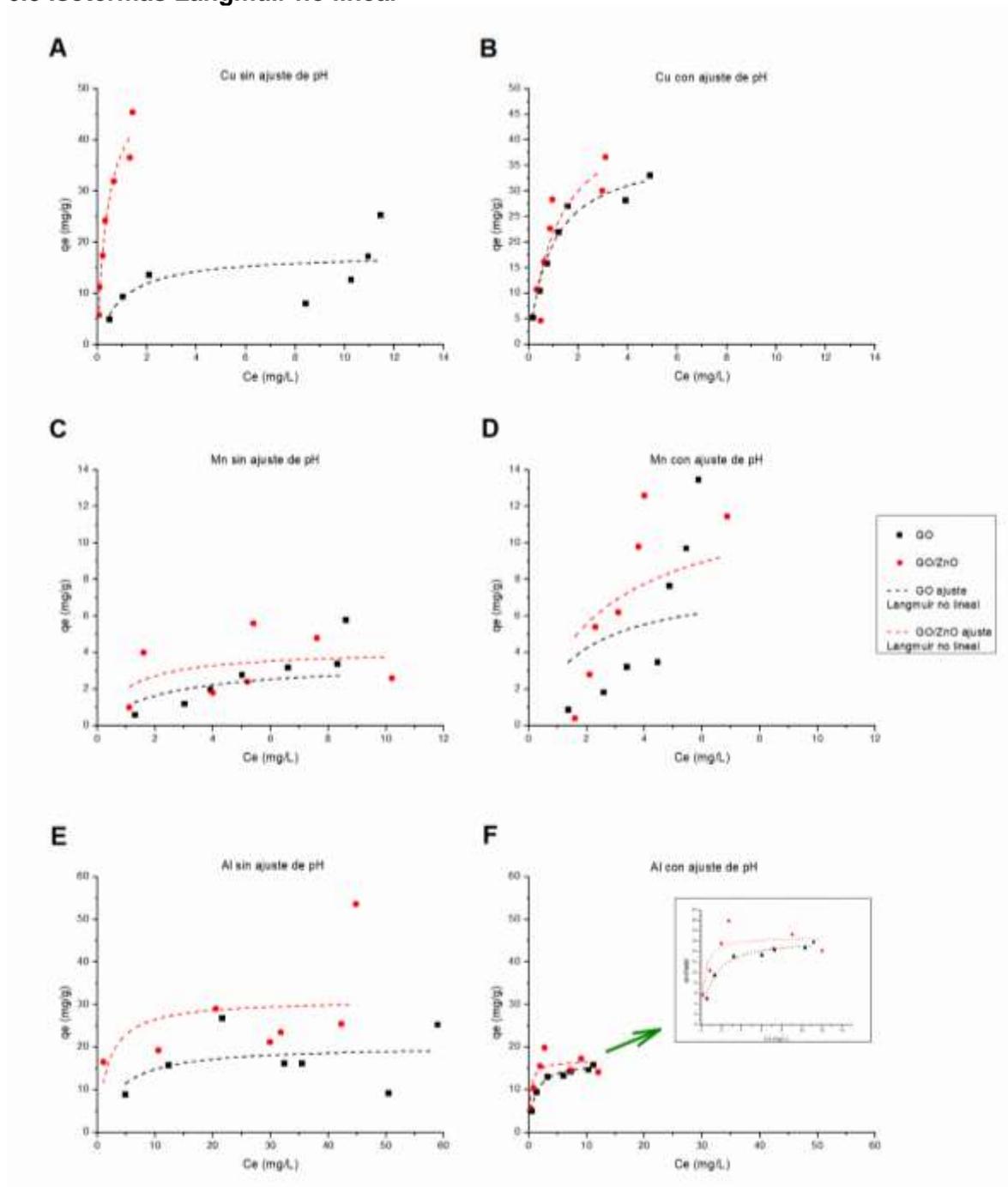


Figura 6.5. Isotermas Langmuir no lineales para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.6 Isotermas Langmuir lineal: Tipo I

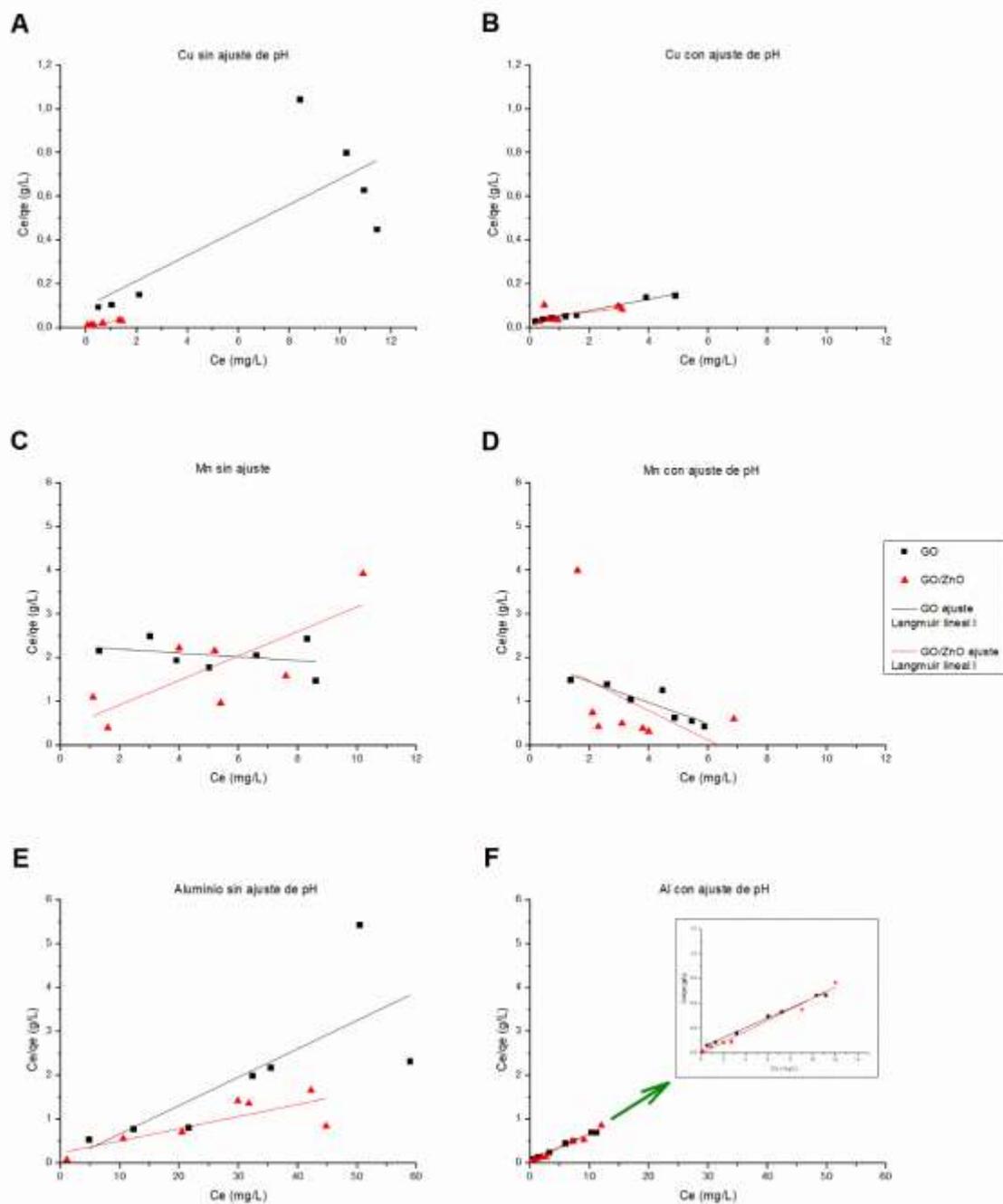


Figura 6.6 Isotermas Langmuir tipo I para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.7 Isotermas Langmuir lineal: Tipo II

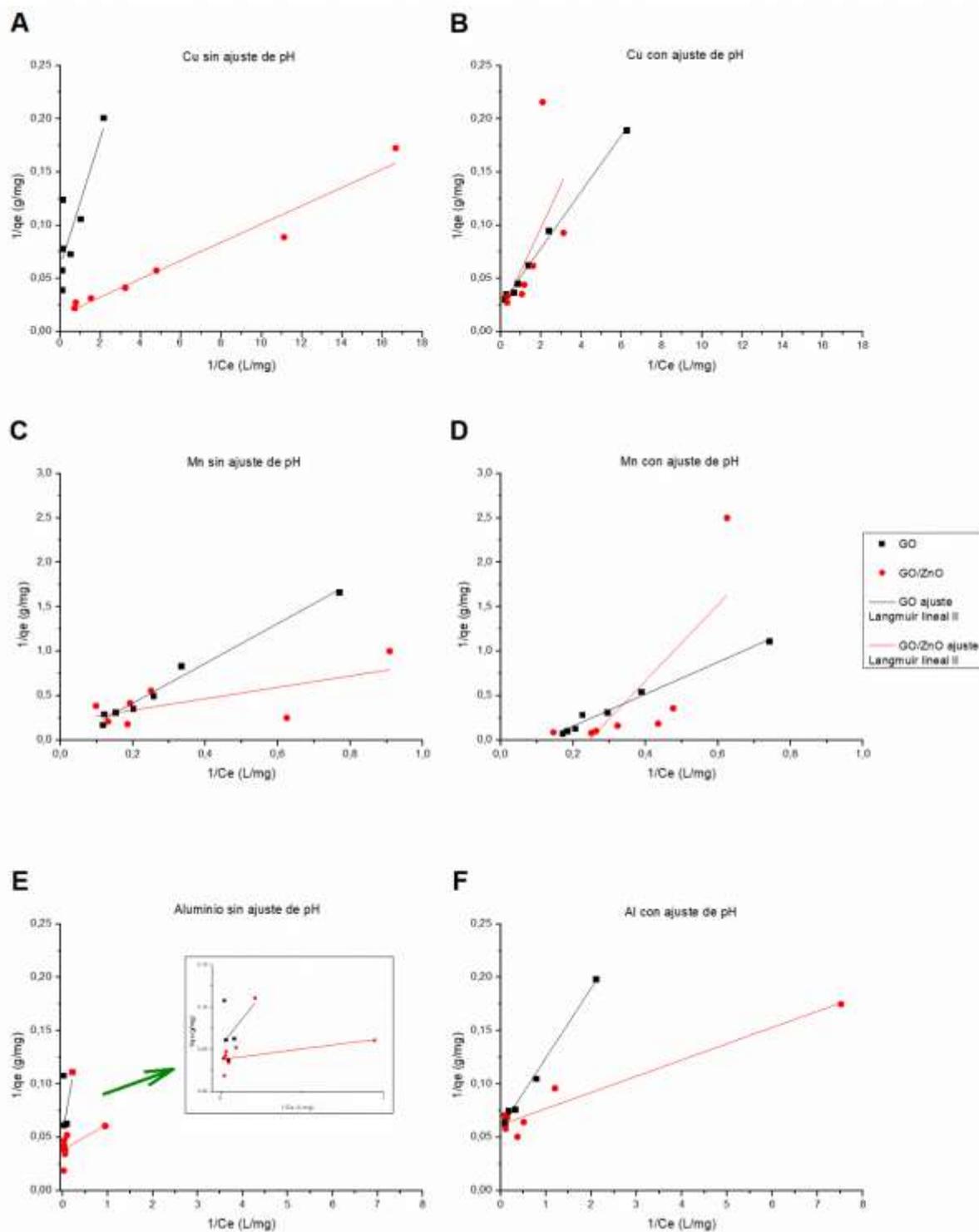


Figura 6.7. Isotermas Langmuir tipo II para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.8 Isotermas Langmuir lineal: Tipo III

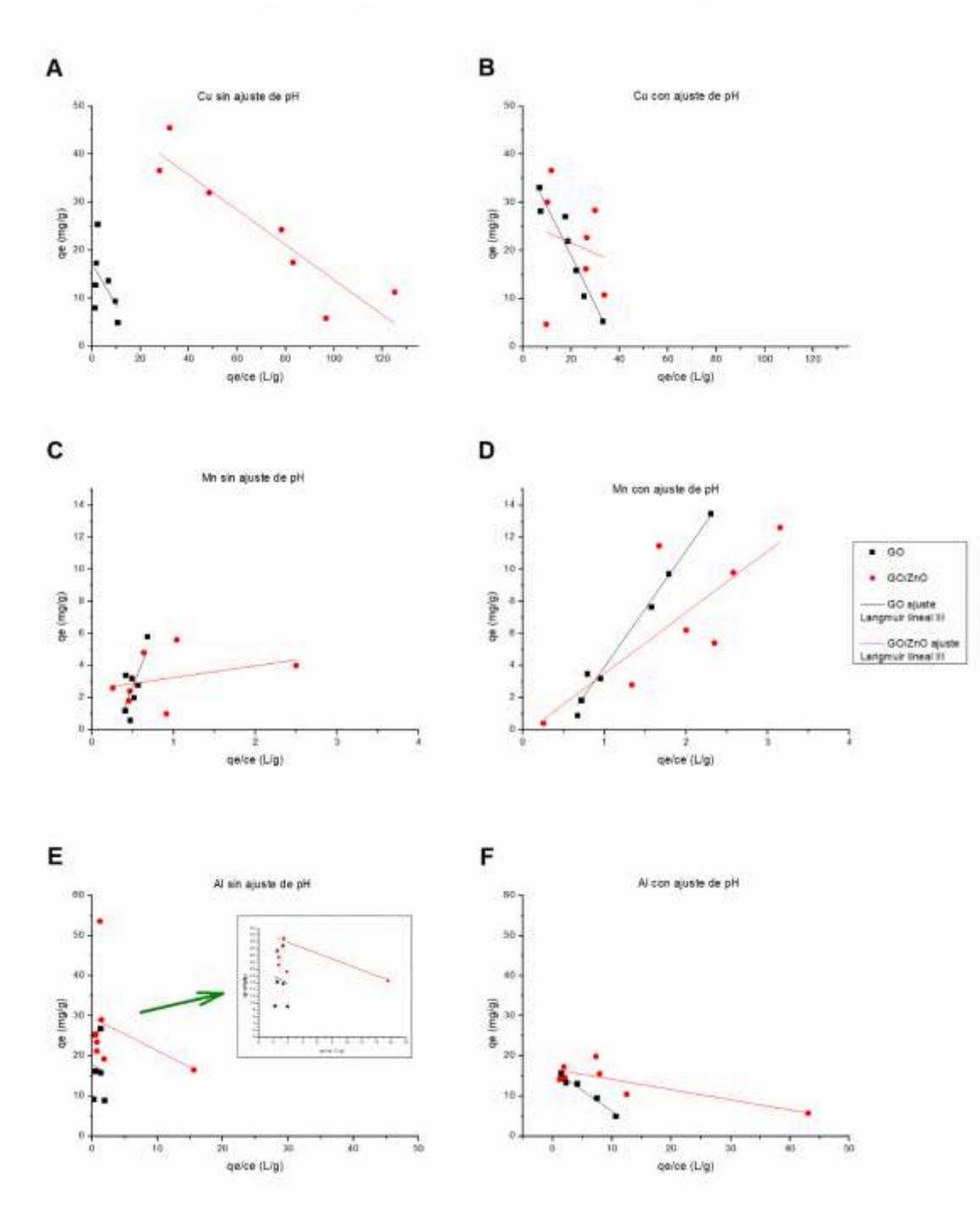


Figura 6.8. Isotermas Langmuir tipo III para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.9 Isotermas Langmuir lineal: Tipo IV

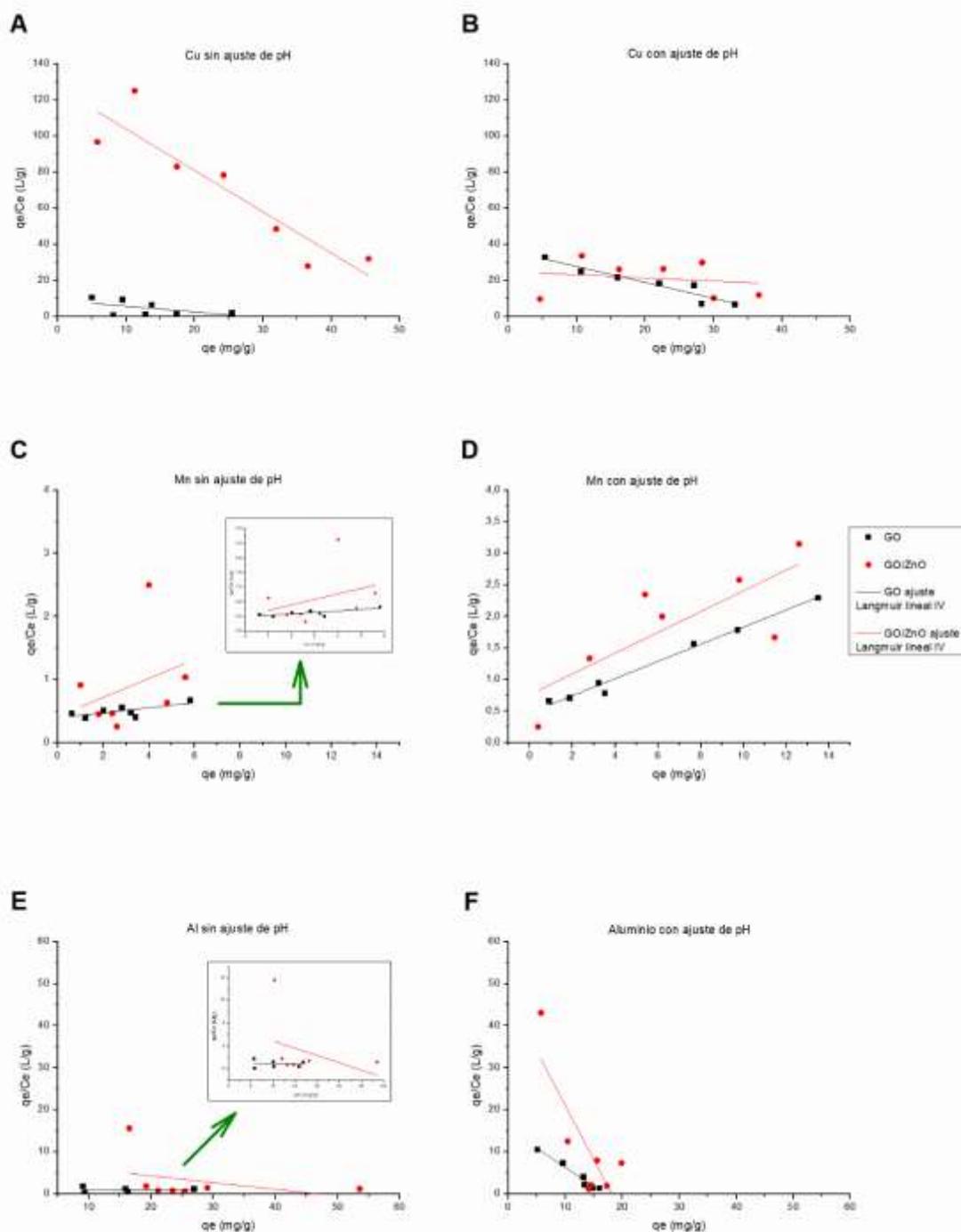


Figura 6.9. Isotermas Langmuir tipo IV para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.10 Isotermas Freundlich

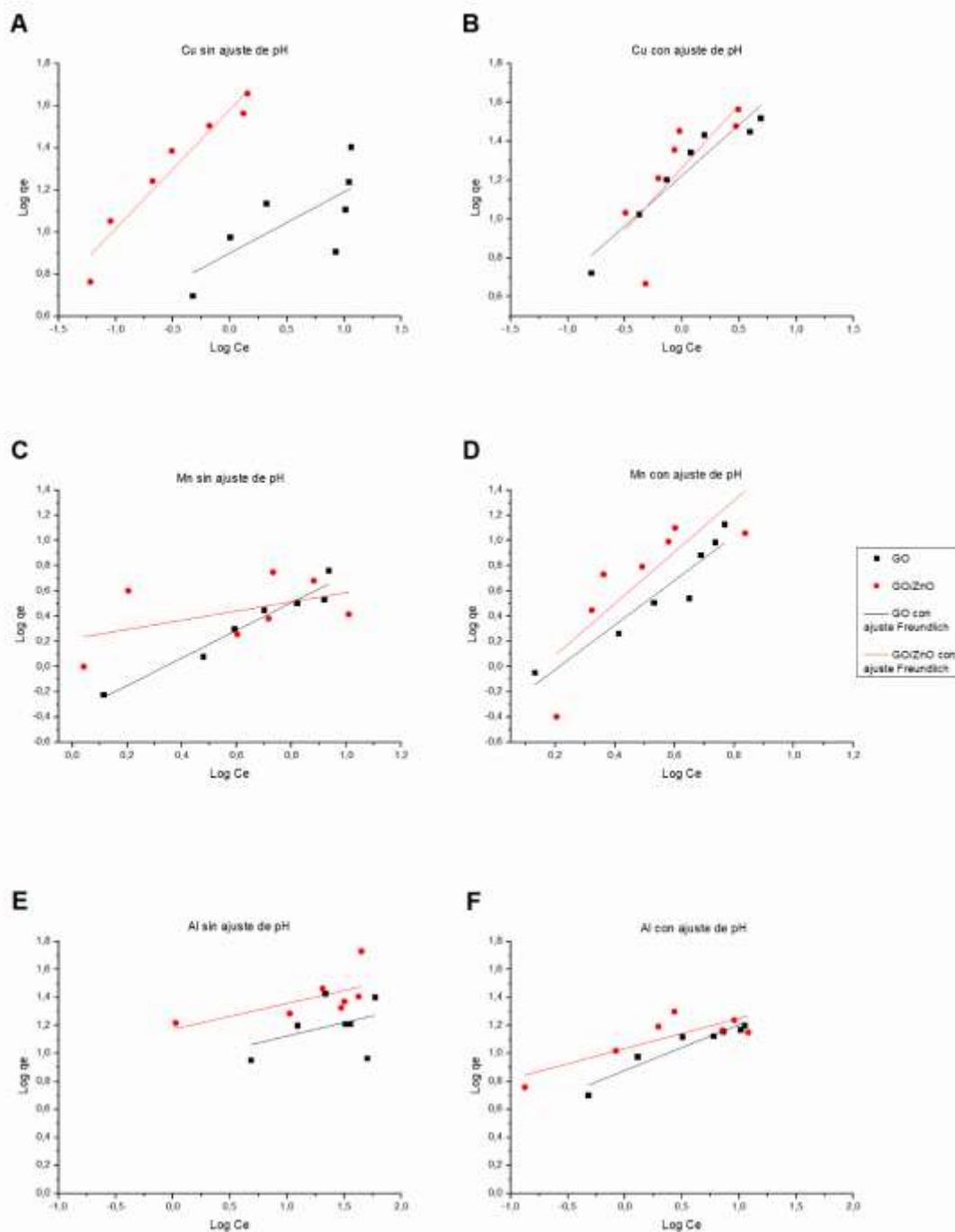


Figura 6.10. Isotermas Freundlich para todos los cationes en ambas condiciones experimentales.

6.11 Experimentos cinéticos

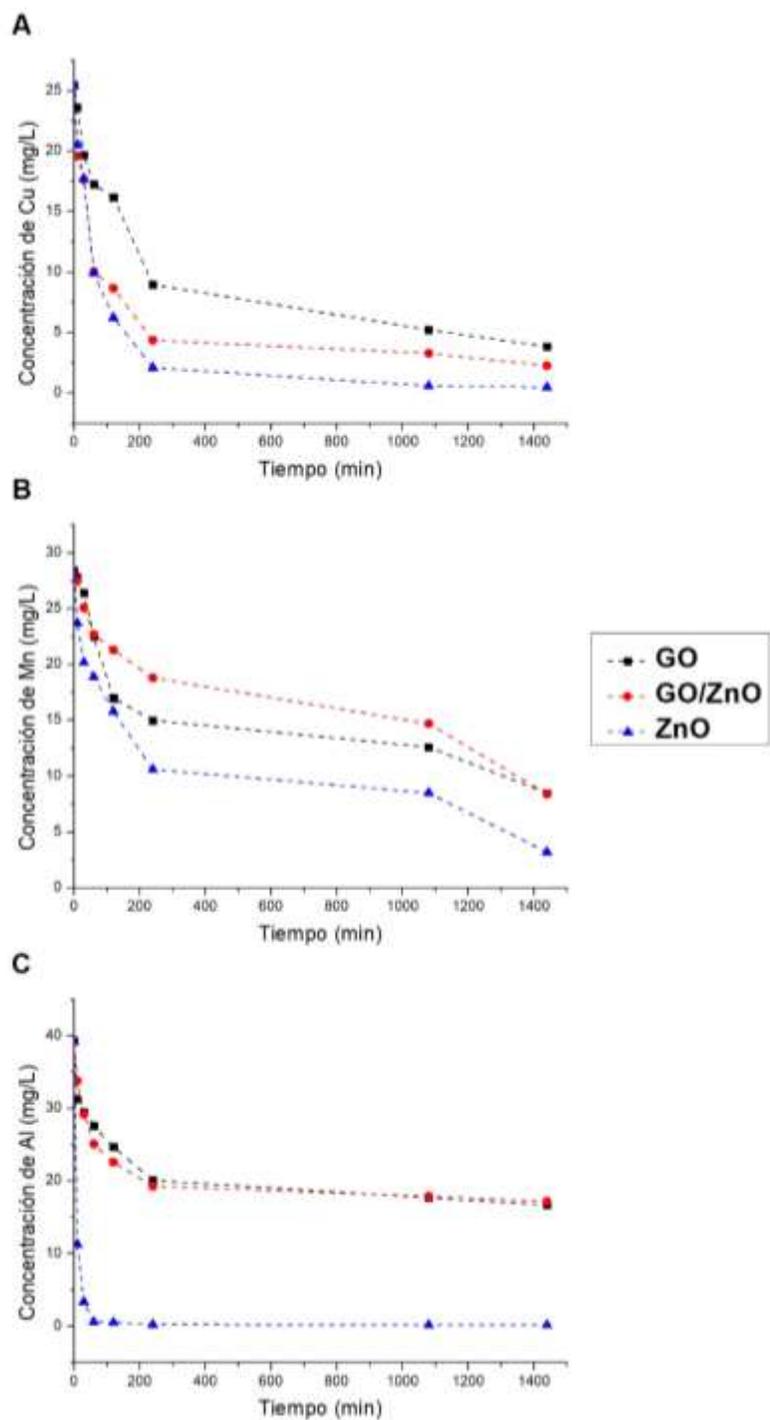


Figura 6.11. Variación de la concentración en función del tiempo de contacto.

6.11.1 Pseudo primer orden (PPO)

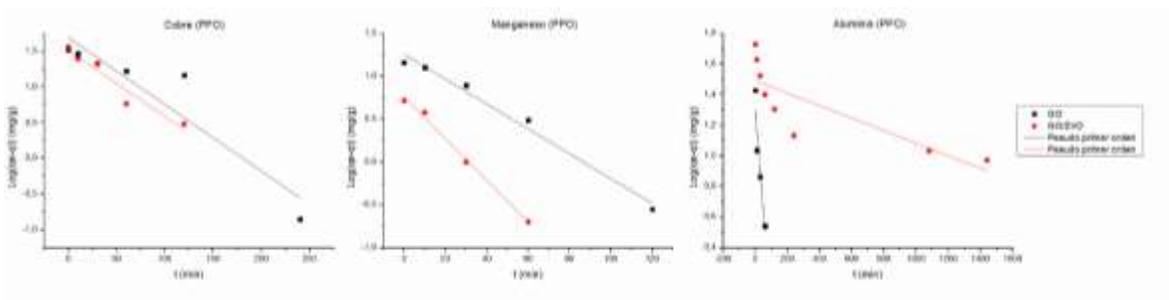


Figura 6.12. Gráficas del modelo cinético de pseudo primer orden para los tres cationes.

6.11.2 Pseudo segundo orden (PSO)

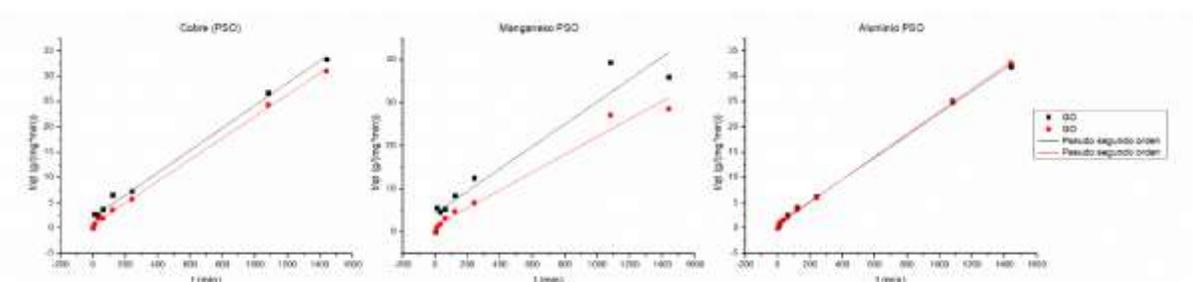


Figura 6.13. Gráficas del modelo cinético de pseudo segundo orden para los tres cationes.

6.12 Productos del trabajo realizado: Poster y papers



1. Introduction

The pollution of surface and groundwaters is a growing concern, mainly due to the scarcity of the resource and its misuse. Currently, water reuse has become a challenge for growing cities. In the North of Chile, water availability is limited due to drought and pollution from natural sources. A typical environmental problem associated with mining operations is the acid mine drainage (AMD) generation, characterized by a low pH and high metals concentrations. Elements based on graphene oxide (GO) have shown high adsorption efficiencies of heavy metals. The GO sheets have a wide range of reactive oxygen functional groups generates a stable and highly reactive surface to adsorb multivalent metal ions. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles are a nanosized metal oxide (NMO) with promising potential for the removal of heavy metal from aqueous systems, due to their large surface area and high activities derived by the size-quantization effect. Furthermore, it is known that magnetite nanoparticles (MNPs) has one of the most reactive surfaces among organic minerals. Since three materials (GO, ZnO and MNPs nanoparticles) are suitable heavy metal adsorbents, the formation of GO/ZnO and GO/MNPs nanosheets can enhance their adsorbent capacity improving their removal performance.

2. Methodology

GO nanosheets preparation

Ultra-pure graphite (Merck) was used to prepare GO. The GO nanosheets were made by using the modified Hummers method. Ultra-pure graphite and NaNO_2 were added to concentrated H_2SO_4 (97%). The mixture was cooled at 0°C . Under agitation, potassium permanganate (KMnO_4 , purity $\geq 99\%$) was added slowly. The temperature of the suspension was kept lower than 20°C . The reaction was vigorously stirred at 35°C for 7h. Then, an excess of potassium permanganate was added, and the solution was stirred at 35°C for another 12 h. Subsequently, the mixture was poured onto 400 mL of water followed by a slow addition 3 mL of 30% hydrogen peroxide (H_2O_2).

MNPs preparation

A (v/v 1:2) mixture of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was added to ultrapure water. The solution was heated to 90°C . At this temperature, 25% ammonia solution was added slowly until pH 9. The resulting solution is centrifuged and washed 3 times with ultrapure water.

GO/MNPs preparation

A (v/v 1:2) mixture of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was added slowly to the GO solution under agitation and 25% ammonia solution was added quickly to precipitate iron ions and to adjust pH to 9.

GO/ZnO nanosheets preparation

ZnO nanoparticles were dispersed in absolute ethanol, and then the solution was ultrasonicated for 2h to prevent the generation of aggregates and to keep the size of the nanoparticles. The ZnO solution was carefully added drop by drop on the GO dispersion, to ensure a uniform distribution of the ZnO nanoparticles on the GO nanosheets. Finally, the GO/ZnO mixture was placed in a water bath to remove ethanol. The GO/ZnO nanosheets were used for adsorption tests.

Adsorption tests

The removal of heavy metal ions from synthetic AMD waters was evaluated in adsorption experiments using as sorbents GO, MNPs, ZnO, GO/MNPs and GO/ZnO nanosheets.

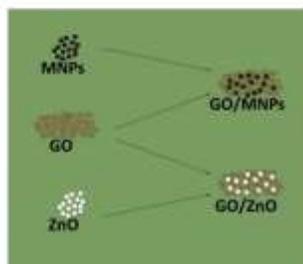


Figure 1. Schematic diagram for nanoparticles synthesis.

3. Results and Discussion

Scanning electron microscopy (SEM) images show morphological and size differences between the nanoparticles studied.

Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of: a) GO, b) GO/ZnO, c) ZnO

It is possible to observe that both MNPs and ZnO nanoparticles decoration improve the sorption capacity of GO.

The removal of Al and Cu is favored by the use of GO/ZnO as adsorbent, while the GO/MNPs shows greater removal of Mn ions.

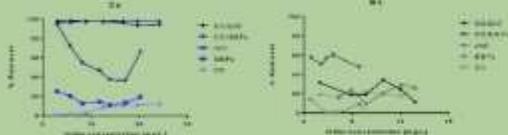


Figure 3. Removal rates of single ions with nanoparticles

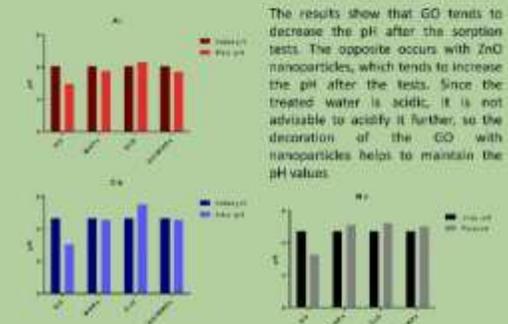


Figure 4. pH variation during adsorption tests.

4. Conclusions

Our results show that graphene oxide decorated with magnetite and zinc oxide nanoparticles significantly improves the ability to remove heavy metals from synthetic water based on typical concentrations of acid mine drainage. These findings contribute to a better understanding of the potential of graphene oxide functionalized with nanoparticles for the treatment of water with high metal content.

Acknowledgments

- FIC-R Fondo de inversión para la competitividad GORE Coquimbo B/F N° 10487905-0
- FIA-UC Eduardo Linares OCA-19A
- COMFO 12.12 00000001 project
- Beca Admisión a congresos internacionales Programa de Magister en Ciencias de la Ingeniería UC
- Beca Arturo Coxallia Izuri

Communication

Graphene Oxide–ZnO Nanocomposites for Removal of Aluminum and Copper Ions from Acid Mine Drainage Wastewater

 Carolina Rodríguez ^{1,†}, Camila Tapia ^{2,3,†}, Enzo Leiva-Aravena ¹ and Eduardo Leiva ^{1,2,*}
¹ Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago 7820436, Chile; curodriguez@uc.cl (C.R.); erleiva@uc.cl (E.L.-A.)

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago 7820436, Chile; camilatapiap@gmail.com

³ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Ñuñoa 7800003, Chile

* Correspondence: ealeiva@uc.cl; Tel.: +56-2-2354-7224; Fax: +56-2-2354-5876

† These authors contributed equally to this work.

Received: 28 July 2020; Accepted: 10 September 2020; Published: 21 September 2020



Abstract: Adsorption technologies are a focus of interest for the removal of pollutants in water treatment systems. These removal methods offer several design, operation and efficiency advantages over other wastewater remediation technologies. Particularly, graphene oxide (GO) has attracted great attention due to its high surface area and its effectiveness in removing heavy metals. In this work, we study the functionalization of GO with zinc oxide nanoparticles (ZnO) to improve the removal capacity of aluminum (Al) and copper (Cu) in acidic waters. Experiments were performed at different pH conditions (with and without pH adjustment). In both cases, decorated GO (GO/ZnO) nanocomposites showed an improvement in the removal capacity compared with non-functionalized GO, even when the pH of zero charge (pH_{PZC}) was higher for GO/ZnO (5.57) than for GO (3.98). In adsorption experiments without pH adjustment, the maximum removal capacities for Al and Cu were 29.1 mg/g and 45.5 mg/g, respectively. The maximum removal percentages of the studied cations (Al and Cu) were higher than 88%. Further, under more acidic conditions (pH 4), the maximum sorption capacities using GO/ZnO as adsorbent were 19.9 mg/g and 33.5 mg/g for Al and Cu, respectively. Moreover, the removal percentages reach 95.6% for Al and 92.9% for Cu. This shows that decoration with ZnO nanoparticles is a good option for improving the sorption capacity of GO for Cu removal and to a lesser extent for Al, even when the pH was not favorable in terms of electrostatic affinity for cations. These findings contribute to a better understanding of the potential and effectiveness of GO functionalization with ZnO nanoparticles to treat acidic waters contaminated with heavy metals and its applicability for wastewater remediation.

Keywords: adsorption; heavy metals; removal; acid mine drainage; graphene oxide; zinc oxide; nanoparticles

1. Introduction

Water pollution with heavy metals is a worldwide concern. High levels of metals are toxic to both humans and the living organisms in aquatic ecosystems [1,2]. Metals come from either natural sources, like soil erosion and volcanic activities, or anthropogenic causes, as environmental problems derived from mining operations like acid mine drainage (AMD) [3,4]. For example, in Chile, where mining activities are concentrated in the northern regions, many rivers have high concentrations of heavy metals, which limits the potential uses of water [5,6]. Thus, new remediation alternatives are increasingly necessary to improve the quality and availability of water.

Article

Removal of Mn(II) from Acidic Wastewaters Using Graphene Oxide–ZnO Nanocomposites

Eduardo Leiva ^{1,2,*}, Camila Tapia ^{1,3} and Carolina Rodríguez ¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago 7820436, Chile; camilatapia@gmail.com (C.T.); cdrodriguez@uc.cl (C.R.)

² Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago 7820436, Chile

³ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Ñuñoa 7800003, Chile

* Correspondence: ealeiva@uc.cl; Tel.: +56-2-2354-7224; Fax: +56-2-2354-5876

Abstract: Pollution due to acidic and metal-enriched waters affects the quality of surface and groundwater resources, limiting their uses for various purposes. Particularly, manganese pollution has attracted attention due to its impact on human health and its negative effects on ecosystems. Applications of nanomaterials such as graphene oxide (GO) have emerged as potential candidates for removing complex contaminants. In this study, we present the preliminary results of the removal of Mn(II) ions from acidic waters by using GO functionalized with zinc oxide nanoparticles (ZnO). Batch adsorption experiments were performed under two different acidity conditions (pH1 = 5.0 and pH2 = 4.0), in order to evaluate the impact of acid pH on the adsorption capacity. We observed that the adsorption of Mn(II) was independent of the pH_{pzc} value of the nanoadsorbents. The q_{max} with GO/ZnO nanocomposites was 5.6 mg/g (34.1% removal) at pH = 5.0, while with more acidic conditions (pH = 4.0) it reached 12.6 mg/g (61.2% removal). In turn, the results show that GO/ZnO nanocomposites were more efficient to remove Mn(II) compared with non-functionalized GO under the pH2 condition (pH2 = 4.0). Both Langmuir and Freundlich models fit well with the adsorption process, suggesting that both mechanisms are involved in the removal of Mn(II) with GO and GO/ZnO nanocomposites. Furthermore, adsorption isotherms were efficiently modeled with the pseudo-second-order kinetic model. These results indicate that the removal of Mn(II) by GO/ZnO is strongly influenced by the pH of the solution, and the decoration with ZnO significantly increases the adsorption capacity of Mn(II) ions. These findings can provide valuable information for optimizing the design and configuration of wastewater treatment technologies based on GO nanomaterials for the removal of Mn(II) from natural and industrial waters.

Keywords: adsorption; manganese; graphene oxide; zinc oxide; nanomaterials; acid mine drainage



Citation: Leiva, E.; Tapia, C.; Rodríguez, C. Removal of Mn(II) from Acidic Wastewaters Using Graphene Oxide–ZnO Nanocomposites. *Molecules* **2021**, *26*, 2713. <https://doi.org/10.3390/molecules26092713>

Academic Editor: Wanhong Ma

Received: 1 March 2021

Accepted: 19 April 2021

Published: 5 May 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The progressive scarcity of water resources is among the major concerns worldwide [1–3]. The lower water availability produced by the marked reduction in rainfall and water pollution has a considerable impact on several areas of the world [2]. Specifically, heavy metal contamination significantly affects water quality, due to its persistence, non-degradation, and toxicity at low concentrations [4,5]. Heavy metals can be released from natural sources, such as volcanic activities, or through anthropogenic sources, such as mining operations, because of the generation of acid mine drainage (AMD) runoffs [4,6,7]. These pollutants in AMD waters have adverse effects on the ecosystem, contaminating surface and groundwater resources in various regions [8,9]. For this reason, the development of technological alternatives for the treatment and remediation of metal-enriched waters has become a key challenge to reduce the negative environmental impacts on water resources.

In recent years, the removal of Mn(II) from contaminated waters has received great interest. Manganese can occur in five different oxidation states, namely, Mn(II), Mn(III),

Article

Highly Efficient Removal of Cu(II) Ions from Acidic Aqueous Solution Using ZnO Nanoparticles as Nano-Adsorbents

Eduardo Leiva ^{1,2,*}, Camila Tapia ^{1,3} and Carolina Rodríguez ¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago 7820436, Chile; camilatapia@gmail.com (C.T.); c.rodriguez@uc.cl (C.R.)

² Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago 7820436, Chile

³ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Ñuñoa 7800003, Chile

* Correspondence: ealeiva@uc.cl; Tel.: +56-2-2354-7224; Fax: +56-2-2354-5876

Abstract: Water pollution by heavy metals has significant effects on aquatic ecosystems. Copper is one of the heavy metals that can cause environmental pollution and toxic effects in natural waters. This encourages the development of better technological alternatives for the removal of this pollutant. This work explores the application of ZnO nanoparticles (ZnO-NPs) for the removal of Cu(II) ions from acidic waters. ZnO NPs were characterized and adsorption experiments were performed under different acidic pHs to evaluate the removal of Cu(II) ions with ZnO NPs. The ZnO NPs were chemically stable under acidic conditions. The adsorption capacity of ZnO NPs for Cu(II) was up to 47.5 and 40.2 mg·g⁻¹ at pH 4.8 and pH 4.0, respectively. The results revealed that q_{max} (47.5 mg·g⁻¹) and maximum removal efficiency of Cu(II) (98.4%) are achieved at pH = 4.8. In addition, the surface roughness of ZnO NPs decreases approximately 70% after adsorption of Cu(II) at pH 4. The Cu(II) adsorption behavior was more adequately explained by Temkin isotherm model. Additionally, adsorption kinetics were efficiently explained with the pseudo-second-order kinetic model. These results show that ZnO NPs can be an efficient alternative for the removal of Cu(II) from acidic waters and the adsorption process was more efficient under pH = 4.8. This study provides new information about the potential application of ZnO NPs as an effective adsorbent for the remediation and treatment of acidic waters contaminated with Cu(II).

Keywords: adsorption; copper; zinc-oxide nanoparticles; nanomaterials; acid mine drainage



Citation: Leiva, E.; Tapia, C.; Rodríguez, C. Highly Efficient Removal of Cu(II) Ions from Acidic Aqueous Solution Using ZnO Nanoparticles as Nano-Adsorbents. *Water* **2021**, *13*, 2960. <https://doi.org/10.3390/w13212960>

Academic Editors: Cristina Palet and Julio Bastos-Arrieta

Received: 5 September 2021

Accepted: 14 October 2021

Published: 20 October 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Surface and groundwater contamination by heavy metals is a growing concern. One of the major sources of heavy metals is the contamination derived from acid mine drainage (AMD) release [1–3]. AMD is characterized by low pH and high concentrations of sulfate and dissolved metals and metalloids, causing severe damage to aquatic ecosystems [1,2]. Among the metals that are commonly released are iron, copper, lead, zinc, silver, arsenic, aluminum, manganese, antimony, selenium, among others [4]. Heavy metals and metalloids affect the quality of surface and groundwater resources, mainly because they are non-biodegradable, toxic at low concentrations, and easy to accumulate in the tissues of various living organisms [5,6]. They can cause serious harm to human health from cancer to nervous system problems [7–9]. Thus, the study and development of sustainable technologies to remove these pollutants have gained attention in recent years.

One of the metals that are most widely present in surface waters is copper, mainly because of its multiple industrial applications [10–12]. In addition, many mining operations release acid runoff with high Cu concentrations, affecting unique ecosystems [13,14]. In native systems, Cu is usually found as a divalent cation (Cu(II)) and is quite mobile at low pH values, which makes the treatment of copper-enriched AMD more and more