



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Síntesis y caracterización del composite $ZnTiO_3/TiO_2/GO$
para la remoción de azul de metileno en soluciones
acuosas**

Trabajo de integración curricular previo a la obtención del título de:

INGENIERA QUÍMICA

Autor: Cuenca Medina, Guisella Patricia

Director: Jaramillo Fierro, Ximena Verónica

LOJA

2023



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

2023

Aprobación del director del Trabajo de Integración Curricular

Loja, 6 día de enero de 2023

Magister

Natali Elizabeth Solano Cueva

Director de la carrera de Ingeniería Química

Ciudad. -

De mi consideración:

Me permito comunicar que, en calidad de director del presente Trabajo de Integración Curricular denominado: Síntesis y caracterización del composite $ZnTiO_3/TiO_2/GO$ para la remoción de azul de metileno en soluciones acuosas, realizado por Guisella Patricia Cuenca Medina, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, así mismo ha sido verificado a través de la herramienta de similitud académica institucional, y cuenta con un porcentaje de coincidencia aceptable. En virtud de ello, y por considerar que el mismo cumple con todos los parámetros establecidos por la Universidad, doy mi aprobación a fin de continuar con el proceso académico correspondiente.

Particular que comunico para los fines pertinentes.

Atentamente,

Director: PhD. Ximena Verónica Jaramillo Fierro.

C.I.: 1103814545

Correo electrónico: xvjaramillo@utpl.edu.ec

Declaración de autoría y cesión de derechos

Yo, Guisella Patricia Cuenca Medina, declaro y acepto en forma expresa lo siguiente:

Ser autor (a) del Trabajo de Integración Curricular denominado: Síntesis y caracterización del composite ZnTiO₃/TiO₂/GO para la remoción de azul metileno en soluciones acuosas, de la carrera de Ingeniería Química, específicamente de los contenidos comprendidos en: Marco Teórico, Metodología de Investigación, Resultados y Discusiones, siendo Ximena Verónica Jaramillo Fierro, director (a) del presente trabajo; también declaro que la presente investigación no vulnera derechos de terceros ni utiliza fraudulentamente obras preexistentes. Además, ratifico que las ideas, criterios, opiniones, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad. Eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones judiciales o administrativas, en relación con la propiedad intelectual de este trabajo.

Que la presente obra, producto de mis actividades académicas y de investigación, forma parte del patrimonio de la Universidad Técnica Particular de Loja, de conformidad con el artículo 20, literal j), de la Ley Orgánica de Educación Superior; y, artículo 91 del Estatuto Orgánico de la UTPL, que establece: "Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad", en tal virtud, cedo a favor de la Universidad Técnica Particular de Loja la titularidad de los derechos patrimoniales que me corresponden en calidad de autor/a, de forma incondicional, completa, exclusiva y por todo el tiempo de su vigencia.

La Universidad Técnica Particular de Loja queda facultada para ingresar el presente trabajo al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública, en cumplimiento del artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

.....

Autor: Guisella Patricia Cuenca Medina

C.I.: 1105659070

Correo electrónico: gpcuenca@utpl.edu.ec

Dedicatoria

A Dios, por permitirme vivir este sueño y acompañarme en cada paso que doy, por ser mi soporte y por levantarme cuando estaba dándome por vencida.

A mis padres, Patricio y Rocío, por su apoyo, entrega y sacrificio a lo largo de estos años, por enseñarme que con valentía y dedicación los sueños se vuelven realidad.

A mis hermanos, Diego, Jostin y Nayeli, por impulsarme a mejorar cada día y demostrarme que todo lo puedo conseguir.

A mis amigos, por sus consejos, su apoyo y sobre todo por acompañarme en este trayecto de mi vida y motivarme cada día.

Agradecimiento

A mis padres, quiero extender un profundo agradecimiento porque hicieron posible este sueño y me han brindarme su apoyo, inspiración y fortaleza en todo momento.

A mis docentes por enseñarme, guiarme y formarme durante estos años con su sabiduría para ser una mejor persona y profesional.

A mi tutora Ximena Jaramillo, quiero agradecer de manera especial por confiar en mí para realizar este proyecto, por haber sido muy paciente, por dejarme crecer en el ámbito de la investigación y por su constante apoyo para culminar con éxito mi tesis.

Índice de contenido

Carátula.....	I
Aprobación del director del Trabajo de Integración Curricular	II
Declaración de autoría y cesión de derechos.....	III
Dedicatoria.....	V
Agradecimiento.....	VI
Índice de contenido	VII
Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción	3
Capítulo uno	5
Marco teórico	5
1.1 Contaminación ambiental.....	5
1.2 Contaminación del agua	5
1.3 Actividades en la industria textil	6
1.4 Contaminación del agua por colorantes.....	6
1.5 Métodos de remediación de agentes contaminantes	7
1.5.1 Adsorción	8
1.6 Materiales para la remoción de contaminantes	11
1.6.1 Óxido de grafeno	11
1.6.1.1 Definición, estructura y características.....	11
1.6.1.2 Propiedades fisicoquímicas.....	13
1.6.1.3 Métodos de síntesis.	15
1.6.2 Titanato de zinc ($ZnTiO_3$)	18
1.6.2.1 Definición, estructura y características.....	18
1.6.2.2 Propiedades fisicoquímicas.....	18
1.6.2.3 Métodos de síntesis.	18
1.7 Materiales compuestos.....	18
1.8 Métodos de caracterización	20

1.8.1 Técnicas instrumentales.....	21
1.8.1.1 Difracción de rayos X.....	21
1.8.1.2 Área superficial específica.....	22
1.8.2 Isotermas de adsorción.....	23
1.8.2.1 Isoterma de Langmuir.....	23
1.8.2.2 Isoterma de Freundlich.....	24
1.8.2.3 Isoterma Temkin.....	25
1.8.3 Modelos cinéticos de adsorción.....	25
1.8.3.1 Cinética de pseudo-primer orden (Modelo de Lagergren).....	25
1.8.3.2 Cinética de pseudo-segundo orden (Modelo de Ho).....	26
1.8.3.3 Cinética de Elovich.....	26
1.8.3.4 Modelo de difusión intraparticular.....	27
1.8.3.5 Modelo cinética de difusión de película (film diffusion).....	27
1.8.3.6 Modelo de difusión particular (particle diffusion).....	28
Capítulo dos.....	29
Metodología.....	29
2.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	29
2.2 Síntesis de ZnTiO₃/TiO₂ (ZTO/TO).....	30
2.2.1 Preparación de la solución de titanio.....	30
2.2.2 Preparación de la solución de zinc.....	30
2.2.3 Síntesis de ZTO/TO.....	30
2.3 Síntesis del composite (ZTO/TO/GO).....	30
2.4 Caracterización del GO, ZTO/TO y ZTO/TO/GO.....	31
2.4.1 Difracción de Rayos X.....	31
2.4.2 Área superficial específica.....	31
2.5 Evaluación de la capacidad de adsorción de azul de metileno (MB).....	31
2.5.1 Determinación de la curva de calibración del MB.....	31

2.5.2 Determinación del punto de carga cero (PZC)	32
2.5.3 Efecto del pH	32
2.5.4 Efecto de la concentración	33
2.5.5 Isotermas de adsorción	33
2.5.6 Cinética de adsorción	34
Capítulo tres	35
Resultados y discusiones	35
3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	35
3.1.1 Difracción de Rayos X	35
3.1.2 Área superficial específica	36
3.2 Estudio de adsorción	36
3.2.1 Curva de calibración	36
3.2.2 Punto de carga cero (PZC)	37
3.2.3 Efecto del pH	38
3.2.4 Efecto de la concentración de MB	39
3.2.5 Isotermas de adsorción	40
3.2.6 Cinética de adsorción	44
Conclusiones	51
Recomendaciones	52
Referencias	53
Apéndice	72
Apéndice A. Adsorción en función del pH	72
Apéndice B. Punto de carga cero (PZC)	73
Apéndice C. Cinética de adsorción	74
Apéndice D. Isotherma de adsorción	76

Índice de tablas

Tabla 1 Cuadro comparativo de la adsorción física y química	9
Tabla 2 Valores de los parámetros de ajuste de los modelos isotérmicos de MB	43
Tabla 3 Valores de los parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de MB	46

Tabla 4	<i>Valores de los parámetros de los modelos de difusión de MB</i>	47
---------	---	----

Índice de figuras

Figura 1	<i>Definición de adsorción</i>	8
Figura 2	<i>Proceso de adsorción</i>	10
Figura 3	<i>Estructura química del grafeno</i>	12
Figura 4	<i>Configuración abreviada de la estructura del GO con diferentes grupos funcionales</i>	13
Figura 5	<i>Posibles bordes de cintas de grafeno</i>	14
Figura 6	<i>Elementos de la técnica de difracción de rayos X</i>	22
Figura 7	<i>Patrón de difracción de rayos X (DRX) de los componentes individuales y composite</i>	35
Figura 8	<i>Curva de calibración para el análisis de MB</i>	37
Figura 9	<i>Punto de carga cero del GO y ZTO/TO/GO</i>	38
Figura 10	<i>Porcentaje de remoción del MB en función del pH</i>	39
Figura 11	<i>Porcentaje de remoción del MB en función de la concentración</i>	40
Figura 12	<i>Modelo de Langmuir</i>	41
Figura 13	<i>Modelo de Freundlich</i>	42
Figura 14	<i>Modelo de Temkin</i>	42
Figura 15	<i>Cinética de adsorción de MB</i>	44
Figura 16	<i>Modelo cinético de pseudo primer orden (PFO)</i>	45
Figura 17	<i>Modelo cinético de pseudo segundo orden (PSO)</i>	45
Figura 18	<i>Cinética de Elovich</i>	46
Figura 19	<i>Modelo cinético de difusión intraparticular del ZTO/TO/GO</i>	48
Figura 20	<i>Modelo cinético de difusión intraparticular del GO</i>	49
Figura 21	<i>Eficiencia de adsorción del MB</i>	50

Resumen

En la presente investigación el material compuesto $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{GO}$ (ZTO/TO/GO) fue sintetizado mediante el método hidrotérmal para la eliminación de colorante azul de metileno (MB) en soluciones acuosas. Las láminas de óxido de grafeno (GO) se prepararon utilizando el método de Hummers modificado mientras que el material híbrido $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ (ZTO/TO) fue obtenido por el método sol-gel a 500°C . En la adsorción se investigó los parámetros como el pH y la concentración del MB en la solución que afectan en la remoción del colorante. El composite desarrollado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) donde se logró que la presencia de GO como agente de carga no afecte a la forma cristalina ni a la estructura del ZTO/TO, y con área superficial de $111.84 \text{ m}^2/\text{g}$ determinada por el método BET. La capacidad de adsorción del composite ZTO/TO/GO se ajustó a la isoterma de Langmuir con una concentración máxima de soluto adsorbido de 95.16 mg/g con cinética de adsorción de pseudo segundo orden. El equilibrio se alcanzó en 24 h para soluciones mayores a 7.24 mg/L y 20 h para soluciones menores a 3.29 mg/L .

Palabras clave: composite, adsorción, azul de metileno.

Abstract

In the present investigation ZnTiO₃/TiO₂/GO (ZTO/TO/GO) composite was synthesized by hydrothermal method for the removal of methylene blue (MB) dye in aqueous solutions. Graphene oxide (GO) films were prepared using the modified Hummers method while the hybrid material ZnTiO₃/TiO₂ (ZTO/TO) was obtained by the sol-gel method at 500°C. In adsorption, the parameters such as pH and MB concentration in the solution that affect the dye removal were investigated. The composite developed was characterized by X-ray diffraction (XRD) where it was found that the presence of GO as a bulking agent does not affect the crystalline form or the structure of ZTO/TO, and with a surface area of 111.84 m²/g determined by the BET method. The adsorption capacity of the ZTO/TO/GO composite was fitted to the Langmuir isotherm with a maximum adsorbed solute concentration of 95.16 mg/g with pseudo-second order adsorption kinetics. Equilibrium was reached in 24 h for solutions higher than 7.24 mg/L and 20 h for solutions lower than 3.29 mg/L.

Keywords: composite, adsorption, methylene blue.

Introducción

En el mundo existen varios contaminantes nocivos que alteran negativamente al entorno en que vivimos. La contaminación ambiental ha provocado daño tanto en la salud de los organismos vivos como el desgaste de los recursos naturales: suelo, aire y agua. Este último recurso, se ha visto afectado por las grandes industrias como papel, cuero, textil, entre otras, que desechan sus residuos a los ríos, mares y océanos. La industria textil, es la segunda industria que más contamina el ambiente.

Según la literatura, para la fabricación de las prendas de vestir se requiere una gran cantidad de agua, que varía en función de la fibra textil y colorantes empleados. No obstante, esta industria vierte hacia el medio acuoso importantes cantidades de efluentes contaminados con colorantes, tales como: naftalina, naranja de metilo y azul de metileno (MB). Por lo que, actualmente existe un creciente interés por el desarrollo de materiales y tecnologías de remediación para la eliminación de colorantes en aguas residuales.

Desde este contexto, existe la posibilidad de proponer el desarrollo de un composite que ayude a la adsorción de contaminantes, especialmente del colorante azul de metileno en aguas residuales. En la presente investigación se logró sintetizar el composite (ZTO/TO/GO) y se realizó los ensayos de adsorción para la eliminación del colorante (MB) en soluciones acuosas obteniéndose buenos porcentajes de remoción lo que indica una buena capacidad de adsorción. Sin embargo, su capacidad podría ser mejorada si se emplea un proceso de oxidación avanzada (PO's) como el proceso de fotocatalisis según lo reportan en bibliografía.

El óxido de grafeno (GO) se obtiene por el método de Hummers modificado. El material híbrido $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ (ZTO/TO) se sintetizó por el método sol-gel y el composite mediante el método hidrotermal. La caracterización de los componentes individuales ($\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ y GO) como del composite $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{GO}$ se realizará mediante la identificación de las fases cristalográficas en el equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker D8 Advance que se encuentra en el Laboratorio de Física.

Por último, la determinación del área superficial específica mediante el método BET se efectuará en el equipo Chemisorb 2720 que se encuentra en el Laboratorio de Nuevos

Materiales. Después de la caracterización, se determinará la capacidad de remoción de azul de metileno del composite sintetizado mediante experimentos en un reactor de tipo Batch, en el cual se establece la cantidad del composite apropiada. Además, se evaluó el GO para comparar la efectividad del composite sintetizado frente al GO solo. Posteriormente, se determinará los parámetros cinéticos y las isothermas de adsorción que mejor se ajusten al comportamiento del material.

El presente trabajo de titulación está dividido en tres capítulos. El capítulo uno presenta el desarrollo del marco teórico de acuerdo a lo compilado de artículos e investigaciones para conocer acerca de la contaminación ambiental, la contaminación del recurso agua por parte de las industrias textiles, los métodos de remoción de colorantes en especial del azul de metileno, los métodos de caracterización y sobre todo el avance de los materiales adsorbentes utilizados como el óxido de grafeno y sus nanocompuestos derivados, las propiedades fisicoquímicas y los métodos de síntesis de diversas fuentes bibliográficas; en el capítulo dos se detallan los materiales y la metodología empleados para desarrollar los ensayos en el laboratorio optimizando los procesos de síntesis; en el capítulo tres se muestran los resultados alcanzados comparando y discutiendo con otras investigaciones realizadas. Finalmente, se presentan las conclusiones más sobresalientes del proyecto con sus respectivas recomendaciones.

Capítulo uno

Marco teórico

1.1 Contaminación ambiental

Debido al crecimiento económico y demográfico, la contaminación ambiental es un tema de constante preocupación en las regiones en desarrollo (CONAGUA, 2016; Kamimura et al., 2017). Tanto en los países en vías de desarrollo como los desarrollados se reportan impactos de la contaminación en la biosfera terrestre.

Para el 2025, los volúmenes de aguas residuales industriales se duplicarán a nivel mundial (Brañez et al., 2018). El ser humano en su crecimiento económico y de globalización ha originado evidentes beneficios para la sociedad, y ha provocado la aparición de nuevos riesgos al medioambiente (Muyulema et al., 2021).

1.2 Contaminación del agua

Actualmente en los países en desarrollo, cerca de 14.000 muertes al día son originadas debido a la contaminación del agua potable por aguas residuales no tratadas (Owa, 2013). También, la contaminación de las aguas superficiales constituye un peligro para el abasto de agua (Adeleye et al., 2016). Es evidente que la disminución de la disponibilidad de agua limpia se debe a los procesos ineficientes de muchas industrias (GreenFacts, 2009). Los contaminantes derivados de dichas industrias pueden penetrar en los acuíferos (GreenFacts, 2009) y como resultado, ser transportados a fuentes de agua potable (Adeleye et al., 2016).

La OMS (Organización Mundial de la Salud) considera que el agua está contaminada cuando su composición o estado natural se ven modificados, por tanto, pierde las condiciones adecuadas para los usos a las que estaba destinada. La inadecuada gestión del agua a nivel global ha provocado en las últimas décadas numerosos conflictos sociales relacionados con la escasez de este elemento (Cutillas et al., 2019).

Las aguas residuales (ARC) provenientes de la industria textil y alimentaria y en laboratorios, contienen múltiples sustancias orgánicas recalcitrantes y no biodegradables (BERRÍO et al., 2012; Manrique Losada et al., 2017), por lo que su descarga directa sobre

los ecosistemas es una fuente de contaminación con alto impacto ambiental que puede inducir perturbaciones en la vida acuática. Adicionalmente, la mayoría de las sustancias que componen las ARC son poco fotolizables y poseen tiempos de vida media mayores a 2000 h cuando son expuestos a la luz solar (Manrique Losada et al., 2017; Sahel et al., 2010).

1.3 Actividades en la industria textil

Las industrias textiles afectan positivamente el desarrollo económico en todo el mundo (Yaseen & Scholz, 2019). A nivel mundial, China es el exportador más importante de todo tipo de textiles, seguido de la Unión Europea, India y luego los Estados Unidos (Ghaly et al., 2013).

La industria se ha caracterizado por ser uno de los principales sectores contaminantes en el Ecuador; por tal razón, generar nueva capacidad de producción con componentes “verdes” es una política de Estado, que permite crear oportunidades de valor en la cadena productiva (Garcés et al., 2017).

Por lo general, la industria que genera más residuos contaminantes es la textil. Puesto que tiene altos consumos de energía, reactivos químicos y agua. Cabe recalcar que no todas las plantas productoras usan el mismo proceso de producción, insumos químicos ni mucho menos la misma cantidad de agua. Básicamente, entre el 5 al 20% del agua disponible es consumida por la industria textil provocando la consiguiente contaminación de los recursos hídricos (Brañez et al., 2018; World Water Assessment Programm, 2015).

1.4 Contaminación del agua por colorantes

Una de las principales fuentes de aguas residuales procedentes del sector industrial son los tintes orgánicos debido a sus usos intensivos en varias industrias como textiles, células solares, papel, impresión, cosméticos y plásticos (Eltaweil et al., 2021; J. Liu et al., 2019; Y. Wang et al., 2019).

El agua residual generada por los diversos procesos textiles tiene que ser limpia de: grasas, aceites, colorantes y otros productos químicos antes de su descarga al alcantarillado (Mohan et al., 2002). Sin embargo, en el proceso de teñido se añade el color a las fibras y diferentes productos químicos para mejorar el proceso de adsorción del color en las fibras (Ghaly et al., 2013).

Después del proceso de acabado, se obtiene el producto final pero algunos de estos tintes y productos químicos pasan a formar parte de los efluentes de la industria textil (Carmen & Daniela, 2012; Ghaly et al., 2013) Estos colorantes y productos químicos, además de su apariencia inaceptable y efecto tóxico después de su descomposición, pueden contaminar el suelo, los sedimentos y las aguas superficiales cercanas, convirtiéndose en un importante desafío de contaminación ambiental global (Ghaly et al., 2013).

1.5 Métodos de remediación de agentes contaminantes

En vista que, los tratamientos convencionales no proporcionan una solución eficaz. Se han reportado diversas investigaciones hacia la descontaminación del agua aplicando técnicas de eliminación que pueden degradar y eliminar de forma eficiente los agentes contaminantes para abordar este desafío ambiental (Din et al., 2021).

Estos métodos de remediación incluyen tratamientos físicos: intercambio iónico (Schönbächler & Fehr, 2014), filtración por membrana (Pronk et al., 2019), adsorción (Hu & Xu, 2020); tratamientos químicos: ozonización (Martín-Pozo et al., 2022), fenton (Moura & Picão, 2022), ultrasonido (Ayare & Gogate, 2022), fotocátalisis (Manrique Losada et al., 2017); y tratamientos biológicos tanto aeróbicos como anaeróbicos (G. Chen et al., 2022).

Por su parte, la adsorción es un proceso de bajo costo, operación simple, alta eficiencia que emplea herramientas tecnológicas para mejorar el proceso, como el desarrollo de nuevos materiales con la simplicidad del diseño (T. Liu et al., 2021; Ramírez-Aparicio et al., 2021). Sin embargo, el proceso genera residuos en una fase sólida que necesita un postratamiento (Mahmoodi, 2013). De forma que, la fotocátalisis bajo la luz visible logra su degradación (Ramírez-Aparicio et al., 2021). La fotocátalisis posee varias ventajas como un esquema de operación simple, una eliminación eficiente y una biodegradación completa del colorante con respecto a otras metodologías (Din et al., 2021).

Evidentemente, este tipo de combinación de métodos de remoción puede generar eficiencias de tratamientos mayores a la totalidad de las eficiencias que podrían alcanzarse con los procesos individuales aplicados por separado (Comninellis et al., 2008). Por lo antes mencionado, se aplican en este estudio las dos metodologías más utilizadas para la remoción

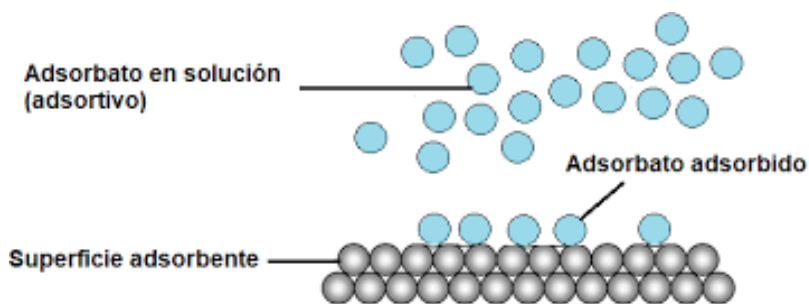
del colorante (azul de metileno) en soluciones acuosas. Es decir, la sinergia adsorción-fotocatálisis es una técnica emergente y eficiente para tratar el agua contaminada por su elevada efectividad (Abbasi et al., 2022).

1.5.1 Adsorción

La adsorción se puede definir como un proceso en el que el material llamado adsorbato, viaja desde una fase gaseosa o líquida y forma una capa monomolecular superficial sobre una fase condensada sólida o líquida denominado adsorbente (Cossu et al., 2018; Crawford & Quinn, 2017; Hu & Xu, 2020), ver Figura 1.

Figura 1

Definición de adsorción



Nota. Adaptado de *Estudio computacional de la estructura y reactividad de materiales porosos y su interacción con moléculas de interés farmacéutico* (p. 1), por (Román, 2021).

El proceso de adsorción puede ocurrir debido a fuerzas físicas (adsorción física) y enlaces químicos (adsorción química) (Ver Tabla 1).

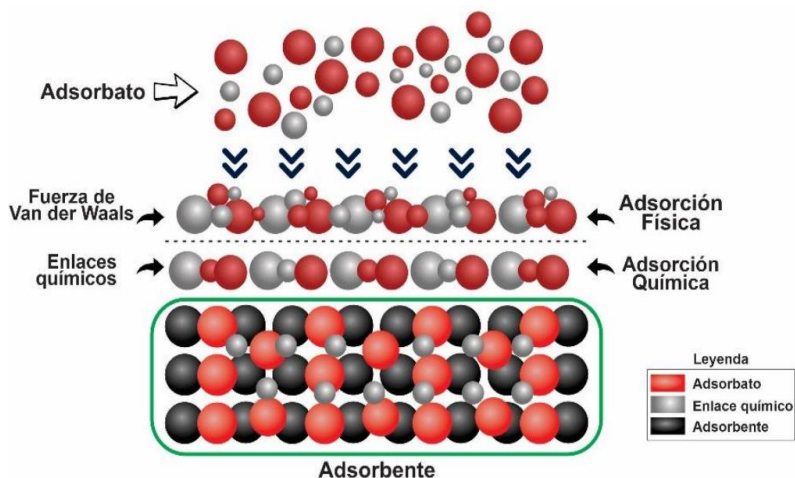
Tabla 1

Cuadro comparativo de la adsorción física y química

Características	Adsorción física	Adsorción química
Fuerza de adsorción	Fuerza de Van der Waals	Fuerza de enlace químico
Selectividad	Adsorción selectiva	no Adsorción selectiva
Capa de adsorción	Capas simples o múltiples	Capa única
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Tasa de adsorción	Rápido	Lento
Estabilidad	Inestable	Estable

Nota. Adaptado de *Physicochemical technologies for HRP and risk control* (p. 170), por H. Hu y K. Xu, 2020, High-Risk Pollutants in Wastewater.

La adsorción física y la adsorción química no están separadas y muchas veces ocurren juntas (Hu & Xu, 2020), ver Figura 2. La eficiencia de los procesos de adsorción depende de las propiedades químicas y físicas de las sustancias solubles y de la superficie sólida (Cossu et al., 2018). En este proceso se pueden usar una cadena de materiales típicos tales como carbón activado, zeolitas, alúmina activada, coque de lignito y bentonita (Cossu et al., 2018).

Figura 2*Proceso de adsorción*

Nota. Adaptado de *Revisión bibliográfica de la adsorción de cadmio y plomo en agua usando biocarbón elaborado con residuos forestales*, por (Molina Campos & Vergaray Campos, 2020).

En la tecnología de tratamiento de aguas residuales, la mayor parte de la adsorción es el resultado de varios tipos de procesos de adsorción debido a la influencia de los adsorbentes, adsorbatos y otros factores. En la ecología, la adsorción tiene un papel fundamental ya que regula los intercambios entre la geosfera, la hidrosfera y la atmósfera (Artioli, 2008). Además, la adsorción explica cómo ocurre el transporte de sustancias en los ecosistemas y cómo se desencadenan otros procesos importantes como el intercambio iónico y los procesos enzimáticos (Artioli, 2008).

De acuerdo con diversos estudios, los principales aspectos para evaluar la capacidad de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato incluyen el área de superficie, el tamaño y el volumen de los poros (Gayathiri et al., 2022). Por ende, la alta superficie y porosidad del adsorbente promueven una mayor adsorción de adsorbatos. Generalmente, los poros se clasifican en función de sus diámetros los cuales son microporos (menores a 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (mayores a 50 nm) (Müller, 2006).

1.6 Materiales para la remoción de contaminantes

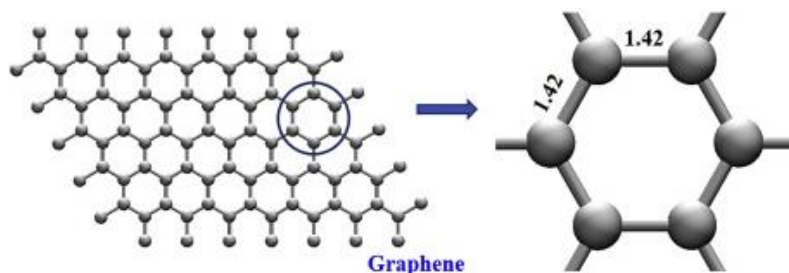
En base a lo antes citado, existen diferentes materiales que actúan como adsorbentes y fotocatalizadores para la remoción de contaminantes. Dentro de los adsorbentes, se encuentran biosorbentes, carbón activado, biocarbón, zeolitas, nanomateriales de carbono como grafeno (Ramírez-Aparicio et al., 2021), arcillas y minerales, polímeros, nanopartículas y compuestos con alta capacidad de adsorción que se han empleado con éxito para eliminar contaminantes peligrosos de aguas residuales (Ighalo et al., 2022).

Generalmente, el carbón activado ha sido utilizado principalmente como adsorbente para la eliminación de azul de metileno (sus siglas en inglés MB) de las aguas residuales (Rafatullah et al., 2010). Sin embargo, existe un gran problema debido a su alto costo. En vista de ello, surge la necesidad de desarrollar materiales de bajo costo y fácilmente disponibles.

Los nanomateriales de carbono grafítico, como el grafeno, son compuestos ideales para la adsorción de colorantes y la fotocatalisis debido a su alta área de superficie específica, alta porosidad y altamente reactivo (Ramírez-Aparicio et al., 2021). Es por ello, que se utiliza este adsorbente para la presente investigación.

1.6.1 Óxido de grafeno

1.6.1.1 Definición, estructura y características. A partir de la oxidación del grafito se obtiene el óxido de grafeno (GO). El grafeno tiene una estructura bidimensional (2D) formada por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en una superficie uniforme y semiplana de un átomo de espesor (aprox. 1.42 Å) (Novoselov et al., 2004; R. Zhang et al., 2022), ver Figura 3. Es decir, exhibe una sola capa de átomos de carbono que están unidos por enlaces híbridos sp^2 superpuestos en una red hexagonal 2D en forma de panal (Hu & Xu, 2020; Verma & Goh, 2019).

Figura 3*Estructura química del grafeno*

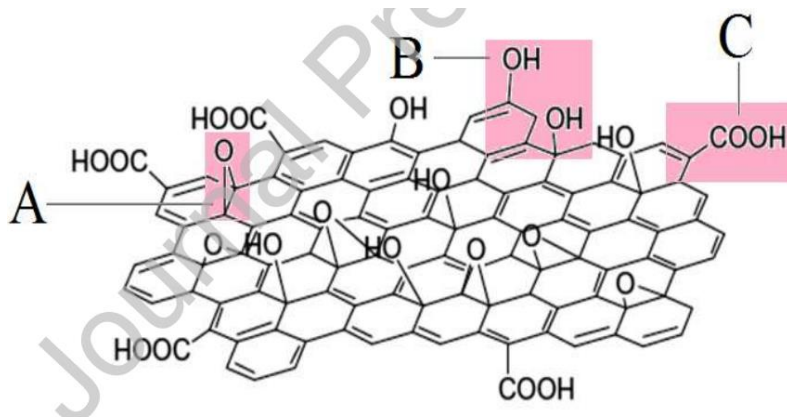
Nota. Adaptado de Theoretical calculation of toxic/radioactive metal ion capture by novel nanomaterials. R. Zhang, C. Zhao, Y. Huo, Y. Han, J. Hong, Y. Liu, A. Zhang, R. Guo, Y. Ai, 2022.

El grafeno tiene una afinidad muy fuerte hacia los contaminantes orgánicos debido a su alta superficie hidrofóbica y gran superficie específica teórica, por ende, actúa como un adsorbente eficaz (Kushwaha et al., 2022). El GO tiene una dimensión hexagonal igual que el grafeno, pero con grupos funcionales en sus bordes que contienen oxígeno tales como grupos hidroxilo y epóxido en el plano basal del grafeno, grupos carboxilos y carbonilos (Hu & Xu, 2020; Zobir et al., 2018a)

Entre sus propiedades el GO se enfoca en los grupos oxigenados aumentando su reactividad química que se aprovecha en el campo de la catálisis. Debido a la adición de los grupos oxigenados, el espesor de la capa de GO es de 1,1 nm, que es más grueso que el grafeno, que es de 0,345 nm (Graf et al., 2007). El GO tiene una energía de band gap relacionada con la relación estequiométrica entre el carbono y el oxígeno, lo que resulta en una energía de band gap de 3,1 eV (Zobir et al., 2018b).

Figura 4

Configuración abreviada de la estructura del GO con diferentes grupos funcionales



Nota. A-epoxilo, B-hidroxilo y C-carbonilo. Adaptado de Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene (p. 5). V. Nebol'sin, V. Galstyan y Y. Silina, 2020, Surfaces and Interfaces.

La Figura 4 indica la estructura final del GO donde se visualiza que el oxígeno se presenta como los grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo (Nebol'sin et al., 2020; Sabzevari et al., 2018; Sheka & Popova, 2013). Además, presenta excelentes propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas (Hernández & Majalca, 2018; Verma & Goh, 2019). Por lo que, su aporte a la ciencia ha logrado el estudio de los efectos del grafeno como refuerzo de materiales metálicos y poliméricos.

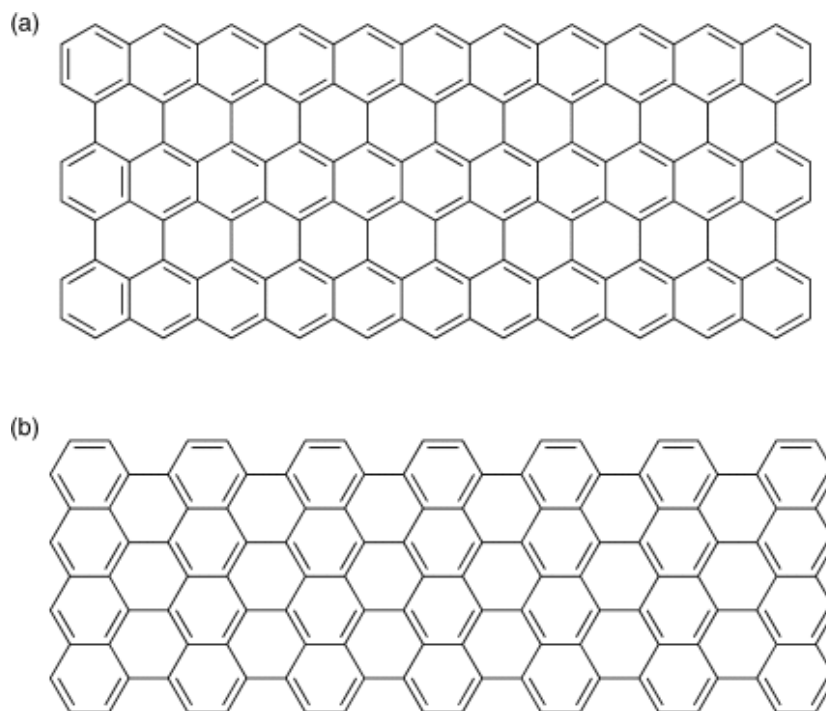
1.6.1.2 Propiedades fisicoquímicas. El 40% del área de superficie de GO está típicamente ocupada por los grupos de oxígeno (Nebol'sin et al., 2020). Por ende, GO tiene propiedades de superficie únicas que hacen de este material una plantilla atractiva para la estabilización de varios sistemas basados en emulsiones (Dreyer et al., 2009; Stankovich et al., 2006).

El GO es un compuesto anfífilo con bordes hidrófilos y un marco plano/basal más hidrófobo. Por lo tanto, el óxido de grafeno actúa como un surfactante que se define por su capacidad para reducir una tensión superficial/interfase y ser adsorbido en las interfaces

(Nebol'sin et al., 2020). Además, GO mantiene una excelente estabilidad en la interfaz de los sistemas de emulsión (J. Chen et al., 2015; Nebol'sin et al., 2020; Sun & Fugetsu, 2013).

Figura 5

Posibles bordes de cintas de grafeno



Nota. (a) zigzag y (b) silla. Adaptado de Graphene and Its Synthesis (p. 428). Y. Hernandez, S. Pang, X. Feng y K. Müllen, 2012, Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 (8).

La estructura del borde del estado "zigzag" de la superficie del grafeno es termodinámicamente inestable y más activa, al cambiar la estructura del borde a lo largo de la superficie a "silla", se puede obtener el material con diferente actividad química (Nebol'sin et al., 2020), ver Figura 5. Por otra parte, el calentamiento de GO oxidado hasta 50-90 ° C en un medio alcalino concentrado da como resultado la eliminación de los grupos que contienen oxígeno (Aliofkhazraei et al., 2016; Panwar et al., 2015).

1.6.1.3 Métodos de síntesis. Por lo general, el GO se define en la literatura como un producto de oxidación de grafeno o grafito. La ventaja de los métodos fisicoquímicos convencionales utilizados para la síntesis de GO es su aplicación para la producción a gran escala (Nebol'sin et al., 2020).

Además, la transformación del grafeno en las dispersiones hidrófilas coloidales es altamente beneficiosa por varias razones técnicas, a saber, mezcla, deposición, impregnación, funcionalización, etc. (Nebol'sin et al., 2020). Los métodos de síntesis propuestos por Brodie, Staudenmaier, Hummers, oxidación electroquímica o variación de estos enfoques son comúnmente utilizados (Gascho et al., 2019; Hudson et al., 1997; Nebol'sin et al., 2020). En 1957, se propuso por Hummer y Offerman para producir láminas similares al papel (Zobir et al., 2018a).

El método de Hummers para la producción de óxido de grafeno (GO) se basa en la oxidación del grafito con permanganato de potasio (KMnO_4) en un medio ácido empleado ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Nebol'sin et al., 2020). Un procedimiento típico de este método consta de tres pasos: (i) período de intercalación de grafito; ii) oxidación simultánea/posterior del compuesto de grafito intercalado obtenido; iii) hidrólisis del compuesto intermedio por exfoliación mecánica, es decir, por sonicación (Nebol'sin et al., 2020; Sun, 2019).

Las capas individuales obtenidas se denominan "óxido de grafeno" (Eigler & Hirsch, 2014; Nebol'sin et al., 2020). En particular, los resultados de este método dependen en gran medida de la relación cuantitativa entre el grafito prístino, el ácido sulfúrico y el permanganato de potasio en la mezcla. El método de Hummers se puede aplicar en una escala de multigramas y puede considerarse fácilmente como el enfoque más ecológico (Nebol'sin et al., 2020).

El método de Hummers ha recibido la atención más intensiva debido a su alta eficiencia y seguridad de reacción satisfactoria. Sin embargo, todavía tiene los siguientes defectos: (1) el procedimiento de oxidación libera gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 ; (2) los iones residuales Na^+ y NO_3^- son difíciles de eliminar de las aguas residuales formadas a partir

de los procesos de síntesis y purificación de GO; y (3) la oxidación incompleta que da lugar a la formación de una mezcla de grafito/GO (J. Chen et al., 2013).

Por lo que, Tour et al. mejoraron el método de Hummers excluyendo NaNO_3 , aumentando la cantidad de KMnO_4 y ejecutando la reacción en una mezcla 9:1 (por volumen) de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (J. Chen et al., 2013; Marcano et al., 2010).

Esta modificación tiene éxito en aumentar el rendimiento del GO hidrofílico fuertemente oxidado y reducir los gases tóxicos como $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Sin embargo, surge la necesidad de 23 veces más tiempo para la oxidación, el uso doble de KMnO_4 , 5,2 veces más H_2SO_4 y un nuevo componente H_3PO_4 aumentaron tanto el costo como los compromisos ambientales de este método. (J. Chen et al., 2013)

El grupo Baek estudió el proceso de grabado de los planos basales de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) con una mezcla caliente de H_2SO_4 y HNO_3 (J. Chen et al., 2013; Shin et al., 2013). En este proceso, las capas de grafeno del HOPG se cortaron y exfoliaron eficazmente tras un tratamiento prolongado (J. Chen et al., 2013). Donde la mezcla H_2SO_4 y HNO_3 actúa como una “tijera” química y un “taladro” químico para los planos de grafeno y, además, para facilitar la penetración de la solución de oxidación.

En base ello, el método de Hummers modificado es el que se emplea para la síntesis de GO donde el KMnO_4 asume el papel del NaNO_3 ya que es un oxidante fuerte en medio ácido y asegura la penetración efectiva en las capas de grafeno para la oxidación (J. Chen et al., 2013). Asimismo, este método disminuye el coste y el impacto medioambiental de la producción de GO (J. Chen et al., 2013).

En la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) los cuales son los catalizadores más utilizados para la remediación ambiental debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad química, baja toxicidad y amigable con el medio ambiente (Mofokeng et al., 2017; Peternel et al., 2007; F. Zhang et al., 2015).

Sin embargo, el uso individual de estos fotocatalizadores para tratar las aguas residuales se enfrenta a varios problemas que los hacen poco prácticos para las aplicaciones

industriales (Nguyen et al., 2020). Puesto que, su band gap energético es grande ($\text{TiO}_2 \sim 3,2$ eV y $\text{ZnO} \sim 3,37$ eV). Por lo tanto, sólo absorben una pequeña parte de la energía solar en la región ultravioleta (UV) (Habib et al., 2003; Ozturk & Soylu, 2016).

En vista a ello, ha surgido el híbrido de dos o más semiconductores como un nuevo enfoque para lograr una separación más eficiente de los portadores de carga y/o una mejor transferencia de carga en la superficie para adsorber sustratos (Ge et al., 2009; Sabzehmeidani et al., 2019; L. Zhang et al., 2014).

En este caso, se pueden conseguir los efectos sinérgicos de dos materiales, lo que conduce a una separación más eficaz de los pares electrón-hueco y a una mayor eficiencia de la transferencia de carga en la superficie (Nguyen et al., 2020). Por otro lado, se espera que la heterounión (TiO_2 y ZnO) entre el óxido grafeno (GO) y semiconductores mejore la fotocatalisis por la sinergia de ambos materiales.

1.6.2 Titanato de zinc ($ZnTiO_3$)

1.6.2.1 Definición, estructura y características. Los titanatos de zinc están compuestos por el sistema binario TiO_2 - ZnO que puede formar compuestos diferentes tales como $ZnTiO_3$ (cúbico, hexagonal) y $Zn_2Ti_3O_8$ (cúbico) (Borbón et al., 2022; Tahay et al., 2020). Estos compuestos presentan diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la relación estequiométrica TiO_2/ZnO , método de síntesis y, lo más importante, la temperatura de tratamiento térmico (Borbón et al., 2022; Dutta et al., 2014; Sarkar et al., 2014).

1.6.2.2 Propiedades fisicoquímicas. $ZnTiO_3$ es un fotocatalizador eficaz y puede ser acoplado al TiO_2 para mejorar la actividad fotocatalítica de este último, mediante la reducción del cambio de band gap para optimizar la respuesta óptica en el rango de luz UV a la luz visible (Ke et al., 2014; H. Xu et al., 2014). Hasta la fecha, hay dos formas principales de mejorar la actividad fotocatalítica. Un enfoque es introducir varios dopantes en la red de titanio (Ke et al., 2014; Lee et al., 2006; Ozturk & Soylyu, 2016), y el otro es formar fotocatalizadores acoplados. Algunos materiales fotocatalizadores acoplados recientemente desarrollados son TiO_2/WO_3 , TiO_2/Cu_2O , TiO_2/ZrO_2 y TiO_2/ZnO (Ke et al., 2014; H. Xu et al., 2014). Varios estudios encontraron que la actividad fotocatalítica de estos fotocatalizadores acoplados era mayor que la del único (T. He et al., 2010; Mane et al., 2005; Z. Zhang et al., 2007).

1.6.2.3 Métodos de síntesis. $ZnTiO_3$ se forma a altas temperaturas y, por lo tanto, sintetizarlo con la porosidad y el área de superficie adecuados es una tarea exigente (Tahay et al., 2020). $ZnTiO_3$ ha sido sintetizado por múltiples métodos tales como; reacción de estado sólido, sal fundida, carbotérmica, sol-gel (Kang et al., 2018), y autoensamblaje inducido por evaporación (Borbón et al., 2022; S. Ray et al., 2015). De todos ellos, el método sol-gel proporciona ventajas superiores, como la alta pureza del producto, la reducción de la temperatura de sinterización, bajo costo, fácil ajuste del reactivo y la obtención de partículas a escala nanométrica (Borbón et al., 2022; Chai et al., 2008; Phani et al., 2007).

1.7 Materiales compuestos

A mediados del siglo XX, surgieron los materiales compuestos como una clase prometedora de materiales en la ingeniería que proporcionan nuevas perspectivas para la tecnología moderna (Vasiliev & Morozov, 2013). Un material compuesto o composite se define como una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos que tienen una interfaz finita entre ellos (Amir et al., 2019; Karbhari, 2007).

Para la obtención de estos materiales compuestos, se requiere la aplicación de diversos métodos y tecnologías destinados a: i) la investigación de las propiedades físicas y mecánicas de cada componente, así como del composite; ii) optimización de las propiedades del compuesto en función de las condiciones de trabajo específicas; iii) comprender los efectos de la fabricación y la composición sobre las propiedades del material compuesto; y iv) desarrollo de métodos computacionales para la caracterización, análisis y predicción del rendimiento de los materiales en diferentes condiciones de trabajo.

Dicho lo anterior, es importante la combinación de compuestos ya que son ampliamente usados en la ingeniería. Además, la mayoría de los materiales naturales han surgido de la unión de materiales distintos que se consideran materiales compuestos. Conforme a ello, se desarrolla un material bifuncional combinando el óxido de grafeno (GO), que actúa como adsorbente y la heterounión de $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ (ZTO/TO) como fotocatalizador. Los compuestos de ZnTiO_3 acoplados a TiO_2 con nanomateriales de carbono gráfico, en particular el óxido de grafeno (GO), han mostrado una mejora de la actividad fotocatalítica debido a las excelentes propiedades del grafeno (Kang et al., 2018).

De los diversos métodos de síntesis, se elige el método hidrotermal. Este es un método único para cristalizar sustancias a partir de soluciones acuosas de alta temperatura a altas presiones de vapor; también denominado "método hidrotermal" (Kafle, 2020). La síntesis hidrotermal se refiere a la síntesis de materiales por reacción química realizada dentro de un recipiente sellado lleno de reactivos acuosos a temperaturas superiores a 100 °C y alta presión autógena (Qiu et al., 2021).

A diferencia de los métodos sol-gel y coprecipitación, la síntesis hidrotermal se lleva a cabo generalmente dentro de vasos de reacción especializados conocidos como

autoclaves, que proporcionan un ambiente cerrado y de alta presión para facilitar la solvatación de los reactivos y reacciones entre precursores líquidos (Kang et al., 2018; Qiu et al., 2021). En definitiva, este método puede sintetizar nanomateriales de alto cristalino en condiciones relativamente suaves en relación con los demás métodos.

1.8 Métodos de caracterización

El desarrollo de nuevos materiales requiere la caracterización de su estructura a través de una gama de escalas de longitud que van desde macro hasta lo atómico (Dickey et al., 2022). Las investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas técnicas para aprovechar al máximo cada electrón de dispersión o rayos X, explicar las propiedades de los nuevos materiales y comprender cómo pueden surgir nuevas propiedades de los materiales antiguos a través de la modificación de sus características de micro y nanoestructura (Dickey et al., 2022).

En sí, la caracterización de materiales es un proceso importante en el que las propiedades químicas, microestructurales y físicas de un material se experimentan, miden y determinan utilizando una diversidad de métodos analíticos, técnicas y herramientas (Diehl Camacho, 2019). Entre las que se mencionan se encuentran la espectroscopia infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia ultravioleta – visible (UV-Vis), difracción de rayos X, (XDR) y área superficial específica (método BET).

Por lo que, en este estudio se empleará dos técnicas para la caracterización de los materiales sintetizados las cuales son difracción de rayos X (DRX) por su uso efectivo y el área superficial específica aplicando el método BrunauerEmmet-Teller (BET), con el fin de conocer de las propiedades físicas, químicas, térmicas y estructurales de un material específico, como GO, ZTO/TO y ZTO/TO-GO.

1.8.1 Técnicas instrumentales

1.8.1.1 Difracción de rayos X. La difracción de rayos X (XRD) se ha empleado ampliamente para la caracterización primaria de las propiedades del material como la estructura cristalina, el tamaño de la cristalina y la deformación (Raval et al., 2019); mediante un difractor de rayos X (Mudalige et al., 2019); y su uso efectivo depende de tener un material cristalino (Sherwood, 2001). Esta técnica es un método analítico que se basa en el principio de la ecuación 1.1 de Bragg que se puede describir en términos de reflexión de la incidencia del haz de rayos X colimado en un plano cristalino de la muestra que se va a caracterizar (Raval et al., 2019).

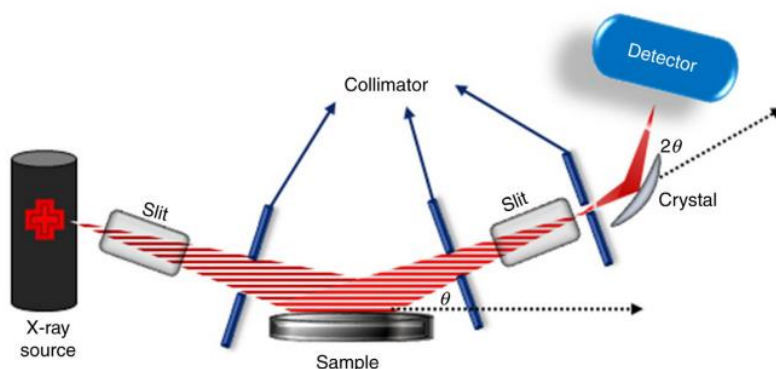
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

El haz de rayos X paralelo se genera en el instrumento XRD y se dirige a una muestra donde la dispersión de rayos X de los cristales dentro de la muestra genera un patrón XRD en polvo (Mudalige et al., 2019; Raval et al., 2019). La interferencia que ocurre debido a la dispersión de los rayos X entre sí se observa aplicando la ley de Bragg y un detector adecuadamente posicionado, y se determinan las características de la estructura cristalina del material (Raval et al., 2019). Todas las mediciones se realizan en Angstroms (1 Å=0,1 nm o 10m).

Básicamente, este instrumento incluye una fuente, óptima primaria, parte de la muestra, óptima secundaria y el detector, ver Figura 6 (Gumustas et al., 2017). Es importante con esta técnica tener alguna información sobre la composición elemental del cristal y los estándares para garantizar que se utilicen la instrumentación y el análisis correctos (Mudalige et al., 2019).

Figura 6

Elementos de la técnica de difracción de rayos X



Nota. Adaptado de Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems (p. 94), M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, B. Uslu, 2017.

1.8.1.2 Área superficial específica. La sorción de gas es una técnica que se utiliza para caracterizar materiales porosos. El gas utilizado para la fisorción es generalmente gas nitrógeno. Mediante este método se puede determinar la superficie específica de un material, la distribución del tamaño de los poros (PSD) y el volumen de estos (Sing, 1985). El procedimiento más utilizado para determinar el área superficial de un material poroso es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Brunauer, Emmet y Teller (BET) propusieron una isoterma de adsorción basada en la teoría de adsorción multimolecular para sustancias gaseosas (Brunauer et al., 1938). También, definieron cinco tipos de isotermas para un sistema de adsorción física (Khalifaoui et al., 2003).

Por otra parte, se consideraron dos regiones de presión para adsorber constituyentes de gas en adsorbentes. A las temperaturas cercanas al punto de condensación, las isotermas tenían forma cóncava para bajas presiones, y tenían forma convexa sobre el eje de presión para altas presiones (Khalifaoui et al., 2003; Mozaffari Majd et al., 2022). La capa superficial adsorbente induce dipolos eléctricos a la primera capa de adsorción y así sucesivamente la primera capa polariza las otras capas de adsorción. Hecha esta salvedad, se propusieron varias formas de la isoterma BET (Ebadi et al., 2009). Sin embargo, la forma más general del modelo BET se presenta en la ecuación 1.2 (Wjiji et al., 2019):

$$q_e = \frac{q_{m,BET} C_{BET} C_e}{(C_{s,BET} - C_e) \left[1 + (C_{s,BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_{s,BET}} \right) \right]} \quad (1.2)$$

En donde los parámetros de $q_{m,BET}$ (mg/g), $C_{s,BET}$ y C_{BET} (L/mg) se definen como la capacidad máxima de adsorción de la isoterma BET, la concentración de saturación monocapa de la isoterma y la constante de adsorción BET, respectivamente.

1.8.2 *Isotermas de adsorción*

La isoterma de adsorción describe y predice la cantidad de material adsorbido en función de la presión (o concentración) a una temperatura constante (Karri et al., 2017; Karri & Sahu, 2018; Mozaffari Majd et al., 2022). Se han realizado esfuerzos notables para modelar las isotermas de adsorción en la última década y los esfuerzos continuarán para descubrir los aspectos desconocidos de ellas (Mozaffari Majd et al., 2022).

Luego de una búsqueda bibliográfica, se mencionan los modelos de isotermas de adsorción más utilizadas en los procesos de adsorción. En todos los modelos de isoterma q_e y C_e se definen como la capacidad de adsorción de equilibrio del adsorbente y la concentración de equilibrio del adsorbato, respectivamente (Mozaffari Majd et al., 2022).

1.8.2.1 Isoterma de Langmuir. Uno de los primeros isotermas propuestos fue el modelo de isoterma de Langmuir el cual asume el adsorbato y el adsorbente de manera ideal; y este modelo se implementa para superficies homogéneas. Otro supuesto de este modelo isotérmico es la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción (Langmuir, 1916, 1918). La expresión matemática de Langmuir se describe a continuación la ecuación estándar (1.3) y linealizada (1.4) de la forma $y = ax + b$:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \rightarrow b = k_a/k_d$$

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (1.4)$$

Donde q_e es la concentración de equilibrio de la fase adsorbente del adsorbato ($mg \cdot L^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio en fase acuosa de adsorbato ($mg \cdot L^{-1}$), Q^0 o q_m es

la capacidad de adsorción de la monocapa ($mg \cdot g^{-1}$) y b es la constante de Langmuir que relaciona la constante de velocidad con respecto para la adsorción, k_a y para la desorción, k_d .

1.8.2.2 Isotherma de Freundlich. La isoterma de Freundlich es el primer modelo de isoterma propuesto por Herber Freundlich basado en resultados experimentales. Este modelo es aplicable en los estudios de adsorción sobre superficies rugosas y multisitio (heterógenos) (Freundlich, 1906). Además, es un modelo empírico para el equilibrio de adsorción no ideal entre un líquido o gas y un material sólido (Bruggen, 2014). En sí, explica la adsorción heterogénea y multicapa de moléculas a la superficie adsorbente. Incluso, se utiliza para describir los equilibrios de adsorción entre una membrana y una solución de alimentación para los fenómenos como el ensuciamiento de la membrana y los impactos de ruptura debidos a la desorción (Bruggen, 2014). La ecuación de Freundlich se expresa de manera estándar (1.5) y lineal (1.6) cuando se escribe en forma logarítmica:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido en equilibrio (mg/g), K_F es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción, $1/n$ es una constante empírica que señala la intensidad de adsorción del sistema y C_e es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución. (Mu & Sun, 2019, p. 369).

1.8.2.3 Isotherma Temkin. Es un modelo que considera que el efecto del calor de adsorción disminuye linealmente con el aumento de la cobertura de la capa de moléculas adsorbidas (Kecili & Hussain, 2018, p. 92). La isoterma de Temkin se aplica para describir la adsorción en una superficie heterogénea y, además, para caracterizar la adsorción como una distribución uniforme de la energía de enlace hasta que alcance una energía máxima de enlace (Kecili & Hussain, 2018, p. 93). La ecuación de Temkin se expresa de dos formas estándar (1.7) y lineal (1.8) a continuación.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(AC_e) \quad (1.7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.8)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin (K), R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), b_T es la constante de Temkin (J/mol) que depende del calor de adsorción, y A es la constante de adsorción de equilibrio que corresponde a la energía máxima de adsorción (L/mg).

1.8.3 Modelos cinéticos de adsorción

Los modelos de adsorción explican, representan y predicen el comportamiento experimental de la interacción adsorbato-adsorbente (mecanismo de reacción), mientras que las ecuaciones empíricas reflejan las curvas experimentales (Unuabonah et al., 2018).

1.8.3.1 Cinética de pseudo-primer orden (Modelo de Lagergren). El modelo de pseudo-primer orden de Lagergren es el que indica que la tasa de cambio de absorción de soluto con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia en la concentración de saturación y la cantidad de absorción de sólidos en el tiempo (Sahoo & Prelot, 2020). Esta ecuación de velocidad de pseudo-primer orden se aplica en la etapa inicial de un proceso de adsorción y se utiliza cuando la adsorción ocurre por difusión a través de la interfase (Sahoo & Prelot, 2020). Se describe mediante la siguiente forma derivada (1.9) y linealizada (1.10):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.9)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.10)$$

Donde q_e y q_t son la cantidad adsorbida en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente (mg/g); k_1 es la constante de velocidad de equilibrio (L/min).

1.8.3.2 Cinética de pseudo-segundo orden (Modelo de Ho). El modelo de pseudo-segundo orden de Ho establece que la quimisorción es el paso que limita la velocidad y la capacidad de adsorción depende de los sitios superficiales activos en el adsorbente (S. S. Ray et al., 2020). Esta cinética se utiliza para calcular la capacidad de adsorción de equilibrio y para estudiar la cinética de adsorción para soluciones poco concentradas. Este modelo se expresa en forma derivada (1.11) y lineal (1.12).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \rightarrow \quad h = k_2 q_e^2$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (1.12)$$

Donde h es la tasa de sorción inicial; q_e es la cantidad de la sustancia adsorbida en el equilibrio (mg/g), y k_2 es la constante de velocidad de equilibrio del modelo de pseudo-segundo orden ($g/mg \text{ min}$).

1.8.3.3 Cinética de Elovich. La ecuación de Elovich explica la naturaleza química de la cinética de adsorción sin desorción y para describir la cinética de segundo orden tomando que la superficie es energéticamente heterogénea (S. S. Ray et al., 2020; Sahoo & Prelot, 2020). La cinética de Elovich se expresa con la ecuación en forma derivada (1.13) y lineal (1.14).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.13)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.14)$$

En donde α y β son la tasa de adsorción inicial ($mg/g/min$) y la constante de Elovich (g/mg).

1.8.3.4 Modelo de difusión intraparticular. El modelo cinético de difusión intraparticular se aplica para los materiales porosos y la difusión del adsorbato en los poros de diferente tamaño es a través de la fisisorción (S. S. Ray et al., 2020, p. 114). Esta difusión es el paso que limita la velocidad durante el transporte de moléculas/iones de adsorbato desde la solución a granel hasta la superficie sólida del adsorbente. Se expresa con la siguiente ecuación (1.15):

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.15)$$

Donde k_p es la constante de velocidad de difusión intraparticular ($\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2}/\text{g}$) y C es la constante de intercepción.

1.8.3.5 Modelo cinética de difusión de película (film diffusion). El modelo de difusión de película es aquel que indica que la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente en solución es igual a la velocidad de difusión del adsorbato a través de la película líquida (S. S. Ray et al., 2020, p. 114). Esta cinética de difusión de película líquida sirve para determinar la velocidad y puede expresarse mediante la ecuación (1.16) en forma lineal:

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (1.16)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad y \quad k_f = \frac{D_f C_s}{hr C_z} t$$

Donde F es la consecución fraccional, C_s es la concentración de iones en la solución (mg/L) y C_z es la concentración de iones en el adsorbente (mg/kg), k_f es la constante de la cinética de difusión de la película líquida, min^{-1} . D_f es el coeficiente efectivo de difusión de la película líquida, r es el radio medio de las partículas adsorbentes ($1 \times 10^{-7} \text{ m}$), h es el espesor de las partículas adsorbentes para soluciones poco agitadas (10^{-6} m) (Elsellami et al., 2015; Jaramillo-Fierro et al., 2021).

1.8.3.6 Modelo de difusión particular (particle diffusion). El modelo de difusión de partículas homogéneas es aquel donde el paso de sorción determina la velocidad se describe mediante la difusión de iones en las perlas absorbentes (El-Naggar et al., 2012, p. 116). Además, la velocidad de difusión de las partículas es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro medio de la partícula (Kotze et al., 2005, p. 596). Si la difusión de partículas controla (D_p), la tasa de adsorción se describe usando la ecuación (1.17) (Elsellami et al., 2015).

$$-\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{2\pi^2 D_p}{r^2} t \quad (1.17)$$

Donde D_p es el coeficiente de difusión de la fase adsorbente ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) y t es el tiempo de contacto (min).

Capítulo dos

Metodología

2.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

El GO se obtuvo por el método de Hummers modificado (J. Chen et al., 2013). Inicialmente, se pesó 3.0 g de grafito en polvo y se adicionó 70 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), bajo agitación. Luego, se agregó lentamente 9.0 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) con vigorosa agitación en un baño de hielo durante 30 min, manteniendo una temperatura menor $20^\circ C$. Seguidamente, se transfirió la solución a un baño María agitando vigorosamente hasta mantener una temperatura igual a $50^\circ C$ por 30 min. Después, se añadió 150 ml de agua (H_2O) destilada y la solución se agitó vigorosamente durante 20 min conservando una temperatura no superior a $90^\circ C$. Adicionalmente, se agregó 500 ml de H_2O y lentamente 15 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%. Al instante, se observó que la solución cambió de marrón oscuro a amarillo y se dejó en reposo a la solución previamente encubierta con papel aluminio durante 12 horas.

Al cabo de 12 horas, se decantó la solución para eliminar los ácidos, con ayuda de una pipeta graduada de 25 ml y un gotero, dejando el precipitado en el fondo. Posteriormente, se dividió en partes iguales el precipitado y se centrifugó a 1000 rpm por 12 min. Con una micropipeta, se eliminó el líquido separado que pertenece a los ácidos, y se lavó con 15 ml de ácido clorhídrico (HCl) (1:10) seguido de centrifugación por dos veces más. Nuevamente, se centrifugó con H_2O a 1000 rpm por 12 min hasta alcanzar un pH de 6 - 7. En el caso de no subir el pH, luego de varias lavadas, se preparó una solución de hidróxido de potasio (KOH) 10% en 250 ml. Seguidamente, se lavó cinco veces con H_2O y se centrifugó a 1000 rpm durante 12 min, hasta eliminar las sales formadas. Después de eso, la muestra se transfirió a un vaso de precipitación y secó $100^\circ C$ en la estufa por 24 h.

2.2 Síntesis de ZnTiO₃/TiO₂ (ZTO/TO)

2.2.1 Preparación de la solución de titanio

Se mezcló 35 ml de isopropóxido de titanio (TiIPO) y 15 ml de alcohol isopropílico (iPrOH) a 50°C y en agitación constante, procurando mantener cubierta la solución con Parafilm.

2.2.2 Preparación de la solución de zinc

Se pesó 8.39 g de acetato de zinc dihidratado (AZn) y se disolvió en 10 ml de agua estequiométrica con agitación hasta una disolución total. Luego, se añadió 10 ml de iPrOH y se cubrió la solución con Parafilm a 50°C.

2.2.3 Síntesis de ZTO/TO

El fotocatalizador híbrido se sintetizó mediante el método sol-gel (Kang et al., 2018). En el vaso de precipitación que contiene la solución de titanio, se añadió lentamente (gota a gota) la solución de zinc, usando la relación molar de ZnO/TiO₂ de 1:3. La cantidad de agua de la solución fue estequiométrica para hidrolizar las moléculas de TiIPO, y la proporción de agua/iPrOH fue de 50% v/v. La mezcla se mantuvo en agitación a 50°C hasta la formación del precipitado. El precipitado se secó a 90°C en la estufa durante 24 h. Posteriormente, se calcinó a 500°C por 4 h con una rampa de 2 °C/min. Finalmente, el catalizador fue triturado y caracterizado por DRX.

2.3 Síntesis del composite (ZTO/TO/GO)

El composite se sintetizó mediante un método hidrotermal (Kang et al., 2018). Inicialmente, se pesó 100 mg de GO, que se obtuvo previamente. Luego, se adicionó 40 ml H₂O al polvo de GO, y se sonicó durante 2 horas, procurando mantener cubierta la solución con Parafilm. Después de este tiempo, se añadió 80 ml de H₂O y 40 ml de etanol (C₂H₅OH), y se sonicó la solución por 2 horas más para conseguir una buena dispersión. Más tarde, se agregó 500 mg de ZTO/TO obtenido por el método sol-gel y se agitó la solución a temperatura ambiente en la placa calefactora durante 24 horas. Al cabo de 24 horas, se transfirió la solución a un reactor autoclave de 300 ml a 100°C y 21 psia por 24 horas. Posteriormente, el composite se trasladó a un vaso de precipitación de 500 ml. Sin embargo, para no perder

muestra se añadió una cantidad mínima de H₂O y se dejó evaporar en la estufa a 100°C aproximadamente 24 horas. Finalmente, se colocó en un tubo de muestra de polipropileno para el análisis por DRX.

2.4 Caracterización del GO, ZTO/TO y ZTO/TO/GO

La caracterización de los componentes individuales (ZnTiO₃/TiO₂ y GO) como del composite (ZnTiO₃/TiO₂/GO) permitió el análisis cuantitativo y cualitativo. Para la caracterización se empleó la técnica de difracción de rayos x y el área superficial específica.

2.4.1 Difracción de Rayos X

La identificación de las fases cristalográficas se realizó en el equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker D8 Advance que se encuentra en el Laboratorio de Física de la UTPL, con el fin de observar los cambios estructurales en el grafeno cuando se combinó con ZTO/TO. Para el análisis, se utilizó 2.0 g de muestra (GO, ZTO/TO y ZTO/TO/GO) seca y los difractogramas obtenidos se utilizó el software HighScore Plus y Origin.

2.4.2 Área superficial específica

La determinación del área superficial específica (m²/g) se efectuó en el equipo Chemisorb 2720 que se encuentra disponible en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la UTPL. Para esta caracterización se necesitó 0.1 g de muestra (GO y ZTO/TO/GO) seca y una mezcla de 70% He y 30% N₂ para la adsorción. Este equipo empleó el método BET (un solo punto) mediante el cual la cantidad de gas adsorbida o desorbida de la superficie de la muestra fue monitoreada por un detector de conductividad térmica (TCD). El análisis terminó cuando la cola de la curva de adsorción de N₂ se mantuvo constante por unos minutos aproximadamente.

2.5 Evaluación de la capacidad de adsorción de azul de metileno (MB)

2.5.1 Determinación de la curva de calibración del MB

Se preparó la solución madre (500 ppm en 1 L) usando la fórmula (2.1) de la concentración partes por millón (ppm):

$$ppm = \frac{m_{\text{solute}} (mg)}{V_{\text{solución}} (L)} \quad (2.1)$$

Obteniéndose como resultado 500 mg de MB. Posteriormente, se preparó las soluciones patrón de 50, 25, 10, 5, 2.5, 1, 0.5 y 0.25 ppm, y el blanco en un volumen de 25 ml partiendo de la solución madre preparada previamente. Dicho cálculo se obtuvo empleando la fórmula de diluciones (2.2):

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (2.2)$$

Una vez preparadas las soluciones, se midió la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 623 nm. Finalmente, los datos de absorbancia se graficaron junto con la concentración de cada solución patrón, para obtener la curva de calibración del colorante a analizar.

2.5.2 Determinación del punto de carga cero (PZC)

La determinación del PZC se realizó del material adsorbente (GO) y composite (ZTO/TO/GO). Se colocaron 50 ml de agua destilada en vasos de precipitación de 100 ml, ajustando el pH de cada solución desde 3 hasta 12 unidades, empleando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Luego, se añadieron 0.1 g de muestra del material adsorbente y bifuncional (GO y ZTO/TO/GO). Seguidamente, se dejó 24 horas en el agitador rotatorio Heidolph Reax 2, a temperatura ambiente. Una vez transcurrido ese tiempo, se centrifugó a 10000 rpm por 7 minutos en la centrifuga Sigma 2-16P. Finalmente, se midió el valor del pH, obteniéndose así la curva de pH final en función del pH inicial que corta con la diagonal corresponde al PZC.

2.5.3 Efecto del pH

Partiendo de la solución madre (500 ppm), se preparó una solución de 10 ppm de MB en 500 ml. En vasos de precipitación, se colocó 50 ml de dicha solución preparada, ajustando al mismo pH del PZC (3 hasta 12 unidades), empleando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Luego, se añadieron 100 mg de muestra (GO y ZTO/TO/GO). Seguidamente, se dejó 24 horas bajo agitación a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, se midió el valor del pH final.

2.5.4 Efecto de la concentración

Partiendo de la solución madre (500 ppm), se preparó soluciones a diferentes concentraciones de MB: 22.40, 20.60, 16.49, 11.56, 6.92, 5.36, 2.75 y 1.56 ppm para el GO y composite. En vasos de precipitación, se colocó 50 ml de cada solución preparada, ajustando el pH hasta 5-6. Luego, se registró la concentración inicial de las soluciones y se añadió 50 ppm de catalizador (GO y ZTO/TO/GO). En el caso del GO, se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h para las tres primeras soluciones, 20 h para la concentración de 11.56 ppm y 75 min para las cuatro concentraciones restantes. Mientras que el composite durante 24 h las seis primeras soluciones y 20 h para las dos restantes. Al cabo de este tiempo, se midió la concentración final empleando el espectrofotómetro.

2.5.5 Isotermas de adsorción

Este análisis permitió determinar las isotermas de adsorción que mejor se ajustaron al comportamiento de los materiales. Se realizó experimentos en un sistema tipo Batch preparando 500 ml de solución del colorante a las siguientes concentraciones: 22.40, 20.60, 16.49, 11.56, 6.92, 5.36, 2.75 y 1.56 ppm para el GO y composite. A cada solución se reguló el pH de 5-6, se añadieron 50 ppm de cada catalizador y se sometieron en agitación durante 24 h. Luego, se filtró la solución para medir la absorbancia final empleando el espectrofotómetro. La cantidad de adsorción de MB en el equilibrio y el porcentaje de remoción con la ecuación 2.3 se graficaron con respecto a la variable del tiempo.

$$\% R_{MB} = \frac{C_{0,MB} - C_{f,MB}}{C_{0,MB}} \times 100 \quad (2.3)$$

En donde: $\% R_{MB}$ es el porcentaje de remoción de MB, $C_{0,MB}$ es la concentración inicial y $C_{f,MB}$ es la concentración final de MB.

La cantidad de MB absorbido se calculó mediante la ecuación 2.4.

$$Q_e = \frac{C_{0,MB} - C_{f,MB}}{m} \times V \quad (2.4)$$

En donde: m es la masa de adsorbente expresada en gramos (g), V es el volumen de la solución expresada en litros (L).

2.5.6 Cinética de adsorción

Los catalizadores (200 mg/L) se pusieron en contacto con una solución de MB a una concentración de 20 ppm. Se tomaron alícuotas de 1 ml en los tiempos de 0, 15, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 min, hasta observar que la remoción alcance el equilibrio. Por último, se ajustaron los datos a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich, difusión intraparticular, difusión de película y difusión particular.

Capítulo tres

Resultados y discusiones

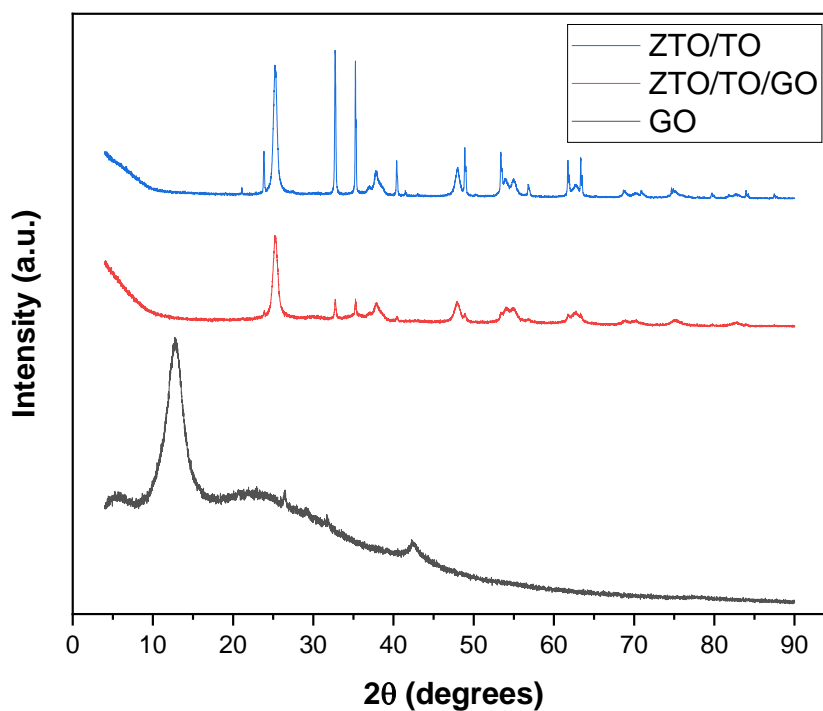
3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.1.1 Difracción de Rayos X

Sabiendo que existen pocos estudios sobre el nuevo composite, se sintetizó siete veces a las mismas condiciones de operación (100°C y 21 psia) (Kang et al., 2018) obteniéndose con éxito la reacción de síntesis del nanocompuesto. En la Figura 7 se muestran los patrones de DRX de GO, ZnTiO₃/TiO₂ (ZTO/TO) y ZnTiO₃/TiO₂/GO (ZTO/TO/GO). El óxido de grafeno (GO) presentó un pico característico que se desplaza a valores de 2θ, cercanos a 12° este valor corresponde al plano (001) (Qiaoling et al., 2019; Zolezzi Iturra, 2017), este valor es similar al pico de difracción de 10.7° que se asigna a las láminas de GO reportado por (Arabpour et al., 2021).

Figura 7

Patrón de difracción de rayos X (DRX) de los componentes individuales y composite



La información estructural del composite sintetizado se evidenció con el debilitamiento de la intensidad del pico (001) correspondiente al GO en el composite se debe a la reducción de parte del grupo que contiene oxígeno del GO a altas temperaturas (Qiaoling et al., 2019). Asimismo, se observan los picos de difracción prominentes de ZnTiO_3 y TiO_2 (Jaramillo-Fierro et al., 2020). Por lo tanto, se puede concluir que el material compuesto desarrollado contiene dos formas cristalinas: fase anatasa y fase rutilo según lo reporta Qiaoling et al. (2019).

3.1.2 Área superficial específica

El GO seco fue de bajo peso lo que provocó que se cargue por la corriente de N_2 , y por tanto no se determinó el área superficial mediante el método BET. Sin embargo, en la literatura la monocapa de GO tiene un área superficial específica alta de alrededor de 2-1000 m^2/g (Q. Xu et al., 2013) que comparando con 2630 m^2/g (S. Zhang et al., 2020) es mucho mayor.

El ZTO/TO sintetizado se calcinó a 500°C y presentó un área superficial de 178.40 m^2/g . Se demostró que un material similar al sintetizado en el presente estudio tenía un área superficial menor de 76.25 m^2/g (H. Y. Wang et al., 2010). En otra investigación, el sistema ZnO/TiO_2 alcanzó un área superficial alta en el rango de 122-392 m^2/g (Cheng et al., 2016).

A diferencia de los materiales individuales, un área superficial específica de 111.84 m^2/g para el material compuesto preparado por el método hidrotérmal. En una investigación diferente al presente estudio, el GO fue acoplado a TiO_2 a diferentes proporciones lográndose un área superficial en el rango de 63.8-134.6 m^2/g (Qiaoling et al., 2019).

Basándose en la literatura se puede concluir que la mejora de los parámetros de la estructura cristalina del composite está relacionada con la disminución del área superficial (Kubiak et al., 2019).

3.2 Estudio de adsorción

3.2.1 Curva de calibración

Se utilizó el método espectrofotométrico UV-vis para analizar el azul de metileno (MB) en diferentes soluciones (0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 y 50 ppm) partiendo de una solución madre de 500 ppm de MB. Se construyó una curva de calibración (ver Figura 8) trazando la

absorbancia en función de las concentraciones respectivas de MB. La ecuación de la recta que ajustó los puntos experimentales presentó un coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.9987 y se muestra en la ecuación 3.1, por lo tanto, se consideró como admitida la ecuación.

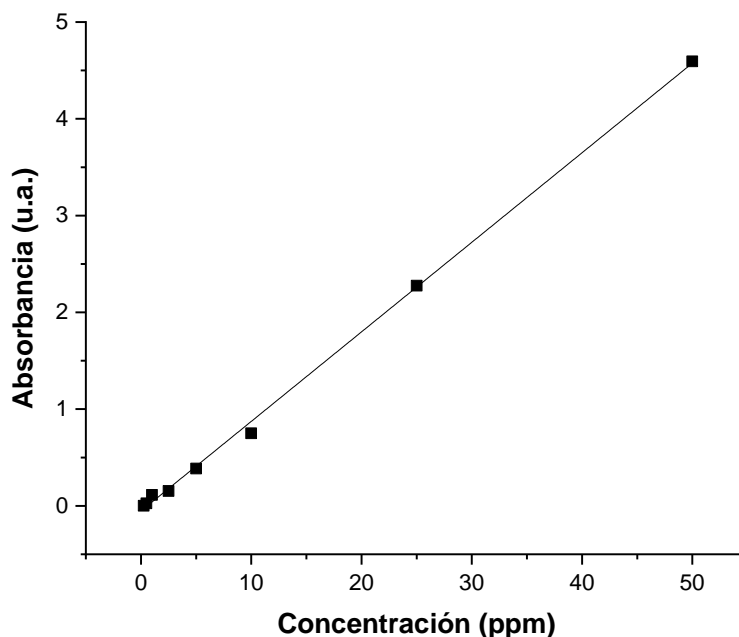
$$y = 0.0926x - 0.0527 \quad (3.1)$$

Donde y es la absorbancia y x (ppm) es la concentración de MB. Despejando la x se tiene la ecuación 3.2:

$$x = \frac{y + 0.0527}{0.0926} \quad (3.2)$$

Figura 8

Curva de calibración para el análisis de MB



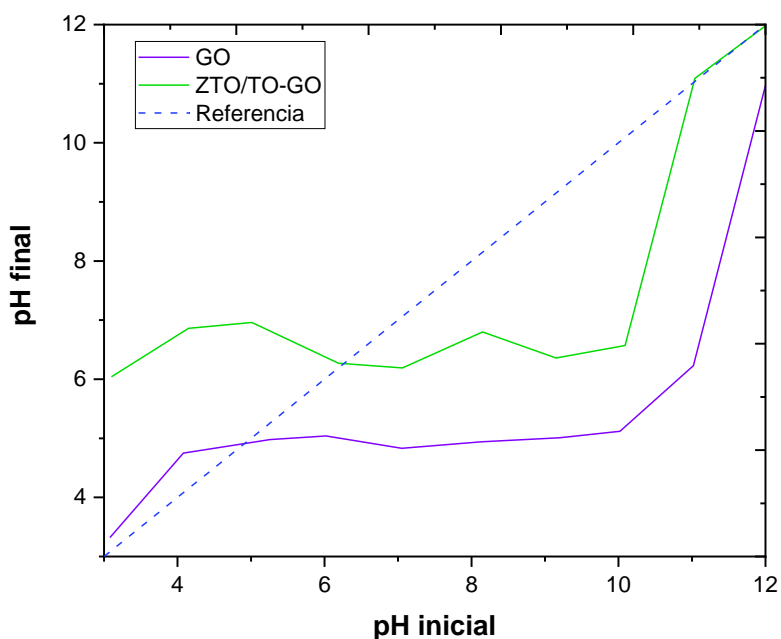
3.2.2 Punto de carga cero (PZC)

Se determinó el PZC del pH de los adsorbentes para evaluar sus cargas superficiales y las curvas experimentales (gráficas de pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$) se muestran en la Figura 9. Se espera que la superficie de los adsorbentes se cargue negativamente cuando el pH de la solución acuosa es superior al PZC, lo que conduce a interacciones electroestáticas favorables con los cationes (Chaabane et al., 2020) como el MB y se obtuvo un PZC de pH de 5 para el GO, pero aumento alrededor de pH 6.19 con la presencia del ZTO/TO (PZC pH

= 7) para la formación del composite. Además, se investigó que en el GO es estable a valores de pH entre 4 y 10 (Gao et al., 2017).

Figura 9

Punto de carga cero del GO y ZTO/TO/GO



3.2.3 Efecto del pH

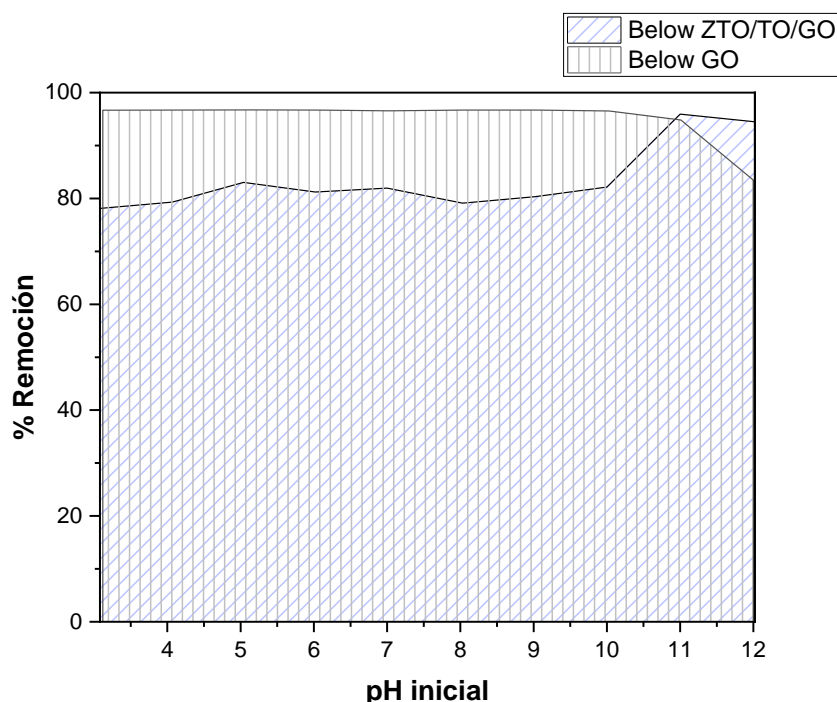
En el proceso de adsorción en función del pH depende de la temperatura de la solución del colorante. A valores altos de temperatura, la remoción mejora aumentando la capa superficial y la creación de sitios activos favoreciendo la reacción endotérmica (Brown, 2020). No obstante, en este estudio se trabajó a temperatura ambiente con una concentración de 15 ppm del colorante.

La evaluación de la influencia del pH en la adsorción con el composite (ver Figura 10) mostró que el MB catiónico adsorbe mejor en pH básico (10) por encima del PZC. A diferencia del GO reveló que el colorante adsorbió excelente en pH ácidos (<3) por debajo del PZC. Por lo tanto, cuando el pH de la solución del colorante aumentaba, la adsorción de las moléculas de MB con carga positiva se potenciaba (Dang Son et al., 2016).

Por otro lado, no se observó buena adsorción a pH 11-12 con ambos, lo que podría deberse probablemente a la hidrólisis del GO a pH alto y a la creación de sitios cargados positivamente en el GO (Batzias & Sidiras, 2007; Chia et al., 2013). Esta situación dio lugar a una repulsión electrostática entre las moléculas de GO y MB (Chia et al., 2013). Asimismo, la estructura molecular del MB podría modificarse aun pH alto debido a la desmetilación escalonada (Batzias & Sidiras, 2007). La adsorción de colorantes catiónicos a pH > PZC es deseable debido al grupo funcional, grupo OH⁻ (Soltani et al., 2021). Por lo tanto, se seleccionó el pH de 6 que se encuentra la solución del colorante preparada para los experimentos de adsorción posteriores.

Figura 10

Porcentaje de remoción del MB en función del pH



3.2.4 Efecto de la concentración de MB

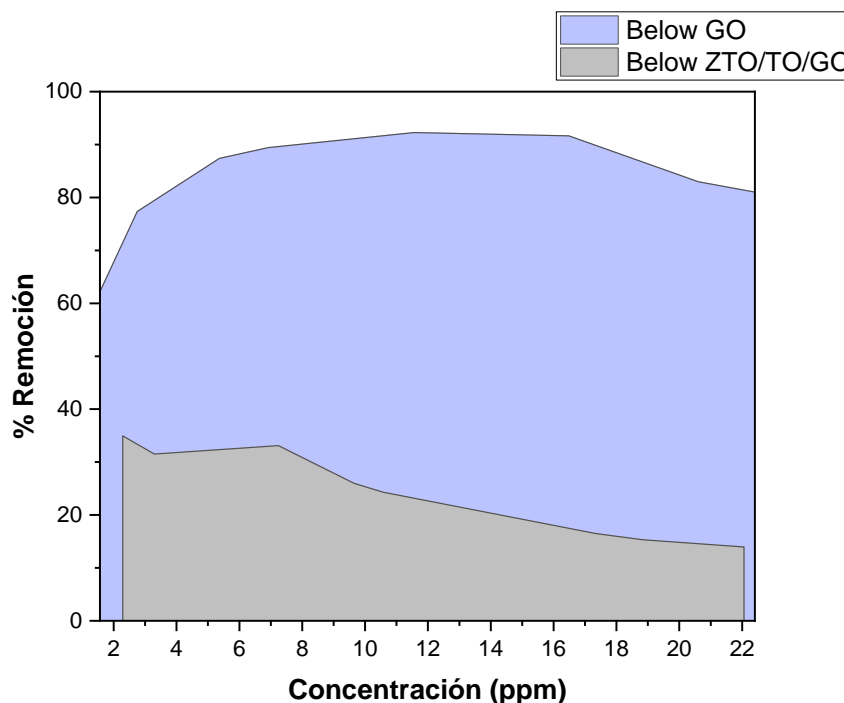
El efecto de la concentración de colorante inicial está estrechamente relacionado con la concentración de colorante y los sitios presentes en la superficie adsorbente (Soltani et al., 2021). En la Figura 11 se muestra como el porcentaje de remoción del colorante decrece al aumentar la concentración inicial del MB, lo que conduce a una saturación de los sitios de

adsorción en la superficie de los adsorbentes y por ende la capacidad de adsorción (Dang Son et al., 2016). Por una parte, el composite presentó menor porcentaje de remoción con respecto al GO (92.27%) que alcanzó el equilibrio después de 20 h a una concentración de 11.56 ppm de MB.

Sin embargo, no se descarta la capacidad de adsorción que tiene el nuevo material compuesto ya que al estar dopado con óxido de grafeno según la literatura es capaz de degradar y adsorber colorantes de aguas residuales (Gautam & Chattopadhyaya, 2016).

Figura 11

Porcentaje de remoción del MB en función de la concentración



3.2.5 Isotermas de adsorción

El estudio de adsorción se llevó a cabo utilizando GO y ZTO/TO/GO como adsorbentes. Las cantidades de MB adsorbidas en los materiales adsorbentes se calcularon midiendo la absorbancia de $\lambda = 623$ nm para MB. Los efectos de los parámetros antes mencionados se estudiaron de forma sistemática. En este estudio se describe como se llevó a cabo el proceso de adsorción y la interacción del adsorbato (MB) con los adsorbentes. La capacidad máxima de adsorción de los adsorbentes se puede obtener utilizando isotermas

de equilibrio a diferentes concentraciones iniciales de MB: 22.40, 20.60, 16.49, 11.56, 6.92, 5.36, 2.75 y 1.56 ppm.

Por un lado, las tres concentraciones altas llegaron al equilibrio en 24 h, la concentración de 6.92 ppm en 20 h mientras que las cuatro últimas en 75 min, esto se evidencia por lo antes discutido en el apartado 3.2.4.

El ajuste de los datos experimentales se presenta en la Figura 12, 13 y 14 de acuerdo con las ecuaciones 1.4, 1.6 y 1.8 mostradas en el capítulo uno para los modelos de isoterma; Langmuir, Freundlich y Temkin, siendo la última que presentó un mejor ajuste para el GO obteniéndose un coeficiente de correlacional lineal (R^2) cercano a 1. En el caso del composite, se logró un mayor ajuste con la isoterma de Langmuir.

Figura 12

Modelo de Langmuir

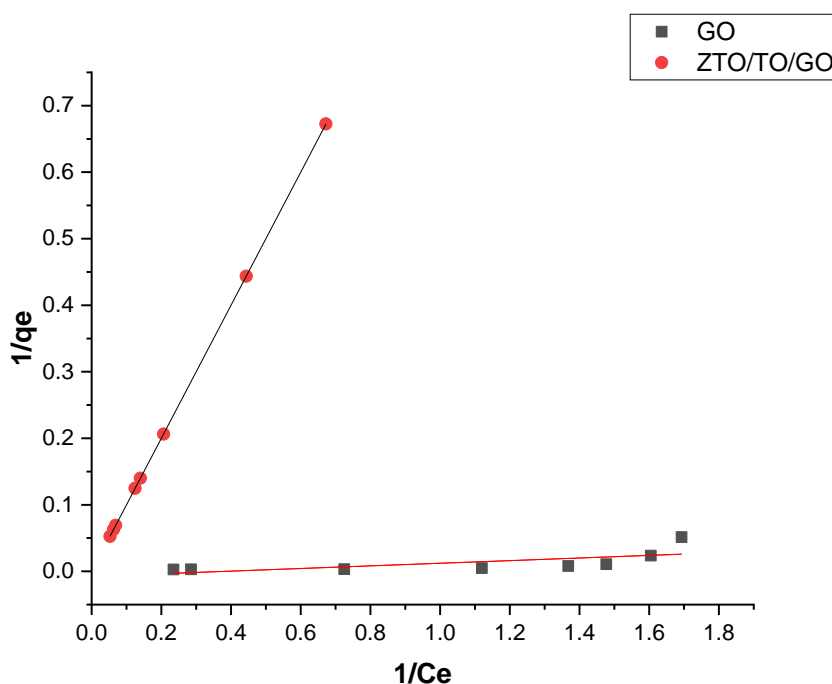
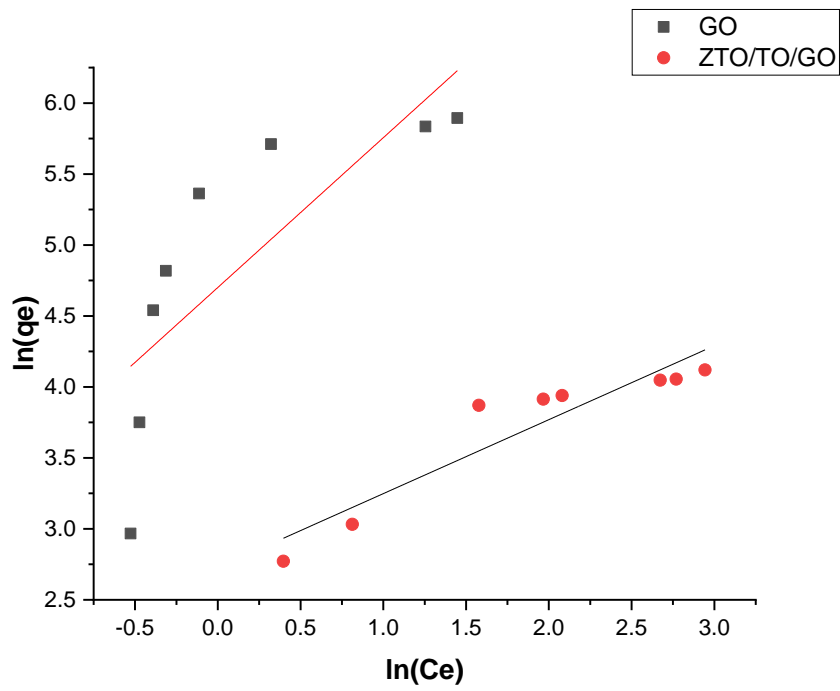
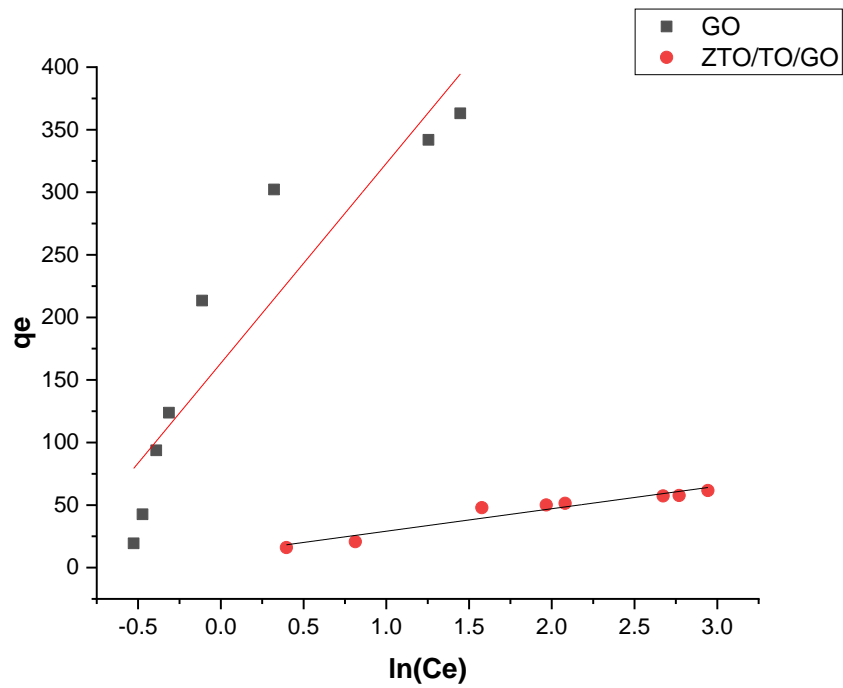


Figura 13*Modelo de Freundlich***Figura 14***Modelo de Temkin*

Los parámetros calculados a partir de las isotermas se presentan en la Tabla 3.2-1. La isoterma de Langmuir presentó un factor de separación (R_L) de 0.2516, caracterizando un comportamiento de adsorción favorable ($0 < R_L < 1$) (Khatib et al., 2022) para el composite. Este modelo representa la adsorción en monocapa en superficies homogéneas con una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de 95.16 mg/g.

Una investigación desarrollo el composite GO/SiO₂ alcanzando una adsorción favorable (0.007-0.700) y una capacidad máxima de adsorción de 555.5 mg/g (Dan et al., 2023). Sin embargo, la eficiencia de adsorción del composite se puede mejorar con la degradación fotocatalítica (Kang et al., 2018).

Comparando con otros estudios el GO presenta un modelo de Temkin (Araujo et al., 2018) similar al que se tiene en este estudio concluyendo que existe una máxima adsorción de MB. Este modelo tiene en cuenta los efectos de las interacciones indirectas adsorbato/adsorbato en el proceso de adsorción y supone que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente como resultado el incremento de la cobertura superficial (Ayawei et al., 2017).

Tabla 2

Valores de los parámetros de ajuste de los modelos isotérmicos de MB

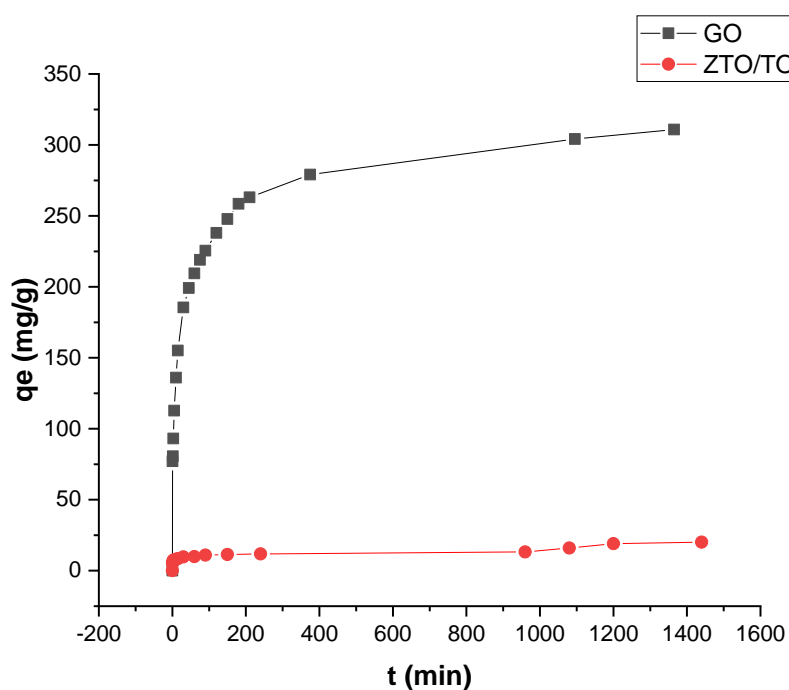
Modelo	Parámetros	Adsorbentes	
		GO	ZTO/TO/GO
Temkin	B =	159.71	17.97
	K_T (L/mg) =	2.78	1.86
	R^2 =	0.85	0.93
Freundlich	n =	0.95	1.92
	1/n =	1.06	0.52
	K_F (mg/g) / (mg/L) ^(1/n) =	110.02	15.29
	R^2 =	0.61	0.88
Langmuir	q_{max} (mg/g) =	-132.62	95.16
	K_L (L/mg) =	-0.38	0.13
	R^2 =	0.46	0.97

3.2.6 Cinética de adsorción

Se estudió la cinética de adsorción de una solución acuosa de AM de 16.49 y 2.29 de ppm utilizando el GO y ZTO/TO/GO, respectivamente, para determinar el orden y la constante de velocidad de la reacción donde se analizó la cantidad de MB adsorbido q_e (mg/g) en función del tiempo a temperatura ambiente. El equilibrio de la reacción se alcanzó en 1095 min y 1440 min para el GO y ZTO/TO/GO, respectivamente. El progreso de remoción de ambos experimentos se presenta en la Figura 15.

Figura 15

Cinética de adsorción de MB



En la Figura 16, 17 y 18 se observa el ajuste de los datos experimentales en base a las ecuaciones 1.10, 1.12, 1.14 y 1.15 presentadas en el capítulo uno. Los modelos cinéticos de adsorción que se aplicaron son pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich; como los modelos de difusión intraparticular, de película y particular, siendo el modelo de PSO que representó el mejor ajuste para los datos cinéticos de ambos adsorbentes ya que los coeficientes de regresión (R^2) obtenidos son cercanos a 1.

Figura 16

Modelo cinético de pseudo primer orden (PFO)

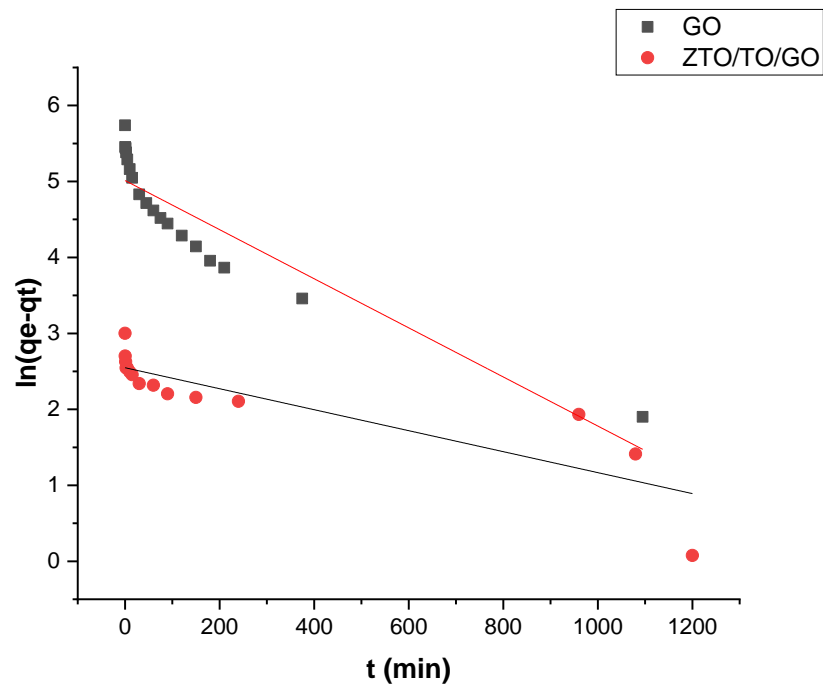


Figura 17

Modelo cinético de pseudo segundo orden (PSO)

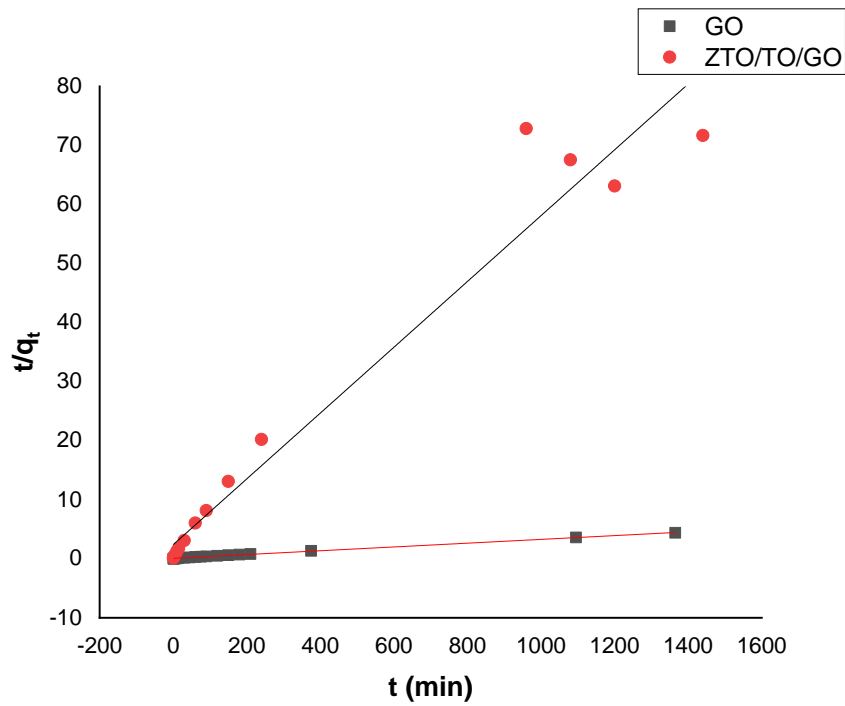
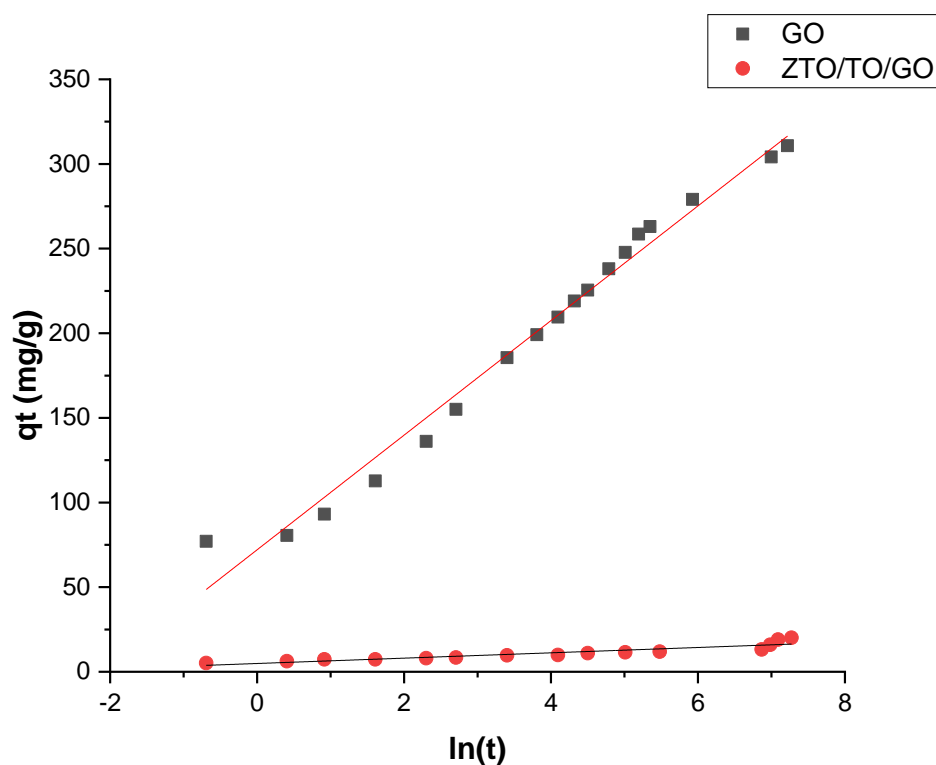


Figura 18

Cinética de Elovich



Los parámetros de los modelos cinéticos se muestran en la Tabla 3. El modelo de PSO depende tanto de la cantidad de moléculas de colorante adsorbidas en la superficie del adsorbente como de la adsorbida en el equilibrio (Chia et al., 2013). La cantidad adsorbida en el equilibrio (q_e) fue 311.99 mg/g para el GO con relación al composite fue mayor.

Tabla 3

Valores de los parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de MB

Adsorbentes	PFO			PSO			Elovich		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2	β (mg//g)	α (g/mg.min)	R^2
GO	3.23E-03	310.80	0.83	-3.21E-03	311.99	1.00	33.86	72.06	0.98
ZTO/TO/GO	1.38E-03	20.09	0.75	-5.57E-02	17.94	0.96	1.58	4.90	0.85

Araujo et al. (2018) reportó que el GO se ajustó mejor a un modelo cinético de PSO al experimentar en una solución de MB en un rango de pH de 4-6. Por otro lado, Qiaoling et

al. (2019) realizó un estudio para la remoción del mismo colorante aplicando la degradación fotocatalítica y el proceso de adsorción, demostrándose que la adsorción fue multicapa y la cinética de adsorción corresponde al modelo de cinético de PSO similar a este estudio.

Además, los resultados del ajuste del modelo de difusión intraparticular (ver Figura 19 y 20) mostraron que la curva de difusión interna estaba compuesta por tres líneas rectas para ambos adsorbentes con diferentes relaciones lineales en todo el intervalo de tiempo.

La difusión intraparticular no fue el único paso restrictivo durante el proceso de adsorción ya que el modelo demostró la presencia de adsorción en múltiples etapas. Entonces, la adsorción de MB en el ZTO/TO/GO y GO se definió por tres etapas diferentes; una etapa que comenzó con una velocidad rápida, otra más lenta y una última de equilibrio.

En la primera etapa, la adsorción es superficial, es decir, la difusión de las moléculas de MB desde la película líquida en la superficie de los adsorbentes hasta la superficie exterior de ZTO/TO/GO y GO. En la segunda etapa, la velocidad de difusión fue lenta, por lo que la adsorción fue ratificada por la difusión intraparticular. En la última fase, el equilibrio se caracterizó por la disminución de la concentración de MB en la solución acuosa y a su vez la reducción de sitios activos en los adsorbentes.

Tabla 4

Valores de los parámetros de los modelos de difusión de MB

Modelo	Parámetro	Adsorbentes	
		GO	ZTO/TO/GO
Intraparticular	$Kt_{,1}$ (mg/g.min ^{1/2})	231.45	35.29
	$Kt_{,2}$ (mg/g.min ^{1/2})	66.85	3.67
	$Kt_{,3}$ (mg/g.min ^{1/2})	15.87	0.75
Film diffusion	K_f	3.23E-03	1.38E-03
	D_f (m ² /min)	6.09E-12	1.2E-12
	R^2	0.89	0.75
Particle diffusion	K_p	1.42E-03	5.55E-04
	D_p (m ² /min)	1.437E-18	5.618E-19
	R^2	0.91	0.73

En la Tabla 4 se observa los valores de los coeficientes de difusión efectivos (D_p y D_f). Las constantes de velocidad de difusión en este estudio son mayores en comparación con otros adsorbentes de MB como zeolitas acopladas a metales, ya que no se encontró recientemente información comparable sobre materiales $ZnTiO_3/TiO_2$ dopados por GO.

Sin embargo, Qiaoling et al. (2019) reportó que el proceso de adsorción del azul de metileno por el GO/TiO_2 se divide en dos etapas y la constante de velocidad de difusión que controló dicho proceso fue la de menor valor. Por tanto, la adsorción de iones de MB por GO y $ZTO/TO/GO$ se rige por los modelos de difusión intraparticular, de película y particular; además del modelo cinético de PSO.

Figura 19

Modelo cinético de difusión intraparticular del ZTO/TO/GO

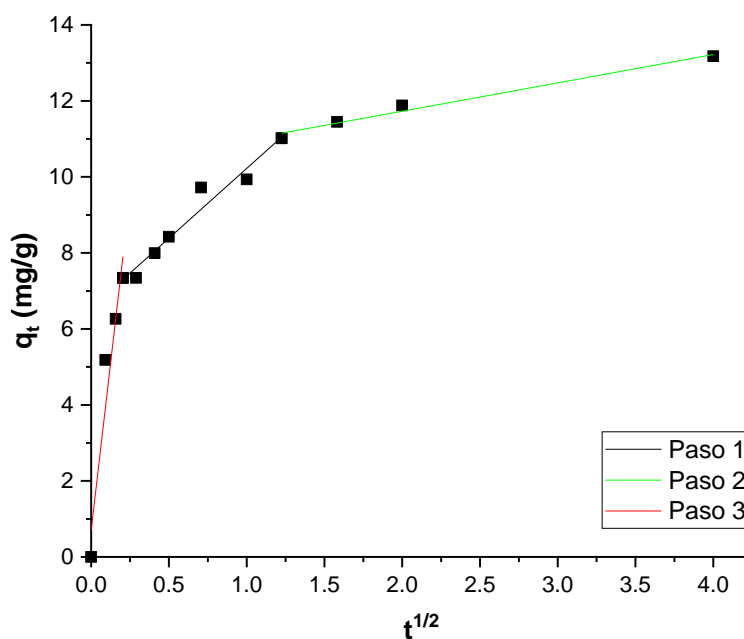
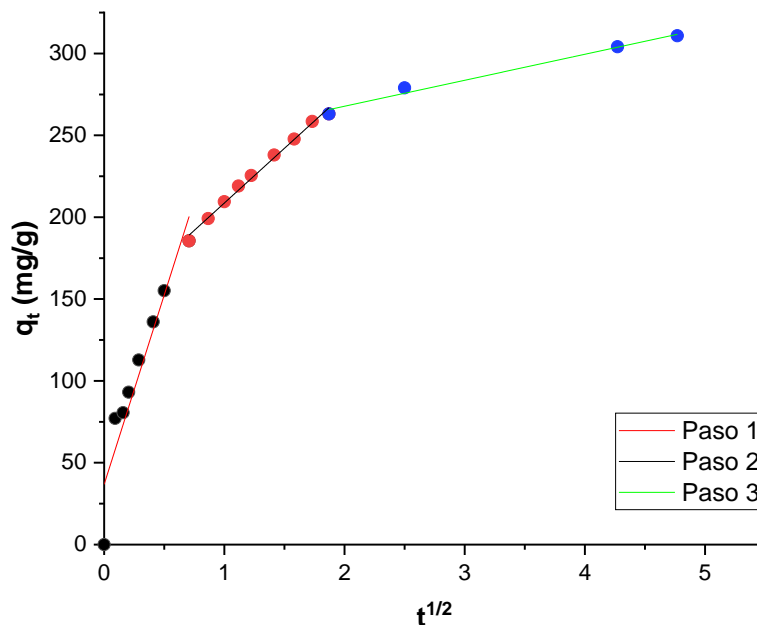


Figura 20

Modelo cinético de difusión intraparticular del GO

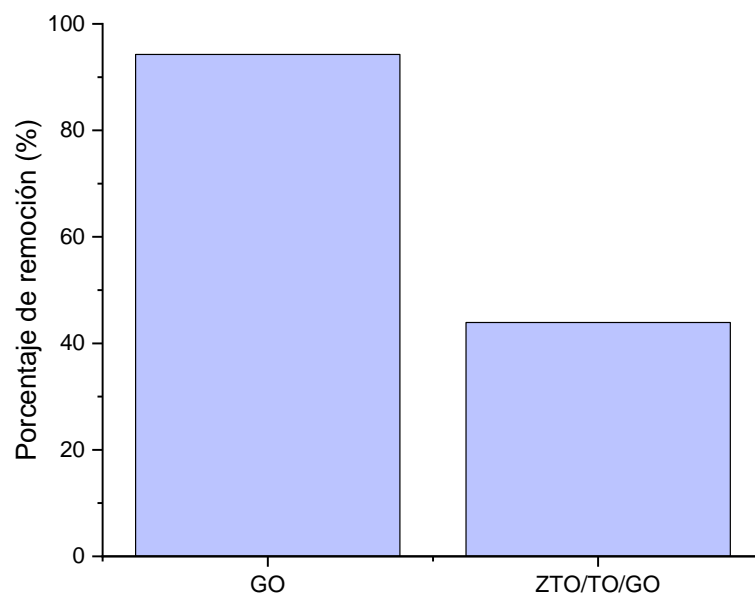


La eficiencia de los adsorbentes conforme transcurre el tiempo de contacto se visualiza en la Figura 21; donde se alcanzó el mayor porcentaje de remoción usando GO a diferencia del composite. Según un estudio, esto puede atribuirse a la gran área específica y a la estructura bidimensional del GO, que no requieren difusión en la estructura porosa interna del adsorbente (Chia et al., 2013).

La capacidad de eliminación de MB con el composite puede aumentar al incrementar el contenido de GO porque aporta una potente interacción de adsorción (interacciones π - π) y más sitios de adsorción (K. He et al., 2018). También, el pH de la solución del colorante debe ser mayor al pH del PZC. Puesto que, la alta concentración de iones hidronio (H^+) en condiciones ácidas provoca una gran resistencia con el MB por los sitios de adsorción lo que contribuye a la remoción baja del colorante (Huang et al., 2019). Comparando con otros composites como GO dopado en zeolitas, el composite sintetizado muestra una mayor eficiencia siendo un material prometedor para la eliminación de MB en soluciones acuosas.

Figura 21

Eficiencia de adsorción del MB



Conclusiones

En la presente investigación se sintetizó y caracterizó el composite ZTO/TO/GO por el método hidrotermal y se comprobó su capacidad para remover azul de metileno (MB) en soluciones acuosas preparadas a partir de una solución madre de 500 mg/L de MB.

El composite se sintetizó varias veces en un reactor autoclave manteniendo las condiciones de operación del método hidrotermal mencionados en la literatura; temperatura a 100°C y presión mayor a 1 atm (21 psia). A estas condiciones se obtuvo un material macro poroso eficiente en la remoción del colorante.

Los componentes individuales y el composite se caracterizaron mediante DRX y se compararon con el patrón de GO y ZnTiO₃/TiO₂ encontrados en bibliografía. Evidentemente, el acoplamiento de GO sobre el ZTO/TO no afectó su cristalinidad ni estructura, lo que indica que se logró una buena síntesis del material compuesto con un área superficial de 111.84 m²/g determinada por el método BET.

Los estudios de adsorción de MB mostraron que el GO y composite sintetizado presentan una capacidad de adsorción máxima de 310.80 mg/g y 20.09 mg/g, respectivamente. Ambos valores son relativamente mayores en comparación con otros materiales adsorbentes. Para lograr dichos resultados, previamente se investigó como influye el pH, la concentración de MB y la concentración de los adsorbentes. A medida que el pH de la solución del colorante aumentaba, la adsorción de las moléculas de MB catiónicas se incrementaba.

Recomendaciones

La síntesis por el método de Hummers modificado permite la obtención de óxido de grafeno exfoliado y dispersado generando menos residuos tóxicos a diferencia del método convencional. Sin embargo, al producto obtenido se puede purificar mediante diálisis para eliminar las especies metálicas. Puesto que, eso mejorará la capacidad de adsorción del GO y, por consiguiente, la del composite.

En la síntesis del composite, influye relativamente el tipo de material del reactor autoclave y el lavado de este, considerando que se van a realizar varias síntesis por lo que se utiliza una solución básica al final de cada ensayo para impedir que cualquier micropartícula se impregne en el equipo.

La caracterización del GO no fue posible debido a su bajo peso, de modo que se sugiere emplear otra técnica cualitativa y cuantitativa como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Asimismo, la microscopía electrónica de barrido (SEM) para cuantificar el tamaño y la morfología exterior de las muestras.

Para aumentar la capacidad de adsorción de los adsorbentes, se podría realizar el ensayo de efecto de temperatura sabiendo que la reacción es exotérmica. También, implementar otro método de remediación de colorantes en sustancias acuosas como es la degradación fotocatalítica ya que en bibliografía se alcanzan mejores eficiencias de adsorción para el MB.

Referencias

- Abbasi, M. A., Amin, K. M., Ali, M., Ali, Z., Atif, M., Ensinger, W., & Khalid, W. (2022). Synergetic effect of adsorption-photocatalysis by GO–CeO₂nanocomposites for photodegradation of doxorubicin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107078. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.107078>
- Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K., Huang, Y., Su, Y., & Keller, A. A. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286, 640–662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.105>
- Aliofkhazraei, M., Ali, N., Milne, W. I., Ozkan, C. S., Mitura, S., & Gervasoni, J. L. (2016). *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties - Google Libros* (1st ed.). CRC Press.
- Amir, S. M. M., Sultan, M. T. H., Jawaid, M., Ariffin, A. H., Mohd, S., Salleh, K. A. M., Ishak, M. R., & Md Shah, A. U. (2019). Nondestructive testing method for Kevlar and natural fiber and their hybrid composites. *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 367–388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00016-7>
- Arabpour, A., Dan, S., & Hashemipour, H. (2021). Preparation and optimization of novel graphene oxide and adsorption isotherm study of methylene blue. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3). <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2021.103003>
- Araujo, C. M. B. de, Assis Filho, R. B. de, Baptisttella, A. M. S., Nascimento, G. F. O. do, Costa, G. R. B. da, Carvalho, M. N., Ghislandi, M. G., & Sobrinho, M. A. D. M. (2018). Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. *Materials Research Express*, 5(6), 065042. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AACB51>
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, 60–65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>

- Ayare, S. D., & Gogate, P. R. (2022). Degradation of Tricyclazole fungicide using combined oxidation strategies based on ultrasound, ultraviolet irradiation and microwave. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102533. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102533>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Batzias, F. A., & Sidiras, D. K. (2007). Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 668–679. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.033>
- BERRÍO, L., BELTRÁN, O., AGUDELO, E., & CARDONA, S. (2012). SISTEMAS DE TRATAMIENTO PARA RESIDUOS LIQUIDOS GENERADOS EN LABORATORIOS DE ANALISIS QUIMICO. *Gestión y Ambiente*, 15(3), 113–124.
- Borbón, S., Lugo, S., Pineda, N., & López, I. (2022). ZnTiO₃ nanoparticles for application as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSC). *Physica B: Condensed Matter*, 630, 413704. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2022.413704>
- Brañez, M., Gutierrez, R., Perez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). Pollution of aquatic environments generated by textile industry. *Escuela Universitaria de Posgrado UNFV, Lima - Perú, V.XXIII*, 129–143. <https://doi.org/http://doi.org/10.24265/cmpus.2018.v23n26.03>
- Brown, J. (2020, July 13). *Does endothermic increase or decrease temperature?* – *KnowledgeBurrow.com*. The Knowledge Burrow. <https://knowledgeburrow.com/does-endothermic-increase-or-decrease-temperature/>
- Bruggen, B. Van der. (2014). Freundlich Isotherm. *Encyclopedia of Membranes*, 1–2. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_254-3
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. https://doi.org/10.1021/JA01269A023/ASSET/JA01269A023.FP.PNG_V03

- Carmen, Z., & Daniela, S. (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. <https://doi.org/10.5772/32373>
- Chaabane, L., Beyou, E., Luneau, D., Hassen Baouab, M. v, & Hassen Baouab Func, M. v. (2020). Functionalization of graphene oxide sheets with magnetite nanoparticles for the adsorption of copper ions and investigation of its potential catalytic activity toward the homocoupling of alkynes under green conditions. *Journal of Catalysis*, 388. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.019i>
- Chai, Y. L., Chang, Y. S., Chen, G. J., & Hsiao, Y. J. (2008). The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO₃ nano-crystals prepared by Pechini process. *Materials Research Bulletin*, 43(5), 1066–1073. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2007.06.002>
- Chen, G., Bai, R., Zhang, Y., Zhao, B., & Xiao, Y. (2022). Application of metagenomics to biological wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 807, 150737. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150737>
- Chen, J., Li, Y., Huang, L., Li, C., & Shi, G. (2015). High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon*, 81(1), 826–834. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.10.033>
- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64(1), 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- Cheng, P., Wang, Y., Xu, L., Sun, P., Su, Z., Jin, F., Liu, F., Sun, Y., & Lu, G. (2016). 3D TiO₂/ZnO composite nanospheres as an excellent electron transport anode for efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 6(56), 51320–51326. <https://doi.org/10.1039/C6RA04022E>

- Chia, C., Razali, F., Saja, M. S., Zakaria, S., Ming, H. N., & Lim, H. (2013). Methylene blue adsorption on graphene oxide. *Sains Malaysiana*, 42(6), 819–826. https://www.researchgate.net/publication/281333442_Methylene_blue_adsorption_on_graphene_oxide
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(May), 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- CONAGUA. (2016). *Estadísticas del Agua en México*.
- Cossu, R., Ehrig, H.-J., & Muntoni, A. (2018). Physical–Chemical Leachate Treatment. *Solid Waste Landfilling*, 575–632. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407721-8.00028-0>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The interactions of microplastics and chemical pollutants. *Microplastic Pollutants*, 131–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00006-2>
- Cutillas, P. P., Álvarez, J. P. A., Ortega, E. F. S., García, C. C., & Cabañero, J. J. A. (2019). Environmental degradation and its effects on the pollution of surface water in conchos river basin (Chihuahua-mexico). *Cuadernos Geograficos*, 58(1), 47–67. <https://doi.org/10.30827/cuadgeo.v58i1.6636>
- Dan, S., Bagheri, H., Shahidzadeh, A., & Hashemipour, H. (2023). Performance of graphene Oxide/SiO₂ Nanocomposite-based: Antibacterial Activity, dye and heavy metal removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104450. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.104450>
- Dang Son, B. H., Quang Mai, V., Xuan Du, D., Hai Phong, N., & Quang Khieu, D. (2016). A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite. *Journal of Chemistry*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8685437>
- Dickey, E., Jones, J., & Gao, W. (2022). *Caracterización de materiales | Ciencia e Ingeniería de Materiales*. North Carolina State University. <https://www.mse.ncsu.edu/research/characterization/>

- Diehl Camacho, L. A. (2019). The importance of characterization of materials. *Material Science & Engineering International Journal*, 3(1).
<https://doi.org/10.15406/mseij.2019.03.00081>
- Din, M. I., Khalid, R., Najeeb, J., & Hussain, Z. (2021). Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126567.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126567>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228–240.
<https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Dutta, D. P., Singh, A., & Tyagi, A. K. (2014). Ag doped and Ag dispersed nano ZnTiO₃: Improved photocatalytic organic pollutant degradation under solar irradiation and antibacterial activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2177–2187. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.09.015>
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption 2009 15:1*, 15(1), 65–73. <https://doi.org/10.1007/S10450-009-9151-3>
- Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(30), 7720–7738. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201402780>
- El-Naggar, I. M., Zakaria, E. S., Ali, I. M., Khalil, M., & El-Shahat, M. F. (2012). Kinetic modeling analysis for the removal of cesium ions from aqueous solutions using polyaniline titanotungstate. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 109–119.
<https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2010.09.028>
- Esellami, L., Lachheb, H., & Houas, A. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li-, Cd-, and La-doped TiO₂. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 103–114.
<https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2015.03.032>

- Eltaweil, A. S., Elshishini, H. M., Ghatass, Z. F., & Elsubruiti, G. M. (2021). Ultra-high adsorption capacity and selective removal of Congo red over aminated graphene oxide modified Mn-doped UiO-66 MOF. *Powder Technology*, 379, 407–416. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.10.084>
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution | Signed in. *J. Phys. Chem.*, 57(385), 1100–1107.
- Gao, Y., Ren, X., Tan, X., Hayat, T., Alsaedi, A., & Chen, C. (2017). Insights into key factors controlling GO stability in natural surface waters. *Journal of Hazardous Materials*, 335, 56–65. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.04.027>
- Garcés, G., Elizabeth, L., Solys, P., Arturo, G., Gavilanes, M., Armando, K., Azogue, C., & Edwin, L. (2017). PANTALÓN ECO-D, UNA ALTERNATIVA A LA CONSERVACIÓN ECOLOGICA Y AL DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS TEXTILES EN EL ECUADOR. *Grupocieg.Org*.
- Gascho, J. L. S., Costa, S. F., Recco, A. A. C., & Pezzin, S. H. (2019). Graphene oxide films obtained by vacuum filtration: X-ray diffraction evidence of crystalline reorganization. *Journal of Nanomaterials*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/5963148>
- Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Sorption of Dyes on Graphene-Based Nanocomposites. *Nanomaterials for Wastewater Remediation*, 111–138. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804609-8.00006-6>
- Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T., & Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294, 133764. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133764>
- Ge, M., Guo, C., Zhu, X., Ma, L., Han, Z., Hu, W., & Wang, Y. (2009). Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO₂ composites. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 3(3), 271–280. <https://doi.org/10.1007/S11783-009-0035-2>

- Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. V. (2013). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01), 1–18. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., & Wirtz, L. (2007). Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2), 238–242. <https://doi.org/10.1021/NL061702A/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NL061702AN00001.GIF>
- Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2017). Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, 67–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8>
- Habib, M. A., Shahadat, M. T., Bahadur, N. M., Ismail, I. M. I., & Mahmood, A. J. (2003). Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts. *Int. Nano Lett.*, 3(1), 5.
- He, K., Chen, G., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Shi, J., Peng, M., Huang, T., & Hu, L. (2018). Enhanced removal performance for methylene blue by kaolin with graphene oxide modification. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 77–85. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.04.013>
- He, T., Zhou, Z., Xu, W., Cao, Y., Shi, Z., & Pan, W. P. (2010). Visible-light photocatalytic activity of semiconductor composites supported by electrospun fiber. *Composites Science and Technology*, 70(10), 1469–1475. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2010.05.001>
- Hernández, & Majalca, B. C. (2018). Síntesis y Caracterización de Nanocompósitos de Óxido de Grafeno/Dióxido de Titanio para la Evolución Fotocatalítica de Hidrógeno a partir de la Molécula del Agua. *Departamento De Estudios De Posgrado, MAESTRÍA E*, 85.

- Hu, H., & Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRP and risk control. *High-Risk Pollutants in Wastewater*, 169–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>
- Huang, T., Yan, M., He, K., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., Peng, M., Li, H., Yuan, L., & Chen, G. (2019). Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 43–51. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.02.030>
- Hudson, M. J., Hunter-Fujita, F. R., Peckett, J. W., & Smith, P. M. (1997). Electrochemically prepared colloidal, oxidised graphite. *Journal of Materials Chemistry*, 7(2), 301–305. <https://doi.org/10.1039/A603982K>
- Ighalo, J. O., Omoarukhe, F. O., Ojukwu, V. E., Iwuozor, K. O., & Igwegbe, C. A. (2022). Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review. *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100042. <https://doi.org/10.1016/J.CLCE.2022.100042>
- Jaramillo-Fierro, X., González, S., Jaramillo, H. A., & Medina, F. (2020). Synthesis of the zntio₃ /tio₂ nanocomposite supported in ecuadorian clays for the adsorption and photocatalytic removal of methylene blue dye. *Nanomaterials*, 10(9), 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano10091891>
- Jaramillo-Fierro, X., González, S., & Medina, F. (2021). La-Doped ZnTiO₃/TiO₂ Nanocomposite Supported on Ecuadorian Diatomaceous Earth as a Highly Efficient Photocatalyst Driven by Solar Light. *Molecules*, 26(20), 1–30. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26206232>
- Kafle, B. P. (2020). Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, 147–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00006-3>
- Kamimura, A., Armenta, B., Nourian, M., Assasnik, N., Nourian, K., & Chernenko, A. (2017). Perceived environmental pollution and its impact on health in China, Japan, and

- South Korea. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, 50(3), 188–194.
<https://doi.org/10.3961/jpmph.17.044>
- Kang, C., Xiao, K., Yao, Z., Wang, Y., Huang, D., Zhu, L., Liu, F., & Tian, T. (2018). Hydrothermal synthesis of graphene-ZnTiO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic activities. *Research on Chemical Intermediates*, 44(11), 6621–6636.
<https://doi.org/10.1007/s11164-018-3512-z>
- Karbhari, V. M. (2007). Fabrication, quality and service-life issues for composites in civil engineering. *Durability of Composites for Civil Structural Applications*, 13–30.
<https://doi.org/10.1533/9781845693565.1.13>
- Karri, R. R., & Sahu, J. N. (2018). Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. *Journal of Environmental Management*, 206, 178–191.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.10.026>
- Karri, R. R., Sahu, J. N., & Jayakumar, N. S. (2017). Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 472–487. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2017.08.004>
- Ke, S., Cheng, X., Wang, Q., Wang, Y., & Pan, Z. (2014). Preparation of a photocatalytic TiO₂/ZnTiO₃ coating on glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, 40(6), 8891–8895. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.01.027>
- Kecili, R., & Hussain, C. M. (2018). Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. *Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques*, 89–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2>
- Khalifaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Lamine, A. Ben. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2), 350–356. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00139-5)

- Khatib, K., Lahmyed, L., & Azhari, M. el. (2022). Synthesis, Characterization, and Application of Geopolymer/TiO₂ Nanoparticles Composite for Efficient Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Media. *Minerals* 2022, Vol. 12, Page 1445, 12(11), 1445. <https://doi.org/10.3390/MIN12111445>
- Kotze, M., Green, B., Mackenzie, J., & Virnig, M. (2005). Resin-in-pulp and resin-in-solution. *Developments in Mineral Processing*, 15(C), 603–635. [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15025-X](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15025-X)
- Kubiak, A., Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, ·, Bielan, Z., Zielińska-Jurek, A., & Jesionowski, · Teofil. (2019). Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on TiO₂ and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation. *Adsorption*, 1, 3. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00011-x>
- Kushwaha, A., Goswami, S., Hans, N., Singh, A., Vishwakarma, H. S., Devi, G., Mishra, P., Bhan, U., & Hussain, C. M. (2022). Sorption of pharmaceutical and personal care products from the wastewater by carbonaceous materials. *Emerging Trends to Approaching Zero Waste*, 175–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85403-0.00012-8>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295. https://doi.org/10.1021/JA02268A002/ASSET/JA02268A002.FP.PNG_V03
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. https://doi.org/10.1021/JA02242A004/ASSET/JA02242A004.FP.PNG_V03
- Lee, K., Lee, N. H., Shin, S. H., Lee, H. G., & Kim, S. J. (2006). Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterizations of transition metals doped nano TiO₂ sols. *Materials Science and Engineering: B*, 129(1–3), 109–115. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2005.12.032>
- Liu, J., Zhang, X. Y., Hou, J. X., Liu, J. M., Jing, X., Li, L. J., & Du, J. L. (2019). Functionalized Mn(II)-MOF based on host-guest interaction for selective and rapid

- capture of Congo red from water. *Journal of Solid State Chemistry*, 270(September 2018), 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.039>
- Liu, T., Wang, Z., Wang, X., Yang, G., & Liu, Y. (2021). Adsorption-photocatalysis performance of polyaniline/dicarboxyl acid cellulose@graphene oxide for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 492–501. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.04.038>
- Mahmoodi, N. M. (2013). Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 254–260. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2012.10.002>
- Mane, R. S., Lee, W. J., Pathan, H. M., & Han, S. H. (2005). Nanocrystalline TiO₂/ZnO thin films: Fabrication and application to dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), 24254–24259. <https://doi.org/10.1021/JP0531560>
- Manrique Losada, L., Laguna Castillo, E. J., Osorio Restrepo, E. A., Serna Galvis, E. A., & Torres Palma, R. A. (2017). Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocatalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar. *Producción + Limpia*, 12(2), 50–60. <https://doi.org/10.22507/pml.v12n2a4>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. https://doi.org/10.1021/NN1006368/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2010-006368_0012.GIF
- Martín-Pozo, L., Gómez-Regalado, M. del C., García-Córcoles, M. T., & Zafra-Gómez, A. (2022). Removal of quinolone antibiotics from wastewaters and sewage sludge. *Emerging Contaminants in the Environment*, 381–406. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00015-9>
- Mofokeng, S. J., Kumar, V., Kroon, R. E., & Ntwaeaborwa, O. M. (2017). Structure and optical properties of Dy³⁺ activated sol-gel ZnO-TiO₂ nanocomposites. *Journal of*

- Alloys and Compounds*, 711, 121–131.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.03.345>
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., & Kumar, K. (2002). Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(15), 3688–3695. <https://doi.org/10.1021/ie010667+>
- Moura, L., & Picão, R. C. (2022). Removal of antimicrobial resistance determinants from wastewater: a risk perspective on conventional and emerging technologies. *Emerging Contaminants in the Environment*, 603–642.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00023-8>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151334>
- Mu, T.-H., & Sun, H.-N. (2019). Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity. *Polyphenols in Plants*, 365–380. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813768-0.00022-0>
- Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S. M., Paredes, A., & Ingle, T. (2019). Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. *Nanomaterials for Food Applications*, 313–353. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>
- Müller, U. (2006). Nanostructures. In *Inorganic Structural Chemistry* (2nd ed., pp. 241–245). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470057278.CH20>
- Muyulema, J., Canga, S., Pucha, P., & Espinosa, C. (2021). Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de la Reserva Ecológica de Manglares Cayapas Mataje (REMACAM)-Ecuador. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, 1–15.
- Nebol'sin, V. A., Galstyan, V., & Silina, Y. E. (2020). Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100763. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100763>

- Nguyen, C. H., Tran, M. L., Tran, T. T. Van, & Juang, R. S. (2020). Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites. *Separation and Purification Technology*, 232, 115962. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.115962>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. v., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. v., Grigorieva, I. v., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896>
- Owa, F. D. (2013). Water pollution: Sources, effects, control and management. *Mediterranean Journal of Social Sciences*, 4(8), 65–68. <https://doi.org/10.5901/mjss.2013.v4n8p65>
- Ozturk, B., & Soylu, G. S. P. (2016). Promoting role of transition metal oxide on ZnTiO₃-TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic activity under solar light irradiation. *Ceramics International*, 42(9), 11184–11192. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.04.027>
- Panwar, V., Chattree, A., & Pal, K. (2015). A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric-nitric-phosphoric acids as intercalating agent. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 73, 235–241. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSE.2015.06.006>
- Peternel, I. T., Koprivanac, N., Božić, A. M. L., & Kušić, H. M. (2007). Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 477–484. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.02.072>
- Phani, A. R., Passacantando, M., & Santucci, S. (2007). Synthesis of nanocrystalline ZnTiO₃ perovskite thin films by sol-gel process assisted by microwave irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(3), 317–323. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2006.09.010>

- Pronk, W., Ding, A., Morgenroth, E., Derlon, N., Desmond, P., Burkhardt, M., Wu, B., & Fane, A. G. (2019). Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: A review. *Water Research*, *149*, 553–565. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.11.062>
- Qiaoling, Z., Zhao, Q., Youzhi, L., Yanting, S., Jingwen, Z., & Guangping, Z. (2019). Adsorption kinetics and photocatalytic activity of grapheneoxide-TiO₂ composites for three dyes. *Chemical Industry and Engineering Progress*, *38*(6), 2870–2879. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1866>
- Qiu, J., Li, Y., & Jia, Y. (2021). Synthesis methods. *Persistent Phosphors*, 31–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818637-4.00002-1>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Ramírez-Aparicio, J., Samaniego-Benítez, J. E., Murillo-Tovar, M. A., Benítez-Benítez, J. L., Muñoz-Sandoval, E., & García-Betancourt, M. L. (2021). Removal and surface photocatalytic degradation of methylene blue on carbon nanostructures. *Diamond and Related Materials*, *119*, 108544. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2021.108544>
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-Ortiz, S. R., Chougule, M. B., & Tekade, R. K. (2019). Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 369–400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>
- Ray, S., Das, P., Banerjee, B., Bhaumik, A., & Mukhopadhyay, C. (2015). Cubic perovskite ZnTiO₃ nanopowder as a recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,6-naphthyridines in water. *ChemPlusChem*, *80*(4), 731–739. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201402405>

- Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, 101–118. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2>
- Román, G. E. (2021). *Estudio computacional de la estructura y reactividad de materiales porosos y su interacción con moléculas de interés farmacéutico*. Universidad Nacional del Sur.
- Sabzehmeidani, M. M., Karimi, H., & Ghaedi, M. (2019). Sonophotocatalytic treatment of rhodamine B using visible-light-driven CeO₂/Ag₂CrO₄ composite in a batch mode based on ribbon-like CeO₂ nanofibers via electrospinning. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(8), 8050–8068. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-04253-8/FIGURES/15>
- Sabzevari, M., Cree, D., & Wilson, L. (2018). *Preparation And Characterization Of Graphene Oxide Cross-Linked Composites*. <https://doi.org/10.25071/10315/35427>
- Sahel, K., Perol, N., Dappozze, F., Bouhent, M., Derriche, Z., & Guillard, C. (2010). Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2–3), 107–112. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2010.03.019>
- Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
- Sarkar, K., Braden, E. V., Fröschl, T., Hüsing, N., & Müller-Buschbaum, P. (2014). Spray-deposited zinc titanate films obtained via sol-gel synthesis for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(36), 15008–15014. <https://doi.org/10.1039/C4TA02031F>

- Schönbächler, M., & Fehr, M. A. (2014). Basics of Ion Exchange Chromatography for Selected Geological Applications. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 15, 123–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01408-X>
- Sheka, E. F., & Popova, N. A. (2013). Molecular theory of graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(32), 13304–13322. <https://doi.org/10.1039/C3CP00032J>
- Sherwood, P. M. A. (2001). Carbons and Graphites: Surface Properties of. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 985–995. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00183-2>
- Shin, Y. R., Jung, S. M., Jeon, I. Y., & Baek, J. B. (2013). The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture. *Carbon*, 52, 493–498. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.10.001>
- Soltani, A., Faramarzi, M., & Parsa, S. A. M. (2021). A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater. *Water Quality Research Journal*, 56(4), 181–193. <https://doi.org/10.2166/WQRJ.2021.023>
- Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16(2), 155–158. <https://doi.org/10.1039/B512799H>
- Sun, L. (2019). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2019.05.003>
- Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207–210. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2013.07.072>
- Tahay, P., Khani, Y., Jabari, M., Bahadoran, F., Safari, N., & Zamanian, A. (2020). Synthesis of cubic and hexagonal ZnTiO₃ as catalyst support in steam reforming of methanol: Study of physical and chemical properties of copper catalysts on the H₂ and CO selectivity and coke formation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9484–9495. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.01.149>

- Unuabonah, E. I., Omorogie, M. O., & Oladoja, N. A. (2018). Modeling in adsorption: Fundamentals and applications. In *Composite Nanoadsorbents*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00005-8>
- Vasiliev, V. V., & Morozov, E. V. (2013). Introduction. *Advanced Mechanics of Composite Materials*, 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098231-1.00001-7>
- Verma, D., & Goh, K. L. (2019). Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications. In *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives: Synthesis, Processing and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814548-7.00011-8>
- Wang, H. Y., Yang, Y., Li, X., Li, L. J., & Wang, C. (2010). Preparation and characterization of porous TiO₂/ZnO composite nanofibers via electrospinning. *Chinese Chemical Letters*, 21(9), 1119–1123. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2010.03.009>
- Wang, Y., Dai, X., Zhan, Y., Ding, X., Wang, M., & Wang, X. (2019). In situ growth of ZIF-8 nanoparticles on chitosan to form the hybrid nanocomposites for high-efficiency removal of Congo Red. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.195>
- Wjihi, S., Peres, E. C., Dotto, G. L., & Lamine, A. Ben. (2019). Physicochemical assessment of crystal violet adsorption on nanosilica through the infinity multilayer model and sites energy distribution. *Journal of Molecular Liquids*, 280, 58–63. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.12.064>
- World Water Assessment Programm. (2015). *World Water Development Report: Water for a sustainable world*.
- Xu, H., Ouyang, S., Liu, L., Reunchan, P., Umezawa, N., & Ye, J. (2014). Recent advances in TiO₂-based photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 12642–12661. <https://doi.org/10.1039/C4TA00941J>
- Xu, Q., Xu, H., Chen, J., Lv, Y., Dong, C., & Sreeprasad, T. S. (2013). Graphene and Graphene Oxide: Advanced Membranes for Gas Separation and Water Purification. *J. Name*, 00, 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>

- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193–1226. <https://doi.org/10.1007/S13762-018-2130-Z/TABLES/7>
- Zhang, F., Cheng, Z., Kang, L., Cui, L., Liu, W., Xu, X., Hou, G., & Yang, H. (2015). A novel preparation of Ag-doped TiO₂ nanofibers with enhanced stability of photocatalytic activity. *RSC Advances*, 5(41), 32088–32091. <https://doi.org/10.1039/C5RA01353D>
- Zhang, L., Li, H., Liu, Y., Tian, Z., Yang, B., Sun, Z., & Yan, S. (2014). Adsorption-photocatalytic degradation of methyl orange over a facile one-step hydrothermally synthesized TiO₂/ZnO-NH₂-RGO nanocomposite. *RSC Advances*, 4(89), 48703–48711. <https://doi.org/10.1039/C4RA09227A>
- Zhang, R., Zhao, C., Huo, Y., Han, Y., Hong, J., Liu, Y., Zhang, A., Guo, R., & Ai, Y. (2022). Theoretical calculation of toxic/radioactive metal ion capture by novel nanomaterials. *Emerging Nanomaterials for Recovery of Toxic and Radioactive Metal Ions from Environmental Media*, 313–379. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85484-9.00004-2>
- Zhang, S., Wang, H., Liu, J., & Bao, C. (2020). Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. *Materials Letters*, 261, 127098. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2019.127098>
- Zhang, Z., Yuan, Y., Fang, Y., Liang, L., Ding, H., & Jin, L. (2007). Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta*, 73(3), 523–528. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2007.04.011>
- Zobir, S. A. M., Rashid, S. A., & Tan, T. (2018a). Recent development on the synthesis techniques and properties of graphene derivatives. In *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815757-2.00004-8>

Zobir, S. A. M., Rashid, S. A., & Tan, T. (2018b). Recent development on the synthesis techniques and properties of graphene derivatives. *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*, 77–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815757-2.00004-8>

Zolezzi Iturra, C. A. (2017). *Efecto del grado de oxidación del óxido de grafeno sobre la remoción de contaminantes solubles y particulados* [Universidad de Chile]. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/148988>

Apéndice

Apéndice A. Adsorción en función del pH

En este apartado se detallan los valores medidos en los ensayos de adsorción modificando el pH de la solución de MB tanto para el GO y el composite.

Tabla A1

Efecto de pH en la adsorción de MB 10 mg/L

pH inicial	pH final	C inicial	Abs		Abs promedio	C final	% Remoción
3.12	3.43	16.82	0.06	-0.01	0.03	0.56	96.68
4.09	4.08	16.89	0.06	-0.01	0.03	0.56	96.69
5.17	4.22	16.72	0.06	-0.01	0.03	0.55	96.73
6.03	4.24	16.31	0.06	-0.01	0.02	0.54	96.71
7.02	4.30	15.61	0.06	-0.01	0.02	0.54	96.56
8.04	4.35	16.31	0.06	-0.01	0.02	0.54	96.71
9.04	4.31	15.90	0.06	-0.01	0.02	0.53	96.69
10.03	4.58	15.22	0.06	-0.01	0.02	0.53	96.55
11.01	6.94	13.70	0.07	0.01	0.04	0.71	94.82
12.00	11.29	11.48	0.18	0.12	0.15	1.90	83.47

Nota. En esta tabla se observa la absorbancia promedio para la variación del pH en la adsorción de MB con GO.

Tabla A2

Efecto de pH en la adsorción de MB 10 mg/L

pH inicial	pH final	C inicial	Abs		Abs promedio	C final	% Remoción
3.08	6.33	16.822	0.291	0.285	0.288	3.679	78.128
4.07	6.81	16.887	0.274	0.268	0.271	3.496	79.299
5.04	6.90	16.725	0.213	0.207	0.210	2.837	83.037
6.02	6.96	16.314	0.234	0.228	0.231	3.064	81.221
7.00	7.01	15.612	0.211	0.205	0.208	2.815	81.967
8.03	7.07	16.314	0.266	0.260	0.263	3.409	79.102
9.02	7.15	15.904	0.240	0.234	0.237	3.129	80.329
10.00	7.32	15.224	0.202	0.196	0.199	2.718	82.145
11.00	11.10	13.701	0.002	-0.004	-0.001	0.558	95.925
12.02	12.19	11.476	0.009	0.003	0.006	0.634	94.476

Nota. En esta tabla se observa la absorbancia promedio para la variación del pH en la adsorción de MB con ZTO/TO-GO.

Apéndice B. Punto de carga cero (PZC)

En este apartado se detallan los valores medidos en los ensayos de punto de carga cero (PZC) del GO, ZTO/TO y el composite utilizando agua destilada.

Tabla B1

Punto de carga cero de los materiales

GO		ZTO/TO/GO		ZTO/TO	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
3.08	3.32	3.10	6.04	3.13	6.55
4.08	4.75	4.15	6.86	4.25	7.00
5.26	4.98	5.01	6.96	5.05	7.22
6.02	5.04	6.19	6.27	6.02	7.41
7.05	4.83	7.06	6.19	7.19	6.51
8.13	4.94	8.15	6.80	8.29	6.70
9.20	5.01	9.15	6.36	9.29	7.38
10.02	5.12	10.09	6.57	10.14	9.10
11.02	6.23	11.04	11.09	11.10	10.34
12.00	10.97	12.00	11.98	12.00	11.76

Nota. En esta tabla se observa la medición de pH inicial y final de los materiales adsorbentes y fotocatalizador.

Apéndice C. Cinética de adsorción

. En este apartado se detallan los datos obtenidos en seguimiento de la cinética de la reacción a temperatura ambiente con una solución de MB a 16.49 ppm y 2.89 ppm para el GO y ZTO/TO/GO, respectivamente.

Tabla C1

Ajuste de los datos experimentales al modelo de PSO

t (min)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	16.49	0.00	
0.5	12.63	77.11	0.01
1.5	12.46	80.56	0.02
2.5	11.83	93.09	0.03
5	10.85	112.74	0.04
10	9.68	136.07	0.07
15	8.73	155.08	0.10
30	7.21	185.53	0.16
45	6.53	199.14	0.23
60	6.01	209.50	0.29
75	5.54	219.01	0.34
90	5.21	225.49	0.40
120	4.59	238.01	0.50
150	4.10	247.73	0.61
180	3.56	258.53	0.70
210	3.33	263.07	0.80
375	2.53	279.05	1.34
1095	1.28	304.10	3.60
1365	0.95	310.80	4.39

Nota. En esta tabla se observa cómo va disminuyendo la concentración inicial al emplear como adsorbente el GO.

Tabla C2*Ajuste de los datos experimentales al modelo de PSO*

t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t/q _t
0	2.29	0.00	
0.5	2.03	5.18	0.10
1.5	1.97	6.26	0.24
2.5	1.92	7.34	0.34
5	1.92	7.34	0.68
10	1.89	7.99	1.25
15	1.87	8.42	1.78
30	1.80	9.72	3.09
60	1.79	9.94	6.04
90	1.74	11.02	8.17
150	1.71	11.45	13.10
240	1.69	11.88	20.20
960	1.63	13.17	72.87
1080	1.49	15.98	67.57
1200	1.34	19.01	63.14
1440	1.28	20.09	71.69

Nota. En esta tabla se observa cómo va disminuyendo la concentración inicial al emplear como adsorbente el composite.

Apéndice D. Isoterma de adsorción

. En este apartado se detallan los datos obtenidos en el ensayo de adsorción a diferentes concentraciones del colorante con pH de 5.40 y temperatura ambiente para el GO y ZTO/TO/GO.

Tabla D1

Ajuste de los datos experimentales al isoterma de Temkin

C inicial (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	ln(C_e)	% Remoción
22.40	4.25	363.07	1.45	81.02
20.60	3.51	341.90	1.25	82.98
16.49	1.38	302.16	0.32	91.64
11.56	0.89	213.39	-0.11	92.28
6.92	0.73	123.76	-0.31	89.43
5.36	0.68	93.74	-0.39	87.38
2.75	0.62	42.55	-0.47	77.35
1.56	0.59	19.44	-0.53	62.20

Nota. En esta tabla se observa el avance la remoción de MB conforme se varía la concentración utilizando como adsorbente el GO.

Tabla D2

Ajuste de los datos experimentales al isoterma de Langmuir

C inicial (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	1/C_e	1/q_e	% Remoción
22.06	18.98	61.56	0.0527	0.0162	13.95
18.84	15.96	57.67	0.0627	0.0173	15.30
17.35	14.49	57.24	0.0690	0.0175	16.49
10.58	8.01	51.40	0.1248	0.0195	24.29
9.65	7.15	50.11	0.1399	0.0200	25.96
7.24	4.85	47.95	0.2064	0.0209	33.10
3.29	2.25	20.73	0.4437	0.0482	31.51
2.29	1.49	15.98	0.6725	0.0626	34.96

Nota. En esta tabla se observa el avance la remoción de MB conforme se varía la concentración utilizando como adsorbente el composite.