

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DOCTORADO EN CIENCIAS DE MATERIALES



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS  
[MAGNETITA/HKUST-1] Y [RESIDUO ORGÁNICO/MAGNETITA/HKUST-1]  
PARA LA REMOCIÓN DE PLAGUICIDAS**

TESIS QUE PRESENTA

Helen Paola Toledo Jaldin

PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Dr. Gustavo López Téllez

Dr. Alfredo R. Vilchis N.

Dra. Alien Blanco Flores

2019

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer primero a Dios que me acompañó en este nuevo camino que decidí emprender en mi vida profesional. Sentí su presencia en los buenos y malos momentos a través no solo de mi familia sino también de todas las personas que puso en mi camino para apoyarme, darme ánimos o solo brindarme una mano amiga cuando más lo necesitaba.

Agradecer a mis padres Cardenio y Blanca, que día a día fueron el sostén y la fuerza que necesité para seguir adelante. Quienes con el ejemplo me enseñaron que rendirse no es una opción. A pesar de que los momentos difíciles parezcan nublarlo todo, siempre hay una luz al final del camino. A mi madre quien es la promotora de mis sueños, a tu lado no ha existido nunca un sueño que no haya podido cumplir.

A mis hermanas, hermano, cuñados, sobrinas y sobrinos a quienes amo profundamente. De cada uno de ellos recibo el amor y apoyo que me impulsa a seguir y levantarme hasta de las caídas más fuertes.

A mi mejor amiga Alien que desde el principio de este proyecto me guió, aconsejó y a veces regañó. Ella quien nunca dudó de mí y siempre estuvo dispuesta a compartir conmigo su tiempo y conocimiento. Ella que también fue mi fuerza en los momentos difíciles y quien ahora forma parte de mi familia.

A mis amigos Alonso y Cristina por su amistad y cariño. A mi amiga Delia por su paciencia, cariño y complicidad con mis ideas, que a veces se salen de lo normal.

Al pequeño amigo que perdí y extraño. Tú me enseñaste que el amor es el sentimiento más puro y que sin importar en qué forma llegue a tu vida te hace una mejor persona. Aunque dejaste un gran vacío al momento de partir dejaste también muchos hermosos momentos.

A mis tutores, por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de este proceso, por sus enseñanzas, consejos y confianza.

## RESUMEN

En los últimos años la ciencia de materiales se ha desarrollado para proporcionar un conocimiento científico y tecnológico que facilite el diseño y fabricación de nuevos materiales compuestos. Entre la amplia gama de materiales que pueden formar un composito destacan los de menor costo, fácil acceso y los que representan el menor grado de contaminación para el ambiente. En este sentido, los residuos agroindustriales son una alternativa de gran interés. Otra clase de materiales son aquellos de carácter magnético que soportados sobre una matriz puede conferirle al composito la capacidad de ser aislado con facilidad bajo la aplicación de un campo magnético externo. Por otra parte, es importante considerar aquellos materiales que por sus características químicas y físicas han generado gran interés, en esta área de la ciencia, como lo son los denominados redes metal-orgánicas o MOFs (Metal Organic Frameworks).

En la misma proporción que la población mundial aumenta, lo hace también la necesidad de alimentos. Esto ha traído consigo la aplicación indiscriminada de plaguicidas junto a un problema de contaminación en gran parte del planeta. De ello surge la necesidad de encontrar alternativas para disminuir su presencia en los cuerpos de agua. Entre varias alternativas, la remoción por medio de los procesos de adsorción es una alternativa eficiente y sencilla.

Es por ello, que en el presente trabajo, se propuso sintetizar compositos de carácter magnético utilizando como base residuos agroindustriales (bagazo de caña de azúcar y la cáscara de cacahuate) como soporte del MOF-199 o HKUST-1 para la remoción de los plaguicidas: atrazina, carbofurán e iprodione, desde soluciones acuosas.

Inicialmente, los materiales fueron secados, molidos y lavados con tres soluciones distintas, de las cuales, se escogió una para tratar la cáscara de cacahuate. El bagazo se utilizó en su forma natural (Bo) y como composito magnético [NPM/Bo] para soportar el MOF dando como resultado los materiales [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo]. La cáscara de cacahuate (PSo), por el contrario, solo en su forma magnética [NPM/PSo] fue aplicado como soporte del MOF para dar como resultado el composito [HKUST-1 sobre NPM/PSo]. La forma magnética de los materiales se obtuvo por medio del método de co-precipitación, donde nanopartículas de magnetita (NPM) fueron soportadas en la superficie del residuo agroindustrial.

Los grupos funcionales característicos de las fases de los compositos se detectaron con el uso de la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). La Espectroscopia Raman y la Difracción de Rayos X (XRD) permitieron establecer las fases en cada uno de los compositos. El área superficial se determinó por medio del método BET. La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) permitió observar las diferentes morfologías de los materiales y a su vez los mapeos químicos por EDS mostraron la distribución de las nanopartículas con respecto al MOF en la superficie de los materiales. Las nanopartículas de magnetita fueron estudiadas por medio de la Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) que ayudó a determinar la dispersión de tamaño y forma de las mismas. La combinación de ambas técnicas (STEM), permitió observar la distribución de las nanopartículas de magnetita en el MOF cuando estas forman parte del cristal, por medio de un perfil de concentración lineal. La estabilidad térmica de los materiales y compositos se determinó por medio del Análisis Termo-gravimétrico (TGA). La Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS) permitió determinar el ambiente químico del cobre una vez adsorbido por la matriz de los compositos y las interacciones de este con el soporte.

Los estudios de adsorción mostraron que la incorporación de las nanopartículas a los materiales naturales, incrementó la capacidad de adsorción con respecto a los tres plaguicidas removidos (atrazina, carbofurán e iprodione); de la misma manera que la incorporación del MOF incrementa la afinidad por los plaguicidas. Se establecieron tiempos de equilibrio no mayores a los 45 min así como procesos de quimisorción sobre superficies heterogéneas se establecieron a través de los modelos cinéticos. Las capacidades de adsorción mostradas por los materiales naturales se incrementaron significativamente con la incorporación de las nanopartículas, sobre todo en la remoción de carbofurán en ambos materiales y en menor medida para la remoción de iprodione con el material magnético de cáscara de cacahuete. De la misma manera, la incorporación del MOF incrementó la remoción de los tres plaguicidas pero en menor medida para la atrazina con el composito de la cáscara de cacahuete.

## ABSTRACT

In recent years, materials science has been developed in different areas of research, many of them to provide scientific and technological knowledge that facilitates the design and manufacture of new composite materials. From the full range of materials that can take part of a composite, those low-cost, easy access and environmentally friendly are the most attractive. For this reason, agro-industrial waste are of great interest. Another kind of materials are the magnetic responsive ones, which supported on a matrix can confer to the composite the ability to be easily isolated under the application of an external magnetic field. On the other hand, it is important to consider those materials that, due to their chemical and physical characteristics, have generated great interest in this area of science, such as the so-called Metal Organic Frameworks or MOFs.

While world population increases, so do the need for food. This has led to an increment in pesticides application, together with a pollution problem in many countries. Due to this problem came out the need to find alternatives to reduce its presence in water bodies. Between many alternatives, removal by adsorption processes is an efficient and simple alternative.

For this purpose it was proposed to synthesize magnetic composites using agro-industrial residues (sugarcane bagasse and peanut shells) as support of the MOF-199 or HKUST-1 for the removal of pesticides atrazine, carbofuran and iprodione from aqueous solutions.

Initially, the materials were dried, ground and washed by three different solutions, one of them was chosen for peanut shell treatment. The bagasse was used in its natural (Bo) and magnetic form [NPM/Bo] to support the MOF resulting in the composites [NPM/HKUST-1 on Bo] and [HKUST-1 on NPM/Bo]. The peanut shell (PSo), on the contrary, only in its magnetic form [NPM/PSo] was applied as a support of the MOF giving the composition [HKUST-1 on NPM/PSo]. Magnetic form of the agro-industrial residues was synthesized by the co-precipitation method, where magnetite nanoparticles (NPM) were supported on the surface of the matrix.

Functional characteristic groups of each material were detected by infrared spectroscopy (FTIR). Raman and X-ray diffraction spectroscopy (XRD) allowed to establish the presence of each phase

in the composites. Surface areas were determined by BET method. The Scanning Electron Microscopy (SEM) allowed observing the different morphologies while at the same time, EDS chemical mappings showed the distribution of nanoparticles as well as the MOF on the surface of matrix materials. Magnetite nanoparticles were studied using the Transmission Electron Microscopy (TEM) that helped to determine their nature, size distribution, and shape. The combination of both techniques (STEM) allowed to observe the distribution of the magnetite nanoparticles in the MOF when they are part of the crystal by a linear concentration scan. The thermal stability of the materials and composites was established by thermo-gravimetric analysis (TGA). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) allowed to determine the chemical environment of the copper once adsorbed on the surface of the material and helped to establish how the modification of nanoparticles took place.

The adsorption studies showed that nanoparticles incorporation to natural materials increases their adsorption capacities compared to the three pesticides removed (atrazine, carbofuran, and iprodione). The same behavior happened with MOF incorporation increasing their affinity for pesticides. Equilibrium times were no more than 45 min. Chemisorption processes on heterogeneous surfaces were established through kinetic models. The adsorption capacities of natural materials increased significantly with nanoparticles, especially in the removal of carbofuran. This did not happen for iprodione removal with the magnetic material of peanut shell, where the removal increase is low. The presence of MOF in the composites increased the removal of the three pesticides.

## **Lista de abreviaciones**

MOF: Metal Organic Frameworks

NPM: Nanopartículas de magnetita

Bo: Bagazo de caña de azúcar natural lavado con solución de etanol

PSo: Cáscara de cacahuete natural lavado con solución de etanol

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

XRD: Difracción de Rayos X

BET: Brunauer-Emmett-Teller

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X

TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión

AA: Espectrometría de Absorción Atómica

ICP: Plasma Acoplado Inductivamente

STEM: Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido

TGA: Análisis Termogravimétrico

XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

FCC: Cúbico centrado en las caras

MCPA: Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético

2,4-D: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

ATR: Reflectancia Total Atenuada

HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

SAED: Difracción de Electrones de Área Seleccionada

B<sub>N</sub>: Bagazo de caña de azúcar natural

PS<sub>N</sub>: Cáscara de cacahuete natural

IB<sub>N</sub>: Parte interna del bagazo de caña de azúcar natural

EB<sub>N</sub>: Parte externa del bagazo de caña de azúcar natural

H<sub>3</sub>BTC: Ácido trimésico

Atz: Atrazina

Carb: Carbofurán

Ipro: Iprodione

R-P: Modelo de Redlich-Peterson

D-R: Modelo de Dubinin-Radushkevich



## Índice general

<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	2
I.1 Compositos: definición, características y su uso en procesos de remediación ambiental .....	2
I.2 Residuos agroindustriales en compositos.....	3
I.3 Bagazo de caña de azúcar .....	3
I.4 Cáscara de cacahuate.....	4
I.5 Nanopartículas de magnetita y compositos magnéticos .....	5
I.6 Redes Metal-orgánicas (MOFs).....	7
I.7 MOF-199 o HKUST-1 características, métodos de síntesis y aplicaciones.....	8
I.8 Fenómenos de superficie activa .....	12
I.9 Cinética de adsorción .....	15
I.10 Isotermas de adsorción .....	16
I.11 Plaguicidas en México.....	16
I.12 Herbicida Atrazina .....	18
I.13 Fungicida Iprodione.....	19
I.14 Insecticida Carbofurán.....	20
I.15 Remoción de plaguicidas.....	21
<b>Capítulo II. Justificación, hipótesis y objetivos</b> .....	25
II.1 Justificación.....	25
II.2 Hipótesis.....	26
II.3 Objetivo general.....	26
II.3.1 Objetivos específicos .....	26
<b>Capítulo III. Técnicas de Caracterización</b> .....	29
III.1 Espectrometría de Absorción Atómica (AA).....	29
III.2 Espectroscopia atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) .....	30
III.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	32
III.4 Espectroscopia Raman.....	34
III.5 Difracción de Rayos X (XRD).....	35
III.6 Determinación del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	37
III.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	39
III.8 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	41
III.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) .....	42

III.10 Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM) .....	44
III.11 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	47
III.12 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	48
III.13 Espectroscopia UV-VIS.....	50
<b>Capítulo IV. Desarrollo Experimental.....</b>	<b>53</b>
IV.1 Preparación de los residuos orgánicos agroindustriales.....	53
IV.2 Síntesis y funcionalización de las nanopartículas de magnetita (NPM) .....	53
IV.3 Síntesis del MOF: HKUST-1 .....	54
IV.4 Síntesis del composito [NPM/HKUST-1].....	55
IV.5 Síntesis del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo].....	56
IV.6 Síntesis del bagazo ([NPM/Bo]) y cáscara de cacahuete magnético ([NPM/PSo]).....	57
IV.7 Síntesis de los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] ...	57
IV.8 Caracterización de los materiales.....	58
III.9 Remoción de plaguicidas desde medio acuoso .....	60
<b>Capítulo V. Resultados y Discusión .....</b>	<b>67</b>
V.1 Preparación de los residuos agroindustriales y su caracterización.....	67
V.2 Síntesis, funcionalización y caracterización de las NPM.....	71
V.3 Síntesis y caracterización del HKUST-1 .....	75
V.4 Síntesis y caracterización del composito [NPM/HKUST-1].....	75
V.5 Síntesis y caracterización del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo] .....	78
V.6 Síntesis y caracterización del bagazo y cáscara de cacahuete magnético ([NPM/Bo] y [NPM/PSo]).....	81
V.7 Síntesis y caracterización de los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] .....	84
V.8 Remoción de plaguicidas desde medio acuoso .....	89
V.8.1 Cinéticas de adsorción de atrazina, carbofurán e iprodione.....	89
V.8.2 Isotermas de remoción de plaguicidas .....	97
<b>Capítulo VI. Conclusiones .....</b>	<b>109</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>111</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>133</b>

## Índice de figuras

Fig. 1 Estructura del MOF-199 o HKUST-1 .....	9
Fig. 2 Diagrama de materiales poros (a), no porosos (b), interacción del adsorbente, adsorbato y disolvente (c), adsorción en multicapas (d), adsorción en monocapa (e), pasos controlantes del proceso de adsorción (f) .....	15
Fig. 3 Esquema de los componentes del AA.....	30
Fig. 4 Esquema del equipo de ICP .....	31
Fig. 5 Esquema de loa componentes del FTIR.....	33
Fig. 6 Esquema del equipo de espectroscopia Raman.....	35
Fig. 7 Esquema del equipo de XRD .....	37
Fig. 8 Esquema del equipo de adsorción de gases para la determinación de área superficial (BET) .....	39
Fig. 9 Esquema del equipo de SEM.....	41
Fig. 10 Esquema de la generación de rayos X en la EDS.....	42
Fig. 11 Esquema de los componentes del TEM .....	44
Fig. 12 Esquema de los componentes del STEM .....	47
Fig. 13 Esquema del equipo de XPS.....	50
Fig. 14 Espectroscopio UV-VIS.....	51
Fig. 15 Descripción gráfica del proceso de síntesis y funcionalización de las NPM: Adición de solución de NaOH a una mezcla de sales de hierro en ambiente inerte (a), NPM dispersadas en solución etílica de ácido tioglicólico (b), respuesta magnética, a la proximidad de un imán, por parte de las NPM. ....	54
Fig. 16 Descripción gráfica del proceso de síntesis del MOF: HKUST-1.....	55
Fig. 17 Descripción gráfica del proceso de síntesis del compuesto [NPM/HKUST-1]: contacto de iones de Cu(II) y NPM en baño ultrasónico (a), adición del H <sub>3</sub> BTC por goteo (b), separación del compuesto con la aplicación de un campo magnético (c). ....	55
Fig. 18 Descripción gráfica del proceso de síntesis del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo]: adsorción de iones de Cu(II) en la superficie del Bo (a), adición de las NPM funcionalizadas (b), adición del H <sub>3</sub> BTC a la solución (c), separación del compuesto magnético (d). ....	56

Fig. 19 Descripción gráfica de la síntesis de los compositos magnéticos [NPM/Bo] y [NPM/PSo]: Adición de solución de NaOH a una mezcla de sales de hierro y partículas de Bo en ambiente inerte (a), respuesta magnética de los compositos al campo magnético (b). .....	57
Fig. 20 Descripción gráfica del proceso de síntesis de los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo]: adsorción de iones Cu(II) sobre materiales magnéticos (a), adición de H <sub>3</sub> BTC (b), separación del composito en un campo magnético (c).....	58
Fig. 21 Bagazo de caña de azúcar seca- B <sub>N</sub> (a), cáscara de cacahuete seca- PS <sub>N</sub> (b), B <sub>N</sub> molida (c), PS <sub>N</sub> molido (d).....	67
Fig. 22 Micrografías SEM de EB <sub>N</sub> (a), IB <sub>N</sub> (b), EB <sub>W</sub> (c), IB <sub>W</sub> (d), EB <sub>Eth</sub> (e), IB <sub>Eth</sub> (f), EB <sub>OH</sub> (g), IB <sub>OH</sub> (h) .....	68
Fig. 23 Micrografías SEM de PS <sub>N</sub> (a), PSo (b).....	69
Fig. 24 FTIR de los materiales IB <sub>N</sub> - EB <sub>N</sub> (a), IB <sub>W</sub> - EB <sub>W</sub> (b), IB <sub>Eth</sub> - EB <sub>Eth</sub> (c), IB <sub>OH</sub> - EB <sub>OH</sub> (d).....	69
Fig. 25 FTIR del material PSo.....	70
Fig. 26 Respuesta magnética de las NPM, a la proximidad de un imán. ....	71
Fig. 27 Imagen TEM de las NPM (a), histograma de distribución del tamaño (b), HRTEM (c), SAED (d) .....	72
Fig. 28 Arreglos productos de la funcionalización de la magnetita, propuestos en estudios previamente reportados.....	73
Fig. 29 Espectroscopia de XPS de nanopartículas funcionalizadas: Fe 2p <sub>3/2</sub> (a), S 2p <sub>3/2</sub> (b) .....	73
Fig. 30 FTIR de las NPM (a) y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (b) .....	74
Fig. 31 Micrografías TEM de NPM (a), NPM funcionalizadas (b) .....	74
Fig. 32 Síntesis del HKUST-1 (a), partículas del MOF (b), micrografía SEM del HKUST-1 (c). ...	75
Fig. 33 Composito [NPM/HKUST-1] en solución (a), respuesta magnética a la proximidad de un imán (b), composito después del proceso de secado (c).....	76
g. 34 XRD de NPM, composito [NPM/HKUST-1] y HKUST-1.....	76
Fig. 35 Micrografías SEM del HKUST-1 (a), NPM depositadas en el MOF formando el composito [NPM/HKUST-1] (b).....	77
Fig. 36 Imagen BF-STEM y perfil de concentración EDS del composito [NPM/HKUST-1] (a), mapeo químico EDS del Cu, Fe, S (b). .....	77
Fig. 37 XPS curva de deconvolución de Cu 2p <sub>3/2</sub> (a), O 1s (b).....	78

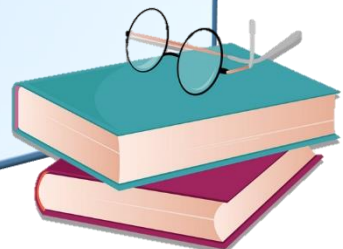
Fig. 38 Bagazo Bo (a), compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (b), micrografía SEM del Bo (c), micrografía del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (d).....	79
Fig. 39 XRD difracción de Bo, compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [NPM/HKUST-1] .....	79
Fig. 40 FTIR del Bo, HKUST-1 y compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo].....	80
Fig. 41 XRD PSo y Bo comparado con [NPM/Bo] y [NPM/PSo] .....	82
Fig. 42 Bagazo Bo y respuesta magnética del compuesto [NPM/Bo] (a), cáscara de cacahuete PSo y respuesta magnética del compuesto [NPM/PSo] (b), mapeo químico de Fe en SEM del compuesto [NPM/Bo] (c), mapeo químico de Fe en SEM del compuesto [NPM/PSo] (d).....	83
Fig. 43 Imágenes TEM de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas de forma aislada (a), extraídas del compuesto [NPM/Bo] (b), extraídas del compuesto [NPM/PSo] (c).....	84
Fig. 44 Imagen del compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (a) y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (b), microscopia del compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (c) y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (d) ..	85
Fig. 45 XRD para [HKUST-1 sobre NPM/PSo] .....	86
Fig. 46 FTIR del MOF, compuestos [NPM/Bo], [NPM/PSo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo], [HKUST-1 sobre NPM/PSo].....	87
Fig. 47 Análisis térmico TGA de Bo, [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a): PSo y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (b). .....	88
Fig. 48 Cinéticas de adsorción de Bo (a) y PSo (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	90
Fig. 49 Cinéticas de adsorción de [NPM/Bo] (a) y [NPM/PSo] (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	92
Fig. 50 Cinéticas de adsorción de [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a), [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (b) [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (c) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	94
Fig. 51 Isotermas de adsorción de Bo (a) y PSo (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	98
Fig. 52 Isotermas de adsorción de [NPM/Bo] (a) y [NPM/PSo] (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	100
Fig. 53 Isotermas de adsorción de [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a), [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (b) [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (c) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático .....	102

## Índice de tablas

Tabla 1. Trabajos sobre compositos magnéticos reportados para la remoción de contaminantes.	7
Tabla 2. Trabajos reportados sobre aplicación de MOFs en sistemas acuosos .....	10
Tabla 3. Trabajos reportados para la remoción de contaminantes con compositos del HKUST-1 .....	11
Tabla 4. Trabajos reportados para la remoción de plaguicidas y sus capacidades de adsorción reportadas .....	23
Tabla 5. Composición del bagazo de caña de azúcar en porcentaje .....	67
Tabla 6. Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales Bo y PSo .....	91
Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales [NPM/Bo] y [NPM/PSo] .....	93
Tabla 8. Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales de bagazo [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo] .....	96
Tabla 9. Parámetros de los modelos cinéticos para el material [HKUST-1 sobre NPM/PSo] .....	97
Tabla 10. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas de los materiales Bo y PSo .....	99
Tabla 11. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas de los materiales [NPM/Bo] y [NPM/PSo] .....	101
Tabla 12. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas de los compositos [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo] .....	104
Tabla 13. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas del composito [HKUST-1 sobre NPM/PSo] .....	105
Tabla 14. Capacidades máximas de adsorción de los materiales Bo, PSo y compositos [NPM/Bo], [NPM/PSo], [NPM/HKUST-1 sobre Bo], [HKUST-1 sobre NPM/Bo], [HKUST-1 sobre NPM/PSo] para la remoción de los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione .....	106

# Capítulo I

## Introducción



## **I.1 Compositos: definición, características y su uso en procesos de remediación ambiental**

Los materiales compuestos o compositos están formados por dos o más fases de diferente naturaleza, una de las cuales está en mayor (matriz) y otra en menor proporción (refuerzo). Esto significa que los componentes no deben disolverse ni fusionarse completamente entre sí por lo que su identificación debe ser posible por medios físicos.<sup>[1]</sup>

Las propiedades del material compuesto estarán determinadas por: las propiedades de la matriz, las propiedades del refuerzo, la relación entre la cantidad de refuerzo o matriz, y la geometría y orientación del refuerzo en la matriz. Sin embargo, el comportamiento de los materiales compuestos debe entenderse como la consecuencia de un efecto sinérgico entre la matriz y el refuerzo.<sup>[2]</sup>

Las aplicaciones de los compositos son muchas y muy variadas; electrónica, construcción, medicina, transporte, aeronáutica, embalajes e incluso ocio. Muchos trabajos han enfocado sus esfuerzos en la síntesis de compositos en el área de la remediación ambiental para procesos de oxidación, ósmosis inversa, intercambio de iones, electroquímica y adsorción. Es así como los compositos son utilizados en la captura de gases de efecto invernadero,<sup>[3]</sup> materiales adsorbentes en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados,<sup>[4]</sup> colorantes,<sup>[5]</sup> contaminantes emergentes<sup>[6]</sup> e incluso plaguicidas.<sup>[7]</sup> La introducción de nuevos materiales compuestos, en procesos industriales, depende mucho de los costos de producción e implementación de los mismos. Por esta razón, muchas investigaciones han centrado su atención en el desarrollo de procesos de síntesis sencillos, reproducibles y la aplicación de materiales de bajo costo como los residuos agroindustriales. Estos residuos provienen de procesos industriales, en muchos de los casos, sin ningún uso productivo conocido, lo que los hace materiales de bajo costo que se vienen utilizando para la síntesis de compositos.<sup>[8]</sup>

Los procesos de separación pueden representar otra limitante para la aplicación de compositos en procesos a gran escala; en este sentido los compositos magnéticos son una opción que sustituye a la decantación, filtración, extracción u otros procesos que requieren bastante tiempo de separación o una infraestructura costosa,<sup>[9]</sup> por la aplicación de un campo magnético. Estos compositos se han aplicado a campos como la medicina, la catálisis y otros.<sup>[10]</sup>



A pesar de la gran cantidad de materiales que se conocen en la actualidad y algunos de ellos ampliamente estudiados, como se menciona, la búsqueda de nuevos materiales continúa día con día con requerimientos y campos de aplicación variados. Uno de estos materiales son los denominados MOF, que sin duda son de los materiales más prometedores desarrollados en las últimas décadas.<sup>[11]</sup> Su estructura híbrida compuesta por iones metálicos conectados por ligandos orgánicos posee una alta porosidad exhibiendo una amplia área superficial con propiedades funcionales diversas.<sup>[12]</sup> Estos materiales de nueva generación, por sus características, pueden ser aplicados en procesos de adsorción en soluciones acuosas aunque hasta ahora su desempeño ha sido probado más en el área de la captura de gases.<sup>[13]</sup> De forma aislada o como parte de un composito, estos materiales presentan grandes potencialidades para aplicaciones en el campo de la remediación ambiental.

A continuación, se detallan algunas características y métodos de síntesis de los tres materiales que conforman los compositos objeto de estudio en esta investigación: residuos agroindustriales, nanopartículas magnéticas, y MOF.

## **I.2 Residuos agroindustriales en compositos**

Desde hace varios años los investigadores se han dado a la tarea de sintetizar materiales adsorbentes de bajo costo, introduciendo así el término “adsorción verde”.<sup>[14]</sup> Los materiales naturales son accesibles, de bajo costo y baja toxicidad para el ecosistema.<sup>[15]</sup> Los residuos agroindustriales pueden ser reutilizados como base para síntesis de nuevos materiales. Al reciclar estos residuos es posible dar solución a problemas que se presentan a la hora de su disposición final<sup>[16]</sup> como la incineración, descomposición o simple acumulación. En este sentido, el uso de residuos, provenientes de la agroindustria, son materiales con mucho potencial para ser aplicados en procesos de adsorción. En algunos casos estos materiales son utilizados en su forma natural y en otros muchos modificados química o físicamente. Tal es el caso de los residuos provenientes de agroindustrias alimenticias como el bagazo de caña de azúcar y la cáscara de cacahuete.

## **I.3 Bagazo de caña de azúcar**

La agroindustria de la caña de azúcar es una actividad relevante para la economía de muchos de los países de América Latina, solo en México se estima que existen 784,661 hectáreas destinadas

al cultivo de este producto en 267 municipios cañeros.<sup>[17]</sup> En el Estado de México, los Municipios de Malinalco y Zumpahuacán poseen la mayor cantidad de cultivos de caña de azúcar del estado, en su mayoría esta producción se destina a la elaboración de azúcar.<sup>[18]</sup> Los ingenios azucareros extraen el jugo de la caña para la fabricación de azúcar, obteniendo a la salida del último molino el residuo agroindustrial conocido como bagazo. Este residuo eventualmente puede utilizarse para fabricar papel,<sup>[19]</sup> alimento de ganado,<sup>[20]</sup> producción de bio-etanol,<sup>[21]</sup> e incluso en materiales para la industria de la construcción.<sup>[22]</sup> Sin embargo y a pesar de todas sus posibles aplicaciones, la disposición final de este residuo aun representa un desafío para la industria, lo que llama a nuevos posibles usos del material en otros ámbitos.

Por sus características, es un material de fácil tratamiento y modificación que puede utilizarse para formar parte de nuevos compositos, con ventajas como bajo costo, bio-degradabilidad y disponibilidad.<sup>[23]</sup> Está compuesto en su mayoría de celulosa, hemicelulosa y lignina.<sup>[24]</sup> La estructura química de estas macromoléculas tiene grupos funcionales<sup>[25]</sup> que pueden aprovecharse en procesos de adsorción.

Materiales adsorbentes derivados del bagazo de caña de azúcar (BCA), en su mayoría como carbón activado, han demostrado ser eficientes para remover metales pesados,<sup>[26]</sup> colorantes<sup>[27]</sup> y algunos contaminantes emergentes como medicamentos<sup>[28]</sup> y plaguicidas<sup>[29]</sup>. Modificado con ácido tricarbóxico<sup>[30]</sup> o ácido cítrico,<sup>[31]</sup> el bagazo se ha utilizado para remover colorantes catiónicos y metales pesados, respectivamente. Como matriz de compositos con nanotubos de carbono<sup>[32]</sup> y polímeros<sup>[33]</sup> se reporta en la remoción de metales pesados. Una clase muy especial de compositos derivados del BCA son los de carácter magnético. Pasando el material por un proceso de pirolisis para obtener carbón activado, se estudió su aplicación en la remoción de tetraciclina.<sup>[34]</sup> El composito magnético del bagazo natural es un material poco estudiado, sus aplicaciones se reducen a la remoción de colorantes,<sup>[35]</sup> después de pasar por una modificación química, y metales pesados.<sup>[36]</sup>

#### **I.4 Cáscara de cacahuete**

El cacahuete (*Arachys hypogaea*) es una leguminosa originaria de Sudamérica que se introdujo a México desde la época prehispánica.<sup>[37]</sup> A pesar de que Sinaloa, Chihuahua y Chiapas son los principales productores de cacahuete en México, con un aporte del 58% de la producción anual,<sup>[38]</sup>

el consumo de este producto es general en todo el país. El 80% se destina a la industria de la confitería, otro 10 % se emplea para la producción de aceites y el resto se consume fresco a granel.<sup>[39]</sup> Productos como la palanqueta, uno de los dulces característicos de la cultura mexicana de mayor demanda, es producido en pueblos como Tonicato, en el Estado de México. La elaboración de estos productos, derivados del cacahuate, es parte importante de la economía local de sus habitantes.<sup>[40]</sup> En este sentido, es lógico inferir que la generación del residuo “cáscara de cacahuate” se puede encontrar en todo el país. Pocos son los usos que se reportan para este residuo leñoso, que generalmente se tritura y vende como fibra a granel para alimentar al ganado, como suelos absorbentes para los corrales, o relleno para ladrillos.<sup>[41]</sup> Al no existir variedad de aplicaciones reportadas para su reúso, su disposición final sigue la misma ruta común de los residuos; quitándole cualquier valor agregado que pudiese tener de ser posible su reciclaje.

La cáscara de cacahuate está compuesta principalmente de 31.6% de lignina, 8.95% de hemicelulosa, 40.2% de celulosa y 13.76% de otros compuestos. <sup>[42]</sup> Contiene proteínas, polisacáridos y lípidos que a su vez presentan en su estructura grupos funcionales como hidroxilos (-OH), carbonilos (C=O), carboxilos (-COOH) y aminos (-NH).<sup>[16]</sup> Estos grupos funcionales le proporcionan al material la potencialidad de ser utilizado como adsorbente de contaminantes orgánicos. En este sentido, y al igual que en caso del bagazo de caña de azúcar, se reporta en mayor medida su uso como carbón activado para la remoción de contaminantes emergentes,<sup>[43]</sup> colorantes<sup>[44]</sup> y plaguicidas.<sup>[45]</sup> Compositos magnéticos de la cáscara de cacahuate no se han reportado hasta el momento en la literatura. Sin embargo, compositos magnéticos del carbón activado de la cáscara de cacahuate se reportan para el tratamiento de aguas de galvanoplastia,<sup>[46]</sup> remoción de metales pesados<sup>[47]</sup> y colorantes orgánicos.<sup>[48]</sup>

## **I.5 Nanopartículas de magnetita y compositos magnéticos**

Los compositos de este tipo se sintetizan incorporando a la matriz materiales magnéticos como las nanopartículas. Aunque existen muchas clases de materiales magnéticos reportados, la magnetita es por mucho uno de los más utilizados en la elaboración de materiales magnéticos. Diversos métodos de síntesis se reportan para su obtención, sus propiedades y características se han estudiado exhaustivamente y se incluye en compositos que aún lo utilizan como parte de su estructura.<sup>[49]</sup>

Químicamente la magnetita es un óxido mixto de hierro formado por 27.6 % de oxígeno y 72.4 % de hierro.<sup>[50]</sup> Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC) y tiene estructura de espinela inversa; su estructura comprende iones trivalentes en los espacios tetraédricos y divalentes/trivalentes en los octaédricos  $[\text{Fe}^{+3}]_t [\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}]_o \text{O}_4$ , en contraste con una estructura normal de espinela donde la distribución es equitativa.<sup>[51]</sup>

La magnetita por sí sola, tiene un fuerte magnetismo (ferrimagnetismo) cuando se obtiene como nanomagnetita (en el rango de 1 a 100 nm) se genera un cambio de comportamiento a superparamagnético.<sup>[52]</sup> Este comportamiento magnético se presenta en partículas ferrimagnéticas extremadamente pequeñas por una magnetización inducida bajo un campo externo que son incapaces de retener una vez retirado el campo a temperatura ambiente.<sup>[53]</sup>

En los últimos años las nanopartículas de magnetita se han convertido en un material muy estudiado debido a las diversas aplicaciones que poseen de manera aislada o, más comúnmente, como parte de un composito. Algunas de estas aplicaciones en los últimos años fueron: digestión de caseína,<sup>[54]</sup> aplicación como agente de contraste para imágenes de resonancia magnética,<sup>[55]</sup> en supercapacitores,<sup>[56]</sup> en la separación y pre-concentración de cantidades traza de nitritos y nitratos,<sup>[57]</sup> entre muchos otros. En la literatura se vienen reportando gran variedad de compositos magnéticos, conformados por nanopartículas de magnetita (NPM), como materiales absorbentes para la remoción de contaminantes. Las aplicaciones son muy variadas, éstas van desde compositos sencillos a compositos bastante complejos. De la misma manera la remoción de contaminantes abarca una amplia gama de ellos, desde metales pesados, moléculas reactivas, colorantes en diversas gamas e incluso plaguicidas.

Algunos de estos trabajos se reportan en la tabla 1:

Tabla 1. Trabajos sobre compositos magnéticos reportados para la remoción de contaminantes

Referencia	Composito	Aplicación
[58]	Quitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NPM	Adsorción de naranja de metilo
[59]	Carbón activado/NPM	Adsorción de azul de metileno y amarillo crepúsculo
[60]	NPM@ $\text{SiO}_2$	Adsorción de fosfatos
[61]	Sílice/NPM	Adsorción de negro reactivo 5 y Na-dodecilbencensulfonado
[62]	Óxidos de grafeno decorados con NPM	Remoción de Cr (VI)
[63]	Sodio dodecil sulfato/NPM	Remoción de Cu, Ni y Zn
[64]	Grafeno/sílice/NPM	Lindano, clorpirifos, hexaconazol, azaconazol y propazina
[65]	3D- Grafeno/NPM	Plaguicidas organofosforados
[66]	MOF MIL-101/NPM	Flusilazol, fipronil, clorfenapir, y fenpiroximato
[67]	Grafeno/NPM	Remoción de Triazinas

## I.6 Redes Metal-orgánicas (MOFs)

Las redes metal-orgánicas denominadas MOFs, por sus siglas en inglés (Metal Organic Framework), son materiales híbridos.<sup>[68]</sup> Su estructura está formada por iones metálicos unidos a través de ligandos orgánicos por medio de enlaces de coordinación.<sup>[69]</sup> Los MOFs son materiales que han despertado el interés de muchos científicos en la última década; por su riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales.<sup>[70]</sup> Poseen una estructura bien definida que se controla durante la síntesis química. Su área superficial muy alta con un "volumen muerto" bastante pequeño, lo que significa que casi la totalidad de su área puede ser alcanzada por las posibles moléculas del adsorbato. Poseen cationes metálicos que pueden servir como sitios activos para la adsorción y/o reacciones catalíticas. Su estabilidad química y física es elevada cuando se expone a factores ambientales como la temperatura, el oxígeno, la humedad atmosférica y algunos disolventes, incluida el agua.<sup>[71]</sup> Los iones metálicos utilizados para su síntesis son diversos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), así como los ligandos orgánicos (mono-, di-, tri-, o tetravalentes) que contienen átomos de oxígeno y nitrógeno.<sup>[72]</sup>

En muchas disciplinas de la química estos materiales han llamado la atención,<sup>[73]</sup> se han utilizado para el almacenamiento y separación de gases, así como en procesos de catálisis.<sup>[74]</sup> Sin embargo,

sus potencialidades como material adsorbente en medios acuosos, se han estudiado en menor medida.<sup>[75]</sup>

De forma sencilla, los MOFs se sintetizan en soluciones que contienen iones metálicos o donadores de electrones en presencia de ligandos orgánicos o puentes que permiten la formación de los poros.<sup>[76]</sup> Las características físicas y químicas de cada uno dependen en gran medida de las condiciones de síntesis. Variaciones en las condiciones de reacción pueden llevar a diferentes topologías de estructura con diferentes modos de unión, rendimientos, tamaños de partículas y morfologías.<sup>[77]</sup> Por esta razón es posible encontrar en la literatura, en los últimos 15 años, más de 20 mil diferentes MOFs,<sup>[78]</sup> cada uno con propiedades específicas obtenidas a partir de diversos métodos de síntesis. Sin embargo, solo uno de ellos será descrito a continuación.

### **I.7 MOF-199 o HKUST-1 características, métodos de síntesis y aplicaciones**

Este MOF fue sintetizado por primera vez en el año 1999 en la HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), por lo que se nombró como HKUST-1, pero también puede encontrarse como Cu(BTC) o MOF-199. Este es quizá el más estudiado y caracterizado hasta ahora.<sup>[79]</sup> Posee una estructura tridimensional con iones de cobre unidos por ligandos de ácido trimésico (ácido 1,3,5-bencen tricarboxílico). Una unidad (Fig. 1a) está constituida por un par de nodos Cu y cuatro puentes carboxilato.<sup>[80]</sup> Estos crean una arquitectura tridimensional de canales cuadrados con diámetros de 9 Å (Fig. 2b) y otra red con canales de poros unidimensionales de 5 Å conectados a los canales principales a través de ventanas triangulares de aproximadamente 3.5 Å de diámetro.<sup>[79]</sup> Los poros quedan expuestos después de eliminar las moléculas de agua que están unidas a los sitios metálicos, junto con la formación de sitios de Cu (II)-Cu (II) coordinativamente insaturados; lo que agrega más sitios de sorción para moléculas pequeñas y le atribuye al MOF excelentes propiedades como material adsorbente.<sup>[80]</sup> Presenta un área superficial entre 600 y 1925 m<sup>2</sup>/g.<sup>[81]</sup>

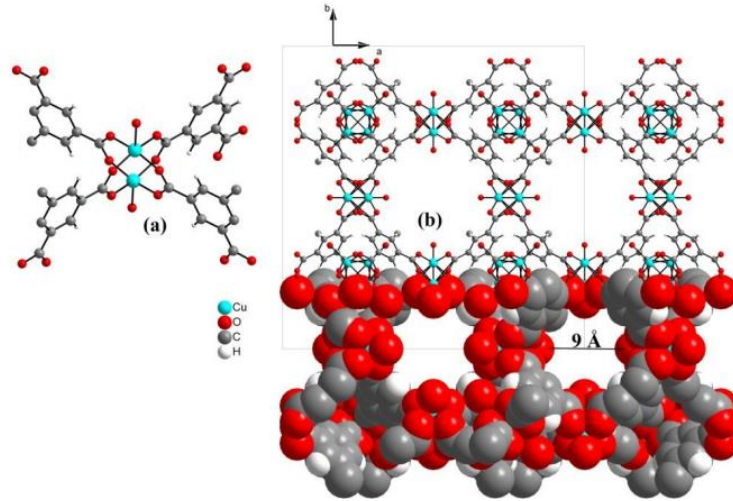


Fig. 1 Estructura del MOF-199 o HKUST-1<sup>[82]</sup>

Este MOF es hidrofílico y estable hasta una temperatura de aproximadamente 240 °C. Ha demostrado ser un material eficiente en la separación de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.<sup>[83, 84]</sup> Su alta capacidad de adsorción de gases se atribuye a la presencia del ion metálico en la estructura del material que establece una fuerte interacción con las moléculas de gas.<sup>[85]</sup>

El HKUST-1 se sintetiza por el método solvotermal; donde los ligandos orgánicos y los precursores de sales metálicas se disuelven o dispersan con cierta proporción de solventes. La solución se pone en tubos de vidrio o autoclaves de teflón de acero inoxidable y se sellan para calentarlos a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente. Bajo tal condición, se genera una presión relativamente alta dentro del recipiente de reacción para aumentar la solubilidad de los reactivos y acelerar las velocidades de reacción, promoviendo la nucleación y el crecimiento de cristales de MOF.<sup>[80]</sup> La activación del MOF, o remoción del reactivo en exceso (sal metálica, ligandos orgánicos o solventes), es importante para la obtención de áreas superficiales de gran tamaño. Este proceso debe llevarse a cabo en condiciones de temperatura baja, a vacío.<sup>[86]</sup>

Sus principales aplicaciones apuntan a la adsorción de gases como: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, metano,<sup>[87]</sup> benceno<sup>[88]</sup> y NH<sub>3</sub>.<sup>[89]</sup> Mientras que en sistemas acuosos sus aplicaciones se reducen a pocos estudios que se resumen en la tabla 2, en los cuales el HKUST-1 demostró ser bastante estable en medios líquidos<sup>[90]</sup> a comparación de otros MOFs.

Tabla 2. Trabajos reportados sobre aplicación de MOFs en sistemas acuosos

Referencia	Método de síntesis	Aplicación
[91]	Hidrotermal	Extracción del herbicida MCPA
[92]	Hidrotermal	Remoción de p-nitrofenol
[93]	Hidrotermal	Detección y adsorción de cremas cosméticas, orina humana
[94]	Sonoquímica	Adsorción de Uranio

La estabilidad térmica, química y estructural de los MOFs puede verse comprometida para algunas aplicaciones prácticas.<sup>[95]</sup> Con el propósito de superar esas deficiencias y potencializar sus propiedades, se combinan con otros materiales para formar compositos<sup>[96]</sup> que incluso exhiben nuevas propiedades químicas y físicas, logrando un rendimiento que no es posible conseguir con los componentes individuales.<sup>[97]</sup> De esta forma, las características notables de los compositos que resultan los hacen apropiados para una gran variedad de aplicaciones.<sup>[98]</sup>

Hoy en día, numerosos compositos compuestos por el HKUST-1 y otros MOFs han sido preparados con éxito, incorporándolos en materiales como el grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, complejos e incluso enzimas.<sup>[99]</sup> Algunos de estos compositos y sus aplicaciones en procesos de adsorción se reportan en la Tabla 3. Se observa que en su mayoría estos compositos son utilizados para la captura y almacenamiento de gases; sin embargo ya se ha investigaciones de su uso en procesos de adsorción para sistemas acuosos. La remoción de compuestos inorgánicos (metales pesados) u orgánicos (colorantes y hasta plaguicidas) es un área de oportunidades para la aplicación de compositos sintetizados a partir del MOF y otros materiales, bajo diferentes procesos de síntesis. La remoción de plaguicidas con la aplicación de MOFs, como materiales adsorbentes, es un área apenas estudiada.



Tabla 3. Trabajos reportados para la remoción de contaminantes con composites del HKUST-1

Referencia	HKUST-1- *Composito	Síntesis	Aplicaciones como adsorbentes
[100]	Óxidos de grafeno dopados	Sonoquímica	Adsorción de H <sub>2</sub> S
[101]	Montmorillonita	Solvotermal	Desulfuración
[102]	Magnetita	Solvotermal	Desulfuración y desnitrificación
[103]	Polietilamina	Solvotermal	Captura de CO <sub>2</sub>
[104]	Pb nanotubos	Deposición	Almacenamiento de hidrógeno
[105]	Poliestireno	Deposición	Adsorción de naranja de metilo
[106]	Magnetita	Deposición	Remoción de azul de metileno y Cr (VI)
[107]	Magnetita	Deposición	Remoción de azul de metileno
[108]	Magnetita	Deposición/Reflujo	Adsorción de antibióticos
[109]	Ag y poliamida	Solvotermal	Adsorción de 2,4-D
[110]	Algodón	Por contacto	Remoción de insecticidas

Se observa que la síntesis de composites magnéticos a partir del MOF parece haber despertado un gran interés<sup>[111]</sup> puesto que además de aprovechar la alta porosidad de los MOFs y su capacidad de adsorción, las nanopartículas magnéticas puedan mejorar los procesos de adsorción, degradación y por su puesto de separación de los contaminantes.

Composites magnéticos integrados por nanopartículas de magnetita y el HKUST-1 se reportan en varios trabajos como los de Zhao *et al.*,<sup>[107]</sup> Wu *et al.*,<sup>[108]</sup> Rocío-Bautista *et al.*<sup>[93]</sup> o Lohe *et al.*<sup>[112]</sup> Estos investigadores aplicaron distintos métodos de síntesis obteniendo el mismo composito con estructuras distintas además de proporciones, de MNP y MOF, diferentes. En el caso de Zhao *et al.*,<sup>[107]</sup> las nanopartículas se sintetizaron por el método solvotermal y se funcionalizaron con ácido mercaptoacético. Estas nanopartículas funcionalizadas se pusieron en contacto con el ion metálico y el precursor fue añadido por goteo. El análisis por TEM mostró como resultado nanopartículas esféricas de 200nm encapsuladas por el MOF. Wu *et al.*, por el contrario, utilizó ambos materiales (HKUST-1 y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartículas de 20nm) ya sintetizados de la marca Shanghai Aladdin Chemistry Co., Ltd. disueltos en etanol y en contacto por 2 h con reflujo. Finalmente, los

resultados mostraron que las nanopartículas se adhieren a la superficie externa de los cristales del MOF. En el caso de Rocío-Bautista *et al.* el método para la síntesis de nanopartículas fue el de co-precipitación y solvotermal para el MOF. Ambos se sintetizaron por separado y fueron sometidos a una fuerza centrífuga que dio paso a la formación del composito. Las nanopartículas, de forma casi esférica, mostraron un diámetro aproximado de  $14.9 \pm 2.9$  nm. En cuanto al arreglo, estas se observaron aglomeradas en la superficie del MOF lo suficientemente adheridas como para proporcionarle al composito la propiedad magnética necesaria para ser atraída por un campo magnético. Finalmente Lohe *et al.*<sup>[112]</sup> sintetizaron nanopartículas de magnetita por el método de co-precipitación pero bajo un proceso corto de sonicación. Las nanopartículas se ponen en la solución del precursor del MOF que se vierte a la solución de iones metálicos de Cu. Este sistema se mantiene en reflujo por 12 h bajo una agitación vigorosa. El producto fue activado a una temperatura mayor a 100 °C al vacío. Las micrografías de TEM mostraron nanopartículas incrustadas en el interior del MOF sin alterar la morfología característica de este material.

En referencia a materiales que incluyan en su matriz al composito magnético descrito (HKUST-1/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), poco se ha reportado hasta el momento, su estudio se reduce al trabajo de Zhu *et al.*<sup>[113]</sup> y Li *et al.*<sup>[114]</sup> quienes sintetizaron compositos con polimetilmetacrilato y sílice, respectivamente.

## **I.8 Fenómenos de superficie activa**

Innumerables procesos químicos, físicos y biológicos ocurren en el límite entre dos fases en contacto (líquido-gas, líquido-líquido, sólido-sólido, sólido-líquido y sólido-gas) siendo la adsorción una de ellas.<sup>[115]</sup>

La adsorción es un proceso espontáneo que se define como la acumulación o enriquecimiento de uno más componentes (denominado adsorbato) en una superficie o interface (considerada adsorbente). La interface es la región del espacio no homogénea que es intermedia entre las dos fases en contacto, donde las propiedades como la densidad molecular, orientación o conformación, densidad de carga, presión tensora, densidad de electrones, etc., son significativamente diferentes de las propiedades de cada fase por separado.<sup>[116]</sup>

La superficie de los sólidos tiende a mostrar fuerzas residuales o de valencia por lo que tienden a atraer y retener moléculas de otras especies al ponerse en contacto con ella, produciendo un

fenómeno de adsorción.<sup>[117]</sup> Bajo ciertas condiciones, el incremento en la concentración del adsorbato en el adsorbente está ligado al tamaño del área superficial, por lo que esta característica juega un rol importante a la hora de elegir materiales adsorbentes.<sup>[118]</sup> En este sentido se opta por la búsqueda de materiales porosos que a diferencia de los no porosos poseen una elevada área superficial (Fig. 2 a, b). Parámetros como la temperatura, pH, tamaño de partícula, grupos funcionales del adsorbente, naturaleza del adsorbato, entre otros pueden influir en el proceso de manera significativa.<sup>[119]</sup> También debe considerarse la interacción del adsorbente y adsorbato con el disolvente (Fig. 2 c).

La adsorción es un fenómeno que se lleva a cabo por la interacción entre el adsorbente y el adsorbato y que puede presentarse como fisisorción o quimisorción. La diferencia entre ambas se puede resumir de la siguiente manera:<sup>[118]</sup>

- a) La fisisorción es un fenómeno general no específico, y por lo tanto las moléculas de adsorbato pueden llegar a cubrir toda la superficie del adsorbente, formando una monocapa (Fig. 2e). A una presión muy elevada, la fisisorción puede ocurrir en multicapas
- b) Las moléculas quimisorbidas se enlazan a partes reactivas de la superficie del adsorbente y la adsorción se lleva a cabo en una monocapa. (Fig. 2d).
- c) Las moléculas fisorbidas permanecen iguales y regresan al fluido en su forma original si se realiza un proceso de desorción. Si las moléculas quimisorbidas se disocian del adsorbente, estas pierden sus características y no pueden ser recuperadas como al inicio.
- d) La energía requerida para una quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  $\Delta H^{\circ}_{ads} = - (100-500)$  kJ/mol. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). La fisisorción es siempre exotérmica pero la energía envuelta no es mayor que la energía de condensación del adsorbente. El calor de adsorción es bajo, generalmente inferior a 40 KJ/mol. Sin embargo, puede incrementarse considerablemente si se lleva a cabo en poros muy estrechos.

- e) La energía de activación en una quimisorción y la baja temperatura del sistema pueden no tener la suficiente energía térmica para alcanzar el equilibrio termodinámico. Los calores de adsorción están entre 83 y 420 KJ/mol. La fisisorción alcanza el equilibrio con relativa rapidez.

En un proceso de adsorción es importante controlar los aspectos cinéticos porque estos pueden mejorar la adsorción. Dicho proceso puede estar controlado por diferentes etapas hasta que el adsorbato se adhiera en la superficie del adsorbente a través de los sitios de adsorción. Las etapas, descritas a continuación y representadas en la Fig. 2 f, pueden presentarse una después de la otra o a la vez:

- ✚ **Difusión externa**, o transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea la partícula del adsorbente.
- ✚ **Difusión a través de la película**, o transferencia del soluto a través de la película líquida que bordea la partícula hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y el coeficiente de transferencia de masa global externa dependen de las turbulencias existentes en la fase líquida.
- ✚ **Difusión intrapartícula**, o difusión del soluto en el adsorbente. Esta difusión permite que el adsorbato difunda hacia los sitios de adsorción a través del líquido intraparticular.
- ✚ **Adsorción**, este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones adsorbato-adsorbente. Se considera la etapa que ocurre con mayor velocidad, por lo cual difícilmente se considera como etapa controlante del proceso.

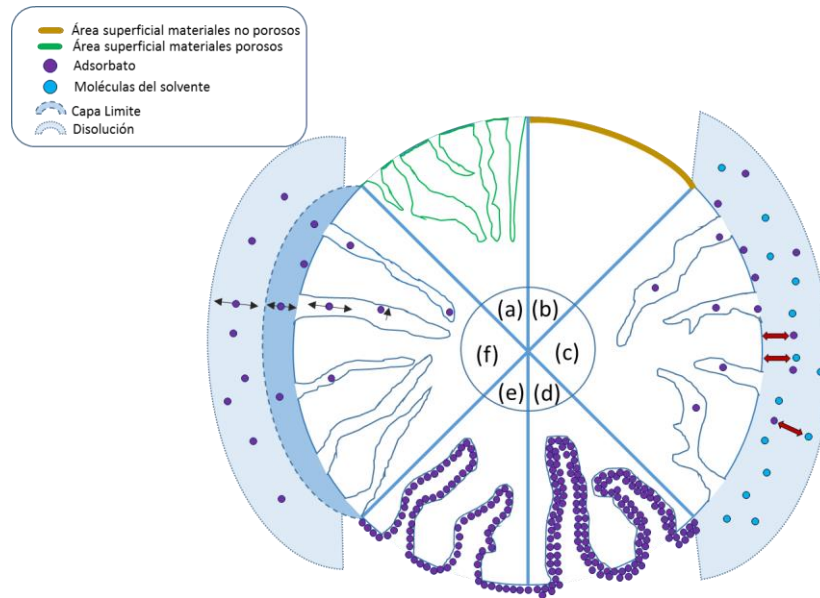


Fig. 2 Diagrama de materiales porosos (a), no porosos (b), interacción del adsorbente, adsorbato y disolvente (c), adsorción en multicapas (d), adsorción en monocapa (e), pasos controlantes del proceso de adsorción (f)

Las cinéticas de adsorción son las que proporcionan, en el estudio de este fenómeno, la información necesaria para analizar los mecanismos por los que se lleva a cabo el proceso así como la dinámica del mismo.<sup>[120]</sup>

### I.9 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción es importante porque proporciona información valiosa sobre las interacciones y el mecanismo que tiene lugar.<sup>[120]</sup> Inicialmente el estudio de la cinética proporciona información sobre el tiempo al cual el sistema alcanza el equilibrio. Se considera que el sistema está en equilibrio cuando la concentración del adsorbato en la solución se encuentra en un balance dinámico con el adsorbato en la interfase, en este punto la concentración permanece constante.<sup>[121]</sup> Esta se determina a una misma concentración del adsorbato a diferentes tiempos de contacto en un intervalo establecido.

Para interpretar el o los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción se utilizan modelos matemáticos. Los más utilizados son hasta el momento: Modelo de Pseudo Primer Orden o de

Lagergren, Modelo de Segundo Orden o de Elovich y el Modelo de Pseudo Segundo Orden o de Ho (1999).<sup>[122]</sup>

### **I.10 Isotermas de adsorción**

A temperatura constante, una isoterma de adsorción describe la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente y la concentración de adsorbato que permanece en la solución después de alcanzar el equilibrio.<sup>[120]</sup> El gráfico cantidad de adsorbato adsorbida a diferentes concentraciones versus concentración de adsorbato no adsorbido en el tiempo de equilibrio,<sup>[123]</sup> proporciona los parámetros necesarios para conocer información útil sobre las propiedades de la superficie.<sup>[120]</sup> El análisis de los datos de la isoterma es fundamental para determinar la capacidad máxima de adsorción del adsorbente.<sup>[121]</sup>

Para simular el proceso de adsorción y obtener los valores de los parámetros antes mencionados, se han desarrollado ecuaciones o modelos matemáticos que se ajustan a las distintas isotermas de adsorción experimentales. Ecuaciones propuestas por Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sip), Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich son algunas de las más empleadas para procesos de adsorción en medio líquido y en sistemas batch.<sup>[124]</sup>

### **I.11 Plaguicidas en México**

Durante el siglo XX muchas sustancias han surgido en el mercado de la industria química para combatir lo que se conoce con el nombre de plagas.<sup>[125]</sup> Sustancias químicas naturales o sintéticas que son usadas para destruir, suprimir o alterar el ciclo de vida de cualquier plaga se denominan plaguicidas.<sup>[126]</sup> Estos pueden clasificarse utilizando diferentes criterios: composición química, grupos funcionales, modo de acción o toxicidad.<sup>[127]</sup> En este sentido los plaguicidas orgánicos tienden a ser más complejos y menos solubles que los inorgánicos.<sup>[128]</sup> Por su modo de acción, aquellos clasificados como herbicidas pueden simular la función de los reguladores del crecimiento de la planta; mientras que otros pueden afectar la capacidad que tiene esta de convertir la luz en alimento. Así los denominados fungicidas, alteran la división celular o pueden retrasar la generación de ciertos componentes en los hongos. Por su parte los insecticidas, son capaces de penetrar el cuerpo por vías de contacto, oral o respiratorio y alterar el sistema nervioso, o actuar en el sistema endocrino u hormonal de los insectos.<sup>[129]</sup>

Aunque en un principio los plaguicidas fueron utilizados para incrementar el volumen de producción agrícola y la calidad de los productos; su uso indiscriminado lo ha convertido en un problema de contaminación ambiental muy serio,<sup>[130]</sup> considerando que su uso es parte fundamental de la agricultura moderna.<sup>[131]</sup>

A mediados de 1970 se creía que el suelo actuaba como una barrera protectora que filtraba y detenía el paso de los plaguicidas hacia las aguas subterráneas. Sin embargo estudios demostraron lo contrario, asociando la contaminación a la infiltración de agua superficial contaminada, derrames accidentales y fugas, eliminación inadecuada e incluso a través del vertido de residuos en cuerpos de agua<sup>[126]</sup> y la escorrentía generada en tiempos de lluvia.<sup>[132]</sup> La contaminación de aguas subterráneas es una preocupación a nivel mundial, considerando que más del 50% de la población depende de ellas para abastecimiento y consumo, sobretodo en áreas agrícolas donde es más del 95 %.<sup>[126]</sup>

Niveles bajos de plaguicidas se han detectado en cuerpos de agua en todas épocas del año, lo que significa que el tiempo de persistencia de estos puede ser muy prolongado y a su vez que los organismos acuáticos se encuentran expuestos a niveles que pueden ser crónicos.<sup>[133]</sup> La mayor parte de estos no son específicos por lo que son un riesgo para otros organismos, sobre todo por su uso indiscriminado. Los plaguicidas están asociados a varios problemas ecológicos y de salud<sup>[126]</sup> reportando más de 3 000 000 de casos de envenenamiento anuales y más de 220,000 muertes, sobre todo en países en desarrollo.<sup>[126]</sup>

Los efectos ecológicos de los plaguicidas varían según el organismo expuesto y el tipo de plaguicida, por lo que es difícil formular afirmaciones de alcance general de sus efectos adversos. Muchos de estos efectos son crónicos aunque pasan con frecuencia desapercibidos al observador; sin embargo tienen consecuencia en toda la cadena trófica. Esos efectos son: muerte del organismo, cáncer, tumores, lesiones en peces y animales, inhibición o fracaso reproductivo, supresión del sistema inmunitario, perturbación del sistema endocrino (hormonal), daños celulares y en el ADN, efectos teratogénicos (deformidades físicas, como las que se observan en el pico de algunas aves), problemas de salud en peces, etc. <sup>[125]</sup>

En cuanto a los efectos causados a la salud de las personas, los riesgos asociados a la exposición de plaguicidas por medio de rutas como el agua de consumo, son difíciles de dilucidar, por los

diversos factores a los que están asociados (nivel de exposición, tipo de plaguicida, persistencia, características ambientales el área afectada).<sup>[129]</sup> Sin embargo algunas investigaciones señalan desde impactos a corto plazo (irritación de piel y ojos, dolor de cabeza, náuseas, mareos) hasta impactos crónicos (cáncer, asma, diabetes).<sup>[126]</sup> Estudios como el realizado por <sup>[134]</sup>, considerando otros factores como la edad, consumo de alcohol y cigarrillos, historial familiar y ocupación, asocian la diabetes a la exposición a plaguicidas que incluyen insecticidas, herbicidas y fungicidas.

En México el uso de plaguicidas se remonta a fines del siglo XIX, considerando la afirmación que realizó la Asociación Mexicana de Fabricantes de Plaguicidas y Fertilizantes en 1955 y el cálculo realizado por la SEMARNAT en 2008, es posible que actualmente se estén usando alrededor de 100 mil toneladas por año.<sup>[135]</sup>

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura reportó que para el año 2010 aproximadamente 1.29 millones de toneladas de plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas y bactericidas) se aplicaron en México, equivalente a casi el 4 % del consumo mundial.<sup>[136]</sup>

Actualmente las regiones con mayor uso de plaguicidas en México son: Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco-Nayarit-Colima, Sonora-Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México y Puebla-Oaxaca, donde se calcula que se aplica el 80 % del total de plaguicidas usados en el país con fuerte concentración en algunas regiones y cultivos.<sup>[137]</sup> Dentro de los contaminantes que se consideran prioritarios en México debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el ambiente, se encuentran los siguientes: dioxinas, furanos, hexaclorobenceno, bifenilos policlorados (BPC) y plaguicidas organoclorados.<sup>[138]</sup>

## **I.12 Herbicida Atrazina**

Atrazina es el nombre común del herbicida sintético 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-triazina-2,4-diamina, pura es un polvo blanco, sin olor, no muy volátil. No es reactiva ni inflamable y se disuelve en agua. Algunos autores reportan tiempos de vida media (tiempo requerido para que la concentración de atrazina se reduzca a la mitad de su concentración inicial) de atrazina desde 4.5 días hasta 1.12 años en diferentes perfiles de suelos.<sup>[139]</sup> En agua muestra un tiempo de vida



media de unas 6 a 10 semanas aunque su actividad residual puede ser mayor a 7 meses. Sin embargo, en algunos países de Europa, donde su uso se ha prohibido hace más de 10 años, aún se encuentran residuos de este plaguicida en cuerpos de agua.<sup>[140]</sup>

La atrazina puede ser rociada sobre cosechas antes de que estas empiecen a crecer y después de que han emergido del suelo. Se usa en cosechas como por ejemplo caña de azúcar, maíz, piñas, sorgo y en ciertos tipos de nueces, además para prevenir el crecimiento de hierbas a lo largo de carreteras y líneas ferroviarias. La atrazina es un Plaguicida de Uso Restringido, lo que significa que solamente personas certificadas pueden adquirirlo y usarlo.<sup>[141]</sup> En el 2005 Europa prohibió el uso de este herbicida bajo la sospecha del daño a la salud que podía causar, así como los riesgos ambientales. Ciertamente, algunos estudios mostraron que la atrazina tiene un fuerte impacto en la vida marina y en la salud humana.<sup>[142]</sup> Hoy en día aún se siguen realizando estudios sobre sus posibles efectos en la salud humana,<sup>[143]</sup> ya que en países como México su uso aun es constante y sin restricción alguna.<sup>[144]</sup> En el valle central de México la atrazina se ha aplicado a los cultivos de maíz por más de 20 años.<sup>[145]</sup> Considerando que este es uno de los cereales de mayor producción en el país, es de esperarse que las cantidades utilizadas de este plaguicida pueda considerarse un potencial riesgo de contaminación.

### **I.13 Fungicida Iprodione**

El nombre químico del iprodione es 3-(3,5 diclorofenil)-N-isopropil-2,4-dioxoimidazolidine-1-carboxina. Es un fungicida sintético usado para controlar una amplia gama de putrefacciones de la raíz y del vástago, de mohos en una variedad de campo, de fruta, y de cosechas vegetales. Su acción de contacto afecta las fases de germinación, crecimiento de micelio, desarrollo y producción de esporas de patógenos fúngicos.<sup>[146]</sup> También se puede usar como un fungicida post-cosecha y tratamiento de semillas.<sup>[147]</sup> Su vida media en el suelo es de 20 a 160 días, mientras en agua es inferior a 24 horas a pH 9, de 20 días a pH 6, y, prácticamente no se degrada a pH 3.<sup>[148]</sup> A pesar de estar clasificado como no persistente en el agua,<sup>[149]</sup> estudios han determinado su presencia en aguas de climas fríos<sup>[150]</sup> y se considera muy tóxico para organismos acuáticos que puede generar efectos adversos a largo plazo.<sup>[151]</sup> Su potencial de bioconcentración en organismos acuáticos varía de bajo a moderado. Es altamente tóxico para crustáceos, moderadamente tóxico para peces y ligeramente tóxico para aves. Expertos de la European Food Safety Authority

consideran que una clasificación de mayor riesgo es más apropiada para esta sustancia debido a estudios recientes en animales y posibles tumores en el hígado, alteraciones endocrinas y de crecimiento.<sup>[152]</sup>

El iprodione en México es un fungicida aplicado en el cultivo de fresas<sup>[153]</sup> al igual que por floricultores en el corredor hortiflorícola del Estado de México que conforman los municipios de Coatepec Harinas, Ixtapan de la Sal, Tenancingo, Tonicato, Villa Guerrero, Malinalco y Zumpahuacán.<sup>[144]</sup>

#### **I.14 Insecticida Carbofurán**

Carbofurán (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate) es un insecticida y nematicida carbamato utilizado para el control de una variedad de plagas en cultivos de: agave, alfalfa, cacahuate, caña de azúcar, maíz, soya, trigo, entre otros.<sup>[154]</sup> Su tiempo de vida media en suelos es de 11 a 75 días. Al alcanzar cuerpos de agua, es posible que se adsorba en los sólidos suspendidos o el sedimento. El tiempo de vida media en el agua es de 3 a 13 días aunque a pH 7 puede incrementarse a 5.1 semanas.<sup>[155]</sup>

Es altamente soluble<sup>[156]</sup> y posee una alta estabilidad química en leche, agua, suelos, atmósfera y en las mismas plantas.<sup>[157]</sup> Por ello y su amplio rango de aplicación este insecticida se ha convertido en un problema potencial para el medio ambiente y para la salud pues es considerado como uno de los más tóxicos asociado con la diabetes, el cáncer<sup>[158]</sup> y daños neurológicos en organismos vivos.<sup>[159]</sup> De acuerdo a la Agencia de Protección ambiental de la Organización Mundial de la salud el carbofurán es un compuesto altamente tóxico para mamíferos y peces por cual produce altos efectos negativos en ecosistemas acuáticos.<sup>[131]</sup>

En el Estado de México, se encuentra entre los más utilizados junto al metomilo, metamidofos y monocrotofos.<sup>[160]</sup> La Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México (RAPAM) indica que en México se autorizaron por parte de la Comisión Federal de Protección a Riesgos Sanitarios (Cofepris), 140 ingredientes activos de plaguicidas que están prohibidos en otros países, como parte de productos comerciales, entre los que se encuentra el carbofurán.<sup>[161]</sup>

Por todos estos riesgos ambientales y para la salud, que se han generado a raíz de la actividad agrícola creciente en todas partes del mundo y un uso indiscriminado sin precedentes de los

plaguicidas, no es de extrañar la necesidad latente y urgente de generar tecnologías capaces de mitigar la contaminación generada.

### **I.15 Remoción de plaguicidas**

La necesidad de tecnologías con la capacidad de remover estos contaminantes del agua ha dado paso a la búsqueda y aplicación de materiales que además de eficientes y económicos cumplan con características que no representen un nuevo riesgo de contaminación para el ambiente. En los últimos años, muchos métodos de remoción de plaguicidas pueden encontrarse reportados en la literatura como la coagulación química, filtración, oxidación, sedimentación, desinfección y adsorción.<sup>[162]</sup> Aplicada tanto al tratamiento de agua potable como efluentes contaminados<sup>[163]</sup> este fenómeno ha llamado la atención de muchos investigadores que han visto su superioridad con relación a otras técnicas.<sup>[164]</sup> Los costos de operación de este proceso dependen en su mayoría del material que se utilice, materiales como las zeolitas, carbones activados provenientes de residuos lignocelulósicos, arcillas y otros han sido estudiados.<sup>[165]</sup> Este tipo de materiales son de bajo costo puesto que se encuentran en abundancia en la naturaleza o provienen de otros procesos, como los agroindustriales, con poco o ningún valor agregado. De la misma manera los nanomateriales, debido a su gran área superficial, cuentan con características adecuadas para procesos de adsorción.<sup>[166]</sup> En este sentido, algunos de los trabajos de los últimos 10 años en relación a la adsorción de atrazina, carbofurán e iprodione con materiales de distintas características se resumen en la Tabla 4.

Entre estos trabajos destaca el de Liu *et al.*,<sup>[167]</sup> quienes removieron atrazina de soluciones acuosas con 6 carbones activados preparados a partir de diversos materiales naturales (soya, tallos de maíz, tallos de arroz, estiércol de aves de corral, estiércol, de ganado y estiércol de cerdo) obteniendo capacidades desde 0.581 hasta 1.376 mg/g. Haciendo referencia a zeolitas, el trabajo de<sup>[168]</sup> reporta la remoción de este herbicida con bentonita natural y modificada con dos sustancias diferentes (ácido sulfúrico e hidróxido de sodio) obteniendo capacidades de 76.92, 125.0 y 111.1 mg/g. Se ha reportado también la síntesis de compositos con refuerzos de nanopartículas con el propósito de remover este plaguicida del agua. El composito sintetizado por Ali *et al.*<sup>[169]</sup> incluyendo nanopartículas de hierro mostró una capacidad de remoción de  $1.22 \times 10^{-2}$  mg/g. Finalmente, materiales de última generación como los MOFs: ZIF-8, UiO-66 y UiO-67 en el trabajo de<sup>[170]</sup> mostraron capacidades de adsorción de 6.78, 2.57, 10.96 mg/g, respectivamente.

Para el caso del carbofurán, al igual que en el de atrazina, los carbones activados, de diferentes naturalezas, son los materiales más estudiados por su elevada área superficial. Algunos de ellos obtenidos a partir de residuos agroindustriales como son las semillas de dátiles,<sup>[171]</sup> coco,<sup>[172]</sup> el tallo del banano<sup>[173]</sup> o la paja del arroz.<sup>[174]</sup> El carbón activado de las semillas de dátiles mostró una capacidad de remoción de 137.04 mg/g. En el caso del coco fueron de 205 mg/g. El carbón activado del tallo de banano se probó a tres temperaturas diferentes (29, 39, 49 °C), dando como resultado capacidades de 156.3, 161.3 y 164 mg/g. El último material reportó la capacidad más alta de remoción de 296.52 mg/g. Las nanopartículas de oro se reportan como parte de un composito para censar concentraciones de este plaguicida,<sup>[175]</sup> mas no existen trabajos reportados de materiales magnéticos adsorbentes para remoción de carbofurán del agua.

En el caso de la adsorción de iprodione, los estudios de los últimos años se limitan al trabajo de Bitar *et al.*,<sup>[176]</sup> quienes prepararon un polímero mediante copolimerización de metacrilamida y dimetacrilato de etilenglicol utilizando un método no covalente. La adsorción se llevó a cabo en solución alcohólica obteniéndose una capacidad máxima de adsorción del material de 188 mg/g. Sin embargo, este es uno de los pocos trabajos relacionados con el iprodione y su remoción de soluciones acuosas. Sin embargo sí se reportan algunos trabajos enfocados en su degradación como lo mencionan Lopez-Alvarez *et al.*,<sup>[177]</sup> Lassalle *et al.*<sup>[178]</sup> y Campos *et al.*<sup>[179]</sup>

Otros trabajos se resumen en la tabla 4:

Tabla 4. Trabajos reportados para la remoción de plaguicidas y sus capacidades de adsorción reportadas

Referencia	Plaguicida	Composito	Capacidad máxima de remoción (mg/g)
[180]	Atrazina	Carbón activado de la cáscara de cacahuete	4.11
[181]		Carbón activado de la cáscara de la soya	1.38
[182]		Carbón activado de lodos	45.49
[183]		Carbón activado de paja de trigo	82.8
[118]	Carbofurán	Huesos de animales	18.5
[173]		Carbón activado de tallo del plátano	148
[174]		Carbón activado de paja de arroz	296
[157]		Cáscara de naranja	84.5

Conocer las características químicas y físicas, a fondo, de los compositos a ser utilizados como materiales absorbentes, es esencial para establecer los mecanismos del proceso e incluso su posible reciclaje. Para ello la caracterización de los materiales por distintas técnicas, cumple un rol fundamental. De igual manera, para determinar la capacidad de adsorción de los materiales, la cuantificación del analito o adsorbato, antes y después del contacto con el material adsorbente, se realiza por medio de técnicas espectroscópicas capaces de proporcionar esta información.

# Capítulo II

Justificación, hipótesis  
y objetivos



## II.1 Justificación

Las “nuevas tecnologías” son actualmente un componente muy importante en el ámbito económico. La búsqueda y descubrimiento de nuevos materiales ofrece la posibilidad de tecnologías avanzadas que solo son posibles debido a su desarrollo. La investigación en nuevos materiales tiene un impacto significativo debido a que toda nueva tecnología necesita del desarrollo de un conjunto amplio de materiales con propiedades muy específicas. Sin el concurso de dichos materiales estas tecnologías no podrían ser operativas. La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye, por tanto, una actividad básicamente multidisciplinar que requiere la interrelación con disciplinas como la Física, la Química y la Ingeniería y que en la actualidad ha adquirido niveles muy elevados de conocimiento tanto científico como tecnológico. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas como es el caso de los composites y la nanotecnología.

Los composites o materiales compuestos son capaces de cumplir con las expectativas como sistemas integrados, reuniendo las propiedades específicas de diferentes materiales en uno. Tal es el caso de los composites óxido metálicos-MOF que forman un material que reúne las propiedades magnéticas del óxido metálico con las propiedades estructurales de los MOFs. Composites como este alcanzan un mayor desempeño al estar sujetos a un soporte capaz de proporcionarle no solo una mayor estabilidad sino también la posibilidad de contar con las características positivas del material soporte, como es el caso de la sílice y materiales lignocelulósicos entre otros.

Más aún si reemplazamos el soporte de carácter sintético por un soporte natural que además esté considerado como residuo de un proceso y sin ningún valor económico, es posible obtener un material de bajo costo y a la vez amigable con el medio ambiente; como es el caso del bagazo de caña y la cáscara de cacahuete. Especies que se cultivan a gran escala en el territorio mexicano generando problemas de contaminación por los grandes volúmenes de residuos que deja su industrialización y consumo en general.

Por otro lado, el interés por la nanotecnología en los últimos tiempos se debe a su gran potencial en la solución de problemas diversos, como lo es la preparación de materiales novedosos para el tratamiento o mitigación de problemas ambientales. Tal es el caso de la nanopartículas con propiedades magnéticas que son capaces de generar materiales que, una vez utilizados, pueden ser removidos bajo la aplicación de un campo magnético facilitando su separación.

Otros materiales, de nueva generación como los MOFs, ofrecen a los compositos propiedades muy específicas que les permiten ser aplicados en áreas como la remediación ambiental.

Finalmente, los registros y estudios que señalan el problema de contaminación que existe en el mundo y específicamente en muchos estados de México, por el uso de diversos plaguicidas tóxicos, hacen que surja la necesidad de contar con nuevas tecnologías para su mitigación y tratamiento. Las tecnologías requieren, como se determinó, nuevos materiales que les permitan desarrollarse y operar tanto de forma eficiente, económica como amigable con los diferentes ecosistemas existentes.

## **II.2 Hipótesis**

Los compositos formados por residuos agroindustriales, nanopartículas de magnetita y el MOF HKUST-1, sin importar su distribución y arreglo en la matriz, combinan sus propiedades estructurales, químicas y magnéticas para ser utilizados en la remoción eficiente de plaguicidas de diferentes características estructurales desde medio acuoso.

## **II.3 Objetivo general**

Sintetizar compositos a partir de residuos orgánicos industriales, bagazo de caña de azúcar y cascara de cacahuate como matriz, nanopartículas de magnetita y HKUST-1, como refuerzo, con características estructurales y magnéticas, apropiadas para ser utilizados como materiales absorbentes en la remoción de los plaguicidas atrazina, iprodione y carbofuran.

### **II.3.1 Objetivos específicos**

- a) Determinar el mejor tratamiento de lavado para los residuos agroindustriales bagazo de caña de azúcar y cascara de cacahuate, que no altere su morfología ni composición.



- b) Establecer la factibilidad de separar el bagazo de caña de azúcar en su parte externa e interna para ser utilizado en la síntesis de los compositos.
- c) Sintetizar los compositos del bagazo soportando los refuerzos en arreglos y métodos diferentes para obtener [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo].
- d) Determinar el mejor de los métodos de síntesis para la formación del composito de cascara de cacahuete [HKUST-1 sobre NPM/PSo].
- e) Realizar la caracterización física y química de los materiales por separado de los compositos formados.
- f) Determinar el uso potencial de los materiales naturales, magnéticos y compositos sintetizados en el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas, por medio de un estudio inicial de un sistema de adsorción en batch, estableciendo las mejores condiciones para alcanzar la máxima capacidad de adsorción de los compositos.

# Capítulo III

## Fundamentos de técnicas de caracterización



### III.1 Espectrometría de Absorción Atómica (AA)

La técnica se basa en la capacidad de los átomos de absorber radiación a una longitud de onda específica. La cantidad de energía que se hace incidir sobre una muestra es conocida, así como su longitud de onda. Es por ello que es posible determinar, en el detector, la cantidad que pasa de esta energía incidente sin ser adsorbida por la muestra. La diferencia de energía entre los niveles energéticos de los átomos debe ser igual a la energía de los fotones incidentes para que se produzca este fenómeno. Es así que por la ley de Lambert-Beer la cantidad de fotones absorbidos puede relacionarse con la concentración de la especie analizada, para lo cual es necesario construir primero una curva de calibración de concentraciones conocidas del analito. Esta técnica tiene límites de detección de partes por millón.

Una pequeña cantidad de muestra líquida es aspirada por un tubo capilar que la conduce al nebulizador. Es aquí donde la muestra se desintegra en pequeñas gotas al contacto con un flujo de gas oxidante mezclado con un gas combustible. Esta mezcla de gases se quema produciendo una llama cuya temperatura dependerá precisamente de la mezcla de estos gases por lo que es necesario utilizar la mezcla apropiada para generar la temperatura requerida y así disociar los iones en la muestra. Durante este proceso, denominado "atomización", los iones que componen la muestra se dividen en átomos libres en estado fundamental. Por medio de la "desolvatación", el disolvente se evapora dejando un gas atómico que es expuesto a una energía de longitud de onda específica que se emite desde una fuente de radiación, comúnmente una lámpara de cátodo hueco (Hollow Cathode Lamp). Para cada elemento se requiere una lámpara diferente ya que el cátodo debe estar elaborado del mismo metal que se desea determinar en la muestra por lo que la determinación en muestras multicomponente no puede realizarse con una sola lámpara. Los átomos absorben parte de la radiación incidente en forma proporcional a su concentración por la ley de Beer-Lambert. La cantidad de esta radiación se determina midiendo la intensidad de la luz incidente sin la muestra (blanco) y con la muestra. Ambas producen una señal que llega a un monocromador que discrimina todas las señales que acompañan a la de interés y la aísla enviándola al detector o transductor que la amplifica y pasa al sistema de lectura. Esta señal se traduce en concentración utilizando una curva de calibración previamente elaborada. Al ser un

análisis de mono componentes, las muestras donde existen varios metales requieren de varias lámparas, lo que constituye una desventaja en este sentido.

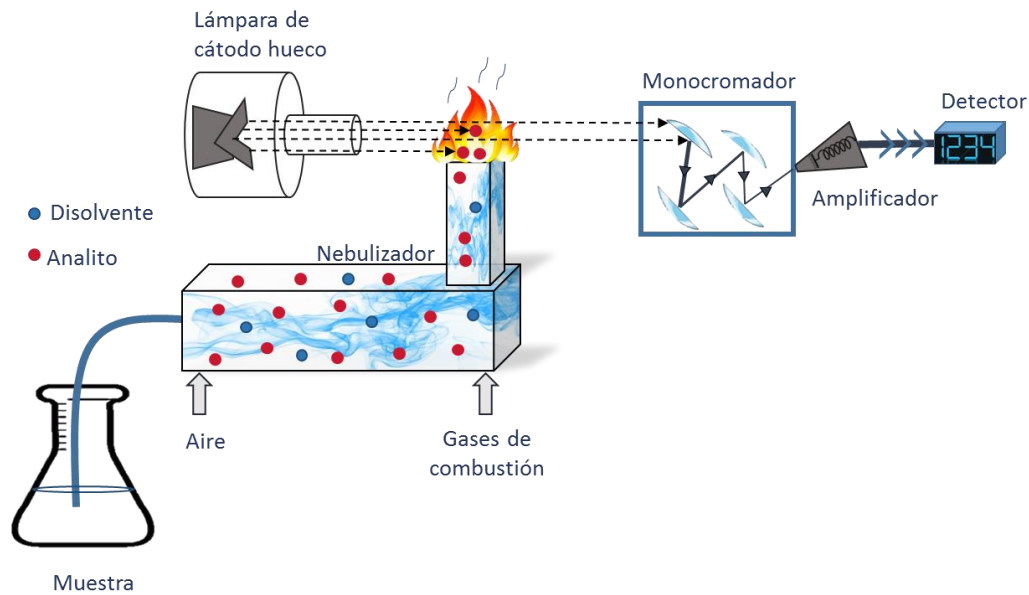


Fig. 3 Esquema de los componentes del AA

### III.2 Espectroscopia atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP)

Al igual que en la técnica AA la muestra es insertada en un nebulizador para la formación del aerosol que se lleva hacia la llama por una bomba peristáltica. En esta técnica el límite de detección es de partes por billón. Una de las diferencias de operación con respecto al AA se encuentra precisamente en este punto, donde la llama es remplazada por una fuente de plasma acoplado inductivamente (Inductively Coupled Plasma). El plasma es un gas ionizado a altas temperaturas eléctricamente neutro<sup>[184]</sup> que se obtiene al hacer pasar argón por una antorcha de cuarzo que está dentro de una bobina de inducción alimentada por un generador de alta frecuencia que genera oscilaciones magnéticas y eléctricas. Para iniciar el proceso de generación de plasma es necesario una chispa de alta tensión, creada por el generador Tesla que consiga sacar de su órbita un electrón de la molécula de argón. Este se queda atrapado en el campo magnético, girando y acelerando en forma circular a altas velocidades, golpeando otros átomos creando una reacción en cadena, dando paso a la generación del plasma a temperaturas elevadas.<sup>[185]</sup>

La muestra proveniente del nebulizador, es entonces, introducida al plasma donde pasa por tres procesos antes de encontrarse como átomos libres: desolvatación, volatilización y atomización. Durante la desolvatación, el solvente en las gotitas generadas en el nebulizador es separado del analito quedando el analito seco y rodeado de una nube de vapor de solvente que se evapora. La volatilización convierte el aerosol seco en un gas o vapor. Y finalmente, por medio de la atomización se obtienen átomos libres del analito volatilizado.<sup>[186]</sup>

Un filtro cuadrupolo, de cuatro barras cilíndricas paralelas, separa y transmite los iones de trayectoria hacia una ventana estrecha mientras que desecha aquellos cuya trayectoria es inestable. En un sector magnético los iones son separados de acuerdo a su relación masa carga y pasan por el sector electrostático antes de llegar al detector.<sup>[184]</sup>

Uno de los sistemas de detección más comunes son los fotomultiplicadores donde los iones impactan contra los ánodos generando una gran cantidad de electrones secundarios que amplifican la señal. Si se mide el número de electrones que llegan al ánodo (es decir, la corriente), se puede establecer una relación proporcional entre esto y el número de fotones que inciden en el cátodo (que será proporcional a la concentración del analito que emite esos fotones)<sup>[187]</sup>. La ventaja principal de esta técnica es la facilidad que proporciona de analizar metales y no metales en una misma muestra a pesar de que los costos pueden resultar elevados al necesitar helio o argón como gas ionizante.

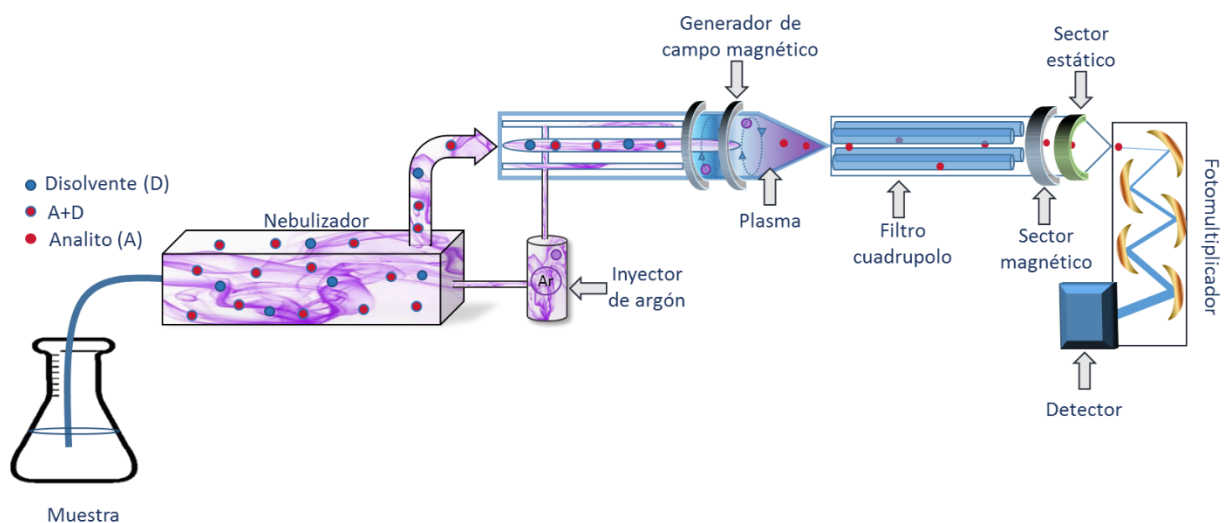


Fig. 4 Esquema del equipo de ICP

### III.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica es una de las más utilizadas en el área de la caracterización de materiales ya que es capaz de medir con bastante resolución y rapidez la estructura molecular de compuestos analizando el espectro de absorción/trasmisión que proporciona. Se basa en el principio de que las moléculas tienen la capacidad de absorber radiación en la región del infrarrojo del espectro electromagnético.<sup>[188]</sup> Esta capacidad está estrechamente relacionada con la vibración de las moléculas que se encuentran en constante movimiento. Este movimiento es complejo pero puede descomponerse en movimientos más simples denominados "modos normales de vibración" <sup>[189]</sup> que son más sencillos de entender y estudiar por separado. Entre los movimientos vibratorios, se tienen modos de vibración de **estiramiento** con cambios en la longitud de enlace y de **deformación** (flexión, torsión, giro o balanceo) con cambios en el ángulo de enlace. Las vibraciones pueden tener diferentes simetrías, esta puede ser simétrica o anti simétrica, en el plano o fuera de él.<sup>[190]</sup>

En lo que se denomina "posición de equilibrio o estado fundamental" el centro de gravedad de la molécula no se mueve; significa que el conjunto de modos normales vibran con la misma frecuencia exhibiendo su energía de vibración característica.<sup>[191]</sup> Si esta vibración genera un dipolo oscilante, es capaz de absorber energía a cierta longitud de onda cuando es irradiada con una onda electromagnética.

Cuando una molécula es irradiada a una frecuencia en particular y esta coincide con una frecuencia vibracional, el fotón es absorbido generando que la intensidad de la radiación incidente disminuya a esta frecuencia y que la molécula sea promovida a un nivel más alto de energía (excitación en el primer estado vibracional).<sup>[189]</sup> Para que tenga lugar esta transición la coordenada normal del momento dipolo debe cambiar al menos uno de sus componentes cartesianos. En este punto ni el modo de vibración de la molécula ni su frecuencia cambian, pero sí su amplitud.<sup>[192]</sup> Por lo tanto, de acuerdo a la estructura molecular de cada muestra solo algunos fotones de la radiación IR serán absorbidos obteniendo un espectro que en teoría carece de ellos<sup>[189]</sup> o están tan reducidos y que pueden manifestar una señal de absorbancia.

Todas las moléculas pueden manifestar bandas de absorción en un espectro. Cada banda puede correlacionarse con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula; a

este conjunto de señales se les conoce como la "huella dactilar" del compuesto.<sup>[193]</sup> Con esta información es posible dilucidar la estructura química de los compuestos en sus diferentes fases dentro de una muestra, permitiendo conocer sus principales grupos funcionales y cambios en su estructura química después de procesos como: la adsorción de plaguicidas y la funcionalización de materiales.

La fuente de radiación produce un haz que se encuentra en el rango del IR que es enviado al interferómetro. Este está formado por un espejo semipermeable (beamsplitter), que separa la radiación incidente en dos, y las envía a su vez a un espejo fijo y otro móvil que regresan la radiación al "beamsplitter" causando un patrón de interferencia o interferograma. Cuando la radiación pasa a través de la muestra, el interferograma se modifica a medida que la radiación es absorbida. El interferograma es medido por un detector y transformado a un espectro por una operación matemática llamada algoritmo de la Transformada de Fourier.

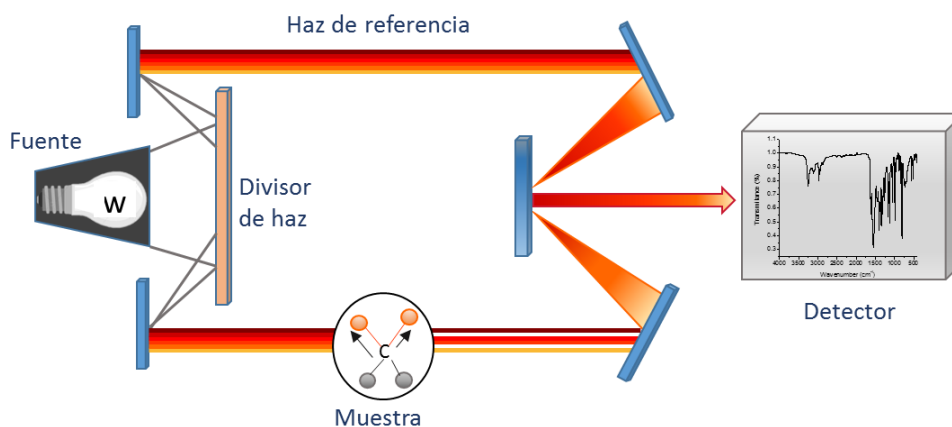


Fig. 5 Esquema de los componentes del FTIR

Los nuevos equipos utilizan un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) donde un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) a un medio menos denso (con un menor índice de refracción) para lograr la reflexión interna total al crear una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo de la muestra con la longitud de onda.<sup>[194]</sup> El espectro resultante ATR-IR se asemeja al espectro IR convencional, pero las intensidades relativas de las bandas correspondientes son diferentes.<sup>[195]</sup>

La ventaja de esta técnica es la facilidad con que es posible analizar muestras tanto líquidas como sólidas sin necesidad de una preparación previa de la muestra.

### III.4 Espectroscopia Raman

A diferencia de la técnica anterior, el efecto Raman es un fenómeno de emisión que tiene lugar cuando las moléculas, reciben suficiente energía para pasar más allá del primer nivel de excitación a un estado de energía virtual.<sup>[196]</sup> En el proceso de volver a su estado fundamental emiten fotones que pueden ser relacionados con sus modos vibracionales, en su estructura molecular. Es necesario una fuente capaz de producir energía de alta intensidad para que pueda producirse este fenómeno. Una vez alcanzada el estado de excitación, la mayoría de las moléculas se relajan hasta el estado fundamental nuevamente re-emitiendo fotones a la misma longitud de onda que la recibida (dispersión de Rayleigh). Sin embargo, un pequeño porcentaje se relajan hasta el primer estado excitado, emitiendo fotones de energía más baja (dispersión Stokes Raman).<sup>[189]</sup> Las moléculas que originalmente se encontraban en un estado de vibración excitada, después de la excitación pueden relajarse hasta el estado fundamental emitiendo fotones de mayor energía que los excitantes (dispersión anti-Stokes). Debido a que este porcentaje es muy pequeño la dispersión Raman siempre es de muy baja intensidad, por lo que su determinación requiere instrumentación de alta sensibilidad.

La condición para que una molécula pueda determinarse por esta técnica (que sea activa en Raman) es que exista un cambio en la polarización de la nube de electrones durante la interacción con la radiación incidente. Mientras más simétrica la molécula, más polarizada la luz emitida, por ello es posible obtener información sobre la simetría de la molécula en el espectro donde los picos pueden asociarse a un modo de vibración.<sup>[196]</sup>

El láser es una fuente ideal para esta técnica por sus características energéticas;<sup>[197]</sup> esta característica es importante a la hora de enfocarlo sobre la muestra. Debido a que la dispersión Raman es débil, el rayo debe enfocarse adecuadamente sobre la muestra para lo cual, un lente es colocado en el camino del haz antes de llegar a la muestra.

Para la interpretación correcta de los espectros, la radiación emitida por la muestra debe ser captada de manera eficiente. Los tres efectos de dispersión, descritos anteriormente, pueden ser



aislados y separados uno del otro por medio de un filtro de interferencia que se construye para longitudes de onda únicas. En el monocromador la luz se dispersa espacialmente mediante una rejilla y las intensidades de los diferentes componentes Raman se miden mediante un detector. Hoy en día existen sistemas sofisticados de detección en este tipo de equipos con combinaciones de filtros, rejillas holográficas, monocromadores de alto rendimiento, foto-multiplicadores y / o dispositivos de carga de múltiples canales (CCD)<sup>[198]</sup> que incrementan la sensibilidad de la técnica proporcionando resultados de mayor precisión.

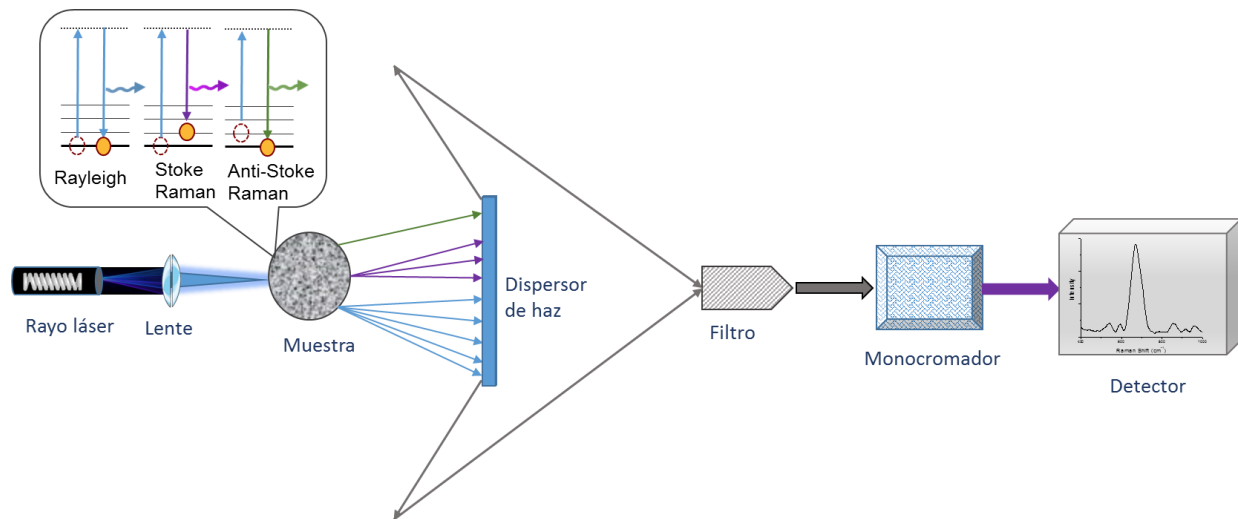


Fig. 6 Esquema del equipo de espectroscopia Raman

### III.5 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica es utilizada para caracterizar materiales cristalinos proporcionando información sobre su estructura, fases, orientación cristalográfica, y parámetros como tamaño de grano, e incluso su cristalinidad con defectos y deformaciones.<sup>[199]</sup> El método se basa en la capacidad de los materiales cristalinos para difractar los rayos X de una forma característica permitiendo un estudio preciso de la estructura de las fases cristalinas.<sup>[200]</sup>

Cuando un fotón de rayos X colisiona con un electrón en un choque elástico, sin modificar su longitud de onda pero cambiando su dirección en un ángulo  $2\theta$ , es difractado llevando consigo información sobre la distribución electrónica en el cristal o localización de los átomos que permite estimar la estructura cristalina de la muestra.<sup>[201]</sup> El objetivo principal de la difracción de rayos X

es conocer la condición particular en la que los rayos X difractados e incidentes se encuentran en fase y se amplifican por interferencia constructiva para producir un haz de difracción detectable.<sup>[199]</sup>

Los rayos X se generan cuando al hacer incidir una energía elevada en un cátodo, electrones a alta velocidad se desprenden y colisionan con el ánodo o un objetivo metálico. Los electrones pierden energía cinética durante la colisión mientras que los átomos del ánodo generan rayos X a diferentes longitudes de onda.<sup>[202]</sup> El Cu y el Mo son metales comunes utilizados como ánodos para generar rayos X de energía aproximada a 1.54 y 0.71 Å, respectivamente.

El método solo usa la radiación característica con la intensidad más alta, que se genera cuando el electrón que colisiona pierde el total de su energía, la cual es cedida al electrón que expulsa, esta es la radiación  $K\alpha$ , por lo que es necesario eliminar la mayor parte de la radiación restante mediante filtros o monocromadores apropiados.<sup>[201]</sup> Por otra parte, los equipos tienen un goniómetro que es quizá la parte más importante del difractómetro. Este permite mover la fuente, la muestra y el detector a ciertas posiciones relativas entre ellas y un ángulo que cumpla con las condiciones para obtener la respuesta buscada. Un segundo monocromador se encuentra entre la muestra y el detector que sirve para refinar la señal y reducir la divergencia o eliminar longitudes de onda no deseadas.<sup>[200]</sup>

El objetivo de los detectores es el de convertir la energía de impacto de los rayos X en una señal detectable. En los detectores de gas las moléculas generan pulsos de tensión al ser ionizadas por los fotones de rayos X. En los detectores sólidos se presenta el fenómeno de fluorescencia en materiales especiales para convertirlos en pulsos de voltaje o en luz visible que se graba en una cámara del dispositivo. Finalmente, los semiconductores también detectan los rayos X con buena resolución y son ampliamente utilizados con una fuente de medición de energía dispersiva.<sup>[199]</sup>

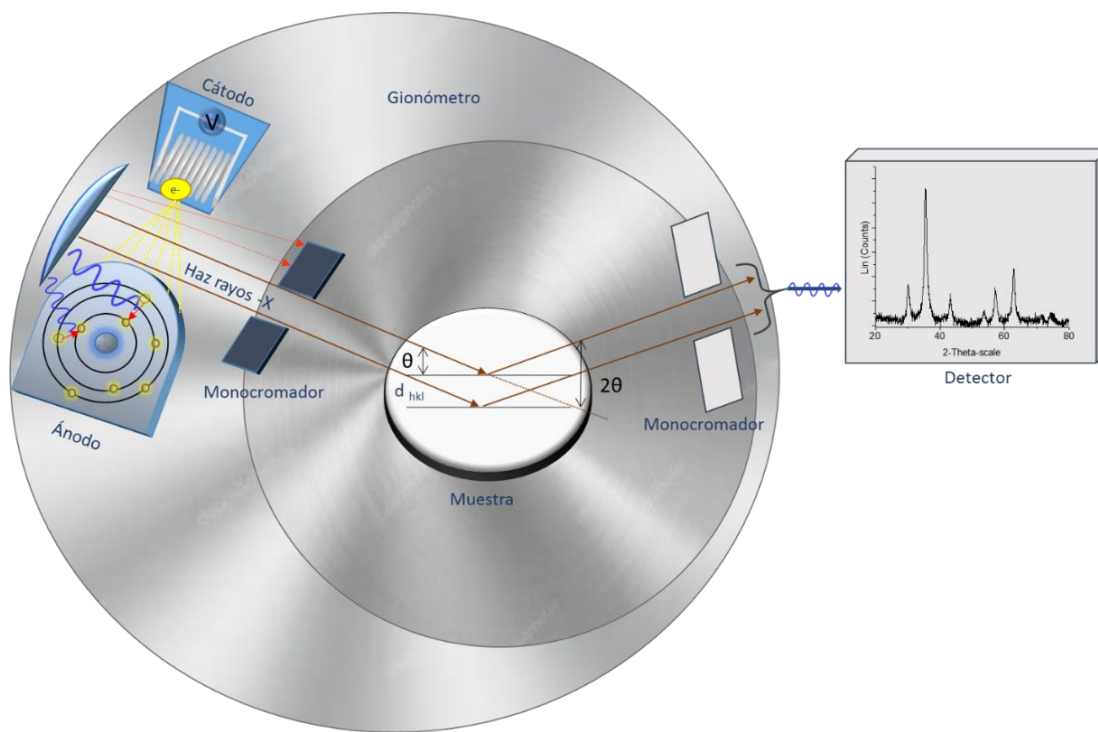


Fig. 7 Esquema del equipo de XRD

### III.6 Determinación del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La técnica de determinación de área superficial por medio de la obtención de la isoterma de adsorción de gases es utilizada ampliamente para la determinación de este parámetro en materiales porosos y polvos finos. [203] Inicialmente se basa en el modelo propuesto por Langmuir en el que se describe la adsorción como un proceso que se lleva a cabo con la formación de una monocapa en la superficie del adsorbente, de aquí se consideró la posibilidad de utilizar la adsorción de gases para la determinación del área superficial. [204] De esta manera algunos estudios previos llevaron finalmente a la teoría desarrollada por Brunauer-Emmett-Teller (BET) donde se asume una adsorción uniforme que no solo comprende la adsorción en monocapa sino también en multicapas de las moléculas de gas sobre una superficie. [203] Desde entonces, esta técnica se ha convertido por excelencia en la mejor manera de determinar este parámetro, haciendo uso de la adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) medida en función de la presión relativa a 77 K. El uso de esta molécula se debe a su pequeño tamaño, que le permite acceder a los poros accesibles como a los menos accesibles en la superficie de los materiales. [205]

El método determina el área externa y el área de los poros (micro, meso y macroporos) para establecer el área total de la superficie en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durante el proceso de fisisorción de  $\text{N}_2$ , los sitios de mayor energía son los que se ocupan primero y la superficie se recubre progresivamente. Antes de completar la cobertura de la superficie, comenzará la formación de la segunda capa pues no existe presión a la cual la superficie se cubra con una monocapa precisa por lo que la teoría de BET permite una determinación experimental del número de moléculas necesarias para formar una monocapa a pesar de que en realidad nunca se forma.<sup>[206]</sup>

El análisis se realiza en varios pasos. La muestra generalmente se pesa en unos tubos especiales de cristal en donde inicialmente la muestra debe desgasificarse para remover el agua y otros componentes volátiles ( $\text{CO}_2$ ). Para este fin, a temperatura elevada y vacío, se somete la muestra por un tiempo determinado. La muestra, dentro del tubo, se enfría en el “Dewar” que se llena previamente con nitrógeno líquido, a la vez se inyecta ( $\text{N}_2$ ) gaseoso dentro del tubo para que tenga lugar la adsorción. En una segunda etapa tiene lugar un proceso de desorción que complementa la adsorción con la formación de la histéresis. Esta permite obtener información más detallada de la superficie del material, desde el punto de vista de la porosidad. La computadora conectada al sistema recaba los datos de ambos procesos en forma de isotermas cuya naturaleza dependerá de las características del material.<sup>[204]</sup> Conociendo el tamaño de la molécula de  $\text{N}_2$  y estimando, por medio de la ecuación matemática que describe el modelo de BET, la cantidad de estas adsorbidas en la superficie del material, el equipo proporciona la información sobre el área superficial así como la distribución de poros con su forma y tamaño promedios. El  $\text{N}_2$  puede ser sustituido por otro gas como el  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$  e incluso el  $\text{Kr}$ , cuando los poros son muy pequeños. De la misma manera que existen otros modelos matemáticos que pueden proporcionar información sobre la porosidad de los materiales.<sup>[207]</sup>

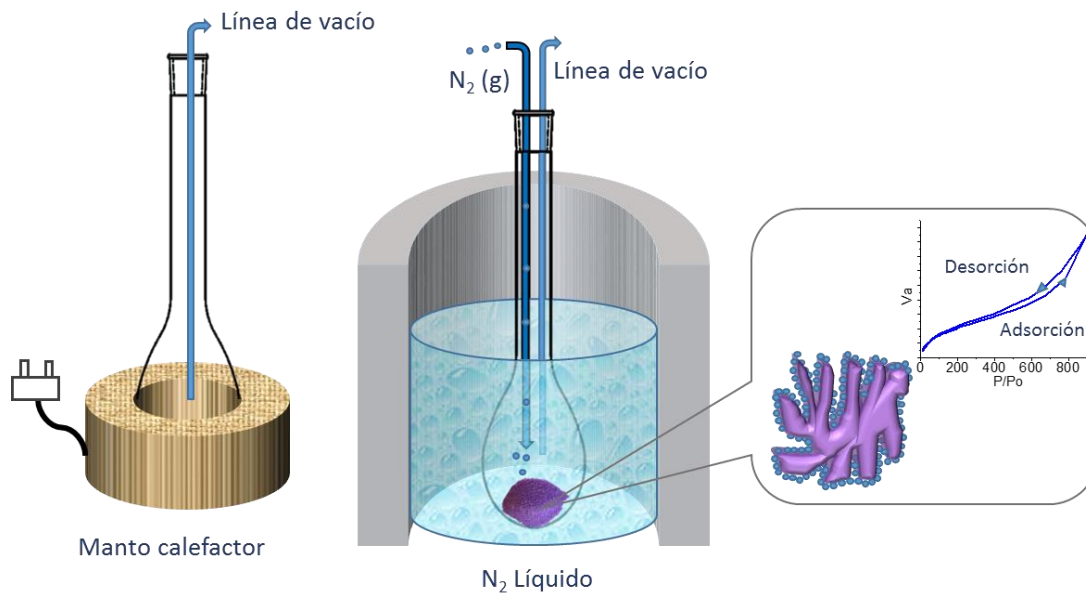


Fig. 8 Esquema del equipo de adsorción de gases para la determinación de área superficial (BET)

### III.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Por medio de esta técnica es posible examinar la estructura microscópica de muestras al escanear su superficie con una alta resolución y profundidad de campo.<sup>[191]</sup> En el microscopio electrónico de barrido, la resolución puntual es del orden de 1nm, amplifica hasta unas 200 veces. En el proceso se trasfiere energía a los átomos de una especie por medio de un haz de electrones y la respuesta por parte de la especie permite obtener información sobre su tamaño y forma.<sup>[208]</sup> La interacción de los electrones del haz puede producir, como respuesta, lo que se conoce como “procesos de dispersión” que se clasifican en elásticos e inelásticos. Durante el primero, los electrones cambian su trayectoria después de interactuar con los átomos de la muestra; sin embargo, no pierden su energía y estos se conocen como electrones retrodispersos (backscattered electrons). Mientras que en el proceso de dispersión inelástica la energía de los electrones del haz se reduce progresivamente al transferirse a los electrones de los átomos de la especie desviándose ligeramente de su trayectoria. Los electrones del haz, entonces, recorren una distancia en la muestra hasta perder toda su energía y finalmente ser absorbidos. Es posible que los electrones incidentes interactúen con otros átomos generando la expulsión de sus electrones de los orbitales internos débilmente unidos (para formar electrones secundarios). Este fenómeno deja

una vacante de energía que es llenada por otro electrón que desde una capa superior pasa a esta para regresar al átomo a su estado fundamental (este proceso produce la emisión de rayos X característico). También es posible que puedan darse otras interacciones hasta que el electrón pierda por completo su energía.<sup>[208]</sup>

Los electrones retrodispersos se utilizan principalmente para formar imágenes de contraste ya que la intensidad de sus señales se ve afectada por la composición química de la muestra. La intensidad de la señal aumenta directamente con el aumento del número atómico ( $Z$ ). Átomos con mayor  $Z$  se observan con mayor brillo en la muestra permitiendo obtener imágenes de contraste de fases.<sup>[201]</sup> Por otro lado, los electrones secundarios son utilizados para obtener imágenes topográficas de las muestras con una alta resolución pues dependen de la ubicación topográfica de los átomos en la muestra y no así de su composición. La transferencia de energía de los electrones primarios (del haz) a los electrones de valencia, débilmente unidos o a los electrones de banda de conducción (en el caso de metales), es pequeña por lo que los electrones secundarios, a su vez, poseen energías cinéticas muy bajas en el rango de  $\sim 1-15$  eV.<sup>[208]</sup>

En esta técnica, los electrones son generados en una fuente de emisión que puede clasificarse según el método que se utilice para la generación del haz, el más común es la emisión de campo. La fuente más común es la de emisión de campo en la cual los electrones son expulsados de la superficie al aplicar sobre esta un fuerte campo eléctrico.<sup>[191]</sup> El haz debe generarse y manipularse en un ambiente de vacío para evitar cualquier interacción con el ambiente antes de llegar a la muestra. Tras ser acelerado es manipulado por diversas lentes electromagnéticas que incluyen el condensador, para garantizar la dirección, y la lente objetivo para desmagnificar el haz formando un haz fino de electrones que se irradia a lo largo de la superficie de la muestra. La señal de los electrones emitidos tras la interacción es recolectada mediante un detector, se amplifican y se traducen en una imagen.

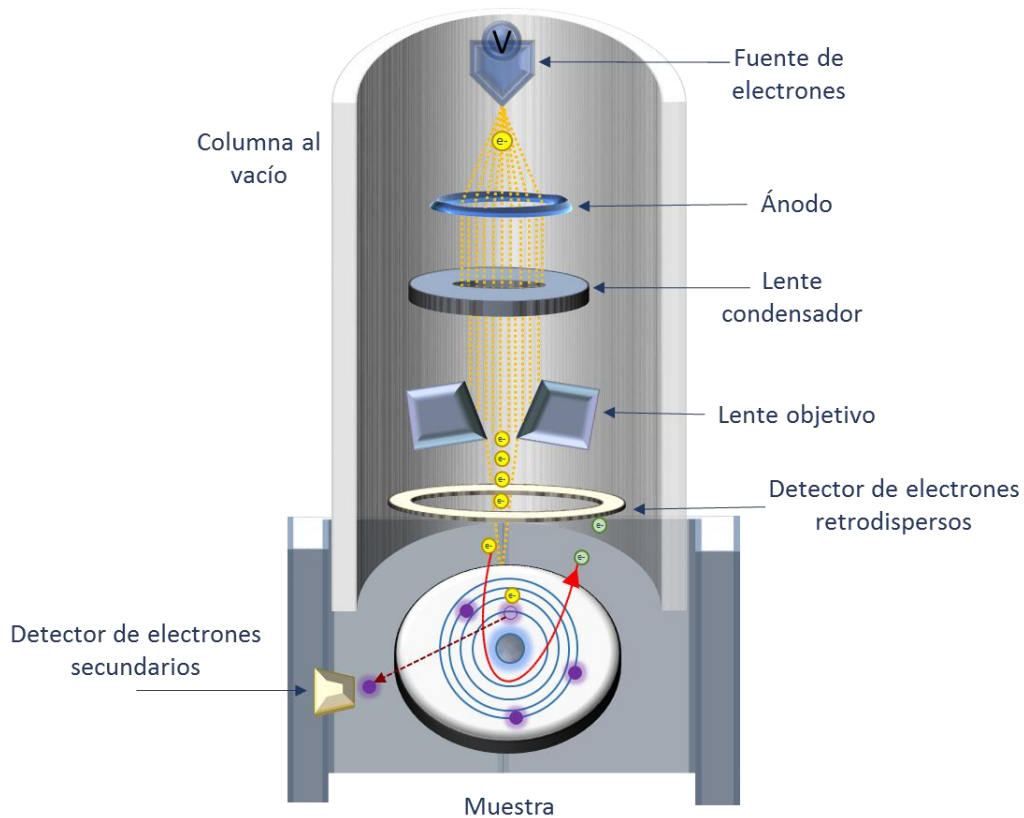


Fig. 9 Esquema del equipo de SEM

### III.8 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Durante una dispersión inelástica, como se mencionó anteriormente, los electrones del haz transfieren su energía a los electrones de los orbitales atómicos internos provocando su expulsión del átomo, dejando una vacante y un átomo en un estado "excitado" o de elevada energía. Entonces para reducir este exceso de energía en el átomo, un electrón desde un orbital superior hace una transición para llenar la vacante. Debido a la diferencia de energías entre estos dos orbitales un fotón de rayos X es irradiado durante la transición del electrón de una capa a otra. Las características electromagnéticas de esta radiación emitida dependen exclusivamente del átomo que las produce, por lo cual, esta técnica es muy útil para elementos químicos en las muestras analizadas. [208] Los átomos de una muestra dan lugar a una gran cantidad de fotones de rayos X que tienen valores de energía específicos de cada elemento y ocupan distintas posiciones en el espectro de rayos X. Estas posiciones forman la base para el análisis donde se identifican diferentes elementos en un material de muestra en función de la energía de los fotones emitidos.

La instrumentación SEM, descrita anteriormente, puede incluir detectores de rayos X, también llamados espectrómetros de rayos X (EDS) dispersante de energía. El detector colecta las señales que son emitidas por la muestra y las convierte en un pulso eléctrico para procesarlas.<sup>[209]</sup>

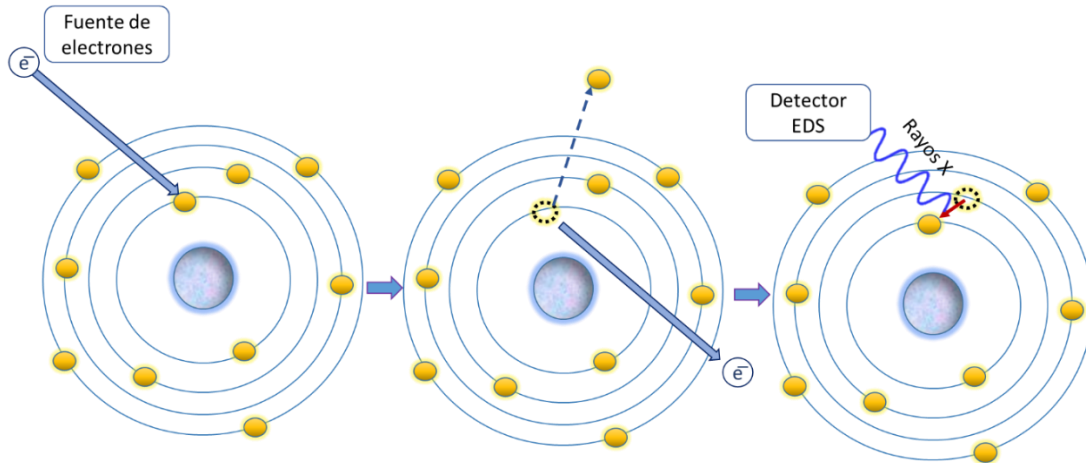


Fig. 10 Esquema de la generación de rayos X en la EDS

### III.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica proporciona información estructural y morfológica de materiales a dimensión atómica, por lo que es una herramienta muy útil en el área de caracterización de materiales a escalas manométricas.<sup>[210]</sup> Se basa en la reacción de los átomos al ser impactados por un haz de electrones. En algunos casos, los átomos, absorben la energía, en otros, la dispersan (después de atravesar la muestra) o simplemente se transmite sin cambiar su dirección ni intensidad. Los electrones dispersados pueden diferenciarse entre aquellos que sufren pérdida de energía después del impacto y aquellos que no.<sup>[211]</sup> En el primer caso, se produce una dispersión inelástica con una cantidad medible de pérdida de energía pero sin cambios significativos en su dirección. En el segundo caso se lleva a cabo una dispersión elástica donde el electrón puede cambiar su dirección sin una pérdida significativa de energía. En muestras cristalinas la intensidad de la energía dispersada se refuerza en ángulos particulares, este fenómeno es lo que se conoce como la difracción de Bragg.<sup>[212]</sup>

Inicialmente la muestra es alcanzada por un haz de electrones provenientes de una fuente o cañón cuya calidad es esencial para el desempeño de la técnica. Esta puede ser caracterizada en términos



de brillo, coherencia y estabilidad.<sup>[213]</sup> Para que esto suceda debe atravesar por una lente condensadora que crea campos magnéticos e ilumina la muestra con electrones ligeramente enfocados de la fuente. El sistema de iluminación es flexible, lo que significa que después del condensador tienen una apertura ajustable para dejar pasar mayor o menor iluminación del haz de electrones. En la técnica de alta resolución (HRTEM), una iluminación más brillante es necesaria lo que significa una mayor apertura del objetivo, la lente del condensador está más excitada al enfocar el haz de electrones sobre la muestra, a lo que se denomina "iluminación crítica".<sup>[214]</sup> El haz transmitido directamente al interferir con uno o más haces difractados generan el contraste de la imagen, por lo que esta depende de las fases de los diversos haces.<sup>[215]</sup> Por otra parte, un lente intermedio puede crear un haz paralelo moviendo el punto de enfoque de la lente; desde el plano de imagen de la lente objetivo hasta el plano de difracción para obtener los patrones de difracción que son patrones de puntos claros sobre un campo oscuro.<sup>[211]</sup> Esta técnica que se denomina SAED (Selected-Area Electron Diffraction) y se lleva a cabo en un área seleccionada de la muestra bloqueando los electrones fuera de ella.

Finalmente se utilizan lentes de proyección que captan los electrones que provienen de la muestra. Al manipular la apertura y posición de este lente es posible seleccionar los electrones que se desean analizar y obtener imágenes diferentes. Las imágenes de fondo claro se obtienen a partir de los electrones que no sufren dispersión y las de fondo oscuro al seleccionar aquellos que sí sufren dispersión. En cualquiera de los casos, los electrones captados son proyectados sobre una pantalla fluorescente como señales análogas que al digitalizarse permiten el aumento necesario para expandir y visualizar las imágenes y los patrones de difracción.<sup>[216]</sup>

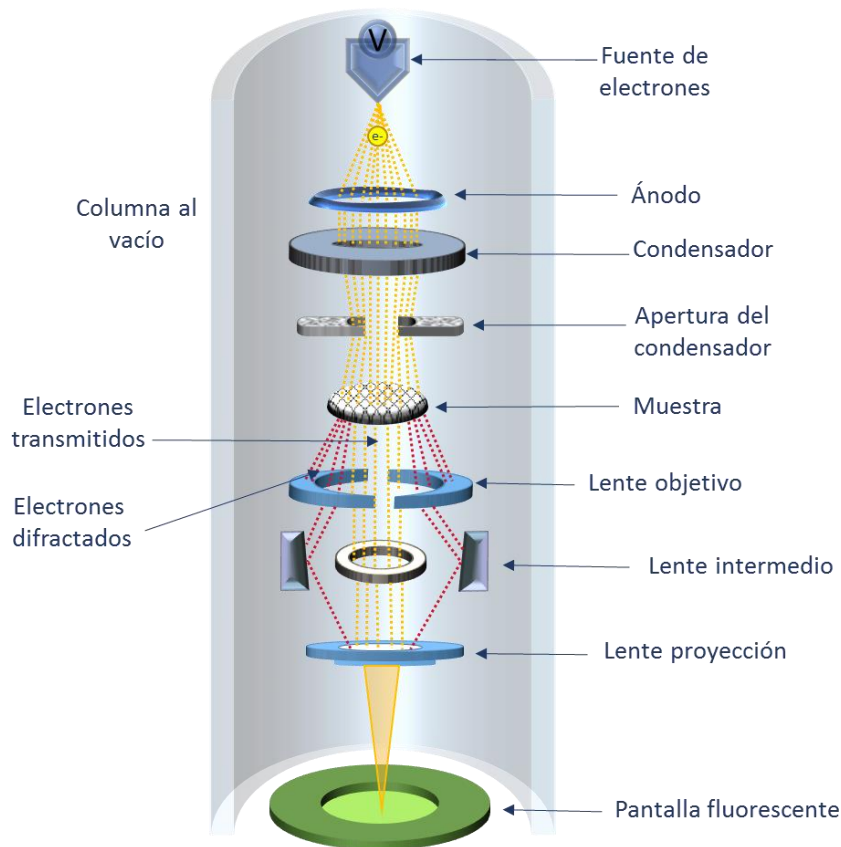


Fig. 11 Esquema de los componentes del TEM

### III.10 Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

El uso de esta técnica es muy útil cuando la visualización de contraste es más importante que la resolución, cuando la muestra es sensible a la irradiación de los electrones o cuando la muestra es tan gruesa que la aberración cromática limita la resolución en TEM.

La microscopía STEM combina los principios de las técnicas de TEM y SEM. En TEM la muestra es iluminada por un haz amplio de electrones mientras que la técnica de STEM desliza un haz de electrones fino y focalizado a lo largo de la muestra, escaneando la muestra como en SEM. Se requiere que la muestra sea muy fina ya que esta técnica detecta principalmente los electrones que son transmitidos a través de ella.<sup>[214]</sup> La principal ventaja con respecto al TEM es que puede captar otras señales, que provienen de la interacción de los electrones del haz y de la muestra, que no se toman en cuenta en el TEM con solo modificar el ángulo del detector para tener control sobre los electrones que se desean analizar (electrones secundarios, electrones dispersados, rayos

X característicos y pérdidas de energía de los electrones).<sup>[215]</sup> Por otro lado, la obtención de contraste en el TEM en función de los electrones seleccionados (campo claro, donde se recogen los electrones del haz directo, o campo oscuro, donde se seleccionan los electrones dispersados) también se obtiene en el STEM pero mediante el uso de detectores en lugar de aperturas.<sup>[217]</sup>

En principio la instrumentación del STEM es la misma que la del TEM, en cuanto a la generación de electrones, al vacío y al monocromador que se requiere para disminuir al máximo la propagación de la energía del haz de electrones, ya que electrones de diferentes energías no pueden ser focalizados de la misma manera. Las diferencias se encuentran en la columna del TEM que se complementan con un sistema de bobinas electromagnéticas que permiten controlar el haz de electrones, lente objetivo y los detectores. La lente objetivo es el paso final y de mayor desmasificación antes de que el haz llegue a la muestra y esté precedida por una apertura objetiva que impone un límite de difracción y restringe la cantidad de corriente del haz disponible.<sup>[218]</sup>

Una vez que el haz interactúa con la muestra se producen diferentes tipos de señales que pueden ser detectadas, pero las más comunes son:

- a) Electrones transmitidos que dejan la muestra sin desviarse de su trayectoria (o con un ángulo muy pequeño con respecto al haz incidente). En este caso se obtiene una imagen de campo claro (Bright field).
- b) Electrones transmitidos a ángulos relativamente elevados que son utilizados para la generación de imágenes de campo oscuro (Dark field). Estos se dividen en annular dark-field imaging (ADF) y high-angle annular dark-field imaging (HAADF).
- c) Electrones que son transmitidos después de perder una cantidad de energía medible a su paso por la muestra. En este caso puede formarse un espectro en función de la pérdida de energía (EELS).
- d) Finalmente, como en el análisis de EDS del SEM, es posible detectar las señales correspondientes a los rayos X característicos en la muestra <sup>[218]</sup> bajo el mismo principio.

La disponibilidad de cuatro detectores (HAADF, ADF, DF y BF) independientes y utilizables simultáneamente permiten observar en tiempo real cual se adapta mejor a las características y composición de la muestra observada.

Los detectores de campo claro (BF) están ubicados en la trayectoria del haz de electrones transmitido. Los de tipo axial están ubicados en el centro del cono de iluminación del haz transmitido y los de detectores anulares de campo claro (ABF) que se ubican dentro del cono para obtener imágenes sin utilizar la parte central del disco de campo claro. La intensidad de los electrones captados se muestra en función de la posición del haz incidente, como resultado los elementos se presentan de manera efectiva como manchas oscuras. Este detector permite visualizar no solo columnas atómicas compuestas de átomos relativamente pesados sino también ligeros.

El detector de campo oscuro (DF), por otro lado, colecta los electrones transmitidos y difractados. El detector más utilizado es el anular de campo oscuro (ADF) para ángulos elevados. Este detector proporciona información de contraste en función del número atómico  $Z$ , los puntos brillantes corresponden a las ubicaciones de las columnas atómicas y la intensidad depende de la composición, mayor brillo para átomos más pesados.<sup>[219]</sup> El detector anular de alto ángulo (HAADF) permite localizar con facilidad nanopartículas pesadas en matrices orgánicas o de elementos más ligeros.

Para poder examinar los electrones en función de su pérdida de energía se utiliza un sistema de prismas magnéticos colocados en un STEM después de los detectores situados detrás de la muestra. Este prisma es la base del filtro de energía que permite distinguir los valores de pérdida de energía de los electrones que atraviesan la muestra. El electrón pasa a través de los prismas magnéticos, en un proceso análogo a la dispersión de la luz blanca por un prisma de vidrio. Los electrones que han perdido energía son desviados un ángulo mayor que los que no han sufrido pérdidas y así el espectro se forma en un plano de dispersión, en una distribución de la intensidad de los electrones *vs.* pérdida de energía.<sup>[214]</sup>

Finalmente, los rayos-X característicos de los elementos pueden ser capturados para caracterizar el material a través de un espectro o un mapeo químico muy similar al del EDS pero con una

menor resolución. Sin embargo, es muy útil para trazar un mapeo lineal de la muestra y conocer así la distribución de las fases en un segmento lineal de la muestra.

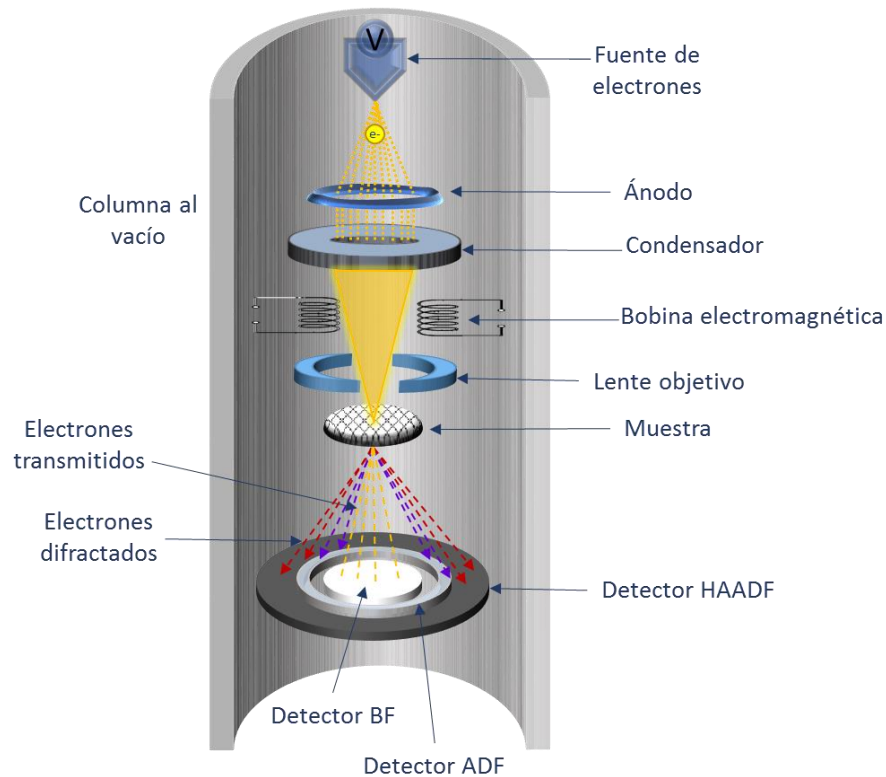


Fig. 12 Esquema de los componentes del STEM

### III.11 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental que mide la cantidad y el índice de pérdida de peso de un material en función del tiempo y la temperatura a la que se expone.<sup>[220]</sup> La muestra normalmente se somete a calor en un rango de temperaturas, por un tiempo determinado y una velocidad de calentamiento constante. Este rango de temperatura dependerá de las características del material y la información que se desee obtener, además puede llevarse a cabo en distintas atmósferas: inerte, reactivo o incluso oxidante.<sup>[221]</sup> Esta técnica se utiliza para analizar eventos térmicos relacionados con cambios en la masa de la muestra como la absorción, adsorción, desorción, vaporización, sublimación, descomposición, oxidación y reducción. También puede proporcionar información sobre la pérdida de componentes gaseosos o volátiles durante una reacción química y finalmente predecir la estabilidad térmica de materiales.<sup>[222]</sup> El

límite de temperatura al que es posible exponer un material (estabilidad térmica) es una información valiosa a la hora de su aplicación e incluso para saber si es posible realizar algunas caracterizaciones de estos materiales que requieran su exposición a determinada temperatura.

La unidad de TGA tiene como principal componente una termobalanza que, a su vez, comprende subunidades como la microbalanza, portamuestra, el horno, el programador de temperatura y finalmente el registrador de señales. El principal componente de la termobalanza es la microbalanza cuyo, principal propósito es el de registrar el mínimo cambio en la masa de la muestra sometida a temperaturas diferentes. Debido a la sensibilidad que debe tener la microbalanza esta debe aislarse de efectos como el calor de radiación, descomposición de productos e incluso vibraciones; por lo que en algunos casos se utiliza un gas inerte para purgar la cámara donde se encuentra. [221]

La elección del portamuestras es importante pues debe considerarse el rango de temperatura del análisis y las características de la muestra. Estos pueden variar de forma, tamaño y materiales de fabricación como aluminio, platino, cuarzo, cerámica u otros. Este debe poseer una estabilidad térmica de al menos 100 °C por encima de la temperatura más alta que se alcanzará en el análisis. [204]

Por medio de señales electrónicas la microbalanza proporciona información de cualquier cambio en la masa de la muestra; que se representa como una curva TGA donde la masa o porcentaje de ella se gráfica contra la temperatura y/o el tiempo. Adicionalmente otras curvas pueden ser deducidas de esta para fines de análisis más completos como la de la primera derivada o DTG que muestra la velocidad a la que cambia la masa. Los cambios producidos se observan como pasos en la curva TGA o picos en la curva DTG [220] que se según se presenten hacia arriba o hacia abajo pueden relacionarse con cambios endo o exotérmicos.

### **III.12 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Este método mide la energía cinética de un espectro de fotoelectrones que son expulsados de la superficie de materiales al ser irradiados con una energía constante de rayos X en un ambiente de vacío. [223]

Los fotoelectrones de rayos X son electrones expulsados desde el orbital interior de un átomo cuando este es impactado por un fotón de Rayos X.<sup>[191]</sup> Estos electrones expulsados proporcionan información sobre su estado de pre-ionización. La energía cinética con la que salen es igual a la energía del fotón incidente menos la energía de enlace del estado que dejan. Esta técnica permite determinar, por medio de esa energía de enlace, su composición superficial, estado de oxidación y ambiente químico de los elementos que la componen.<sup>[224]</sup> Es una técnica de análisis químico superficial debido a que los fotoelectrones solo pueden escapar de las capas atómicas más altas de la muestra (una profundidad de 10 nm o menos).<sup>[225]</sup>

Los fotones de la región de rayos X tienen la energía suficiente para acceder a los orbitales de los niveles centrales del átomo y generar la expulsión de electrones. Existen dos fuentes utilizadas para esta técnica: tubos de rayos X (fuente monocromática o estándar) y sincrotrón. En el caso del primero, y el más común, los fotones de rayos X se generan por el impacto de un haz de electrones de alta energía (ánodo) que impactan un metal (cátodo), comúnmente Al o Mg. Estos viajan hacia la muestra en un ambiente de ultra-alto vacío. El sistema de ultra-alto vacío (UHV) es necesario para mantener la operatividad de la fuente, mantener la composición superficial de la muestra invariable durante el análisis y reducir la probabilidad de que los electrones de baja energía sean difractados por moléculas de gas antes de llegar al detector.<sup>[191]</sup>

El equipo también está equipado con una fuente de iones que proporciona un alto flujo de iones de energía para limpiar la superficie de la muestra antes de su análisis. Se lleva a cabo utilizando fuentes de impacto de electrones de gases inertes como el argón.<sup>[226]</sup> Los fotones de rayos X generados pasan por un monocromador para eliminar del espectro partes no deseadas (picos de satélites y golpes de calor a la muestra) aprovechando el rango de energía en que la radiación es máxima y producir un haz estrecho para exponer solo el área deseada a los rayos X.<sup>[201]</sup> Este alcanza la muestra que es colocada sobre un portamuestras en el interior de la cámara y puede orientarse en distintas posiciones para establecer el área en donde se llevará a cabo el análisis. Finalmente, los fotones de rayos X expulsados pasan al analizador de energía para obtener el espectro. El analizador más utilizado es el analizador hemisférico concéntrico (CHA) o analizador de sector hemisférico (HSA), compuesto por dos hemisferios concéntricos con radios diferentes. Una ranura en un extremo del CHA permite que entren electrones de la muestra, y una ranura en el otro extremo permite que los electrones pasen a un detector de electrones. El CHA solo

permite que los electrones con cierta cantidad de energía y trayectoria pasen a través de su canal y lleguen al detector.<sup>[226]</sup>

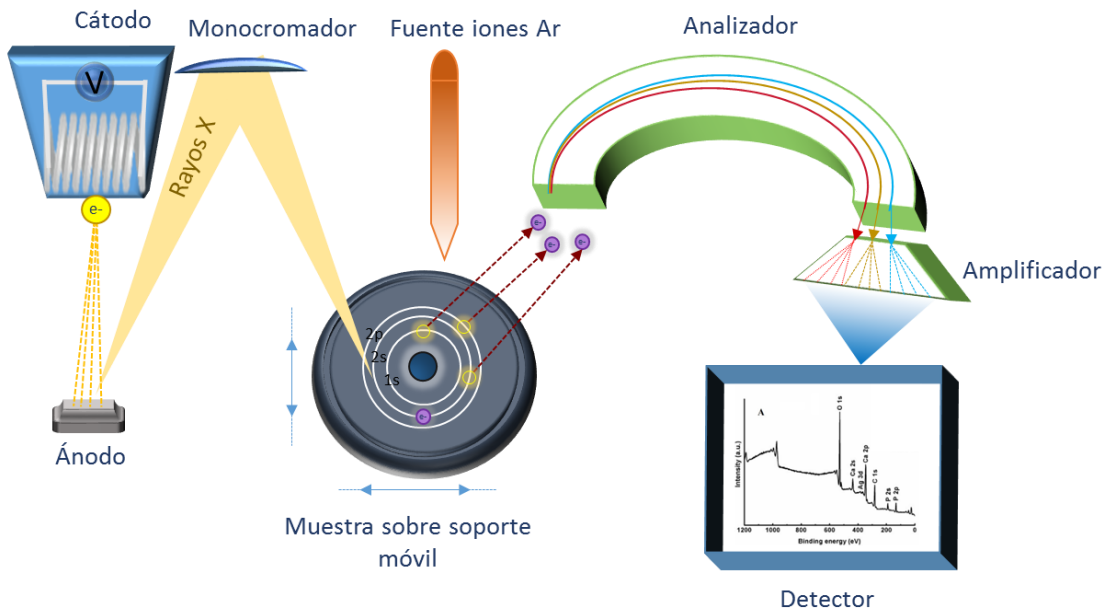


Fig. 13 Esquema del equipo de XPS

### III.13 Espectroscopia UV-VIS

El objetivo de esta técnica es el de cuantificar la concentración de un analito en una solución basados en el principio de que este absorbe una cierta cantidad de luz en el rango ultravioleta-visible. La espectroscopia ayuda a realizar esta determinación por medio del análisis de un espectro que se genera de la interacción de la radiación electromagnética con la materia.<sup>[227]</sup> Durante esta interacción un átomo o molécula absorbe la energía de un fotón de la radiación electromagnética incrementando, mediante este proceso, su energía interna y pasando a un estado excitado. La diferencia entre los niveles de energía de los dos orbitales donde ocurre la transición (estado excitado y estado fundamental) corresponde a la energía del fotón que es absorbido.

Este fenómeno de absorción de luz por diferentes moléculas depende no solo de a qué átomo pertenece el electrón sino también en qué orbital se puede encontrar en su estado fundamental.



Su excitabilidad está determinada predominantemente por su entorno en la molécula y por el enlace en el que participan. [228]

El espectrofotómetro está provisto de una fuente de luz, un monocromador, un dispersor que genera un haz de referencia y los recombina, un compartimento de referencia y otro para la muestra y el detector. La fuente de luz más utilizada son las lámparas de deuterio para cubrir el rango del UV de 180 a 350 nm y filamentos de tungsteno y lámparas de halógeno en la región de 330 a 900 nm. El monocromador usualmente tiene un prisma o rejilla de difracción que puede moverse para obtener el espectro completo. Algunos equipos poseen dos compartimentos; uno de referencia y otro donde se coloca la muestra, pero también existen aquellos que solo tienen uno donde se corre un blanco de referencia antes de iniciar la medición del analito. Los detectores más conocidos son fotomultiplicadores y diodos de silicón. [229]

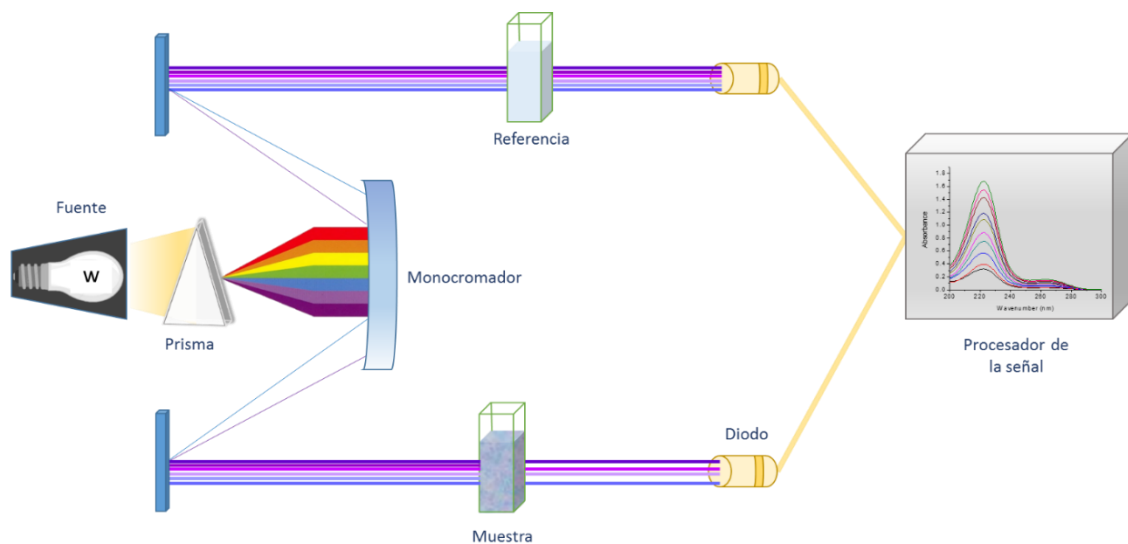


Fig. 14 Espectroscopio UV-VIS.

# Capítulo IV

## Desarrollo Experimental



#### IV.1 Preparación de los residuos orgánicos agroindustriales

Los residuos orgánicos agroindustriales inicialmente se colectaron y etiquetaron como  $B_N$  (Natural Bagasse) y  $PS_N$  (Natural Peanut Shell). Ambos se secaron al sol por 5 días, se molieron en un molino de grano y tamizaron para obtener un tamaño de partícula uniforme de (0.297 mm).

El bagazo inicialmente fue separado en parte interna y externa  $IB_N$  y  $EB_N$ . Ambas partes fueron sometidas a un pre-tratamiento o lavado. Tres soluciones se probaron para este fin: agua caliente a  $80^\circ\text{C}$ , solución de NaOH 0.05M y de etanol al 10%. Los materiales lavados con agua se etiquetaron como  $IB_W$  y  $EB_W$ , los lavados con solución de NaOH como  $IB_{OH}$  y  $EB_{OH}$ , los lavados con solución de etanol como  $IB_{Eth}$  y  $EB_{Eth}$ . Posterior al lavado, de 24 horas con agitación magnética, el material fue separado por filtración y sometido a un nuevo proceso de secado, pero esta vez en un horno secador a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

El  $B_N$ , sin ser separado, y la  $PS_N$  sometidos al proceso de lavado con una solución de etanol al 10% fueron etiquetados como  $B_o$  y  $PS_o$ .

#### IV.2 Síntesis y funcionalización de las nanopartículas de magnetita (NPM)

Las NPM fueron sintetizadas por el método de co-precipitación. 50 mL de 0.1M  $\text{FeCl}_3$  y 50 mL de 0.05 M de  $\text{FeCl}_2$  se pusieron en contacto por 30 min con agitación mecánica y atmósfera de  $\text{N}_2$ . Transcurrido este tiempo 50 mL de una solución de NaOH 3.5 M se adicionó por goteo manteniendo la atmósfera inerte y la agitación por una hora más (Fig. 15a). El precipitado negro fue separado con la aplicación de un campo magnético, lavado y secado por 48 h en un horno secador a  $60^\circ\text{C}$ .

Las NPM se funcionalizaron con ácido tioglicólico, como se reporta en trabajos previos.<sup>[107]</sup> Siguiendo esta metodología se propuso funcionalizar las nanopartículas una vez sintetizadas y separadas sin someterlas al proceso de secado que se reporta en el trabajo mencionado. Para ello, inicialmente se determinó la masa de las nanopartículas que fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Con esta información la funcionalización de las nanopartículas se realizó in situ, una vez terminado el proceso de síntesis y habiéndolas separado con la ayuda de un campo magnético. Se lavaron con agua destilada y se dispersaron en 140mL

de una solución de ácido tioglicólico 2.9 mM pero en solución alcohólica (Fig. 15b). El sistema se dejó por 24 con agitación mecánica. Las NPM funcionalizadas se separaron con la aplicación de un campo magnético (Fig. 15c) lavaron y secaron por 24 horas un horno secador a 60°C.

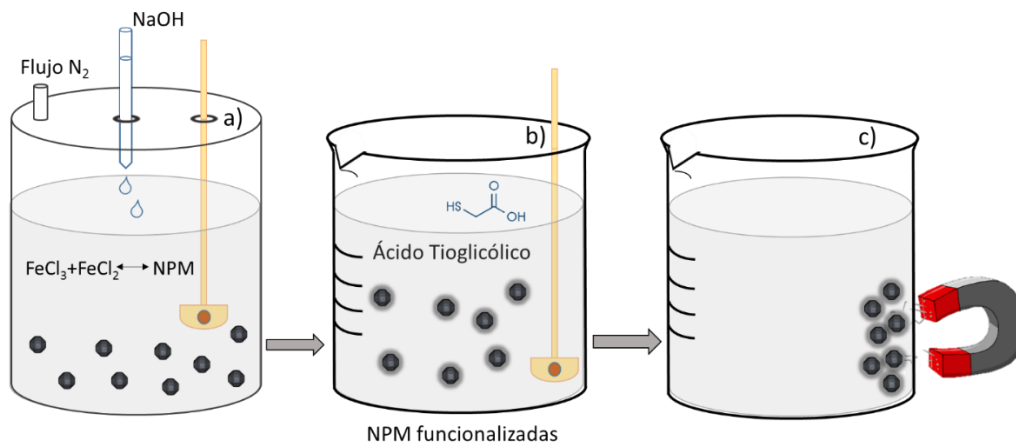


Fig. 15 Descripción gráfica del proceso de síntesis y funcionalización de las NPM: Adición de solución de NaOH a una mezcla de sales de hierro en ambiente inerte (a), NPM dispersadas en solución etílica de ácido tioglicólico (b), respuesta magnética, a la proximidad de un imán, por parte de las NPM.

### IV.3 Síntesis del MOF: HKUST-1

La síntesis del MOF se realizó por medio de un proceso sencillo, poniendo en contacto los iones metálicos y los ligandos orgánicos (Fig. 16). En este sentido, 1.82 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se disolvieron en 100 mL de etanol, a esta solución se adicionó otra que contenía el precursor del MOF preparado previamente. Para lo cual 0.875 g de  $\text{H}_3\text{BTC}$  (ácido trimésico o 1,3,5-bencenotricarboxílico) fueron disueltos en 100 mL de etanol. La adición se realizó por goteo en un lapso de tiempo aproximado de 1.2 h, mientras se mantenía una agitación mecánica una hora después de terminar de adicionar la solución precursora. Se obtuvo un precipitado de color azul, el cual se identificó visualmente como el HKUST-1, este fue separado por filtración y secado en un sistema de vacío por 5 h a 80°C.

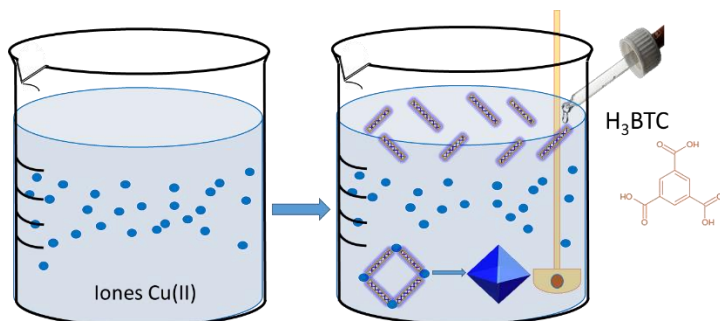


Fig. 16 Descripción gráfica del proceso de síntesis del MOF: HKUST-1.

#### IV.4 Síntesis del compuesto [NPM/HKUST-1]

La síntesis de este compuesto se basó en el trabajo previo de Zhao *et al.* [107] Una alícuota de 0.2 g de NPM funcionalizadas se dispersaron en 100 mL de etanol con 1.82 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en un baño de ultrasonido durante 30 min (Fig. 17a). Posteriormente, 100 mL de etanol que contenían 0.875 g de ácido  $\text{H}_3\text{BTC}$  se goteó a una velocidad de flujo constante (1 mL/min) seguido de una agitación continua por 2 h (Fig. 17b). El compuesto [NPM/HKUST-1] se separó desde la mezcla reaccionante por medio de un campo magnético externo (Fig. 17c). El producto final fue sometido a sucesivos lavados con etanol y posteriormente fue secado durante 24 h en un horno secador a  $120^\circ\text{C}$ .

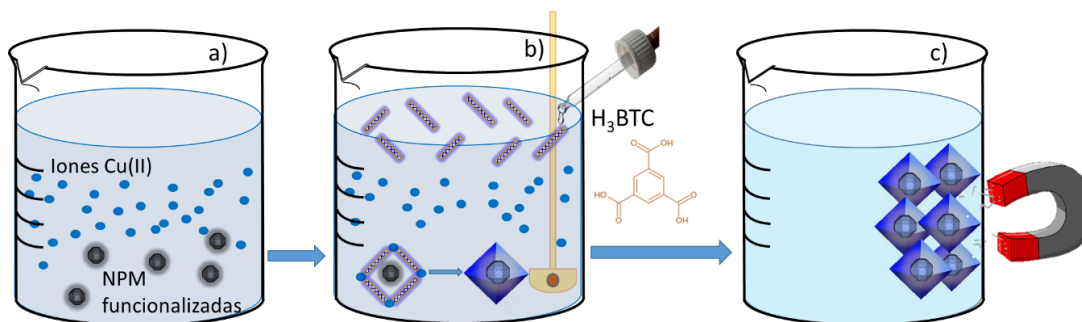


Fig. 17 Descripción gráfica del proceso de síntesis del compuesto [NPM/HKUST-1]: contacto de iones de  $\text{Cu}(\text{II})$  y NPM en baño ultrasónico (a), adición del  $\text{H}_3\text{BTC}$  por goteo (b), separación del compuesto con la aplicación de un campo magnético (c).

#### IV.5 Síntesis del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo]

El material Bo se sometió a un proceso de impregnación de iones  $\text{Cu(II)}$  por medio del proceso de adsorción. Se determinó inicialmente el tiempo de equilibrio que requiere este material para adsorber la mayor cantidad de iones en una solución acuosa de concentración 0.1 M. A este tiempo establecido se corrió una isoterma de adsorción de cobre en un rango de concentraciones por encima y por debajo de la concentración utilizada en la cinética. Con la aplicación de modelos matemáticos adecuados se estableció la capacidad máxima de adsorción de este material con respecto a los iones de  $\text{Cu(II)}$ . Los detalles de la cinética e isoterma de adsorción de este material se describen en el anexo 1. Estos resultados se extrapolaron y probaron para la adsorción de  $\text{Cu(II)}$  en una solución de etanol.

Para la síntesis del composito, el material Bo se puso en contacto con una solución de  $\text{Cu(II)}$  en etanol (Fig. 18a), garantizando la cantidad de iones del metal suficientes para el crecimiento del MOF. Al tiempo de equilibrio establecido, las NPM funcionalizadas se añadieron a la solución durante 1 h y posteriormente se adicionó (Fig. 18b) el  $\text{H}_3\text{BTC}$  por goteo (Fig. 18c). El sistema se dejó en contacto por 2 h. Transcurrido este tiempo, se procedió a separar con la ayuda de un campo magnético (Fig. 18d). Se realizaron varios lavados con etanol y el material fue almacenado después de ser secado en un horno secador a  $120^\circ\text{C}$ .

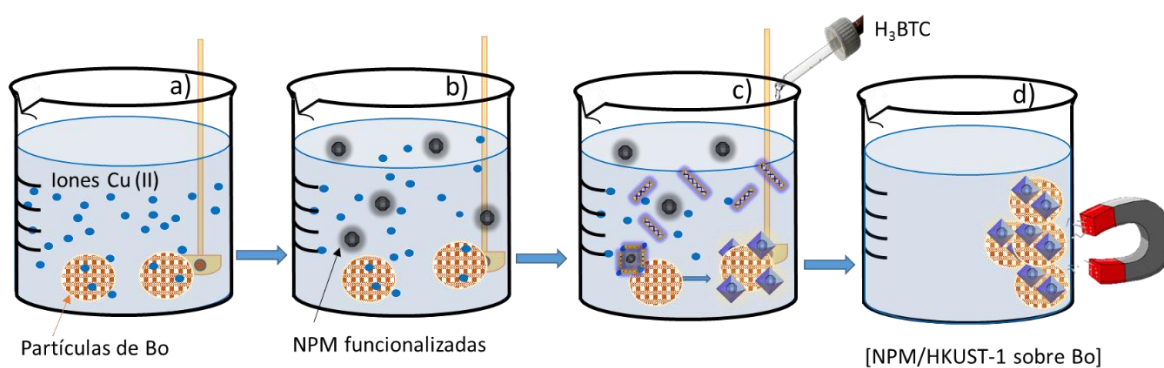


Fig. 18 Descripción gráfica del proceso de síntesis del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo]: adsorción de iones de  $\text{Cu(II)}$  en la superficie del Bo (a), adición de las NPM funcionalizadas (b), adición del  $\text{H}_3\text{BTC}$  a la solución (c), separación del composito magnético (d).

#### IV.6 Síntesis del bagazo ([NPM/Bo]) y cáscara de cacahuete magnético ([NPM/PSo])

Para obtener el mismo compuesto en un arreglo diferente de las fases, se soportaron las NPM sobre los materiales pretratados (Bo y PSo), con el fin de obtener una variedad de materiales magnéticos a partir de residuos orgánicos. Para el [NPM/Bo] se probaron tres variantes en el método de co-precipitación. En estos casos las proporciones se mantuvieron constantes pero se variaron las concentraciones de las soluciones o la masa del Bo añadida pero siguiendo el mismo proceso (los detalles de las síntesis se encuentran en el anexo 2).

En una mezcla de sales de hierro, en ambiente inerte, las partículas de Bo se adicionaron manteniendo la agitación constante, posteriormente una solución de NaOH se introdujo por goteo (Fig. 19a). Las cantidades y concentraciones utilizadas se detallan en el anexo 2. El compuesto fue separado con la ayuda de un campo magnético (Fig. 19b), lavado y secado. Los materiales de las tres variantes de la síntesis se sometieron a un proceso de desorción de iones Fe en medio líquido y las concentraciones de este ion se determinaron por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica. El método de síntesis en el cual el material desorbió la menor cantidad de Fe sin perder sus propiedades magnéticas, se replicó utilizando como material soporte la PSo.

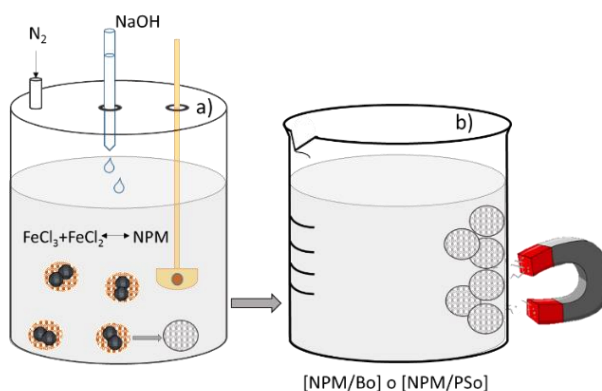


Fig. 19 Descripción gráfica de la síntesis de los compuestos magnéticos [NPM/Bo] y [NPM/PSo]: Adición de solución de NaOH a una mezcla de sales de hierro y partículas de Bo en ambiente inerte (a), respuesta magnética de los compuestos al campo magnético (b).

#### IV.7 Síntesis de los compuestos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo]

Los materiales magnéticos [NPM/Bo] y [NPM/PSo] se impregnaron con iones  $Cu(II)$  en una solución etílica 0.1 M de  $Cu(II)$  por 16 h con agitación mecánica constante (Fig. 20a). 100mL del

precursor del MOF se añadieron por goteo bajo las mismas condiciones que para el compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo]. La separación se hizo con la ayuda de un imán y tras someterse a un lavado con etanol se procedió a secar por 5 horas un horno secador a 120°C.

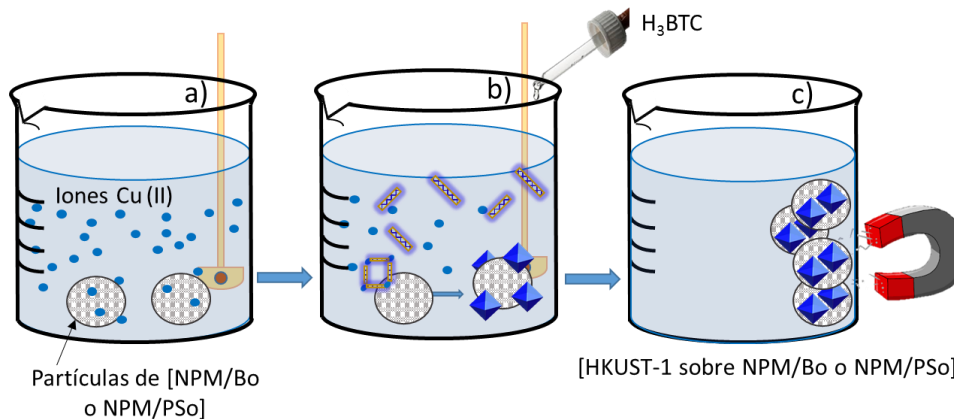


Fig. 20 Descripción gráfica del proceso de síntesis de los composites [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo]: adsorción de iones  $\text{Cu(II)}$  sobre materiales magnéticos (a), adición de  $\text{H}_3\text{BTC}$  (b), separación del compuesto en un campo magnético (c)

#### IV.8 Caracterización de los materiales

Para el análisis AA se utilizó un espectrómetro de la marca Philips modelo PV9100X con una lámpara hueca de catodo y un corrector de deuterio además de una flama de aire-acetileno.

Para la determinación por ICP las muestras se sometieron a un proceso de digestión con 10% de ácido hipoclorito. Las muestras fueron previamente secadas, una noche antes, en un horno a 105 °C antes de ser introducidas en un equipo Agilent 8900 Triple Quadrupole.

En el caso del SEM se utilizaron dos equipos: uno de marca Philips XL-30 operado a 20 kV y un equipo JEOL JSM 6510LV a 15 kV. Las muestras se soportaron en láminas de carbón y se recubrieron de oro de un espesor aproximado de 15 nm, para este proceso se utilizó un sistema de vacío Denton DESK IV.

Las microscopias de TEM se colectaron en un equipo JEOL modelo JEM2100 que opera a un voltaje acelerado de 200 kV y un filamento de  $\text{LaB}_6$ . Las NPM se suspendieron en 5 mL de 2-



propanol a temperatura ambiente (25 °C) dispersadas en un baño de ultrasonido por 10 min. Una gota de esta solución fue colocada en una rejilla de cobre cubierta de carbón y secada a temperatura ambiente. Para la determinación del tamaño de partícula se contaron más de 100 de ellas tomadas de 20 imágenes diferentes, con la ayuda del programa ImageJ™. Las micrografías de transmisión de alto vacío (HRTEM) se analizaron con el programa DigitalMicrograph™ (DM). El análisis elemental se llevó a cabo por EDS con un detector modelo QUANTAX200 y STEM con un detector XFlash®6I60.

El análisis de XRD de los materiales se llevó a cabo para determinar las fases en los mismos y constatar la formación de los composites. Se llevó a cabo en un equipo Bruker D8 Advance X-ray equipado con una fuente de radiación CuK $\alpha$ ; Un detector de estado sólido SOL-X en la geometría Bragg- Brentno de 10° a 90° a temperatura ambiente. El análisis incluyó 2 $\theta$  con un paso de 0.02°, y un lapso de 0.3 s por paso.

La técnica FTIR se empleó para determinar los grupos funcionales en las diferentes fases de los composites, así como la detección de los plaguicidas adsorbidos, en los casos en los que fue posible su detección. Para ello se empleó un espectrofotómetro ATR-FTIR Bruker (modelo Tensor-27) en un rango de 4000 a 400 nm.

El análisis TGA se utilizó para establecer la estabilidad térmica de los materiales y composites con un equipo Perkin Elmer, TGA7. El análisis se llevó a cabo en un rango de temperatura de 25 a 800 °C en una atmósfera de oxígeno y una velocidad de 10°C/min.

El área específica, así como las características de los poros se establecieron por medio de la adsorción de N $_2$  utilizando el método BET. Previo al análisis las muestras fueron secadas en un ambiente de vacío a una temperatura de 120 °C por 24 h. El área específica fue determinada por la adsorción de N $_2$  en la superficie de las muestras a 77  $\pm$  0.5 K utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2420.

El análisis de XPS facilitó la determinación del ambiente químico de los iones de Cu en la superficie del material para la posterior formación y soporte del MOF. También fue utilizada para establecer un posible arreglo de las moléculas del ácido tioglicólico en la funcionalización de las NPM. La espectroscopia se llevó a cabo en un equipo JEOL JPS-9200, equipado con una fuente de

rayos X de Mg (1253.6 eV) a 200 W, el área de análisis fue de 3mm<sup>2</sup>, con energía de 15 eV. El sistema de vacío se trabajó a 7.5 x 10<sup>-9</sup> Torr para todas las muestras.

### III.9 Remoción de plaguicidas desde medio acuoso

Con el fin de determinar la capacidad de adsorción de los compositos y tener un punto de comparación con los materiales utilizados, se realizaron cinéticas de adsorción de los tres plaguicidas (atrazina, carbofurán e iprodione), con los material Bo, PSo, los materiales magnéticos [NPM/Bo], [NPM/PSo] y finalmente con los compositos [NPM/HKUST-1 sobre Bo], [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo]. La concentración de trabajo de los plaguicidas se determinó estableciendo el límite de detección de estos por medio de la técnica de espectroscopia UV-VIS. Soluciones de 10 mL de concentración 5mg/L se pusieron en contacto con 10 mg de Bo, [NPM/Bo] y PSo por separado. En el caso de los compositos, la concentración se mantuvo constante mientras que la relación del volumen y la masa fueron de 100 mL con 10 mg. Las soluciones no fueron ajustadas a un pH determinado puesto que los plaguicidas se consideran soluciones tampón que mantienen su pH entre 6-8, próximo al pH del agua de riego. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación constante de manera que el sólido siempre se mantuviera en suspensión, en un intervalo de tiempo que varió entre las 0-24 h para los materiales Bo, [NPM/Bo], PSo, y 0-45 min para los compositos. Después del contacto con las soluciones, el material Bo fue separado por medio de filtración y los demás, incluyendo los compositos, con el uso de un imán, aprovechando sus propiedades magnéticas. Las concentraciones de los sobrenadantes se determinaron por medio de espectroscopia UV-VIS (Longitudes de onda especificadas en anexo 4). Los datos experimentales utilizaron para aplicar los modelos matemáticos de procesos de cinética de adsorción. De esta manera se pudo obtener información sobre la naturaleza, mecanismo y paso (s) controlante (s) del proceso de adsorción.

Las isothermas de adsorción se obtuvieron poniendo en contacto la misma masa utilizada en las cinéticas con soluciones de plaguicidas en un intervalo de 1 a 10 mg/L. El contacto se dio por el tiempo de equilibrio determinado a través de la cinética. Las condiciones de agitación, temperatura y pH se mantuvieron iguales que para las cinéticas. Las fases del sistema se separaron de la misma manera que en la cinética de adsorción y la cuantificación de la cantidad de plaguicida removido se realizó del mismo modo. Diferentes modelos matemáticos se aplicaron

a la data experimental para determinar, entre otras cosas, la capacidad máxima de adsorción de cada material y compositos.

La cantidad de adsorbato por gramo de material ( $q_t$ ) en función del tiempo, se calcula con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (1)$$

donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones iniciales del analito antes y después de transcurrido el tiempo analizado ( $t$ ) en horas o minutos según sea al caso, respectivamente, cuyas unidades son (mg/L).  $V$  es el volumen de la solución (L) en contacto con la masa del material adsorbente (g). El tiempo de equilibrio se establece de la gráfica de  $t$  vs.  $q_t$  (mg/g).

Los datos de adsorción de las cinéticas se analizaron con diversos modelos matemáticos: pseudo-1er orden (Eq. 2), pseudo-2do orden (Eq. 3), y Elovich (Eq. 4). El ajuste a cada modelo se realizó con la ayuda del programa Origin 8.0.

Pseudo-1er orden:  $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$  (2)

Pseudo-2do orden:  $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$  (3)

Elovich:  $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$  (4)

Donde  $q_t$  y  $q_e$  (mg/g) son las capacidades de adsorción del material al tiempo de equilibrio teórico y experimental, respectivamente.  $k_1$  (1/min) y  $k_2$  (mg/g min) son las constantes de velocidad de reacción de Lagergren (pseudo-1er orden) y Ho (pseudo-2do orden), respectivamente;  $\alpha$  (mg/g min) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  es la constante de desorción, la cual se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponibles (g/mg). [230]

Los modelos utilizados en las isotermas son:

### a) Ecuación de Langmuir

Este modelo considera que la adsorción se lleva a cabo en la superficie del material con la formación de una monocapa. Una vez ocupados todos los sitios activos el proceso llega a su fin o a un equilibrio dinámico, exhibiendo de esta manera la capacidad máxima de adsorción del material.<sup>[231]</sup> A su vez, este modelo, considera que la superficie del material adsorbente es termodinámicamente homogénea y que las moléculas adsorbidas no pueden migrar a través de la superficie o interactuar con moléculas vecinas.<sup>[232]</sup>

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción del material (mg/g),  $K_L$  es el coeficiente de afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg) o una medida indirecta de la intensidad de adsorción, y  $C_e$  (mg/L) es la concentración del adsorbato que queda en solución una vez alcanzado el equilibrio.<sup>[233]</sup>

### b) Ecuación de Freundlich

Esta ecuación empírica asume la heterogeneidad de la superficie del material adsorbente, a diferencia de Langmuir, con una distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías.<sup>[120]</sup> Este proceso puede llevarse a cabo en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen diferente afinidad por el adsorbato. Las posiciones de mayor afinidad se ocupan primero y a medida que se van ocupando los demás sitios la fuerza de los enlaces decrece logarítmicamente.<sup>[234]</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$K_F$  y  $n$  representan los coeficientes de Freundlich.  $K_F$  puede ser definida como un coeficiente de adsorción o distribución y representa la cantidad de sustancia adsorbida en el adsorbente para una unidad de la concentración en el equilibrio. El término  $1/n$ , presenta un rango entre 0 a 1, es una medida de la intensidad de adsorción o superficie heterogénea.<sup>[233]</sup>

### c) Ecuación de Temkin

La isoterma de Temkin es una variación de la isoterma de Langmuir, que se debe a la heterogeneidad de la superficie contemplando un factor de interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Este modelo asume que debido a esas interacciones el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar la capacidad de adsorción.<sup>[235]</sup>

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (7)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (8)$$

Donde B es una constante relativa al calor de adsorción y se calcula a partir de la Ec. 8;  $b_T$  es la constante de Temkin (J/mol), T temperatura absoluta en Kelvin y  $R = 8,314$  J/mol k; y  $K_T$  es la constante de enlace en el equilibrio o constante térmica de Temkin (L/g).<sup>[234]</sup>

### d) Ecuación de Dubinin-Radushkevich

Este modelo es utilizado para distinguir entre mecanismos de adsorción físicos y químicos. Considera una distribución Gaussiana de energías sobre una superficie heterogénea.<sup>[236]</sup>

$$q_e = q_m e^{(-B_D \varepsilon^2)} \quad (9)$$

Donde  $q_m$  representa la capacidad de saturación de una monocapa,  $B_D$  es la constante de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) relacionada con la energía de adsorción ( $E$ ) y  $\varepsilon$  se calcula por medio de la Ec. 10; donde  $R$ ,  $T$  y  $C_e$  representan la constante universal de los gases ( $8.314$  J/molK), la temperatura absoluta (K) y la concentración en el equilibrio (mg/L), respectivamente.<sup>[236]</sup>

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + 1/C_e \right)^2 \quad (10)$$

La energía de adsorción  $E$  (kJ/mol) se utiliza para distinguir si el proceso de adsorción se lleva a cabo por medio de interacciones físicas o químicas, esta se calcula por medio de la siguiente ecuación: <sup>[52]</sup>

$$E = 1 / \sqrt{2B_D} \quad (11)$$

Si el valor de  $E < 8$  kJ/mol el proceso puede explicarse por medio de interacciones físicas, de lo contrario  $E > 8$  kJ/mol, el mecanismo de adsorción predominante es químico.<sup>[237]</sup>

### e) Ecuación Sip

Esta isoterma es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich principalmente para describir superficies heterogéneas. A concentraciones bajas del adsorbato la ecuación se reduce efectivamente a la isoterma de Freundlich, mientras que a concentraciones altas de adsorbato, ésta predice una capacidad de adsorción en monocapa característica de Langmuir.<sup>[237]</sup>

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}} \quad (12)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $q_m$  es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración en fase líquida (mg/L),  $K_S$  es una constante del tipo de la ecuación de Langmuir, y el término exponencial  $n$  representa la heterogeneidad del sistema. La ecuación se asemeja a Langmuir cuando  $1/n=1$  y a Freundlich cuando se aproxima a cero. La heterogeneidad del sistema puede provenir tanto del sólido como del adsorbato o bien de una combinación de ambos.<sup>[238]</sup>

### f) Ecuación de Redlich-Peterson

Esta ecuación, de tres parámetros, tiene características de las isothermas de Langmuir y de Freundlich.<sup>[237]</sup> Es una ecuación empírica que se describe en la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (13)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L),  $K_R$  y  $a_R$  son las constantes de Redlich-Peterson con unidades respectivas de (L/g) y (L/mg),  $g$  es el exponente adimensional cuyo valor debe ser  $\leq 1$ . Esta ecuación se vuelve lineal cuando la cobertura de la superficie es baja donde  $g = 0$ , y se reduce a la isoterma de Langmuir cuando  $g = 1$ .<sup>[120]</sup>

Los modelos matemáticos, tanto de las cinéticas como de las isotermas de adsorción, fueron programados en el software ORIGIN 8.0 para obtener los parámetros de cada uno, los datos estadísticos que permitieron establecer el modelo de mejor ajuste y las gráficas correspondientes.

# Capítulo V

## Resultados y Discusión





## V.1 Preparación de los residuos agroindustriales y su caracterización

Los materiales  $PS_N$  y  $B_N$  mostraron un alto índice de deshidratación después del tiempo de secado al sol, lo que permitió su molienda en un molino de granos (Fig. 21a,b). En el caso del  $B_N$  se observó un material heterogéneo compuesto tanto por partículas como por fibras pequeñas (Fig. 21c) que mostró una alta tendencia a cargarse estáticamente, lo que lo hizo difícil de manipular. En el caso del  $PS_N$  el material obtenido estaba compuesto de partículas muy parecido a la arena (Fig. 21d).

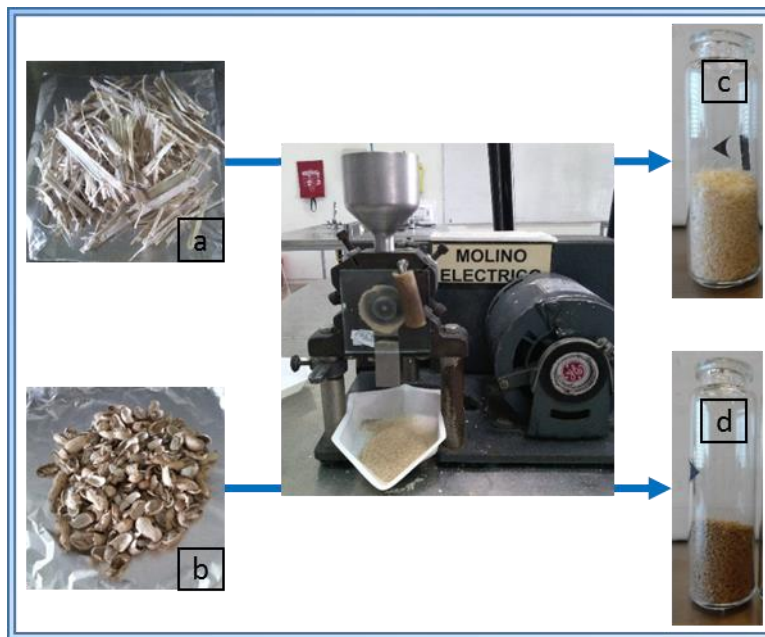


Fig. 21 Bagazo de caña de azúcar seca-  $B_N$  (a), cáscara de cacahuate seca-  $PS_N$  (b),  $B_N$  molida (c),  $PS_N$  molido (d).

El porcentaje de lignina (L), celulosa (Ce) y hemicelulosa (He) del  $B_N$  y de sus partes interna ( $IB_N$ ) y externa ( $EB_N$ ) por separado se detalla en la tabla 5.

Tabla 5. Composición del bagazo de caña de azúcar en porcentaje

Material	% (Ce+He+L)	% (Ce+L)	% (L)
$B_N$	$59.45 \pm 0.373$	$34.91 \pm 0.183$	$5.65 \pm 0.130$
$IB_N$	$54.88 \pm 0.204$	$28.94 \pm 0.001$	$2.24 \pm 0.001$
$EB_N$	$62.52 \pm 0.297$	$39.91 \pm 0.377$	$6.54 \pm 0.143$

Después de someter el material  $B_N$  a los procesos de lavado se observó impurezas son extraídos del material (Fig. 22). Algunos cambios en su estructura pudieron observarse, en las micrografías SEM, cuando el material es lavado con solución de NaOH y algunas impurezas remanentes cuando se lava con agua caliente, por lo que finalmente se optó por el lavado con solución de etanol.

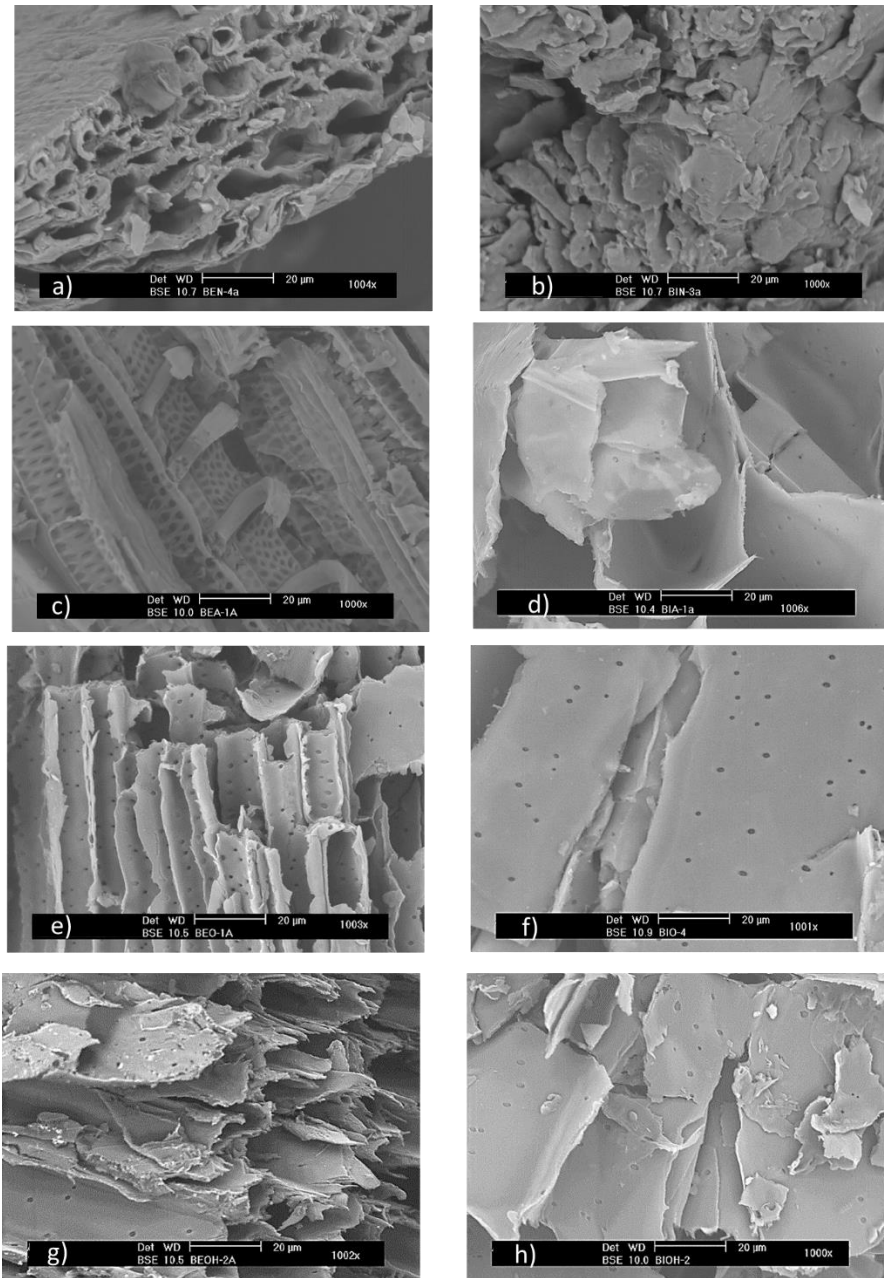


Fig. 22 Micrografías SEM de  $EB_N$  (a),  $IB_N$  (b),  $EB_W$  (c),  $IB_W$  (d),  $EB_{Eth}$  (e),  $IB_{Eth}$  (f),  $EB_{OH}$  (g),  $IB_{OH}$  (h)

En las micrografías de la Fig. 23 podemos observar como el material PSo sometido al proceso de lavado con solución de etanol tampoco sufre cambios en su estructura más sin embargo se presenta un material más limpio.

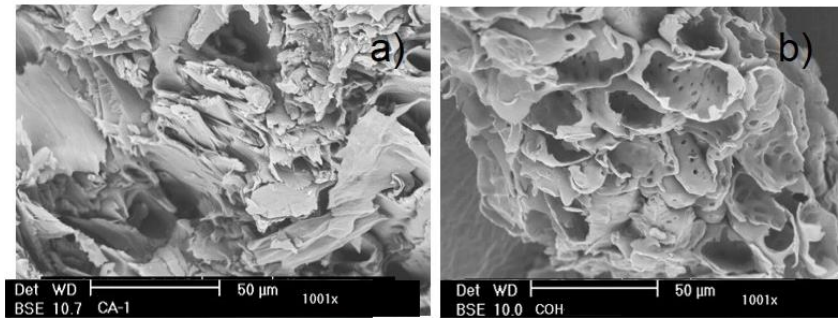


Fig. 23 Micrografías SEM de PSo (a), PSo (b)

El análisis por FTIR para el bagazo, antes y después de los lavados, mostró los grupos funcionales típicos de los biopolímeros en su composición (Fig. 24).

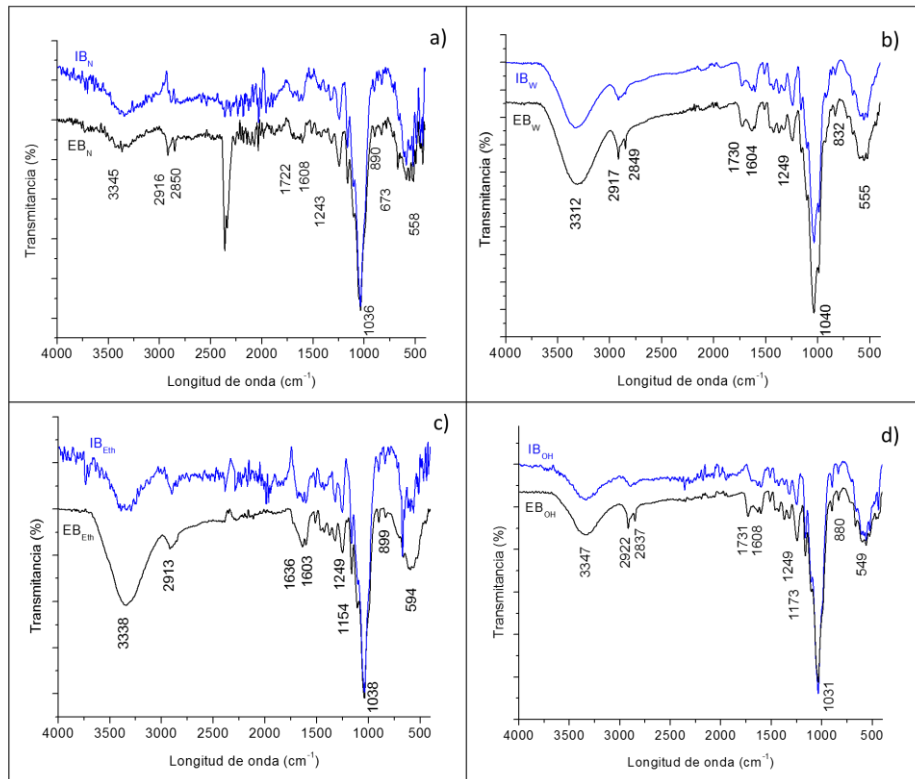


Fig. 24 FTIR de los materiales IB<sub>N</sub> - EB<sub>N</sub> (a), IB<sub>W</sub> - EB<sub>W</sub> (b), IB<sub>Eth</sub> - EB<sub>Eth</sub> (c), IB<sub>OH</sub> - EB<sub>OH</sub> (d)

El análisis para el PSo (Fig. 25) mostró, que al igual que en el caso del bagazo, los grupos funcionales principales están asociados a la celulosa, hemicelulosa y lignina característica de materiales lignocelulósicos de origen natural (Las señales y sus asociaciones a los distintos grupos funcionales se describen en el anexo 1).

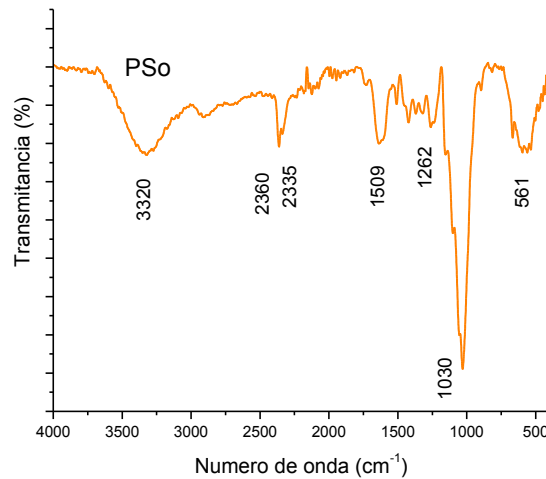


Fig. 25 FTIR del material PSo

En cuanto al área superficial determinada para el bagazo, el lavado con etanol permitió obtener un área superficial de 9.54 m<sup>2</sup>/g que es mayor a la reportada en otros trabajos.<sup>[239, 240, 241]</sup> Debe considerarse que los parámetros ambientales de cada lugar influyen en las características químicas y morfológicas de los cultivos de la caña de azúcar. También que los pre-tratamientos y el tamaño de partícula utilizados en otros estudios son diferentes y pueden influir en este resultado.

El área determinada por BET para el PSo fue de 5.0123 m<sup>2</sup>/g. Esta área superficial comparada con otros trabajos es mayor a lo reportado por Li *et al.*<sup>[242]</sup> que reportan 2.005 m<sup>2</sup>/g o 0.486 m<sup>2</sup>/g por Wu *et al.*<sup>[243]</sup> Cabe señalar que en los estudios señalados las partículas analizadas tienen un tamaño mayor que el utilizado en el presente trabajo 0.6 y 0.841mm, respectivamente. Esto junto al hecho de que en el primer caso no reportan el proceso de pre-tratamiento del material y que en el segundo caso el lavado se realiza solo con agua destilada, puede influir en el área superficial determinada.

La caracterización por Raman del Bo y la PSo no mostró ningún tipo de señal detectable. Sin embargo, en el análisis por XRD muestra señales típicas de materiales lignocelulósicos, en el caso del material Bo en la Fig. 39 y para el PSo en Fig. 41 más adelante.

El análisis por TGA reveló que ambos materiales tienen una estabilidad térmica muy similar mostrando que se descomponen aproximadamente a 185 °C para PSo y 190 °C para Bo. La gráfica de TGA puede observarse en la Fig. 34, donde tres etapas se pueden distinguir; la primera, menos visible en el Bo, está relacionada con el agua adsorbida físicamente en el material, la segunda cerca a los 300 hasta los 400 °C se debe a la degradación de la celulosa, hemicelulosa y lignina, mientras que la última corresponde a la desintegración de los residuos, resultados similares fueron observados por Ali *et al.*<sup>[244]</sup>

## V.2 Síntesis, funcionalización y caracterización de las NPM

El método utilizado para la síntesis de las nanopartículas mostró ser eficiente para alcanzar el objetivo. Inicialmente, su respuesta magnética para ser separada de la solución se observó de manera inmediata al aproximar un imán (Fig. 26) y se confirmó su fase por medio de XRD.

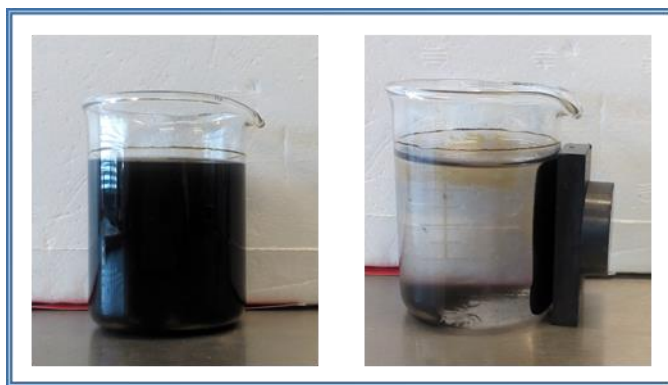


Fig. 26 Respuesta magnética de las NPM, a la proximidad de un imán.

Se complementó la información obtenida por medio del TEM. La forma esferoidal en la Fig. 27a y el tamaño de las partículas obtenidas en la Fig. 27b confirmando que se encontraban dentro del rango nanométrico con una distribución de tamaño de 2-10 nm. En la misma figura puede observarse los planos de difracción (Fig. 27 c,d) que coinciden con los encontrados al analizar los difractogramas correspondientes del análisis de XRD.

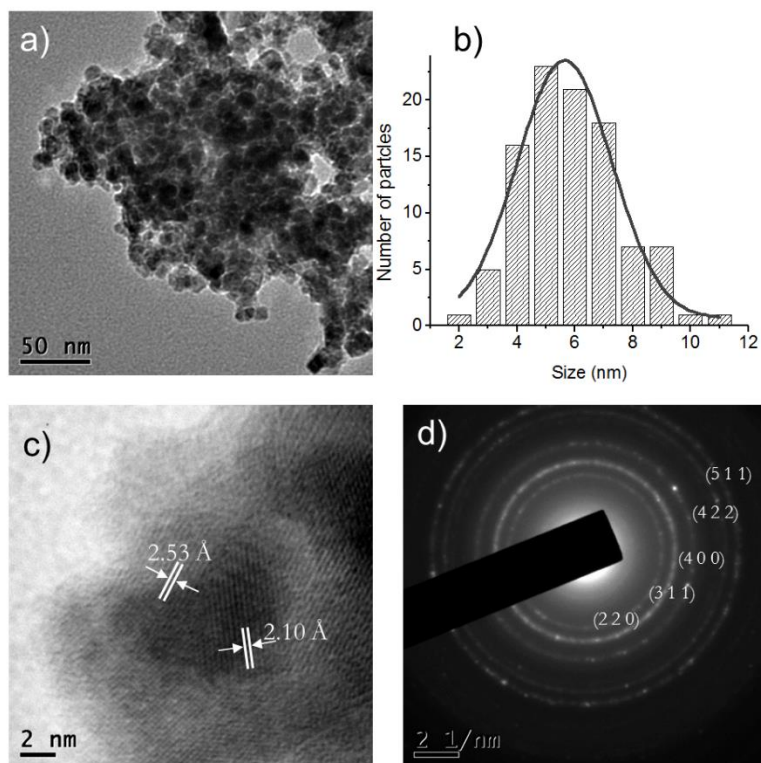


Fig. 27 Imagen TEM de las NPM (a), histograma de distribución del tamaño (b), HRTEM (c), SAED (d)

Con lo que respecta a la funcionalización, trabajos previos señalaban la posibilidad de dos diferentes criterios o arreglos del ácido tioglicólico en la superficie de las NPM. Por un lado, Oveisi *et al.*<sup>[245]</sup> sugieren la posibilidad de una reacción que permita tener al grupo funcional sulfonado disponible en la superficie modificada. Por otro Suriamoorthy *et al.*<sup>[246]</sup> proponen un arreglo en el que los iones de  $Fe^{2+}$  de la magnetita atraen a los iones S de la molécula modificante y dejan al grupo carboxilo en la parte externa, como se aprecia en la Fig. 28.

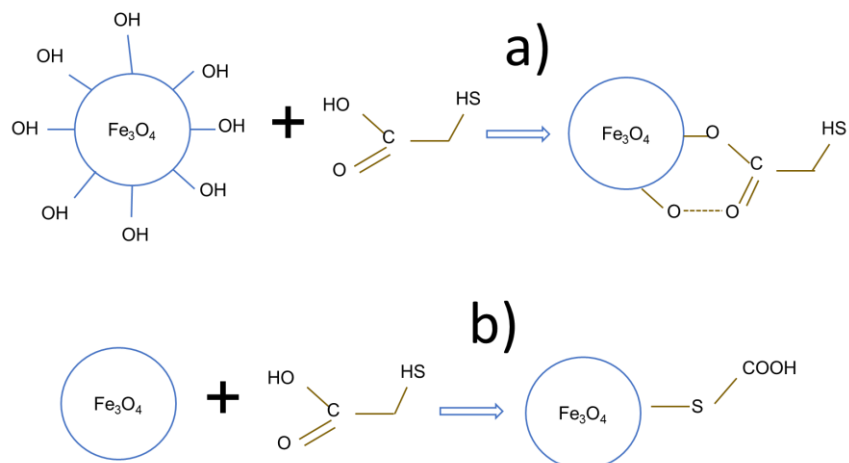


Fig. 28 Arreglos productos de la funcionalización de la magnetita, propuestos en estudios previamente reportados: Oveisi *et al.* [245], Suriamoorthy *et al.* [246]

La caracterización por XPS (Fig. 29) mostró que ambos arreglos pueden darse de manera indistinta bajo el método de funcionalización aplicado en esta investigación (los detalles de este análisis se encuentran descritos en el anexo 4).

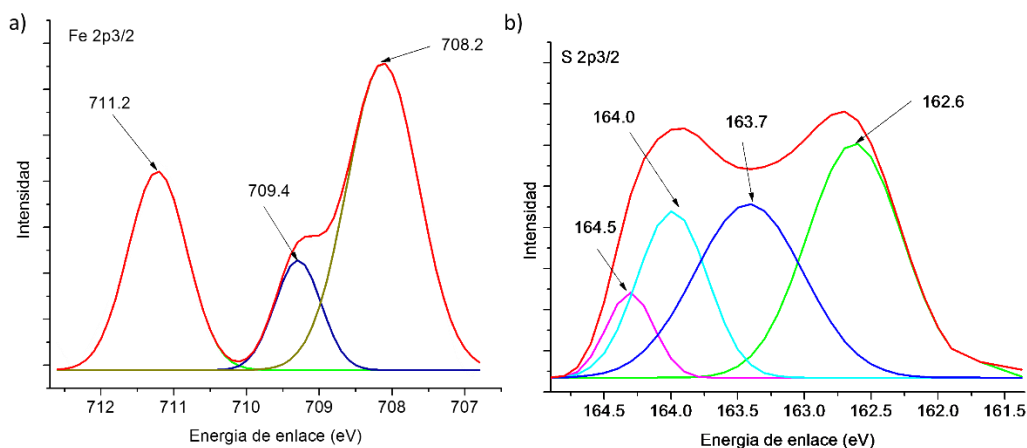


Fig. 29 Espectroscopia de XPS de nanopartículas funcionalizadas: Fe 2p<sub>3/2</sub> (a), S 2p<sub>3/2</sub> (b)

Esta caracterización fue complementada con un análisis de FTIR para determinar los grupos funcionales principales en las nanopartículas funcionalizadas que se describe en la Fig. 30.

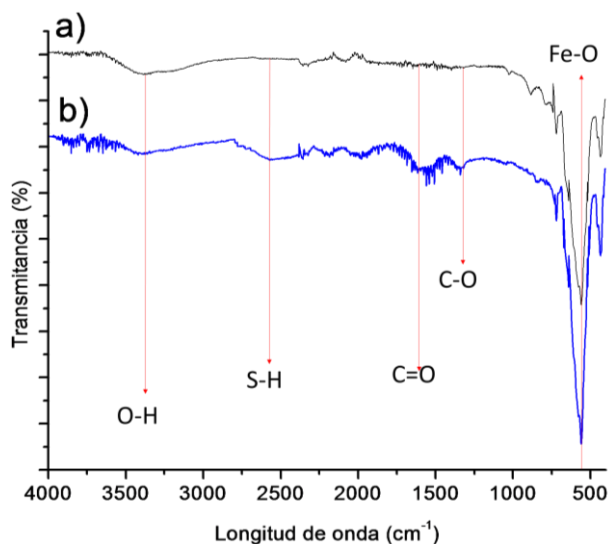


Fig. 30 FTIR de las NPM (a) y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (b)

Al haberse determinado que la funcionalización tiene como resultado nanopartículas con diferentes grupos funcionales en su superficie, era de esperarse que el MOF creciera alrededor de ellas o en su defecto que las NPM se acomodaran en su superficie.

En cuanto al tamaño y forma de las nanopartículas, estas no sufren cambios después de la funcionalización. Las micrografías TEM de las nanopartículas antes (Fig. 31a) y después de su funcionalización (Fig. 31b) muestran ninguna o poca modificación visible de tamaño o estructura. La sonicación, a la que se someten antes de la funcionalización, tampoco altera su tamaño ni forma. Sin embargo sí se observó una mayor dispersión en las nanopartículas funcionalizadas.

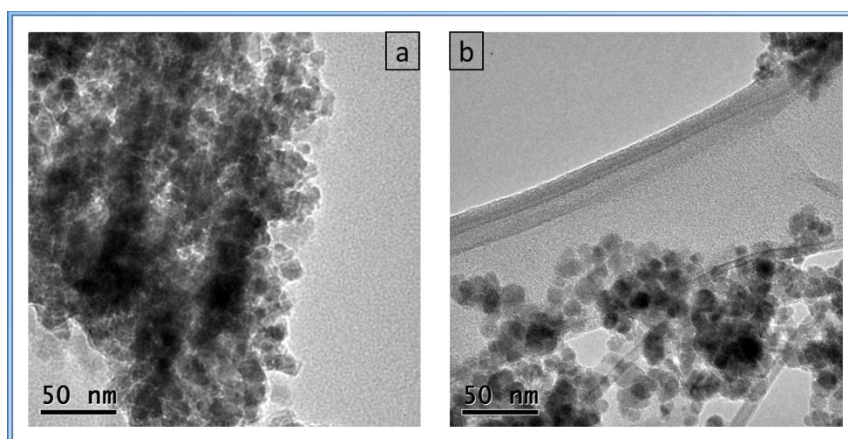


Fig. 31 Micrografías TEM de NPM (a), NPM funcionalizadas (b)



### V.3 Síntesis y caracterización del HKUST-1

La síntesis se llevó a cabo para validar el método establecido por Zhao *et al.* [107] La síntesis de este MOF se ha reportado por diversos métodos, siendo el más popular el solvotermal. Sin embargo, es posible su síntesis por simple contacto entre los iones del metal Cu y los ligandos orgánicos del ácido tricarboxílico. Como se observa en la Fig. 32 a,b un polvo del color característico de este MOF se precipitó después de la síntesis. La caracterización SEM (Fig. 32c) muestra la forma característica de los cristales del MOF.

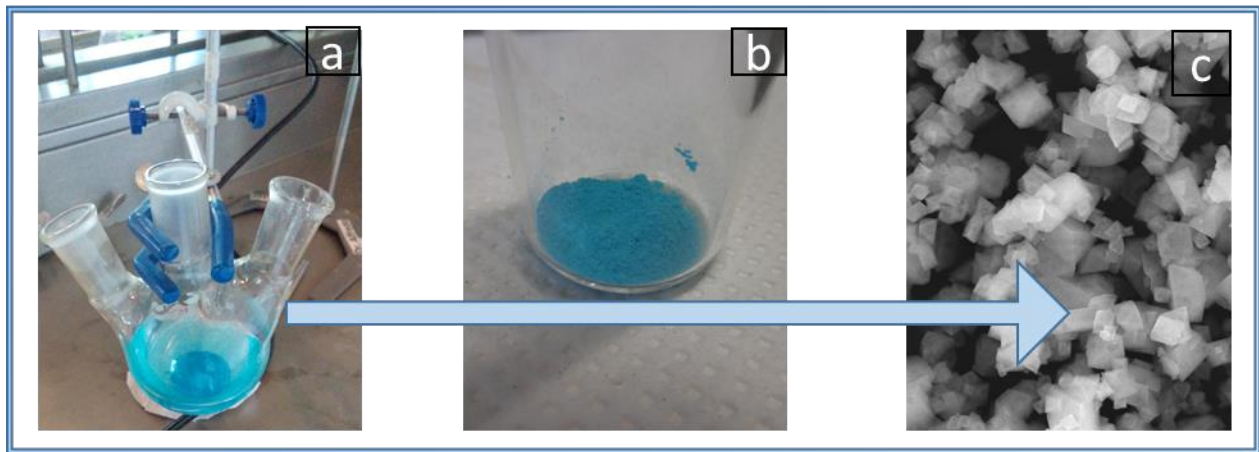


Fig. 32 Síntesis del HKUST-1 (a), partículas del MOF (b), micrografía SEM del HKUST-1 (c).

El análisis por XRD, que se muestra en la Fig. 34 y se describe en el anexo 4, muestra que se sintetizó este material exitosamente bajo las condiciones experimentales fijadas. El método es sencillo que no requiere de procedimientos sofisticados ni condiciones difíciles de reproducir.

### V.4 Síntesis y caracterización del compuesto [NPM/HKUST-1]

Una vez validado el método de síntesis del MOF y confirmada la funcionalización de las NPM se procedió a la síntesis del compuesto [NPM/HKUST-1]. La solución inicial de las NPM funcionalizadas cambió de color de negro a un verde petróleo oscuro. La respuesta magnética a la proximidad de un campo magnético externo permanece inalterable (Fig. 33a,b). El compuesto después de separado y secado es de color verde oscuro (Fig. 33c).

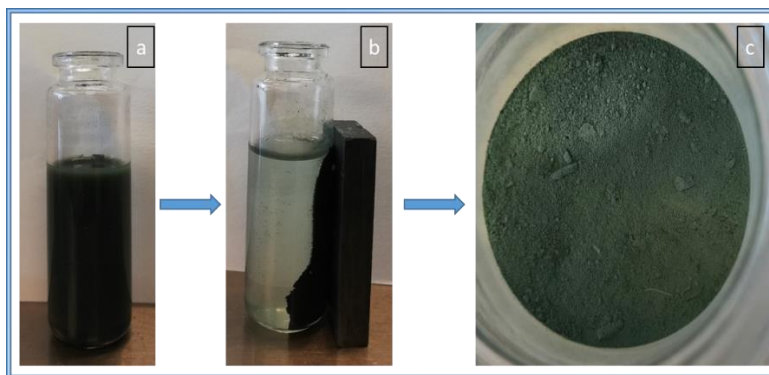


Fig. 33 Composito [NPM/HKUST-1] en solución (a), respuesta magnética a la proximidad de un imán (b), composito después del proceso de secado (c).

Se estableció la presencia de ambas fases en su estructura por medio de la XRD (Fig. 34). Las fases de las NPM y del bagazo, determinadas previamente, se ven reflejadas en el composito [NPM/HKUST-1]. En cuanto a su morfología, el estudio por SEM (Fig. 35) mostró que los cristales del MOF no pueden distinguirse con tanta claridad cuando se forma el composito, esto se atribuye a la posibilidad de que las NPM interfieran en el crecimiento normal del cristal. Por lo tanto, las nanopartículas podrían estar tanto en la parte interna como externa del cristal.

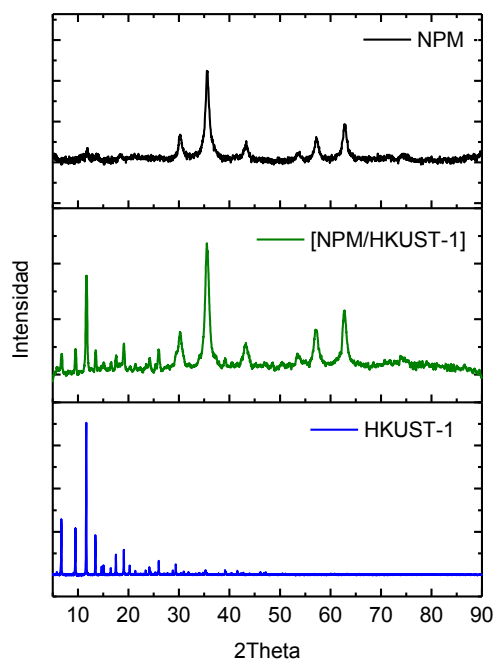


Fig. 34 XRD de NPM, composito [NPM/HKUST-1] y HKUST-1

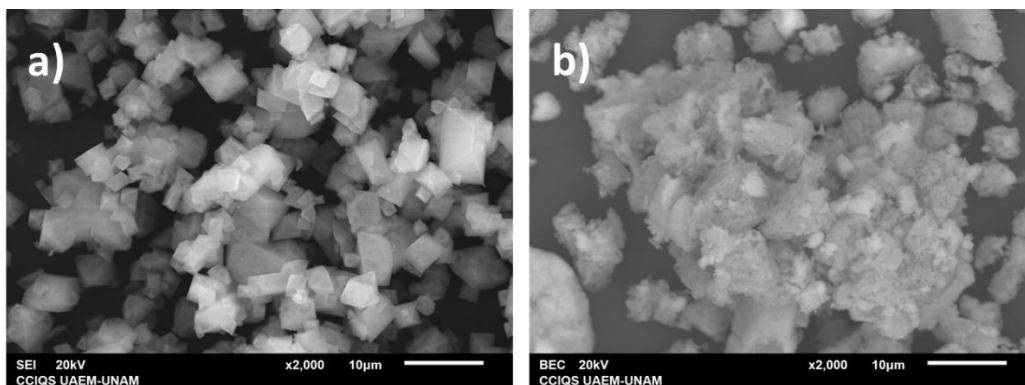


Fig. 35 Micrografías SEM del HKUST-1 (a), NPM depositadas en el MOF formando el compuesto [NPM/HKUST-1] (b)

Las micrografías y el perfil de concentraciones obtenido por STEM (Fig. 36a) confirmaron este arreglo descrito. Un mapeo químico por EDS muestra la distribución de Fe y Cu que se asocian a la fase de la magnetita y el MOF, respectivamente. El azufre identificado, está asociado a la funcionalización realizada a las NPM (Fig. 36b). Por lo cual, el objetivo de la síntesis del compuesto se alcanzó con éxito ya que la presencia de ambas fases se confirmaron y el compuesto mostró una respuesta satisfactoria de atracción a la proximidad de un imán.

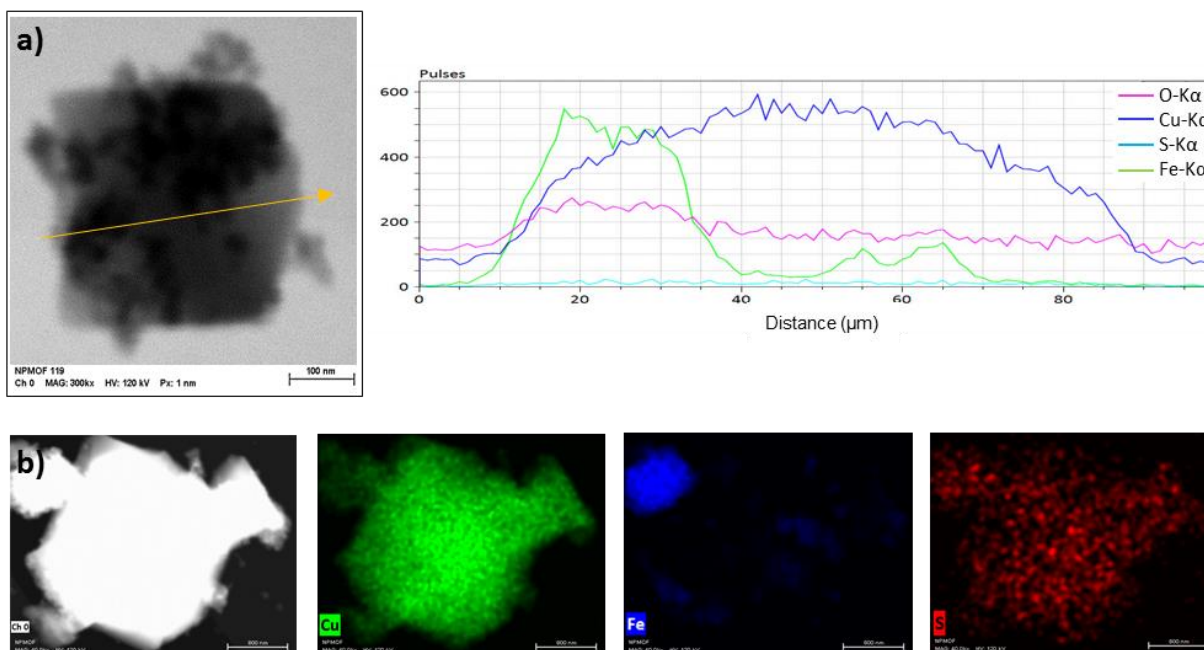


Fig. 36 Imagen BF-STEM y perfil de concentración EDS del compuesto [NPM/HKUST-1] (a), mapeo químico EDS del Cu, Fe, S (b).

## V.5 Síntesis y caracterización del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo]

Para la síntesis de este compuesto fue necesario, inicialmente, determinar la capacidad de adsorción que tiene el bagazo de caña de azúcar (Bo) con respecto del Cu. La capacidad de adsorción se estableció en 23.29 mg/g.<sup>[247]</sup> No solo fue necesario corroborar que el material es capaz de adsorber iones de Cu sino también determinar el ambiente químico en el que se encontraban. Esto último por la necesidad de tenerlos disponibles y en un estado de oxidación específico para suponer la apropiada formación del MOF en la superficie del bagazo. El estudio de XPS corroboró el estado de oxidación del cobre (Fig. 37) y se describe con detalle en el anexo 1.

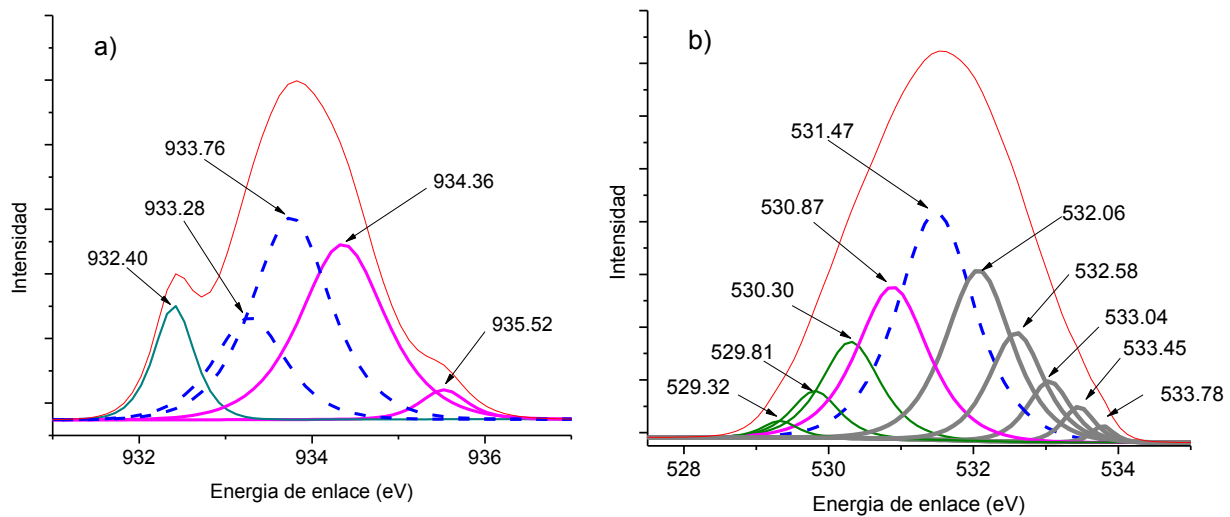


Fig. 37 XPS curva de deconvolución de Cu 2p<sub>3/2</sub> (a), O 1s (b)

Cambios visuales pudieron observarse en el material Bo después de la síntesis, obteniendo un compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] de color más oscuro, lo que se atribuyen a las nanopartículas en su superficie (Fig. 38 a,b). En las micrografías de SEM se observan cristales con la forma característica del MOF en la superficie del material Bo (Fig. 38 c,d).

Las tres fases del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] fueron observadas en resultados del análisis de XRD (Fig. 39).

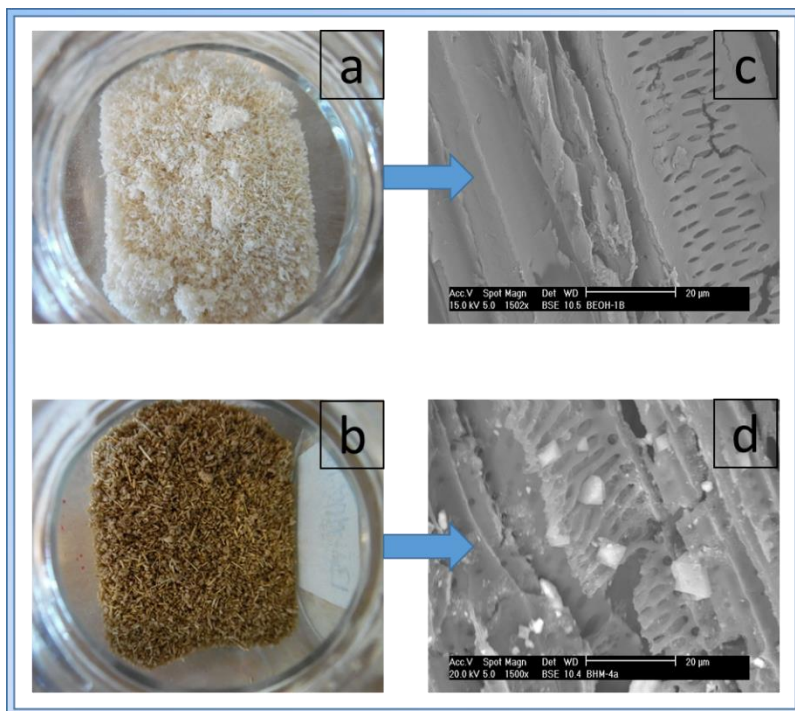


Fig. 38 Bagazo Bo (a), compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (b), micrografía SEM del Bo (c), micrografía del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (d)

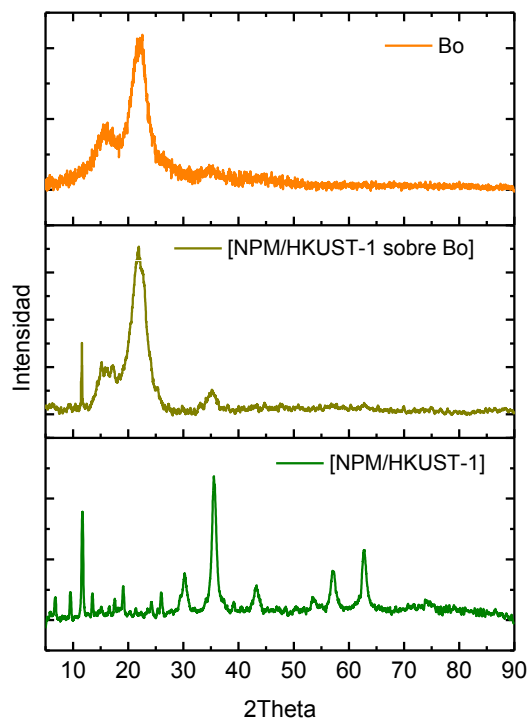


Fig. 39 XRD difracción de Bo, compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [NPM/HKUST-1]

Por medio del análisis del espectro de FTIR grupos funcionales típicos del MOF y de las NPM aparecen formando parte del espectro de compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (Fig. 40). La asociación de cada señal a los grupos funcionales se describe en el anexo 4.

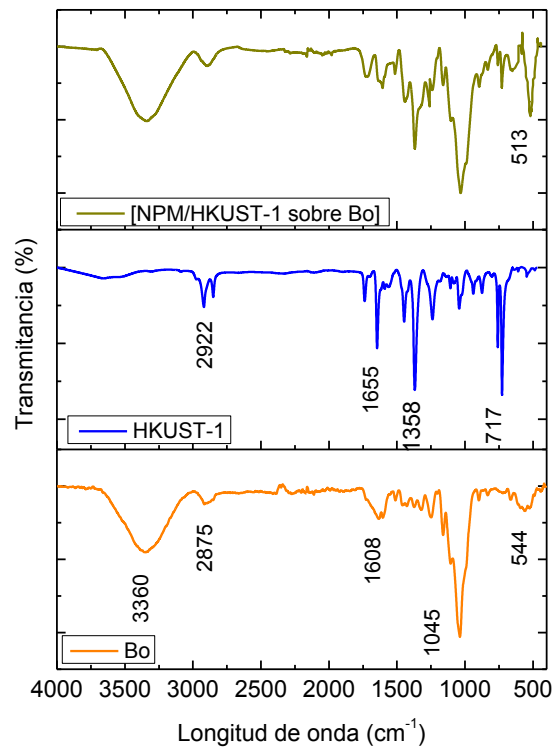


Fig. 40 FTIR del Bo, HKUST-1 y compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo]

La cantidad en masa de nanopartículas y MOF se estableció correlacionando el porcentaje de hierro y cobre en cada material, respectivamente. Para esta aproximación se supone que el total de cada uno forma parte de las nanopartículas o del MOF. Utilizando el termograma del compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (Fig. 47), se puede observar la cantidad, de óxidos de hierro y cobre, residual después de llevar a cabo el análisis. 25% del material analizado quedó como residuo del cual se estimó que 0.26 g corresponden al hierro y 0.038 g corresponden al Cu. Esta estimación se complementó con la ayuda de los resultados obtenidos por la técnica de ICP que reveló que este compuesto posee 1.2% de Cu y 8.3% de Fe.

Por otra parte, el análisis de TGA determinó que la estabilidad térmica del compuesto es ligeramente mayor que la del Bo, lo que sugiere que la incorporación de las nanopartículas y el MOF incrementa la estabilidad térmica del material. El área superficial BET del compuesto se

incrementó con respecto al Bo a un valor de 20.44 m<sup>2</sup>/g. El incremento significativo del área superficial se atribuye a la incorporación del [NPM/HKUST-1] al Bo.

## **V.6 Síntesis y caracterización del bagazo y cáscara de cacahuete magnético ([NPM/Bo] y [NPM/PSo])**

En los tres métodos empleados, el material mostró cambios en el color y una respuesta magnética a la proximidad del imán. Durante su aplicación como materiales adsorbentes en soluciones acuosas, una coloración en la solución y un incremento de pH de más de 4 unidades sugirió la desorción de hierro. Por esta razón, el material [NPM/Bo], sintetizado bajo tres criterios diferentes, se sometió a una prueba de desorción de hierro.

El material sintetizado por el método III mostró una menor capacidad de desorción de hierro, pero a su vez la respuesta al campo magnético era muy baja, por lo que no cumplía con los requisitos del trabajo. Por otra parte, el material del método II manifestó una desorción de hierro por encima de los límites permisibles en aguas de descarga industrial, generando de esta manera un problema de contaminación. Finalmente, se optó por el método I, que a pesar de sus niveles de desorción estas no sobrepasan los límites permisibles y su respuesta magnética a la proximidad de un imán estaba presente (los detalles de este proceso se describen en el anexo 2).

El método I seleccionado fue aplicado con éxito para la síntesis del compuesto [NPM/PSo]. Las fases de los materiales [NPM/Bo] y [NPM/PSo] se determinaron por XRD (Fig. 41). Las señales características de la celulosa en los planos (101) y (002) pueden apreciarse con claridad, así como las señales características de la magnetita en (220), (311), (511), (440) que aparecen en el compuesto magnético.

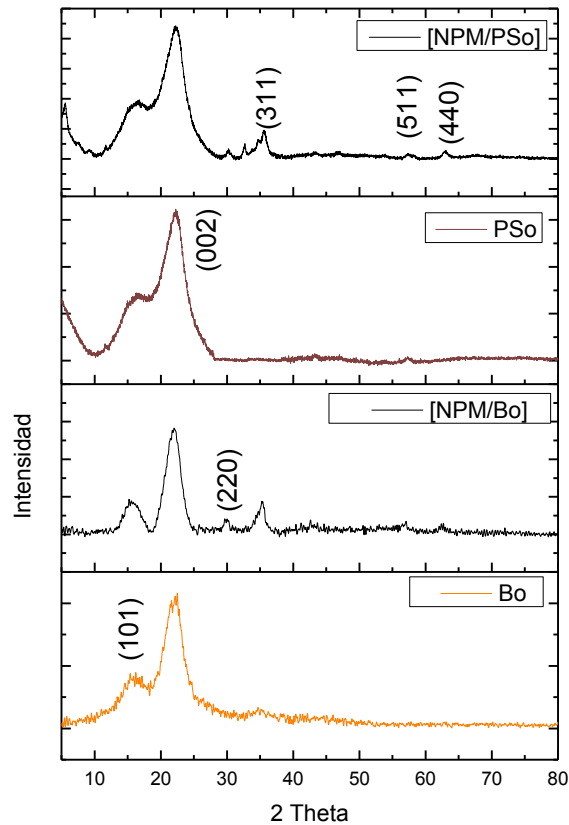


Fig. 41 XRD PSo y Bo comparado con [NPM/Bo] y [NPM/PSo]

La señal característica del grupo funcional Fe-O se observó en ambos compositos como un pico intenso en el análisis de FTIR para ambos compositos magnéticos se muestra en la Fig. 46.

El color de ambos materiales naturales cambia drásticamente al formar parte de sus respectivos compositos, lo que se atribuye a una gran cantidad de nanopartículas en su superficie (Fig. 42a,b). La distribución de las nanopartículas sobre la superficie de los materiales fue observada por medio de un mapeo químico en SEM (Fig. 42c,d). En las micrografías [NPM/Bo], se pueden observar aglomeraciones de nanopartículas en la superficie del material y curiosamente, que estas se asientan en el perímetro externo de los poros del Bo dejando los poros al descubierto. En el caso del composito [NPM/PSo], la distribución se da de forma más uniforme.



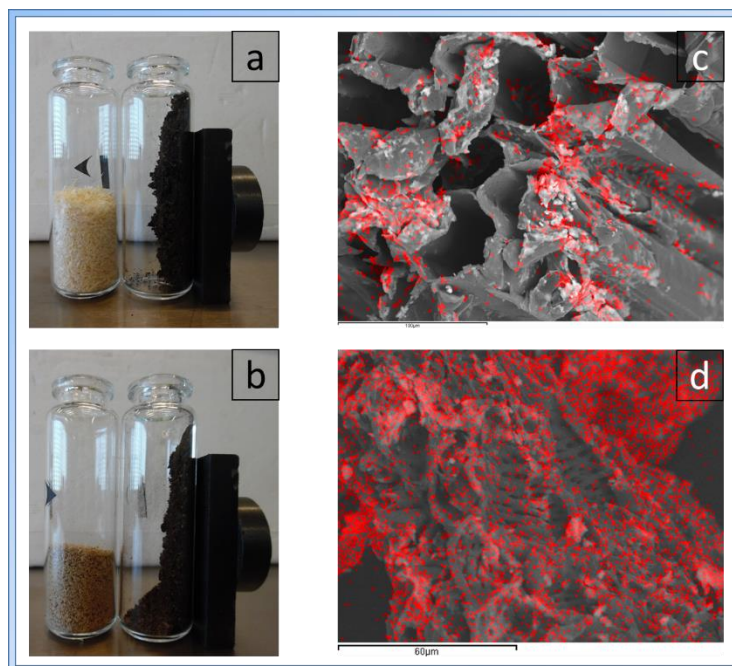


Fig. 42 Bagazo Bo y respuesta magnética del compuesto [NPM/Bo] (a), cáscara de cacahuete PSo y respuesta magnética del compuesto [NPM/PSo] (b), mapeo químico de Fe en SEM del compuesto [NPM/Bo] (c), mapeo químico de Fe en SEM del compuesto [NPM/PSo] (d).

Las nanopartículas de los composites se analizaron por separado para ser comparadas con las nanopartículas sintetizadas de forma aislada. El desprendimiento de estas se logró por medio de un proceso de sonicación prolongado, ya que las nanopartículas parecen encontrarse unidas al material de una forma que es favorable para los procesos de adsorción, vale decir, que no se desprenden del material con facilidad. Las nanopartículas desprendidas se analizaron en el TEM mostrando algunas pequeñas diferencias en cuanto al tamaño, con relación a las sintetizadas de forma aislada. Las nanopartículas de los materiales [NPM/Bo] (Fig. 43b) y [NPM/PSo] (Fig. 43c) son más grandes que las sintetizadas de forma aislada (Fig. 43a). La forma también cambia de esferoidales a romboidales.

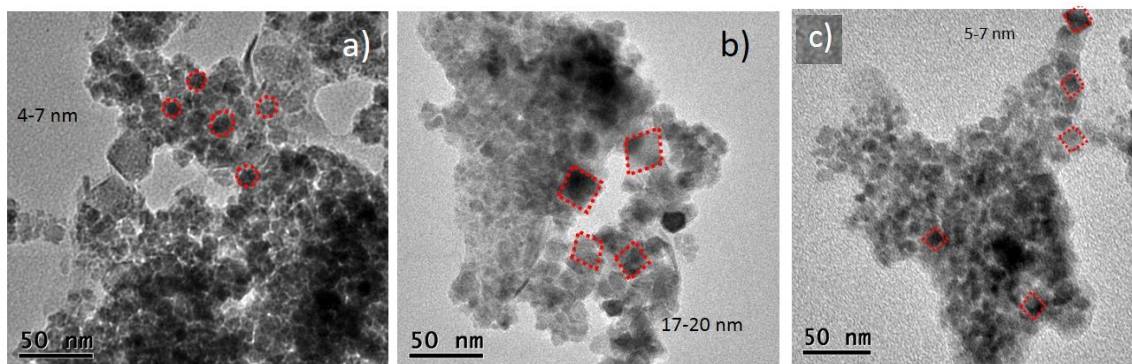


Fig. 43 Imágenes TEM de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas de forma aislada (a), extraídas del compuesto [NPM/Bo] (b), extraídas del compuesto [NPM/PSO] (c).

Las áreas superficiales, establecidas por medio del BET, se incrementan con respecto a los materiales soporte. El [NPM/Bo] con  $45.70 \text{ m}^2/\text{g}$  y el [NPM/PSO] con  $29.32 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### V.7 Síntesis y caracterización de los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSO]

Los materiales magnéticos [NPM/Bo] y [NPM/PSO] se pusieron en contacto con soluciones de cobre para su impregnación con los iones y lograr así sobre estos el crecimiento del MOF. Ambos compositos mostraron un ligero cambio de color negro a azulado que se debe a la presencia del MOF en su superficie (Fig. 44a,b). La presencia del MOF en los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSO] se distingue por medio de los cristales característicos de este (Fig. 44c,d) en las micrografías SEM.

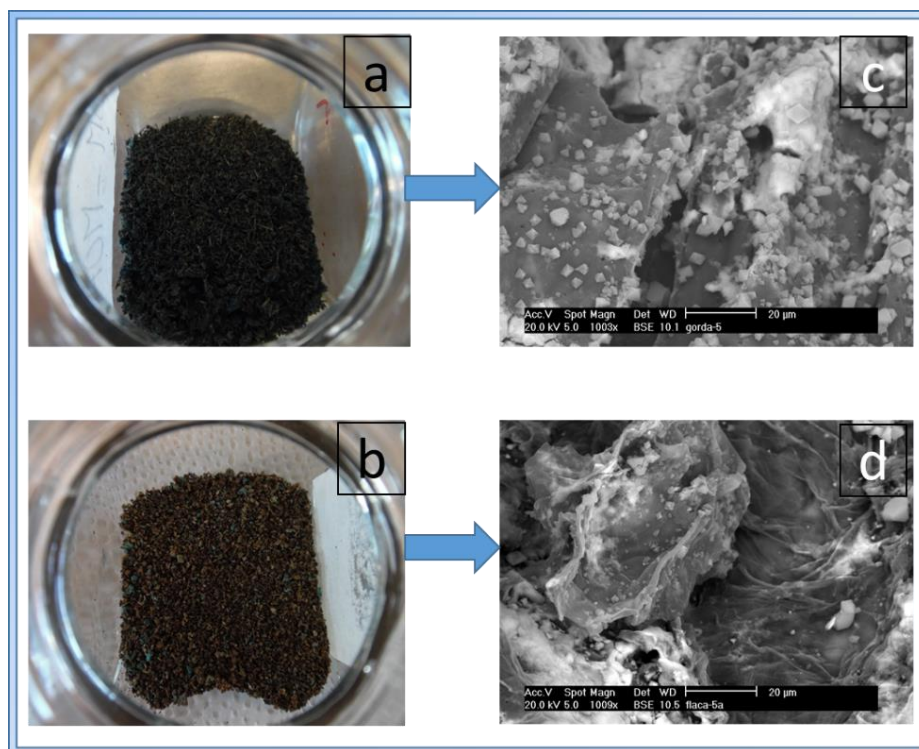


Fig. 44 Imagen del compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (a) y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (b), microscopia del compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (c) y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (d)

Por medio del análisis de XRD las fases de los composites pueden identificarse de manera que es posible suponer la eficiencia del método utilizado para la síntesis. La Fig. 45 muestra el análisis por XRD, el difractograma de las NPM y el HKUST-1 complementa la información para distinguir las señales características de ambas fases en el compuesto.

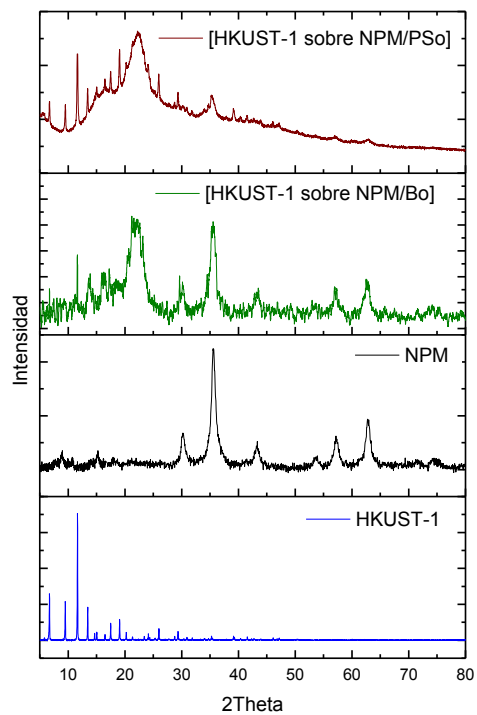


Fig. 45 XRD para [HKUST-1 sobre NPM/PSo]

El espectro FTIR también confirmó la presencia del MOF en el composito [HKUST-1 sobre NPM/Bo] que a diferencia del primer composito la señal característica del bagazo Bo es superpuesta por las señales de las otras dos fases (Fig. 46), vale decir el MOF y las NPM. Este mismo fenómeno se observa en la caracterización del composito [HKUST-1 sobre NPM/PSo] que se muestra en la Fig. 46. La señal a  $542\text{ cm}^{-1}$  del composito base [NPM/PSo] es análoga al del composito [NPM/Bo] y las señales del MOF a  $2922$ ,  $1655$ ,  $1358$  y  $717\text{ cm}^{-1}$  se observan en el composito final [HKUST-1 sobre NPM/PSo].

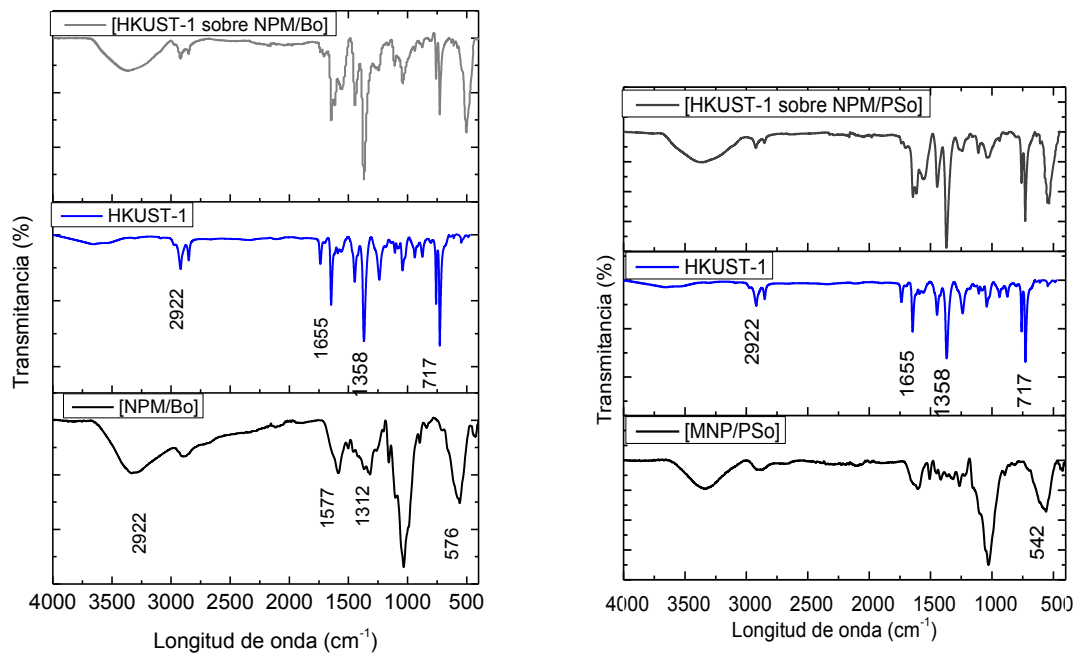


Fig. 46 FTIR del MOF, compositos [NPM/Bo], [NPM/PSo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo], [HKUST-1 sobre NPM/PSo]

A partir de la determinación del Cu y Fe, los resultados del ICP revelan que en el composito [HKUST-1 sobre NPM/Bo] se soportan una mayor cantidad de NPM y del HKUST-1 que en el composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo]. En el primero caso, 5.3 % de Cu y 12.7 % de Fe se determinaron en el material, mientras que en el segundo composito 1.2 % de Cu y 2.2 % de Fe fueron cuantificadas. El primer material, a comparación del segundo, muestra una respuesta magnética más rápida, a la proximidad de un imán, que se puede atribuir a una mayor cantidad de Fe determinada. Para el composito de la cáscara de cacahuate [HKUST-1 sobre NPM/PSo] se determinó 4.6 % de Cu y 8.3 % de Fe.

Esto también puede estar relacionado con la estabilidad térmica mostrada por los compositos. Esta es ligeramente mayor para aquellos que mostraron tener una mayor cantidad de hierro en su estructura, vale decir ambos compositos con matrices magnéticas (Fig. 47a). En el caso del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo] la estabilidad térmica no se ve modificada, de acuerdo a lo que se muestra en la figura 47b.

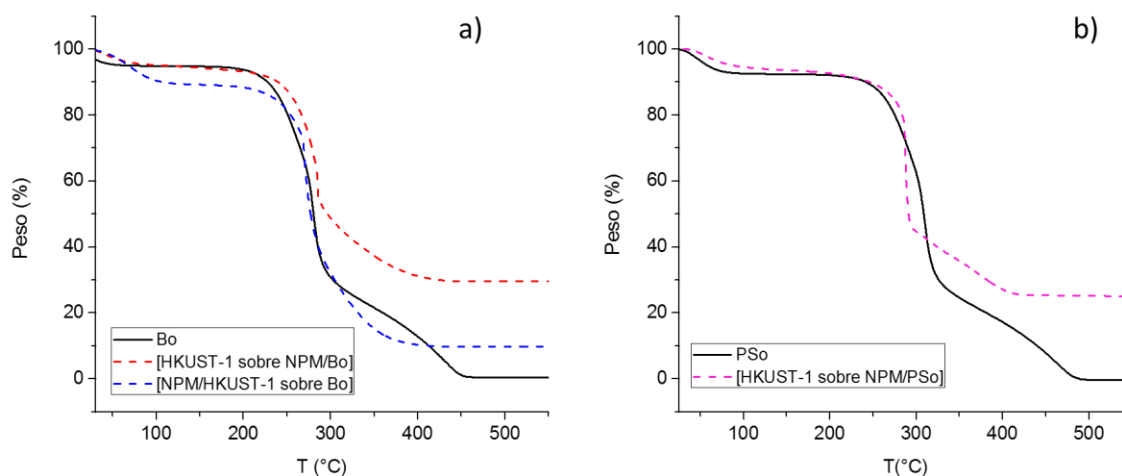


Fig. 47 Análisis térmico TGA de Bo, [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a): PSo y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (b).

El comportamiento del bagazo frente al incremento de temperatura es similar a otros reportados previamente.<sup>[248]</sup> Una pequeña pérdida de peso se observa entre los 25 y 100 °C asociada a la baja cantidad de agua en el material. La degradación en sí comienza aproximadamente a los 215 °C y la segunda pérdida de peso significativa se observa entre los 295 °C y los 450 °C que se debe a la lignina del material. El comportamiento similar, que muestra el material PSo es porque ambos son materiales lignocelulósicos aunque las proporciones en cada uno de ellos sean diferentes. Por otra parte, no es posible observar la degradación del MOF ni de las NPM por medio de esta técnica debido quizás a que la cantidad de ellas es baja para poder observar el momento de su degradación con claridad por medio de esta técnica. Aunque algunos autores reportan la primera pérdida de peso de magnetita cerca de los 210 °C,<sup>[249]</sup> que se aproxima a la temperatura de degradación de los materiales lignocelulósicos, por lo que no puede distinguirse este proceso con claridad.

Por medio de BET establecimos que el área superficial de ambos compositos se incrementan al incorporar en su estructura al material poroso HKUST-1, que le confiere una área de mayor tamaño que, en teoría, le permitiría incrementar sus propiedades como materiales adsorbentes. Para el caso de los compositos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] se determinaron áreas de superficiales de 91.31 m<sup>2</sup>/g y 65.97 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

## **V.8 Remoción de plaguicidas desde medio acuoso**

La remoción de los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione se llevó a cabo en soluciones de concentraciones similares pero de forma aislada para cada uno de estos plaguicidas. El proceso de adsorción de los plaguicidas se probó tanto en los materiales base Bo y PSo como en los compositos. Esto con el propósito de contar con información suficiente de sus capacidades de adsorción que permitiera hacer la comparación entre ellos y sus compositos.

### **V.8.1 Cinéticas de adsorción de atrazina, carbofurán e iprodione**

Los materiales naturales pre-tratados (Bo y PSo), los materiales magnéticos ([NPM/Bo] y [NPM/PSo]), y los tres compositos finales ([NPM/HKUST-1 sobre Bo], [HKUST-1 sobre NPM/Bo], [HKUST-1 sobre NPM/PSo]) se probaron como materiales adsorbentes para la remoción de los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione.

Con el fin de observar el comportamiento de los materiales frente a cada uno de los plaguicidas se muestran los resultados experimentales en forma de gráficos separados. Los datos experimentales se ajustaron a los tres modelos matemáticos, señalados y descritos anteriormente; sin embargo en las gráficas solo se muestran las curvas del mejor ajuste para cada caso. Todos los valores de los parámetros obtenidos para cada uno de los modelos se resumieron en tablas, donde también se proporciona el tiempo de equilibrio determinado a partir de la data experimental.

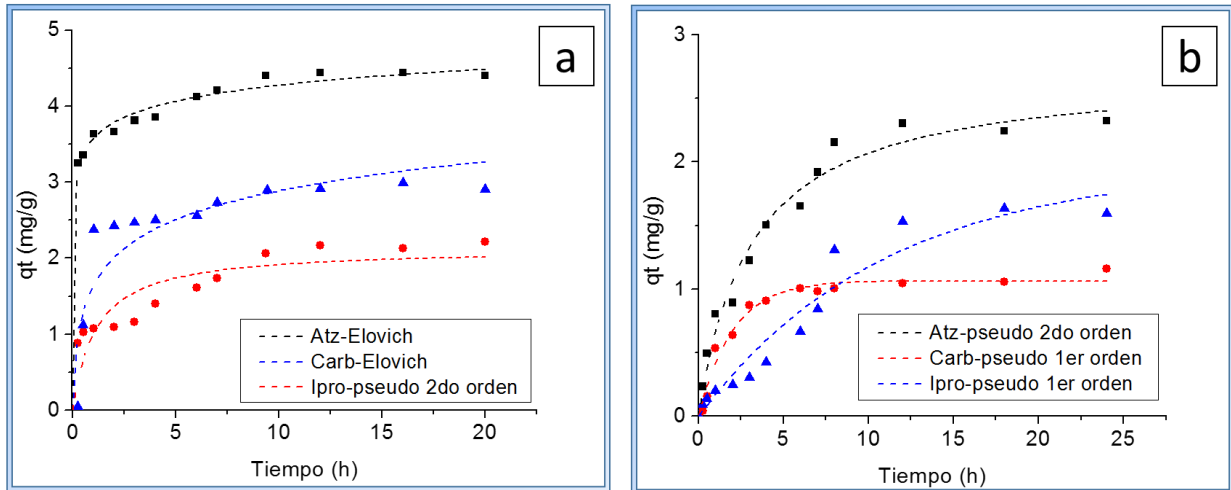


Fig. 48 Cinéticas de adsorción de Bo (a) y PSo (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

En la Fig. 48a se observa que el proceso de adsorción de atrazina y carbofurán en Bo ocurre desde los minutos se lleva a cabo en los primeros minutos y luego se incrementa levemente hasta alcanzar el equilibrio a las 8 h ajustándose mejor al modelo de Elovich, en ambos casos. Para el iprodione la adsorción se produce hasta alcanzar el equilibrio a las 7 h y el mejor ajuste al modelo de pseudo-2do orden de acuerdo a los parámetros estadísticos descritos en la tabla 6. Ambos modelos señalan que la remoción se produce por medio de una quimisorción.

El modelo de Elovich también supone la presencia de sitios activos heterogéneos. El valor del parámetro  $\alpha$  de este modelo (velocidad inicial de adsorción) es mayor en la atrazina que en el carbofurán y esto se puede observar en el comportamiento de la gráfica experimental de ambos plaguicidas.

El comportamiento del material PSo (Fig. 48b) es, por el contrario, progresivo en la absorción de los tres plaguicidas alcanzando tiempos de equilibrio de 8, 7 y 12 h para la atrazina, el carbofurán e iprodione, respectivamente.

Los modelos matemáticos de mejor ajuste en este material son el de pseudo-2do orden para la atrazina y pseudo-1er orden para los otros dos plaguicidas. El ajuste al modelo de pseudo-2do orden para la atrazina, sugiere que el proceso, en este caso, sigue siendo una quimisorción. Sin embargo, para los otros dos materiales el proceso parece estar más relacionado con una



fisisorción, pero es de destacar que los parámetros estadísticos señalan que el modelo de pseudo-2do orden también puede describir el proceso con bastante certeza por la proximidad de su ajuste matemático.

Las velocidades de adsorción del modelo de pseudo-2do orden corroboran que el tiempo de equilibrio más elevado corresponde al material con el menor valor de  $K_2$  ( $2.195E^{-2}$  g/mg h para 12 h).

Tabla 6. Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales Bo y PSo

	Parámetros	Modelos para Bo			Modelos para PSo		
		Atz.	Carb.	Ipro.	Atz.	Carb.	Ipro.
		<b>*<math>q_E</math> (mg/g)</b>	4.412	2.051	2.881	2.152	1.013
<b>**t(h)</b>	8.000	8.000	7.000	8.000	6.000	12.00	
Pseudo-1er orden	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	4.042	2.093	2.785	2.303	<b>1.065</b>	<b>1.964</b>
	<b><math>K_1</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	5.454	0.3702	1.082	0.2701	<b>0.5004</b>	<b>9.145E<sup>-2</sup></b>
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9234	0.7379	0.9265	0.9753	<b>0.9766</b>	<b>0.9378</b>
	<b>RSS</b>	1.112	1.363	0.8992	0.1875	<b>4.485E<sup>-2</sup></b>	<b>0.2632</b>
	<b>X<sup>2</sup></b>	0.1117	0.1132	8.184E <sup>-2</sup>	1.706E <sup>-2</sup>	<b>0.004</b>	<b>2.394E<sup>-2</sup></b>
Pseudo-2do orden	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	4.196	2.235	<b>3.111</b>	<b>2.716</b>	1.227	2.933
	<b><math>K_2</math>(g/mg h)</b>	1.417	1.320	<b>2.353</b>	<b>0.1182</b>	0.4881	2.195E <sup>-2</sup>
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9613	0.8265	<b>0.9198</b>	<b>0.9776</b>	0.9714	0.9293
	<b>RSS</b>	0.5752	0.9038	<b>0.9825</b>	<b>0.1703</b>	5.364E <sup>-2</sup>	0.2986
	<b>X<sup>2</sup></b>	5.756E <sup>-2</sup>	7.531E <sup>-2</sup>	<b>8.921E<sup>-2</sup></b>	<b>1.552E<sup>-2</sup></b>	4.963E <sup>-3</sup>	2.712E <sup>-2</sup>
Elovich	<b><math>\alpha</math>(mg/g h)</b>	<b>29.77</b>	<b>6.575</b>	11.09	1.511	1.351	0.2016
	<b><math>\beta</math>(mg/g)</b>	<b>3.202</b>	<b>2.723</b>	1.834	1.614	3.856	0.9472
	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.9923</b>	<b>0.9228</b>	0.8434	0.9662	0.9276	0.9216
	<b>RSS</b>	<b>0.1114</b>	<b>0.4062</b>	1.916	0.2484	0.1371	0.3314
	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>1.113E<sup>-2</sup></b>	<b>3.381E<sup>-2</sup></b>	0.1745	2.253E <sup>-2</sup>	1.251E <sup>-2</sup>	3.012E <sup>-2</sup>
* Capacidad de adsorción experimental ** Tiempo de equilibrio R <sup>2</sup> : Coeficiente de determinación RSS: Suma de los cuadrados del error X <sup>2</sup> : Coeficiente de correlación de Pearson							

En la Fig. 49a se observa que la adsorción de los tres plaguicidas por parte del material magnético [NPM/Bo] se lleva a cabo a una mayor velocidad para la atrazina y el iprodione que para el carbofurán alcanzando tiempos de equilibrio de 7, 6 y 12 horas, respectivamente. El comportamiento de la data muestra un proceso de adsorción para el carbofurán. Puesto que en los tres casos el ajuste matemático más próximo es el del modelo de Elovich, puede suponerse quimisorción en superficie heterogénea. Esta heterogeneidad puede estar relacionada con la

matriz del compuesto (Bo) y las nanopartículas de magnetita soportadas en su superficie. El valor de la velocidad inicial de adsorción  $\alpha$  de este modelo corrobora que el proceso, en el caso del carbofurán es menor.

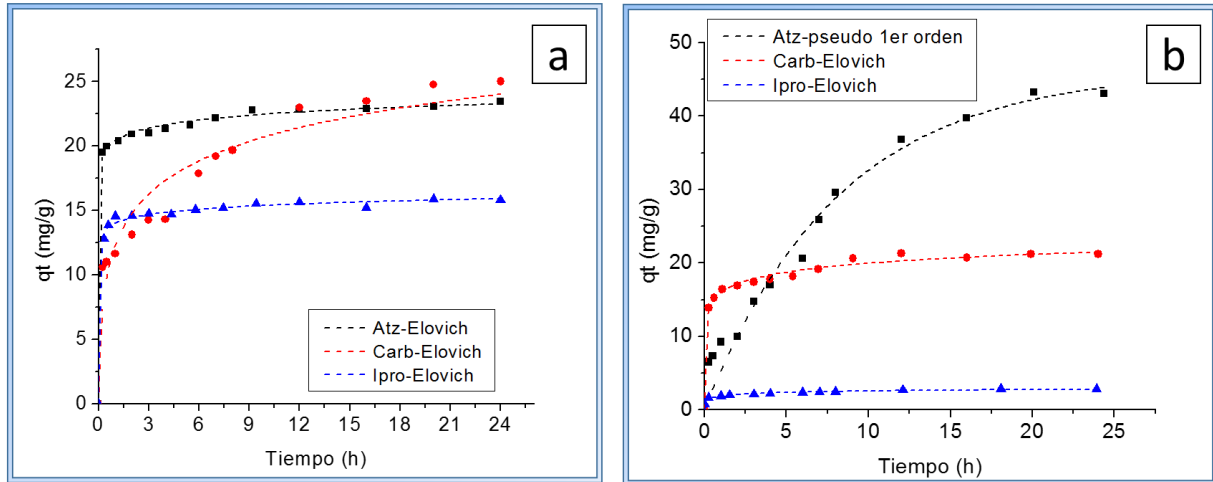


Fig. 49 Cinéticas de adsorción de [NPM/Bo] (a) y [NPM/PSo] (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

El comportamiento del material magnético [NPM/PSo] frente a los tres plaguicidas (Fig. 49b) es evidentemente muy diferente a comparación del [NPM/Bo]. Los tiempos de equilibrio de la atrazina y el iprodione se incrementan a 20 y 12 h, respectivamente, mientras que para el carbofurán disminuye a 8 horas. La adsorción de carbofurán se presenta en los primeros minutos como en el caso del iprodione. Cabe señalar que a pesar de este comportamiento en el iprodione, el equilibrio no se alcanza por completo hasta las 20 h. El ajuste al modelo de pseudo-2do orden de la atrazina y Elovich para el carbofurán y el iprodione supone una quimisorción en todos los procesos. El valor de  $\alpha$  de este modelo está en concordancia con el comportamiento de la data experimental en los primeros minutos.

Tabla 7 Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales [NPM/Bo] y [NPM/PSo]

	Parámetros	Modelos para [NPM/Bo]			Modelos para [NPM/PSo]		
		Atz.	Carb.	Ipro.	Atz.	Carb.	Ipro.
		* $q_E$ (mg/g)	22.33	23.01	15.36	43.42	20.42
** $T_e$ (h)	7.000	12.00	6.000	20.00	8.000	12.00	
Pseudo-1er orden	$q_e$ (mg/g)	21.63	21.89	15.04	46.25	19.13	2.39
	$K_1$ ( $h^{-1}$ )	8.774	0.4831	8.010	0.1221	4.539	4.296
	$R^2$	0.9765	0.6931	0.9809	0.9690	0.8942	0.4832
	RSS	9.226	178.8	3.736	79.14	37.67	1.631
	$X^2$	0.9221	14.90	0.3114	6.596	3.139	0.1630
Pseudo-2do orden	$q_e$ (mg/g)	22.04	23.30	15.256	<b>46.25</b>	19.87	2.532
	$K_2$ (g/mg h)	1.083	4.092E <sup>-2</sup>	1.554	<b>0.1224</b>	1.841	0.3772
	$R^2$	0.9878	0.8188	0.9882	<b>0.9978</b>	0.9364	0.6085
	RSS	4.806	105.6	2.350	<b>30.58</b>	22.75	1.237
	$X^2$	0.4812	8.799	0.1959	<b>0.3122</b>	1.896	0.1236
Elovich	$\alpha$ (mg/g h)	<b>2.034</b>	<b>1.102</b>	<b>2.636</b>	8.288	<b>44.25</b>	<b>26.04</b>
	$\beta$ (mg/g)	<b>1.168</b>	<b>0.2665</b>	<b>2.068</b>	5.479E <sup>-2</sup>	<b>0.6297</b>	<b>3.592</b>
	$R^2$	<b>0.9982</b>	<b>0.9398</b>	<b>0.9929</b>	0.9704	<b>0.9903</b>	<b>0.9575</b>
	RSS	<b>0.7413</b>	<b>35.10</b>	<b>1.387</b>	77.10	<b>6.461</b>	<b>0.7665</b>
	$X^2$	<b>7.413E<sup>-2</sup></b>	<b>2.924</b>	<b>0.1164</b>	6.425	<b>0.5383</b>	<b>7.658E<sup>-2</sup></b>
* Capacidad de adsorción experimental ** Tiempo de equilibrio $R^2$ : Coeficiente de determinación RSS: Suma de los cuadrados del error $X^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson							

Las cinéticas de adsorción de los plaguicidas utilizando los composites preparados se analizaron en un rango de tiempo más corto (hasta 60 min). La razón de ello es que se determinó que después de los 60 min la desorción del hierro es importante, haciendo que la lectura de concentración de los plaguicidas no sea posible. Por otra parte, el contacto prolongado incrementa el pH de la solución hasta valores de 10.0. Esto podría ocasionar la degradación del plaguicida, cambios en el estado de oxidación de las NPM e incluso afectar la estructura del MOF.

La data experimental de la Fig. 50a muestra que los plaguicidas tienen un comportamiento similar en el proceso de adsorción con el composite [NPM/HKUST-1 sobre Bo], mostrando tiempos de equilibrio similares. Para la atrazina, 40 min se estableció como el tiempo de equilibrio mientras que 35 min se mostraron suficientes en el caso de los otros dos plaguicidas. El modelo de mejor ajuste fue Elovich para la remoción de atrazina y carbofurán mientras que el de pseudo-2do orden

corresponde al mejor ajuste para el iprodione. Esto sugiere que la quimisorción prevalece en los tres sistemas mostrando mayor en los dos primeros casos.

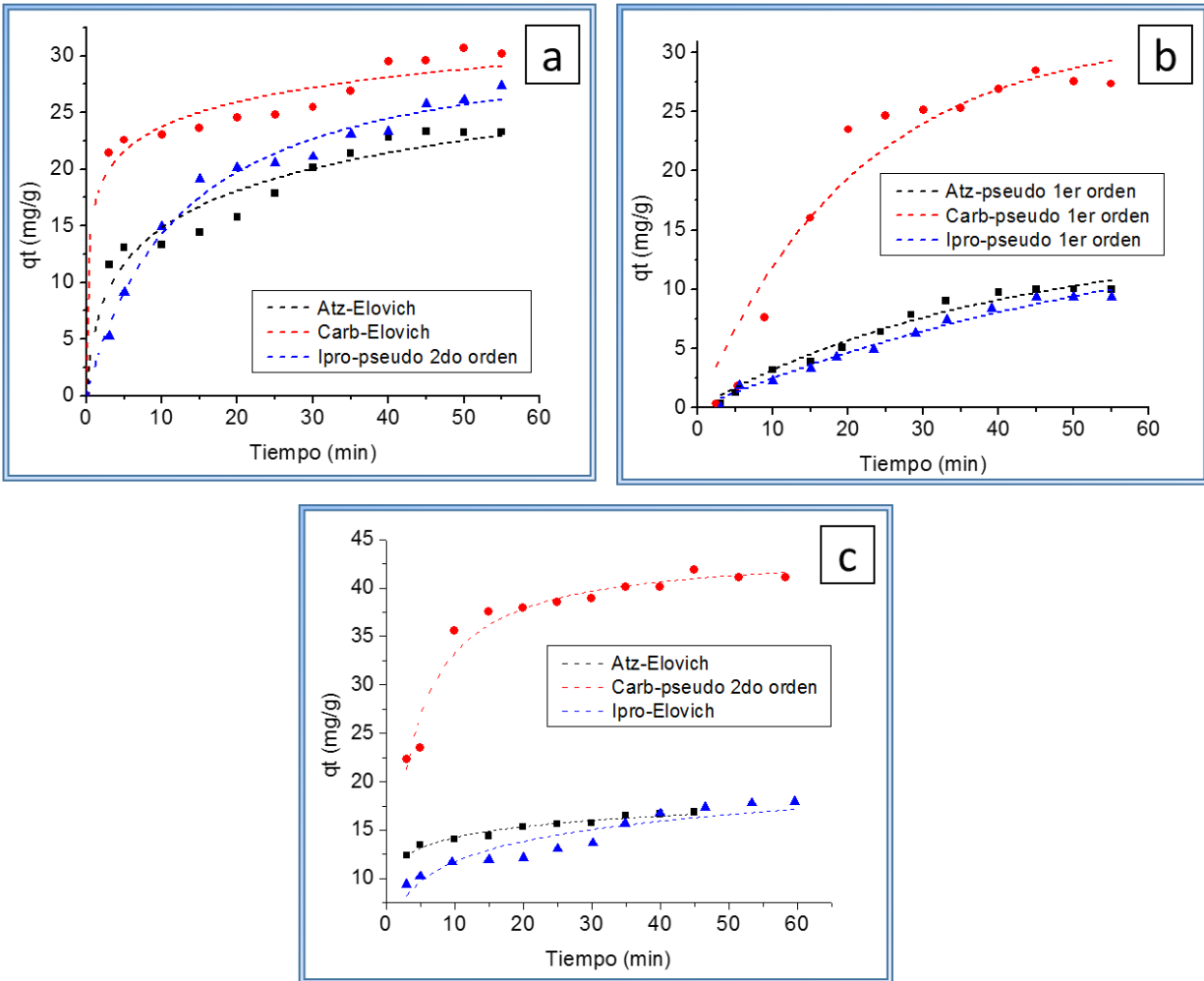


Fig. 50 Cinéticas de adsorción de [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a), [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (b) [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (c) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

La disminución del valor de  $\alpha$  en la remoción de atrazina, en comparación a los otros dos plaguicidas, viene acompañado por el incremento en el tiempo de equilibrio.

En el caso del compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] la adsorción de atrazina e iprodione muestra un comportamiento casi lineal a diferencia del proceso mostrado para el carbofurán (Fig. 50b). Sin embargo, los tiempos de equilibrio fueron similares y variaron desde 40 min para el carbofurán hasta 45 min para los otros dos plaguicidas. Se observa que el mejor ajuste en los tres

casos se obtuvo con el modelo de pseudo-1er orden lo que señala que es posible que la superficie de este material sea más homogénea y que un proceso de fisisorción se esté llevando a cabo para la remoción de los plaguicidas. Sin embargo por la naturaleza de los plaguicidas y la caracterización del material, es de suponer que el mejor ajuste es el de pseudo-2do orden ya que los valores de los parámetros estadísticos son muy similares entre sí. De ahí, que procesos de quimisorción se lleven a cabo en la remoción de estos plaguicidas sobre el composito. Los valores de  $K_2$  del modelo de pseudo-2do orden, para este composito, muestran una concordancia con los tiempos de equilibrio siendo el de mayor velocidad el carbofurán  $7.70E^{-4}$  (g/mg min) para un tiempo de equilibrio menor.

Los tiempos de equilibrio para los compositos [HKUST-1 sobre NPM/PSo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo] son menores a 35 min para la atrazina y mayores a 40 min para el carbofurán y el iprodione (Fig. 50c). Los ajustes del mejor modelo también difieren mucho del composito que utiliza como matriz al Bo. El proceso de remoción de carbofurán se ajusta mejor a un modelo de pseudo-2do orden y los otros dos al modelo de Elovich. En los tres casos se presenta una quimisorción acompañada de una superficie más heterogénea. El parámetro  $K_2$  es similar al de la atrazina y ambos son mayores que el del iprodione; lo cual debe estar asociado con el menor tiempo de equilibrio establecido para ambos plaguicidas.

Tabla 8. Parámetros de los modelos cinéticos para los materiales de bagazo [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo]

	Parámetros	Modelos para [NPM/HKUST-1 sobre Bo]			Modelos para [HKUST-1 sobre NPM/Bo]		
		Atz.	Carb.	Ipro.	Atz.	Carb.	Ipro.
		* $q_e$ (mg/g)	22.74	27.08	23.06	9.701	26.72
** $t$ (min)	40.00	35.00	35.00	45.00	40.00	45.00	
Pseudo-1er orden	$q_e$ (mg/g)	21.85	25.91	24.17	<b>14.30</b>	<b>21.61</b>	<b>12.43</b>
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.1061	0.5132	9.171E <sup>-2</sup>	<b>2.551E<sup>-2</sup></b>	<b>4.753E<sup>-2</sup></b>	<b>1.561E<sup>-2</sup></b>
	R <sup>2</sup>	0.8272	0.9212	0.9846	<b>0.9732</b>	<b>0.9283</b>	<b>0.9801</b>
	RSS	85.26	46.28	9.512	<b>3.483</b>	<b>78.92</b>	<b>2.213</b>
	X <sup>2</sup>	7.751	5.142	1.056	<b>0.3481</b>	<b>7.892</b>	<b>0.2211</b>
Pseudo-2do orden	$q_e$ (mg/g)	24.80	27.40	<b>30.71</b>	13.02	25.71	15.12
	$K_2$ (g/mg min)	6.363E <sup>-3</sup>	3.314E <sup>-2</sup>	<b>2.925E<sup>-3</sup></b>	7.081E <sup>-4</sup>	7.704E <sup>-4</sup>	3.041E <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0.8978	0.9491	<b>0.9863</b>	0.9694	0.9122	0.9786
	RSS	50.44	29.52	<b>8.296</b>	3.961	96.05	2.322
	X <sup>2</sup>	4.585	3.282	<b>0.9211</b>	0.3963	9.605	0.2322
Elovich	$\alpha$ (mg/g min)	<b>9.591</b>	<b>17.72</b>	13.73	0.3884	1.732	0.2783
	$\beta$ (mg/g)	<b>0.2041</b>	<b>0.3713</b>	0.1214	0.1035	6.311E <sup>-2</sup>	7.745E <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	<b>0.9476</b>	<b>0.9744</b>	0.9791	0.9653	0.8964	0.9771
	RSS	<b>25.84</b>	<b>15.27</b>	12.65	4.413	1.132	2.422
	X <sup>2</sup>	<b>2.349</b>	<b>1.696</b>	1.406	0.4411	11.30	0.2421
	* Capacidad de adsorción experimental ** Tiempo de equilibrio R <sup>2</sup> : Coeficiente de determinación RSS: Suma de los cuadrados del error X <sup>2</sup> : Coeficiente de correlación de Pearson						

Tabla 9. Parámetros de los modelos cinéticos para el material [HKUST-1 sobre NPM/PSo]

	Modelos para [HKUST-1 sobre NPM/PSo]			
	Parámetros	Atz.	Carb.	Ipro.
	* $q_e$ (mg/g)	16.51	40.15	17.35
	** $t$ (min)	35.00	35.00	45.00
Pseudo-1er orden	$q_e$ (mg/g)	15.65	39.63	15.39
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.4637	0.2189	0.1914
	$R^2$	0.5582	0.9282	0.451
	RSS	7.765	27.52	50.37
	$X^2$	0.9710	3.442	5.037
Pseudo-2do orden	$q_e$ (mg/g)	16.54	<b>40.15</b>	17.45
	$K_2$ (g/mg min)	5.142E <sup>-2</sup>	<b>6.952E<sup>-2</sup></b>	1.352E <sup>-2</sup>
	$R^2$	0.8281	<b>0.9461</b>	0.6978
	RSS	3.023	<b>20.65</b>	27.76
	$X^2$	0.3772	<b>2.581</b>	2.776
Elovich	$\alpha$ (mg/g min)	<b>11.91</b>	56.27	<b>13.76</b>
	$\beta$ (mg/g)	<b>0.6263</b>	0.1371	<b>0.326</b>
	$R^2$	<b>0.9633</b>	0.8953	<b>0.9592</b>
	RSS	<b>0.6447</b>	40.16	<b>12.93</b>
	$X^2$	<b>8.064E<sup>-2</sup></b>	5.020	<b>1.292</b>
* Capacidad de adsorción experimental ** Tiempo de equilibrio $R^2$ : Coeficiente de determinación RSS: Suma de los cuadrados del error $X^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson				

### V.8.2 Isotermas de remoción de plaguicidas

Los parámetros de los modelos que no se ajustaron a los datos experimentales no se reportan en las tablas de valores siguientes.

En la Fig. 51a, las isotermas de adsorción de los plaguicidas con el material Bo se observan gráficamente. Los parámetros detallados en la tabla 10 sugieren que la adsorción con Bo estaría descrita por el modelo de Sip para el carbofurán y el iprodione. Mientras que la data experimental de la atrazina se ajusta mejor al modelo de Langmuir.

El valor de  $1/n$  en el modelo Sip estaría relacionado con su intensidad de adsorción, señalando que es mayor para el carbofurán que para el iprodione. Por otro lado, si analizamos el valor de la energía libre media de adsorción ( $E$ ), calculado a través del modelo de D-R, se determina que los

procesos de remoción están regidos por una quimisorción, corroborando lo establecido previamente en las cinéticas de adsorción de los tres plaguicidas.

Tomando en cuenta estas consideraciones y a pesar de que la data experimental de la isoterma de atrazina muestra un mejor ajuste para el modelo de Langmuir, se considera que el mejor ajuste se daría para el modelo de R-P. Los parámetros estadísticos son muy similares y este modelo también hace consideraciones de adsorción en superficies heterogéneas, característica que se estableció como parte de la caracterización de este material.

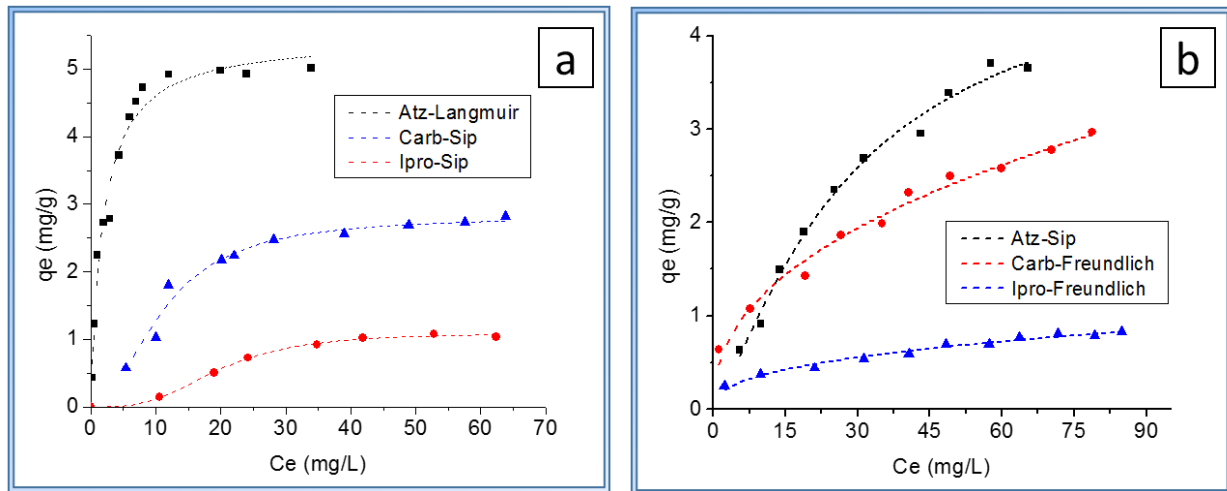


Fig. 51 Isothermas de adsorción de Bo (a) y PSo (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

La forma de las isothermas para PSo (Fig. 51b) son similares entre sí, por lo que no es de extrañar que se ajusten a modelos similares. El modelo de Freundlich para carbofurán e iprodione y el de Sip para la atrazina. Las capacidades de adsorción establecidas por el modelo de Langmuir, sin embargo, señalan una diferencia significativa. Su capacidad de remoción para el iprodione es apenas de 0.995 mg/g mientras que se incrementa a 3.822 mg/g de carbofurán y se duplica a 6.537 mg/g de atrazina. La intensidad de adsorción es mayor para este último según el modelo de Freundlich que se corrobora con el de Sip. Por otra parte, el modelo de D-R señala una quimisorción para el iprodione pero no pudo ser ajustado para los otros dos plaguicidas. El modelo de R-P no puede ser ajustado con los datos del carbofurán pero el valor de "g" para el iprodione señala una superficie mayormente heterogénea. El valor de "g" para la atrazina no pudo ser evaluado pues es mayor a la unidad aunque los datos estadísticos señalan un ajuste considerablemente próximo al de Sip.



Tabla 10. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas de los materiales Bo y PSo

	Parámetros	Modelos para Bo			Modelos para PSo		
		Atrazina	Carbofurán	Iprodione	Atrazina	Carbofurán	Iprodione
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	<b>5.551</b>	2.199	3.662	6.537	3.822	0.995
	$K_L$ (L/mg)	<b>0.507</b>	0.0174	0.0600	0.021	0.0369	0.047
	$R^2$	<b>0.97059</b>	0.9126	0.9137	0.9868	0.9252	0.8856
	RSS	<b>0.714</b>	0.0773	0.398	0.1289	0.352	0.0393
	$X^2$	<b>0.0714</b>	0.0155	0.0498	0.0161	0.044	0.00436
Freundlich	$1/n$	0.3030	0.6675	0.4102	0.6246	<b>0.4307</b>	<b>0.3853</b>
	$K_F$	2.176	0.07485	0.5516	0.288	<b>0.449</b>	<b>0.1499</b>
	$R^2$	0.8612	0.8767	0.8189	0.9677	<b>0.9819</b>	<b>0.9757</b>
	RSS	3.368	0.109	0.8369	0.3165	<b>0.0853</b>	<b>0.000833</b>
	$X^2$	0.337	0.0218	0.1046	0.0396	<b>0.01066</b>	<b>0.000925</b>
Sip	$q_m$ (mg/g)	5.575	<b>1.076</b>	<b>2.827</b>	<b>5.057</b>	379.71	99.52
	$K_S$	0.506	<b>6.498</b>	<b>0.0075</b>	<b>0.015</b>	0.000118	0.0015
	$1/n$	0.989	<b>3.246</b>	<b>2.040</b>	<b>0.8008</b>	2.310	2.581
	$R^2$	0.9673	<b>0.997</b>	<b>0.9962</b>	<b>0.9886</b>	0.9791	0.9725
	RSS	0.7137	<b>0.00186</b>	<b>0.1435</b>	<b>0.0976</b>	0.0858	0.00838
	$X^2$	0.079	<b>0.000464</b>	<b>0.0205</b>	<b>0.0139</b>	0.0122	0.00105
Temkin	$K_T$ (L/g)	6.88	0.139	0.4447	-	-	-
	B	1.069	0.5397	0.894	-	-	-
	$R^2$	0.9539	0.9570	0.908	-	-	-
	RSS	1.117	0.038	0.422	-	-	-
	$X^2$	0.111	0.0076	0.0527	-	-	-
*R-P	$a_R$ (L/mg)	2.608	0.027	0.1467	0.00289	-	95.61
	$K_R$ (L/g)	0.4286	9.45E-10	0.0038	0.116	-	14.34
	g	0.3014	4.919	1.5548	1.409	-	0.61
	$R^2$	0.9678	0.963	0.9417	0.9879	-	0.9727
	RSS	0.7030	0.026	0.2355	0.1037	-	0.0083
	$X^2$	0.07811	0.0065	0.0336	0.01481	-	0.00104
**D-R	$q_m$ (mg/g)	4.527	1.15	2.744	-	-	24.40
	$B_D$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	2.86E-7	4.65E-5	3.32E-5	-	-	0.00209
	E (kJ/mol)	27.97	32.96	14.20	-	-	15.46
	$R^2$	0.8616	0.993	0.948	-	-	0.7017
	RSS	3.3599	0.00609	0.239	-	-	0.1023
	$X^2$	0.3360	0.00122	0.0299	-	-	0.0113

\* Redlich-Peterson  
 \*\* Dubinin-Radushkevich  
 $R^2$ : Coeficiente de determinación  
 RSS: Suma de los cuadrados del error  
 $X^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson

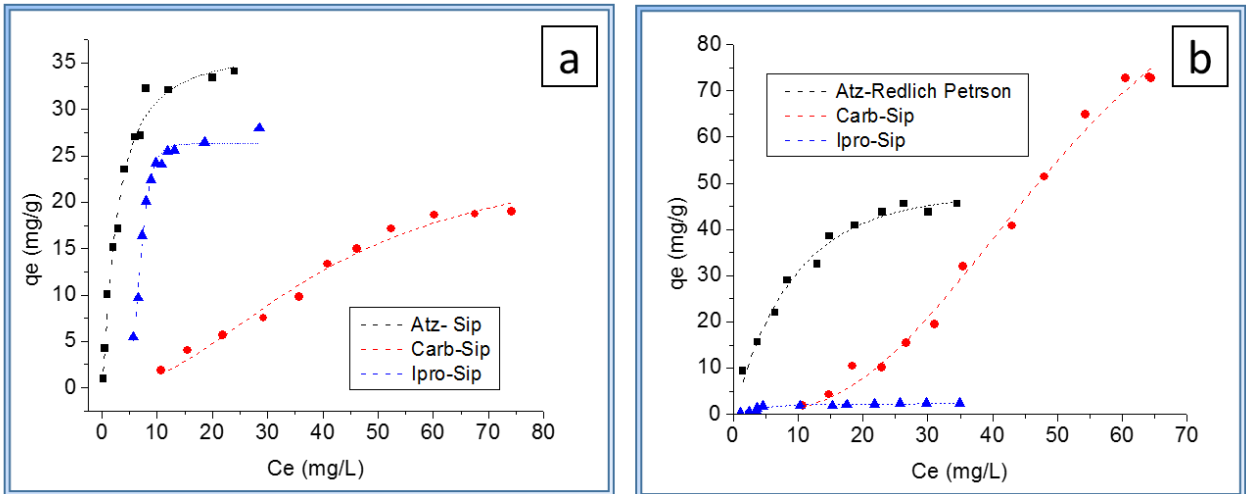


Fig. 52 Isothermas de adsorción de [NPM/Bo] (a) y [NPM/PSo] (b) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

La forma de las isothermas de atrazina e iprodione en la remoción de estas con [NPM/Bo] es similar mientras que una gran diferencia se observa en la isoterma de carbofurán (Fig. 52a). Sin embargo el mejor ajuste a los modelos matemáticos es el mismo, las tres datas experimentales ajustan mejor al modelo de Sip. Las capacidades de adsorción de este material son mayores para el carbofurán y el iprodione con relación a la atrazina (175.3, 119.3 y 40.10 mg/g, respectivamente). Al comparar estos datos con los obtenidos para la matriz Bo, se observa que el material magnético incrementa su capacidad de adsorción con relación a la matriz Bo. Los valores de  $1/n$  muestran una mayor intensidad de adsorción para el iprodione seguida del carbofurán y finalmente la atrazina. Según los datos de este modelo las capacidades de adsorción del carbofurán y el iprodione son similares (125.53 y 125.46 mg/g) mientras que para la atrazina es de 36.80 mg/g. Sin embargo, los valores obtenidos de la isoterma de Langmuir son los que se utilizaron para las capacidades máximas de adsorción porque el modelo de Langmuir considera una capacidad de adsorción que se aproxima más a lo que se desea obtener de cada uno de los materiales. Como se observa en la tabla 10. El modelo de R-P no se ajusta para ninguno de los tres sistemas mientras que el modelo D-R apunta a procesos de quimisorción que se confirman con los resultados de los estudios cinéticos previos.

Tabla 11. Parámetros de modelos aplicados a las isotermas de los materiales [NPM/Bo] y [NPM/PSo]

	Parámetros	Modelos para [NPM/Bo]			Modelos para [NPM/PSo]		
		Atrazina	Carbofurán	Iprodione	Atrazina	Carbofurán	Iprodione
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	40.10	175.32	119.26	60.37	89.27	2.76
	$K_L$ (L/mg)	0.3167	0.0018	1.8E-4	0.102	0.00369	0.188
	$R^2$	0.980	0.9489	0.7146	0.981	0.9762	0.895
	RSS	26.92	18.67	106.56	27.97	6.64	0.4149
	$\chi^2$	2.69	2.07	15.22	3.108	0.737	0.0518
Freundlich	$1/n$	0.3693	0.9708	0.9055	0.4395	0.8772	0.4134
	$K_F$	12.058	0.325	1.686	10.468	0.445	0.635
	$R^2$	0.8717	0.9453	0.7218	0.940	0.9737	0.832
	RSS	175.99	19.972	103.87	87.75	7.349	0.664
	$\chi^2$	17.56	2.219	14.83	9.750	0.8166	0.0830
Sip	$q_m$ (mg/g)	<b>36.797</b>	<b>125.53</b>	<b>125.46</b>	57.60	<b>47.42</b>	<b>2.157</b>
	$K_S$	<b>0.296</b>	<b>4.39E-4</b>	<b>1.92</b>	0.096	<b>0.0043</b>	<b>0.059</b>
	$1/n$	<b>1.247</b>	<b>2.089</b>	<b>8.064</b>	1/1.076	<b>1/0.855</b>	<b>1/0.4279</b>
	$R^2$	<b>0.985</b>	<b>0.9780</b>	<b>0.9848</b>	0.979	<b>0.9745</b>	<b>0.918</b>
	RSS	<b>18.51</b>	<b>7.124</b>	<b>4.848</b>	27.26	<b>6.322</b>	<b>0.283</b>
	$\chi^2$	<b>2.056</b>	<b>0.89</b>	<b>0.808</b>	3.4076	<b>0.790</b>	<b>0.0404</b>
Temkin	$K_T$ (L/g)	3.879	0.0924	0.253	-	0.119	1.55
	B	8.08	9.992	24.04	-	8.073	0.641
	$R^2$	0.966	0.943	0.838	-	0.9382	0.898
	RSS	45.96	20.809	60.488	-	17.28	0.403
	$\chi^2$	4.596	2.312	8.641	-	1.92	0.050
*R-P	$a_R$ (L/mg)	-	-	-	<b>0.037</b>	47.52	0.424
	$K_R$ (L/g)	-	-	-	<b>4.958</b>	105.63	0.077
	g	-	-	-	<b>0.213</b>	0.124	1.212
	$R^2$	-	-	-	<b>0.982</b>	0.970	0.8878
	RSS	-	-	-	<b>23.515</b>	7.348	0.389
	$\chi^2$	-	-	-	<b>2.939</b>	0.918	0.0555
**D-R	$q_m$ (mg/g)	31.9	22.11	37.69	-	18.54	2.179
	$B_D$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	7.32E-7	3.34E-4	9.0E-6	-	9.92E-5	2.66E-6
	E (kJ/mol)	750.37	7.889	515.48	-	219.16	13.80
	$R^2$	0.9239	0.9385	0.876	-	0.8738	0.9191
	RSS	104.31	22.458	46.008	-	35.300	0.32
	$\chi^2$	10.43	2.495	6.572	-	3.922	0.0400

\* Redlich-Peterson  
\*\* Dubinin-Radushkevich  
 $R^2$ : Coeficiente de determinación  
RSS: Suma de los cuadrados del error  
 $\chi^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson

La isoterma de adsorción para [NPM/PSo] (Fig. 52b) cambia drásticamente en cuanto se refiere a la adsorción de iprodione aunque el modelo de ajuste señala que el comportamiento es similar por su ajuste al modelo de Sip. La capacidad de adsorción decrece hasta un 2.76 mg/g. Este material magnético también presenta capacidades de adsorción menores para la atrazina y el carbofurán con relación a [NPM/Bo]. El modelo de Langmuir establece capacidades de 60.37 y 89.27 mg/g respectivamente. Sin embargo se observa que la capacidad se incrementa con relación a la matriz PSo. El modelo de mejor ajuste sigue siendo el mismo para el carbofurán mientras que para la atrazina se tiene el modelo de R-P con un valor de “g” que revela una superficie mayormente heterogénea. En este caso el modelo de D-R no pudo ser ajustado; sin embargo para los otros dos plaguicidas manifiesta una adsorción de carácter químico.

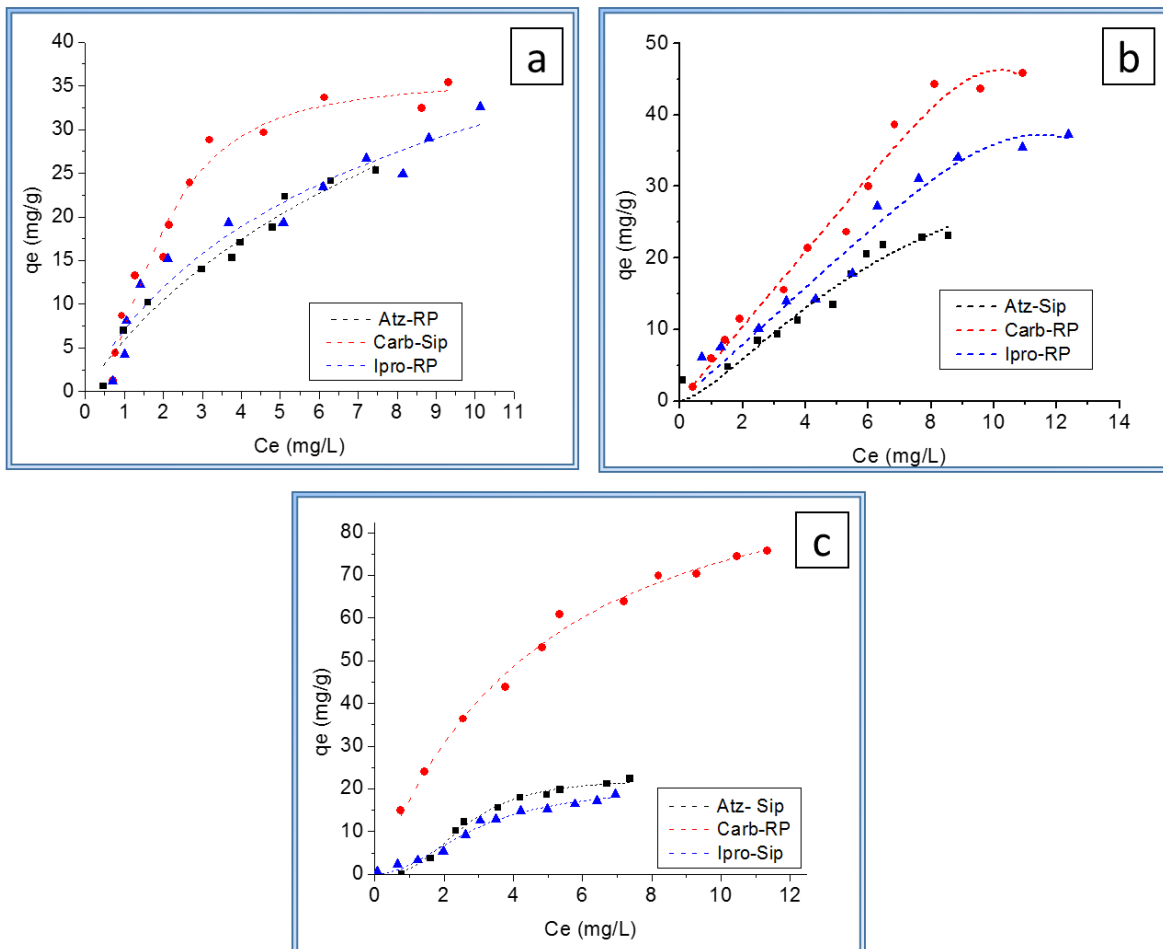


Fig. 53 Isothermas de adsorción de [NPM/HKUST-1 sobre Bo] (a), [HKUST-1 sobre NPM/Bo] (b) [HKUST-1 sobre NPM/PSo] (c) para atrazina, carbofurán e iprodione con el mejor ajuste matemático

En la Fig. 53a se observa que la forma de las isothermas del proceso de adsorción de los plaguicidas utilizando como material adsorbente el compuesto [NPM/HKUST-1 sobre Bo] se incrementan progresivamente, mostrando una diferencia significativa en el caso del carbofurán que además, se ajusta al modelo de Sip a diferencia de los otros dos sistemas que encuentran el mejor ajuste en el modelo de R-P. Las capacidades de adsorción de este compuesto con relación a los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione son de 55.43, 52.38 y 48.03 mg/g, respectivamente. Comparando este valor con el de la matriz Bo, se observa un incremento considerable en su capacidad de remoción. El parámetro  $1/n$  del modelo de Sip muestra una mayor intensidad de remoción para el iprodione. El mismo modelo señala que la capacidad de remoción en relación al carbofurán es de 35.82 mg/g que correspondería a un incremento sustancial con relación a la matriz Bo. El parámetro “g” determinado a partir de las isothermas de atrazina e iprodione ajustadas al modelo de R-P señala que el compuesto presenta una superficie mayormente homogénea, que puede atribuirse a la distribución del compuesto [NPM/HKUST-1] sobre la superficie del Bo.

Las isothermas obtenidas en la remoción de los plaguicidas con el compuesto [HKUST-1 sobre NPM/Bo] se observan en la Fig. 53b. En este caso el iprodione y el carbofurán mostraron un comportamiento similar y diferente al de la atrazina. Esto mismo se reflejó en el mejor ajuste matemático, ya que la atrazina respondió al modelo de Sip mientras que los otros dos ajustaron al modelo de R-P. El valor de  $1/n$  del modelo de Sip establece una mayor intensidad de adsorción para el iprodione. El valor de  $q_m$  de este modelo para la atrazina es de 43.01mg/g, aproximadamente un tercio de lo que señala el modelo de Langmuir. Sin embargo, como se explicó anteriormente, debido a la imposibilidad de comparar este valor con los obtenidos en los otros dos sistemas que se ajustan a un modelo diferente, los valores de Langmuir se consideraron adecuados para establecer la capacidad de remoción de los compuestos estudiados. El parámetro “g” del modelo de R-P mostró algunas inconsistencias, puesto que señala una superficie mayormente homogénea en la remoción de carbofurán y mayormente heterogénea en la remoción de iprodione. Sin embargo, es importante considerar que los modelos no son precisos al 100% y que se ajustan según el comportamiento del analito con respecto al adsorbente. De la misma manera es importante señalar que el compuesto está compuesto por partículas que no pueden considerarse lo suficientemente homogéneas entre ellas para tener un material clasificado

como enteramente homogéneo o heterogéneo. La distribución o presencia de las NPM y el MOF en la superficie de la matriz es aleatoria, como se observó en la caracterización de los materiales.

Tabla 12. Parámetros de modelos aplicados a las isothermas de los compositos [NPM/HKUST-1 sobre Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/Bo]

	Parámetros	[NPM/HKUST-1 sobre Bo]			[HKUST-1 sobre NPM/Bo]		
		Atrazina	Carbofurán	Iprodione	Atrazina	Carbofurán	Iprodione
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	55.43	52.38	48.03	133.49	192.234	109.07
	$K_L$ (L/mg)	0.116	0.2518	0.166	0.0267	0.033	0.045
	$R^2$	0.9678	0.911	0.938	0.947	0.967	0.945
	RSS	15.84	125.57	61.81	26.047	83.08	69.46
	$\chi^2$	1.98	12.557	6.18	2.89	8.308	7.718
Freundlich	$1/n$	0.7133	0.5473	0.6215	0.8889	0.8532	0.7710
	$K_F$	6.344	11.363	7.535	3.727	6.487	5.743
	$R^2$	0.962	0.8362	0.9298	0.9448	0.963	0.9410
	RSS	18.67	231.16	69.95	27.22	94.533	73.78
	$\chi^2$	2.33	23.11	6.99	3.024	9.453	8.198
Sip	$q_m$ (mg/g)	58.09	<b>35.82</b>	47.167	<b>43.017</b>	99.07	99.567
	$K_S$	0.111	<b>0.2584</b>	0.169	<b>0.0578</b>	0.051	0.048
	$1/n$	0.979	<b>0.4885</b>	0.987	<b>0.6887</b>	0.8197	0.9690
	$R^2$	0.963	<b>0.9675</b>	0.931	<b>0.945</b>	0.966	0.938
	RSS	15.83	<b>41.26</b>	61.81	<b>23.959</b>	77.75	69.41
	$\chi^2$	2.26	<b>4.58</b>	6.88	<b>2.995</b>	8.939	8.67
*R-P	$a_R$ (L/mg)	<b>0.195</b>	0.0144	<b>0.292</b>	47.67	<b>2.37</b>	<b>4.16</b>
	$K_R$ (L/g)	<b>7.076</b>	9.256	<b>9.106</b>	181.36	<b>5.22</b>	<b>3.973</b>
	$g$	<b>0.833</b>	2.103	<b>0.836</b>	0.113	<b>0.74</b>	<b>0.411</b>
	$R^2$	<b>0.964</b>	0.947	<b>0.932</b>	0.9379	<b>0.9787</b>	<b>0.954</b>
	RSS	<b>15.69</b>	66.61	<b>60.808</b>	27.21	<b>49.016</b>	<b>51.409</b>
	$\chi^2$	<b>1.24</b>	7.40	<b>6.75</b>	3.402	<b>5.44</b>	<b>6.426</b>

\* Redlich-Peterson  
 $R^2$ : Coeficiente de determinación  
 RSS: Suma de los cuadrados del error  
 $\chi^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson

En cuanto a la remoción de los plaguicidas con el composito de la cáscara de cacahuate [HKUST-1 sobre NPM/PSo], las isothermas de la Fig. 53c muestran una mayor afinidad por el carbofurán desde el inicio del proceso de adsorción, siendo por ello su capacidad de remoción de 111.2 mg/g con respecto a la atrazina y el iprodione de 62.63 y 48.18 mg/g, respectivamente. La isoterma de carbofurán muestra una tendencia a encontrar el equilibrio con la formación de un meseta próxima a los 90 mg/g. Las isothermas de los otros dos plaguicidas, por el contrario, crecen de

forma exponencial por lo que los valores de las capacidades máximas de remoción, determinadas con el modelo de Langmuir, son resultado de este comportamiento.

La data experimental para la atrazina y el iprodione se ajustaron mejor al modelo de Sip, mientras que el modelo de R-P reflejó un mejor ajuste para carbofurán. Los valores de  $1/n$  del modelo de Freundlich señalan mayor intensidad de adsorción para la atrazina. Los valores de este parámetro obtenidos por Sip señalan el mismo comportamiento pero no pudieron ser comparados puesto que no existe ajuste de este modelo a la isoterma del carbofurán. Esta última muestra una juste mejor al modelo de R-P cuyo parámetro "g" señala una superficie mayormente heterogénea puesto que su valor se próxima a 0.

Tabla 13 Parámetros de modelos aplicados a las isotermas del composito [HKUST-1 sobre NPM/PSo]

		<b>[HKUST-1 sobre NPM/PSo]</b>		
	<b>Parámetros</b>	<b>Atrazina</b>	<b>Carbofurán</b>	<b>Iprodione</b>
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	62.63	111.22	48.17
	$K_L$ (L/mg)	0.0819	0.193	0.092
	$R^2$	0.9189	0.991	0.963
	RSS	37.024	35.55	14.66
	$\chi^2$	4.628	3.95	1.466
<b>Freundlich</b>	$1/n$	0.8028	0.5225	0.7704
	$K_F$	4.91	22.37	4.357
	$R^2$	0.894	0.970	0.951
	RSS	48.16	116.4	19.589
	$\chi^2$	6.021	12.93	1.958
<b>Sip</b>	$q_m$ (mg/g)	<b>22.56</b>	-	<b>21.004</b>
	$K_S$	<b>0.066</b>	-	<b>0.118</b>
	$1/n$	<b>0.6350</b>	-	<b>0.4936</b>
	$R^2$	<b>0.9889</b>	-	<b>0.979</b>
	RSS	<b>1.44</b>	-	<b>7.499</b>
	$\chi^2$	<b>0.634</b>	-	<b>0.833</b>
<b>*R-P</b>	$a_R$ (L/mg)	2.129	<b>0.144</b>	0.0011
	$K_R$ (L/g)	4.22	<b>20.019</b>	3.664
	g	3.80	<b>0.079</b>	3.0618
	$R^2$	0.9377	<b>0.990</b>	0.9713
	RSS	24.90	<b>34.639</b>	10.348
	$\chi^2$	3.556	<b>4.329</b>	1.1498
	* Redlich-Peterson $R^2$ : Coeficiente de determinación RSS: Suma de los cuadrados del error $\chi^2$ : Coeficiente de correlación de Pearson			

Las capacidades de adsorción de cada uno de los materiales y compositos evaluados, se resumen en la tabla 14. Como se puede observar, las capacidades de adsorción de las matrices Bo y PSo con respecto a los compositos magnéticos se incrementan con la incorporación de las NPM. El incremento no sigue un patrón establecido por lo que no es posible adjudicar este crecimiento a algún parámetro específico del material o del analito. Sin embargo, el aumento del área superficial entre los materiales naturales y magnéticos podría ser una de las causas de este fenómeno. Analizando el composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo], observamos que sus capacidades de adsorción con respecto a la matriz se incrementan, pero si lo comparamos con el material magnético del bagazo [NPM/Bo] solo en el caso de la atrazina su capacidad es menor mientras que con respecto a la remoción de los otros dos plaguicidas se incrementa significativamente. En este caso podría justificarse más el uso del material [NPM/Bo] que del composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo] si se considera que el primero solo está conformado por dos fases, por lo que el proceso de síntesis es más sencillo y menos costoso en términos de uso de reactivos. Por otra parte, la respuesta magnética a la proximidad de un imán del material [NPM/Bo] es mayor que del composito con MOF. Sin embargo, como se estableció anteriormente, el composito [NPM/Bo] al tener una mayor cantidad de nanopartículas en su superficie tiene una mayor potencialidad para la desorción de iones Fe a comparación del [NPM/HKUST-1 sobre Bo]. Por tanto, dependerá mucho de las condiciones de aplicación y las concentraciones del analito a tratar para poder considerar el posible uso de uno u otro material.

Tabla 14. Capacidades máximas de adsorción de los materiales Bo, PSo y compositos [NPM/Bo], [NPM/PSo], [NPM/HKUST-1 sobre Bo], [HKUST-1 sobre NPM/Bo], [HKUST-1 sobre NPM/PSo] para la remoción de los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione.

$q_{\max}$ (mg/g)	Bo	PSo	[NPM/Bo]	[NPM/PSo]
Atrazina	5.55	6.54	40.1	60.4
Carbofurán	2.19	3.82	175	89.3
Iprodione	3.66	0.936	119	2.76
$q_{\max}$ (mg/g)	[NPM/HKUST-1 sobre Bo]	[HKUST-1 sobre NPM/Bo]	[HKUST-1 sobre NPM/PSo]	
Atrazina	55.4	113	62.6	
Carbofurán	52.4	192	111	
Iprodione	48.0	109	48.2	



En lo que se refiere a los compositos a partir de los materiales magnéticos [HKUST-1 sobre NPM/Bo] y [HKUST-1 sobre NPM/PSo] sus capacidades de adsorción justifican su aplicación para determinados plaguicidas. En el caso del primero, su capacidad de remoción con respecto a la atrazina y al carbofurán es mayor mientras que disminuye en la remoción de iprodione. En este caso se recomendaría con mayor certeza utilizar el material magnético [NPM/Bo] que el composito con MOF, ya que el primero es capaz de remover una mayor cantidad del plaguicida iprodione sin la necesidad de incluir una tercera fase al composito. Claramente este composito tiene una mayor afinidad por la atrazina ya que triplica su capacidad de adsorción con respecto al [NPM/Bo].

El composito [HKUST-1 sobre NPM/PSo] incrementa su capacidad de adsorción en los tres casos. Sus capacidades de remoción con respecto al material magnético PSo son mayor, aunque a comparación del composito [HKUST-1 sobre NPM/Bo], donde la matriz es el bagazo de caña, son menores. Finalmente, se observa una similitud entre las capacidades de adsorción de [HKUST-1 sobre NPM/PSo] con respecto al composito [NPM/HKUST-1 sobre Bo], dejando nuevamente a consideración la aplicación de uno u otro material en función de las condiciones y características que se requieran del material adsorbente.

Los resultados finales muestran claramente que es posible utilizar una matriz diferente, vale decir un residuo agroindustrial de distintas características, para la síntesis tanto de materiales magnéticos como de compositos más complejos obteniendo de cada uno de ellos un comportamiento distinto al ser utilizados como materiales adsorbentes en la remoción de plaguicidas. Las características químicas de cada uno de los plaguicidas y sus tamaños de moléculas podrían influir a su vez en los procesos de adsorción ya que mostraron diferentes respuestas ante los materiales probados. Sin embargo, es claro que la presencia de NPM en los materiales incrementa su capacidad de remoción y facilitan su manipulación así como el proceso de separación después de ser utilizados. La presencia de los MOF en los compositos finales, incrementan el área superficial de los materiales y a su vez su capacidad de adsorción desde pequeñas cantidades hasta tres veces lo determinado para el material sin MOFs. Todos los compositos, como otros materiales descritos en la literatura, poseen ventajas y desventajas en su síntesis y su aplicación por lo que dependen enteramente de las condiciones de uso y al tipo de plaguicida que se pretenda remover.

# Capítulo VI

## Conclusiones



## Conclusiones Finales

Se estableció que la parte interna y externa del bagazo de caña de azúcar son diferentes en composición (lignina, celulosa y hemicelulosa) y morfología, pero similares en cargas superficiales. Los pre tratamientos o lavados previos a los que se somete el material eliminan impurezas que favorecen la adsorción de los plaguicidas. Ya que, un pre-tratamiento no agresivo es necesario para liberar poros en la superficie del bagazo y puede aplicarse a otros materiales como la cáscara de cacahuete. La adsorción de iones Cu(II) se lleva a cabo en tiempos de equilibrio entre 8 y 24 h siendo levemente mayor en la parte interna del material. Como esta diferencia no es significativa, la separación no se considera un procedimiento relevante para el trabajo.

Tanto el bagazo de caña como la cáscara de cacahuete son materiales lignocelulósicos capaces de soportar en su superficie nanopartículas de magnetita que se depositan por el método de co-precipitación. A pesar de que la cantidad de magnetita determinada para la cáscara de cacahuete es menor que para el bagazo; ambos muestran una respuesta magnética, a la proximidad del imán, muy similar y suficiente para los propósitos del trabajo.

Con relación a la adsorción de los plaguicidas atrazina, carbofurán e iprodione, los materiales magnéticos presentaron una mayor capacidad de adsorción que los materiales naturales. Los procesos de remoción se llevan a cabo por quimisorción en superficies heterogéneas, confirmando lo establecido en la caracterización.

Por medio del método sencillo de contacto es posible la incorporación del MOF con éxito tanto en los materiales magnéticos como en el bagazo de caña de azúcar natural. En el caso del bagazo de caña de azúcar es posible incorporar nanopartículas de magnetita funcionalizadas simultáneamente con los precursores del MOF. La cantidad de MOF y nanopartículas es baja pero suficiente para conferirle una respuesta magnética al material e incrementar su capacidad de adsorción de los plaguicidas. Sin embargo, este incremento es menor que el mismo material solo con nanopartículas de magnetita. La estabilidad térmica de los compositos de materiales magnéticos se ve levemente incrementada con respecto a los materiales naturales.

El MOF crece en mayor cantidad en los materiales magnéticos pudiendo diferenciarse claramente en las micrografías. Aunque el proceso de síntesis se lleve a cabo en condiciones iguales para ambos residuos agroindustriales, sus características químicas y físicas le permiten a la cáscara de cacahuate soportar una menor cantidad de MOF en su superficie. El área superficial de ambos materiales se ve afectada al incrementarse por la presencia del MOF.

Los dos compositos finales de bagazo y cáscara de cacahuate incrementaron sus capacidades de adsorción, para la remoción de los plaguicidas estudiados, con la adición del MOF en su estructura. Sin embargo, en la remoción de atrazina el incremento es bajo para el composito de cáscara de cacahuate en comparación con su respectivo material magnético. El mismo fenómeno se puede observar en el bagazo y la remoción de iprodione.

Finalmente, se concluye que sin importar cómo se soporten las nanopartículas de magnetita y el MOF sobre el bagazo, es posible incrementar su capacidad de adsorción para la remoción de los plaguicidas estudiados. Por otro lado, si las nanopartículas se soportan inicialmente en la matriz, la cantidad de MOF formado se incrementa y con ello su capacidad de adsorción. Este método puede reproducirse en otros materiales lignocelulósicos como la cáscara de cacahuate con resultados similares. Su eficiencia depende de las características químicas de los plaguicidas así como del tipo de matriz utilizada. Sin embargo es posible aplicar los compositos obtenidos como materiales adsorbentes que por sus características pueden ser considerados de bajo costo, eficientes y amigables con el medio ambiente.

## Bibliografía

- [1] A. Besendnjak, *Materiales compuestos*, Catalunya: Universidad Politécnica de Catalunya, 2005.
- [2] S. Barroso Herrero, J. R. Gil Bercero y A. M. Camacho López, *Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones*, Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2010.
- [3] S. S. Kazi , A. Aranda, L. Di Felice, J. Meyer, R. Murillo y G. Grasa , «Development of Cost Effective and High Performance Composite for CO2 Capture in Ca-Cu Looping Process,» *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 211-219, 2017.
- [4] L. L. Ling, W. J. Liu, S. Zhang y H. Jiang, «Magnesium Oxide Embedded Nitrogen Self-Doped Biochar Composites: Fast and High-Efficiency Adsorption of Heavy Metals in an Aqueous Solution,» *Environmental Science & Technology*, vol. 51, n° 17, pp. 10081-10089, 2017.
- [5] N. Tahir, H. N. Bhatti, M. Iqbal y S. Noreen, «Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 94, pp. 210-220, 2017.
- [6] M. J. Gil, A. M. Soto, J. I. Usma y O. D. Gutiérrez, «Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción,» *Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D.*, vol. 7, n° 2, 2013.
- [7] H. P. Toledo-Jaldin, A. Blanco-Flores, V. Sánchez-Mendieta y O. Martín-Hernández, «Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions,» *Environmental technology*, pp. 1-12, 2017.
- [8] M. N. Rashed, «Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater,» 18 10 2017. [En línea]. Available: <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment>.
- [9] X.-Q. Zhan, X.-Y. Yu, F.-C. Tsai , N. Ma, H.-L. Liu, . Y. Han, L. Xie, T. Jiang, D. Shi y . Y. Xiong, «Magnetic MOF for AO7 Removal and Targeted Delivery,» *Crystals*, vol. 8, n° 250, 2018.
- [10] S. Ramirez, K. Chan, R. Hernandez, E. Hernandez, R. Salgado, A. G. Khitun, J. E. Garay y A. A. Balandin, «Thermal and magnetic properties of nanostructured densified ferrimagnetic composites with graphene-graphite fillers,» *Materials & Design*, vol. 118, pp. 75-80, 2017.
- [11] I. Ahmed y S. H. Jhung, «Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 197-215, 2017.

- [12] A. R. Abbasi, M. Karimi y M. Y. Masoomi, «Effect of construction method and surface area for nano metal– organic framework HKUST-1 upon adsorption and removal of phenazopyridine hydrochloride,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 520, pp. 193-200, 2017.
- [13] Y. H. Li, S. L. Wang, Y. C. Su, B. T. Ko, C. Y. Tsai y C. H. Lin, «Microporous 2D indium metal-organic frameworks for selective CO<sub>2</sub> capture and their application in the catalytic CO<sub>2</sub>-cycloaddition of epoxides,» *Dalton Transactions*, 2018.
- [14] G. Z. Kyzas y M. Kostoglou , «Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review,» *Materials*, vol. 7, pp. 333-364, 2014.
- [15] S. B. Mishra y A. . K. Mishra, *Bio- and Nanosorbents from Natural Resources*, Cham: Springer, 2018.
- [16] R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein y G. F. Malash, «Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis,» *Ecological Engineering*, vol. 91, pp. 317-332, 2016.
- [17] Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar, «Primer reporte de la zafra 2018/19,» México, 2018.
- [18] Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar, «En este listado encontrarás la región cañera, entidad federativa y los municipios donde se produce caña de azúcar,» 2017.
- [19] Servicio Ecuatoriano de Normalización , «Fabricación de papel a partir del bagazo de la caña de azúcar,» 3 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <http://inennormalizacion.blogspot.com/2018/05/fabricacion-de-papel-partir-del-bagazo.html>.
- [20] P. C. Martín, «BAGAZO COMO ALIMENTO PARA RUMIANTES,» 3 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <http://www.fao.org/docrep/003/s8850e/S8850E12.htm>.
- [21] C. A. Cardona, J. A. Quintero y I. C. Paz, «Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives,» *Bioresource technology*, vol. 101, n° 13, pp. 4754-4766, 2010.
- [22] R. Alavez-Ramirez, P. Montes-Garcia, J. Martinez-Reyes, D. C. Altamirano-Juarez y Y. Gochi-Ponce, «The use of sugarcane bagasse ash and lime to improve the durability and mechanical properties of compacted soil blocks,» *Construction and Building Materials*, 34,, vol. 34, pp. 296-305, 2012.
- [23] Y. R. Loh, D. Sujana, M. E. Rahman y C. A. Das, «Sugarcane bagasse – The future composite material: A literature review,» *Resources, Conservation and Recycling*, p. 14– 22, 2013.

- [24] O. Karnitz, L. A. Gurgel, J. P. Melo, V. R. Botero, T. M. S. Melo, R. P. D. F. Gil y L. F. Gil, «Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse,» *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 1291-1297, 2007.
- [25] A. G. Marques da Silva, T. S. Rodrigues, L. V. Alves Gurgel, P. A. Assis, L. F. Gil y P. A. Robles-Dutenhefner, «A new use for modified sugarcane bagasse containing adsorbed  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ : Catalytic oxidation of terpenes,» *Industrial Crops and Products*, vol. 50, p. 288– 296, 2013.
- [26] H. C. Tao, H. R. Zhang, J. B. Li y W. Y. Ding, «Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater,» *Bioresource Technology*, pp. 611-617, 2015.
- [27] G. D. Vyavahare, R. G. Gurav, P. P. Jadhav, R. R. Patil, C. B. Aware y J. P. Jadhav, «Response surface methodology optimization for sorption of malachite green dye on sugarcane bagasse biochar and evaluating the residual dye for phyto and cytogenotoxicity,» *Chemosphere*, vol. 194, pp. 306-315, 2018.
- [28] P. Chakraborty, S. Show, S. Banerjee y G. Halder, «Mechanistic insight into sorptive elimination of ibuprofen employing bi-directional activated biochar from sugarcane bagasse: Performance evaluation and cost estimation,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 4, pp. 5287-5300, 2018.
- [29] V. K. Gupta y I. Ali, «Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste,» *Water Research*, vol. 35, n° 1, pp. 36-40, 2001.
- [30] R. A. Fideles, G. D. Ferreira, F. S. Teodoro, O. H. Adarme, L. M. da Silva, L. F. Gil y L. A. Gurgel, «Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 5, n° 15, pp. 172-188, 2018.
- [31] T. T. Pham, T. H. Dinh, M. K. Nguyen y B. Van der Bruggen, «Enhancing the adsorption capacity of copper in aqueous solution by citric acid modified sugarcane bagasse,» *Journal of Vietnamese Environment*, vol. 8, n° 3, pp. 200-205, 2017.
- [32] I. A. Hamza, B. S. Martincigh, J. C. Ngila y V. O. Nyamori, «Adsorption studies of aqueous  $\text{Pb}(\text{II})$  onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite,» *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 66, p. 157–166, 2013.
- [33] T. A. Makhetha, K. Mpitso y A. S. Luyt, «Preparation and characterization of EVA/PLA/sugarcane bagasse composites for water purification,» *Journal of Composite Materials*, vol. 51, n° 9, pp. 1169-1186, 2017.
- [34] N. Rattanachueskul, A. Saning, S. Kaowphong, N. Chumha y L. Chuenchom, «Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from

- sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process,» *Bioresource technology*, vol. 226, pp. 164-172, 2017.
- [35] J. X. Yu, J. Zhu, L. Y. Feng y R. A. Chi, «Simultaneous removal of cationic and anionic dyes by the mixed sorbent of magnetic and non-magnetic modified sugarcane bagasse,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 451, pp. 153-160, 2015.
- [36] J. X. Yu, L. Y. Wang, R. A. Chi, Y. F. Zhang, Z. G. Xu y J. Guo, «Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps,» *Applied Surface Science*, vol. 268, pp. 163-170, 2013.
- [37] Biodiversidad Mexicana, «Cacahuete | tlacáhuatl,» [En línea]. Available: <https://www.biodiversidad.gob.mx/usuarios/alimentacion/cacahuete.html>. [Último acceso: 22 Octubre 2018].
- [38] 2000 Agro Revista Industrial del Campo, «Chiapas, entre los principales productores de cacahuete,» [En línea]. Available: <http://www.2000agro.com.mx/agroindustria/chiapas-entre-los-principales-productores-de-cacahuete/>. [Último acceso: 22 Octubre 2018].
- [39] Imagen Agropecuaria , «Imagen Agropecuaria,» [En línea]. Available: <http://imagenagropecuaria.com/2011/cacahuete-cultivo-tradicional-y-rentable/>. [Último acceso: 22 Octubre 2018].
- [40] B. C. Crespo Moncada, «Propuesta de turismo rural en san José de los Amates, Tuxtla Gutiérrez, estado de México, como alternativa para el desarrollo local,» UAEM, Toluca, 2014.
- [41] Quo, «¿Qué valor comercial tienen las cáscaras de cacahuete?,» [En línea]. Available: <https://www.quo.es/ciencia/a31848/que-valor-comercial-tienen-las-cascaras-de-cacahuete/>. [Último acceso: 25 Octubre 2018].
- [42] Ş. Taşar, F. Kaya y A. Özer, «Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, n° 2, pp. 1018-1026, 2014.
- [43] G. Chu, J. Zhao, F. Chen, X. Dong, D. Zhou, N. Liang , M. Wu, B. Pan y C. E. Steinberg, «Physicochemical and sorption properties of biochars prepared from peanut shell using thermal pyrolysis and microwave irradiation,» *Environmental Pollution*, vol. 227, pp. 372-379, 2017.
- [44] J. Georjina, G. L. Dotto, M. A. Mazutti y E. L. Foletto, «Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 1, pp. 266-275, 2016.



- [45] R. Zhao, X. Ma, J. Xu y Q. Zhang, «Removal of the Pesticide Imidacloprid from Aqueous Solution by Biochar Derived from Peanut Shell,» *BioResources*, vol. 13, n° 3, pp. 5656-5669, 2018.
- [46] W. Cai, Z. Li, J. Wei y Y. Liu, «Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater,» *Chemical Engineering Research and Design*, 2018.
- [47] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, S. P. Sohi y J. Chen, «Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size,» *Chemosphere*, vol. 145, pp. 336-341, 2016.
- [48] J. Georjin, G. L. Dotto, M. A. Mazutti y E. L. Foletto, «Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 1, pp. 266-275, 2016.
- [49] A. Hassan, N. M. Sorour, A. El-Baz y Y. Shetaia, «Simple synthesis of bacterial cellulose/magnetite nanoparticles composite for the removal of antimony from aqueous solution,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp. 1-16, 2018.
- [50] V. E. Noval Lara, C. Ochoa Puentes y J. G. Carriazo Baños, «Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis,» *Rev. colomb. quim*, vol. 46, n° 1, pp. 42-59, 2017.
- [51] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann y M. Wark, «Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (MxFe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) for water splitting: a mini-review,» *Journal of Photonics for Energy*, vol. 7, n° 1, 2016.
- [52] B. D. Cullity y C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, United States of America: Wiley, 2009.
- [53] Universidad Nacional Autónoma de México, *La fábrica magnética a partir de la anisotropía de susceptibilidad magnética (ams): sus bases generales y ejemplos como auxiliar para determinar direcciones, fuentes y dinámicas de flujo.*, México: Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [54] K. Atacan, B. Çakıroğlu y M. Özacar, «Covalent immobilization of trypsin onto modified magnetite nanoparticles and its application for casein digestion,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 97, pp. 148-155, 2017.
- [55] S. V. German, N. A. Navolokin, N. R. Kuznetsova, V. V. Zuev, O. A. Inozemtseva, A. A. Anis'kova, E. K. Volkova, A. B. Bucharskaya, G. N. Maslyakova, R. F. Fakhrullin, G. S. Terentyuk, E. L. Vodovozova y D. A. Gorin, «Liposomes loaded with hydrophilic magnetite

- nanoparticles: Preparation and application as contrast agents for magnetic resonance imaging.» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 131, n° 1, pp. 109-115, 2015.
- [56] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh y M. R. Ganjali, «Electrochemical evaluation of the performance of cathodically grown ultra-fine magnetite nanoparticles as electrode material for supercapacitor applications,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, n° 18, p. 13532-13539, 2017.
- [57] R. Roohparvar, T. Shamspur y A. Mostafavi, «Application of silica coated magnetite nanoparticles modified with Cu(I)-neocuproine as nanosorbent to simultaneous separation-preconcentration of trace amounts of nitrate and nitrite,» *Nitric Oxide*, vol. 73, n° 28, pp. 9-14, 2018.
- [58] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen y M. Sillanpää, «Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 256, n° 1, pp. 1-10, 2015.
- [59] A. R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, A. A. Bazrafshan y R. Jannesar, «Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology,» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 34, pp. 294-304, 2017.
- [60] L. Lai, Q. Xie, L. Chi y W. Gu, «Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 465, n° 1, pp. 76-82, 2016.
- [61] S. H. Araghi y M. H. Entezari, «Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution,» *Applied Surface Science*, vol. 333, n° 1, pp. 68-77, 215.
- [62] D. Zhao, X. Gao, C. Wu, R. Xie, S. Feng y C. Chen, «Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption of Cr(VI),» *Applied Surface Science*, vol. 384, pp. 1-9, 2016.
- [63] M. Adeli, Y. Yamini y M. Faraji, «Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S514-S521, 2017.
- [64] H. R. Nodeh, W. W. Ibrahim, M. A. Kamboh y M. M. Sanagi, «Dispersive graphene-based silica coated magnetic nanoparticles as a new adsorbent for preconcentration of chlorinated pesticides from environmental water,» *RSC Advances*, vol. 5, n° 93, pp. 76424-76434, 2015.
- [65] S. Mahpishanian y H. Sereshti, «Three-dimensional graphene aerogel-supported iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent for magnetic solid phase extraction of

- organophosphorus pesticide residues in fruit juices followed by gas chromatographic determination,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1443, pp. 43-53, 2016.
- [66] J. Ma, Z. Yao, L. Hou, W. Lu, Q. Yang, J. Li y L. Chen, «Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination,» *Talanta*, vol. 161, pp. 686-692, 2016.
- [67] P. K. Boruah, B. Sharma, N. Hussain y M. Das, «Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect,» *Chemosphere*, vol. 168, pp. 1058-1067, 2017.
- [68] F. A. Sofi, K. Majid y O. Mehraj, «The visible light driven copper based metal-organic-framework heterojunction:HKUST-1@Ag-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for plasmon enhanced visible light photocatalysis,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 737, 2017.
- [69] K. Fujie y H. Kitagawa, «Ionic liquid transported into metal-organic frameworks,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 307, pp. 382-390, 2016.
- [70] F. Gándara, «Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades,» *Investigación Química*, vol. 108, n° 3, pp. 190-196, 2012.
- [71] A. Samokhvalov, *Adsorption on Mesoporous Metal-Organic Frameworks in Solution for Clean Energy, Environment and Healthcare*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2017.
- [72] F. A. Paz, J. Klinowski, S. M. Vilela, J. P. Tomé, J. A. Cavaleiro y J. Rocha, «Ligand design for functional metal-organic frameworks,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 3, pp. 1088-1110, 2012.
- [73] A. Karmakar, A. V. Desai y S. K. Ghosh, «Ionic metal-organic frameworks (iMOFs): Design principles and applications,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 307, p. 313-341, 2016.
- [74] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill y P. Falcaro, «Applications of magnetic metal-organic framework,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, p. 13033-13045, 2013.
- [75] N. u. Qadir, S. A. Said y H. M. Bahaidarah, «Structural stability of metal organic frameworks in aqueous media - Controlling factors and methods to improve hydrostability and hydrothermal cyclic stability,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 201, pp. 61-90, 2015.
- [76] J. Ren, M. Ledwaba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao y W. Pang, «Structural defects in metal-organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 349, p. 169-197, 2017.
- [77] D. Banerjee, H. Wang, B. J. Deibert y J. Li, «Alkaline EarthMetal-Based Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Properties, and Applications,» de *The Chemistry of Metal-Organic*, Weinheim, Wiley-VCH, 2016, pp. 73-99.

- [78] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe y O. M. Yaghi, «The chemistry and applications of Metal-Organic Frameworks,» *Science*, vol. 341, p. 1230444, 2013.
- [79] Y. R. Lee, J. Kim y W. S. Ahn, «Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, n° 9, p. 1667-1680, 2013.
- [80] W. Xia, *Fabrication of Metal-Organic Framework Derived Nanomaterials and Their Electrochemical Applications*, Beijing: Springer, 2018.
- [81] N. C. Pérez, E. E. Miró, C. Casado, B. Seoane, C. Téllez y J. Coronas, «HKUST-1 MOF: A matrix to synthesize CuO and CuO-CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts for CO oxidation,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2195-196, p. 180-187, 2012.
- [82] E. V. Ramos-Fernández, «Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks,» *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 2014.
- [83] M. A. González, «Síntesis y evaluación de membranas HKUST-1 y ZIF-8 para la separación de dióxido de carbono a partir de gases de combustión,» *Universidad Industrial de Santander*, Santander, 2012.
- [84] M. Šimėnas, B. Jee, M. Hartmann, J. Banys y A. Pöpl, «Adsorption and Desorption of HD on the Metal-Organic Framework Cu<sub>2</sub>.97Zn<sub>0.03</sub>(Btc)<sub>2</sub> Studied by Three-Pulse ESEEM Spectroscopy,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 51, pp. 28530-28535, 2015.
- [85] Y. S. Li y R. T. Yang, «Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover,» *AIChE Journal*, vol. 54, n° 1, pp. 269-279, 2008.
- [86] J. Kim, H.-Y. Cho y W.-S. Ahn, «Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC,» *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 16, n° 2, pp. 106-119, 2012.
- [87] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser y R. Staudt, «High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 138, n° 1-3, pp. 140-148, 2011.
- [88] Z. Zhao, S. Wang, Y. Yang, X. Li, J. Li y Z. Li, «Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1),» *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 79-89, 2015.
- [89] E. Borfecchia, S. Maurelli, D. Gianolio, E. Groppo, M. Chiesa, F. Bonino y C. Lamberti, «Insights into adsorption of NH<sub>3</sub> on HKUST-1 metal-organic framework: a multitechnique approach,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 37, pp. 19839-19850, 2012.
- [90] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle y S. Kaskel, «Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, n° 3, pp. 325-330, 2009.

- [91] M. Mohammadnejad, Z. Gudarzi, S. Geranmayeh y V. Mahadavi , «HKUST-1 metal-organic framework for dispersive solid phase extraction of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) prior to its determination by ion mobility spectrometry,» *Microchimica Acta*, vol. 185, n° 10, p. 495, 2018.
- [92] K.-Y. A. Lin y Y.-T. Hsieh, «Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 50, p. 223–228, 2015.
- [93] P. Rocío-Bautista, C. Martínez-Benito, V. Pino, J. Pasán, J. H. Ayala, C. Ruiz-Pérez y A. M. Afonso, «The metal-organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine,» *Talanta*, vol. 139, pp. 13-20, 2015.
- [94] Y. Feng, H. Jiang, S. Li, J. Wang, X. Jing, Y. Wang y M. Chen, «Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 431, pp. 87-92, 2013.
- [95] G. Xu, P. Nie, H. Dou, B. Ding, L. Li y X. Zhan , «Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors,» *Materials Today*, vol. 20, n° 4, pp. 191-209, 2017.
- [96] P. Falcaro, A. J. Hill, K. M. Nairn, J. Jasieniak , J. I. Mardel, T. J. Bastow, S. C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H. J. Whitfield, R. Riccò, A. Patelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, T. Colson, L. Villanova y D. Buso, «A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals,» *Nature communications*, vol. 2, n° 237, pp. 1-8, 2011.
- [97] V. Lykourinou, Y. Chen, X.-S. Wang, L. Meng, T. Hoang, L.-J. Ming, R. L. Musselman y S. Ma, «Immobilization of MP-11 into a Mesoporous Metal-Organic Framework, MP-11@mesoMOF: A New Platform for Enzymatic Catalysis,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 27, pp. 10382-10385, 2011.
- [98] Q.-L. Zhu y Q. Xu, «Metal-organic framework composites,» *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n° 16, p. 5403–6176, 2014.
- [99] H. Wang, Q. L. Zhu, R. Zou y Q. Xu, «Metal-organic frameworks for energy applications,» *Chem*, vol. 2, n° 1, pp. 52-80, 2017.
- [100] A. M. Ebrahim , . J. Jagiello y T. J. Bandoz, «Enhanced reactive adsorption of H<sub>2</sub>S on Cu-BTC/ S- and N-doped GO composites,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 15, pp. 8194-8204, 2015.
- [101] Y. Liu, P. Ghimire y M. Jaroniec, «Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal-organic framework (MOF) and porous carbon composites as efficient carbon dioxide adsorbents,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 535, pp. 122-132, 2019.

- [102] P. Tan, X. Y. Xie, X. Q. Liu, T. Pan, C. Gu, P. F. Chen, J. Y. Zhou, Y. Pan y L. B. Sun, «Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation,» *Journal of hazardous materials*, vol. 321, pp. 344-352, 2017.
- [103] S. Bhadauria, A. Nanoti, S. Dasgupta, S. Divekar, P. Gupta y R. Chauhan, «[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]-polyethyleneimine: an efficient MOF composite for effective CO<sub>2</sub> separation,» *RSC Advances*, vol. 6, n° 95, pp. 93003-93009, 2016.
- [104] G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura y H. Kitagawa, «Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal-organic framework,» *Nature materials*, vol. 13, n° 8, p. 802, 2014.
- [105] J. Shen, X. Wang, L. Zhang, Z. Yang, W. Yang, Z. Tian, J. Chen y T. Tao, *Journal of Cleaner Production*, vol. 184, pp. 949-958, 2018.
- [106] Y. Xiong, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, L. Su y S. Zhao, «Synthesis of magnetic porous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C@HKUST-1 composites for efficient removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution,» *RSC Advances*, vol. 5, n° 7, pp. 5164-5172, 2015.
- [107] X. Zhao, S. Liu, Z. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu y J. P. Gies, «Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water,» *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 1-10, 2015.
- [108] G. Wu, J. Ma, S. Li, J. Guan, B. Jiang, L. Wang, J. Li, X. Wang y L. Chen, «Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 528, pp. 360-371, 2018.
- [109] L. F. Dumée, J. W. Maina, A. Merenda, R. Reis, L. He y L. Kong, «Hybrid thin film nanocomposite membrane reactors for simultaneous separation and degradation of pesticides,» *Journal of Membrane Science*, vol. 528, pp. 217-224, 2017.
- [110] R. M. Abdelhameed, H. Abdel-Gawad, M. Elshahat y H. E. Emam, «Cu-BTC@ cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water,» *Rsc Advances*, vol. 6, n° 48, pp. 42324-42333, 2016.
- [111] L. Huang, M. He, B. Chen y B. Hu, «A designable magnetic MOF composite and facile coordination-based post-synthetic strategy for the enhanced removal of Hg<sup>2+</sup> from water,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 11587-11595, 2015.
- [112] M. R. Lohe, K. Gedrich, T. Freudenberg, E. Kockrick, T. Dellmann y S. Kaskel, «Heating and separation using nanomagnet-functionalized metal-organic frameworks,» *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 3075-3077, 2011.

- [113] X. Zhu, . S. Zhang, L. Zhang, H. Liu y J. Hu, «Interfacial synthesis of magnetic PMMA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> hollow microspheres through one-pot Pickering emulsion and their application as drug delivery,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 6, p. 58511-58515, 2016.
- [114] Q. Li, S. Jiang, S. Ji, D. Shi, J. Yan, Y. Huo y Q. Zhang, «Magnetically recyclable Cu-BTC@SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts and their catalytic performance for the Pechmann reaction,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n<sup>o</sup> 39, pp. 14948-14955, 2014.
- [115] C. P. Bergmann, F. Machado Machado y É. C. Lima, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, New York: Springer, 2015.
- [116] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, Boca Raton: CRC Press , 2018.
- [117] G. Raj, *Surface Chemistry*, Meerut: KRISHNA Prakashan Media, 2002.
- [118] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. W. Sing, P. Ilewellyn y G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Oxford: ELSEVIER, 2014.
- [119] A. Jayarathne, P. Egodawatta, G. A. Ayoko y A. Go, «Intrinsic and extrinsic factors which influence metal adsorption to road dust,» *Science of the Total Environment*, vol. 618, pp. 236-242, 2018.
- [120] É. . C. Lima, M. A. Adebayo y F. Machado Machado, «Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption,» de *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Porto Alegre, Springer, 2015, pp. 33-69.
- [121] R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein y G. F. Malash, «Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis,» *Ecological Engineering*, vol. 91, pp. 317-332, 2016.
- [122] A. Blanco-Flores, A. Colín-Cruz, E. Gutiérrez-Segura, V. Sánchez-Mendieta, D. A. Solís-Casados, M. A. Garrudo-Guirado and R. Batista-González, "Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral," *Environmental Technology*, vol. 35, no. 12, pp. 1508-1519, 2014.
- [123] H.-J. Butt, K. Graf y M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [124] K. Y. Kumar, H. B. Muralidhara, Y. A. Nayaka, J. Balasubramanyam y H. Hanumanthappa, «Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution,» *Powder Technology*, vol. 246, pp. 125-136, 2013.

- [125] N. E. Fernández, E. E. Pujol and S. E. Maher, Los plaguicidas aquí y ahora, Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación, 2012.
- [126] M. Oves , M. Z. Khan y I. M. Ismail, Modern Age Environmental Problems and their, Cham: Springer, 2018.
- [127] F. P. Garcia, S. C. Ascencio, J. C. Oyarzun, A. C. Hernandez y P. V. Alavarado, «Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks,» *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, vol. 1, n° 11, pp. 279-293, 2012.
- [128] A. Debost-Legrand , C. Warembourg, C. Massart, C. Chevrier, N. Bonvallot, C. Monfort, F. Rouget, F. Bonnet y S. Cordier, «Prenatal exposure to persistent organic pollutants and organophosphate pesticides, and markers of glucose metabolism at birth,» *Environ Res*, vol. 146, pp. 207-217, 2016.
- [129] K. H. Kim, E. Kabir y S. A. Jahan, «Exposure to pesticides and the associated human health effects,» *Science of The Total Environment*, vol. 575, pp. 525-535, 2017.
- [130] T. C. Zhang, K. C. Lai and R. Y. Surampa, "Pesticides," in *Contaminants of Emerging Environmental Concern*, Virginia, American Society of Civil Engineers, 2009, pp. 343-367.
- [131] A. Tomašević, D. Mijin, A. Marinković, M. Radišić, N. Prlainović, R. Đurović-Pejčev y S. Gašić, «The photocatalytic degradation of carbofuran and Furadan 35-ST: the influence of inert ingredients,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, n° 15, p. 13808-13822, 2017.
- [132] R. J. Wood, S. M. Mitrovic, R. P. Lim y B. J. Kefford, «Chronic effects of atrazine exposure and recovery in freshwater benthic diatoms from two communities with different pollution histories,» *Aquatic Toxicology*, vol. 189, pp. 200-208, 2017.
- [133] R. Smith, R. Middlebrook, R. Turner, R. Huggins, S. Vardy y M. Warne, «Large-scale pesticide monitoring across Great Barrier Reef catchments – Paddock to Reef Integrated Monitoring, Modelling and Reporting Program,» *Marine Pollution Bulletin*, vol. 65, n° 4-9, pp. 117-127, 2012.
- [134] C. Juntarawijit y Y. Juntarawijit, «Association between diabetes and pesticides: a case-control study among Thai farmers,» *Environmental Health and Preventive Medicine*, vol. 23, n° 3, 2018.
- [135] J. García-Hernández, J. Belisario Leyva, I. E. Martínez Rodríguez y M. I. Hernández Ochoa, «Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México,» *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 34, pp. 29-60, 2018.
- [136] O. Arellano-Aguilar y J. Rendón-von Osten, La Huella de los plaguicidas en México, México: Greenpeace, 2016.
- [137] A. Hernández-Antonio y A. M. Hansen, «Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos,» *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 27, pp. 115-127, 2011.



- [138] T. Volke Sepúlveda y J. A. Velasco Trejo, *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, México: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), 2002.
- [139] L. C. González-Márquez y A. M. Hansen, «Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa,» *Revista mexicana de ciencias geológicas*, vol. 26, n° 3, pp. 587-599, 2009.
- [140] A. M. Hansen, L. G. Treviño-Quintanilla, H. Márquez-Pacheco, M. Villada-Canela, L. C. González-Márquez, R. A. Guillén-Garcés and A. Hernández- Antonio, "Atrazina: Un herbocida Polémico," *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 9, pp. 65-84, 2013.
- [141] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, «Resúmenes de Salud Pública - Atrazina (Atrazine),» [En línea]. Available: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs153.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs153.html). [Último acceso: 19 Octubre 2018].
- [142] MERCOLA, «Environmental Signs Suggest Atrazine Is Becoming a Serious Health Threat,» [En línea]. Available: <https://articles.mercola.com/sites/articles/archive/2016/10/19/atrazine-health-effects.aspx>. [Último acceso: 19 Octubre 2018].
- [143] M. Zhu, W. Lijun, W. Yu, Z. Jie, D. Jie, L. Wei, X. Yue, F. Shisuo, W. Zhen y W. Yi, «Biointeractions of herbicide atrazine with human serum albumin: UV-Vis, fluorescence and circular dichroism approaches,» *International journal of environmental research and public health*, vol. 15, n° 1, p. 116, 2018.
- [144] F. Bejarano Gonzales, «Los plaguicidas altamente peligrosos: nuevo tema normativo internacional y su perfil nacional en México,» de *Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México*, Texcoco, CIAD, 2017, p. 15.
- [145] M. Salazar-Ledesma, B. Prado, O. Zamora y C. Siebe, «Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field,» *Agriculture Ecosystems & Environment*, vol. 255, pp. 73-83, 2018.
- [146] FARMAGRO, «ROVRAL 50WP,» [En línea]. Available: <http://www.farmagro.com.pe/p/rovral-50wp/>. [Último acceso: 20 Octubre 2018].
- [147] Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals (Second Edition), Oxford: ELSEVIER, 2015.
- [148] U. S. National Library of Medicine, «TOXNET,» 2005. [En línea]. Available: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6855>. [Último acceso: 26 Junio 2019].
- [149] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, *autoridad nacional de licencias ambientales*, 2018.

- [150] J. Strömquist y . N. Jarvis, «Sorpton, degradation and leaching of the fungicide iprodione in a golf green under Scandinavian conditions: measurements, modelling and risk assessment,» vol. 61, n° 12, pp. 1168-1178, 2005.
- [151] Universidad Nacional de Costa Rica, «manual de plaguicidas de centroamérica» [En línea]. Available: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/339-iprodiona>. [Último acceso: 20 Octubre 2018].
- [152] European Food Safety Authority, «Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance iprodione,» [En línea]. Available: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4609>. [Último acceso: 20 Octubre 2018].
- [153] A. Álvarez-Medina, H. V. Silva-Rojas, S. G. Leyva-Mir, N. Marbán-Mendoza y A. Rebollar-Alviter, *Agrociencia*, vol. 51, n° 7, pp. 783-798, 2017.
- [154] Ediciones Agrotécnicas S. L., «Terralia,» 10 Noviembre 2018. [En línea]. Available: [https://www.terralia.com/agroquimicos\\_de\\_mexico/view\\_composition?book\\_id=3&composition\\_id=12830](https://www.terralia.com/agroquimicos_de_mexico/view_composition?book_id=3&composition_id=12830).
- [155] U.S. National Library of Medicine, «TOXNET,» 2005. [En línea]. Available: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1530>. [Último acceso: 26 Junio 2019].
- [156] A. Roudani, R. Mamouni, N. Saffaj, A. Laknifli, S. Gharby y A. Faouzi, «Removal of carbofuran pesticide from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal as new low cost adsorbent,» *Chemical and Process Engineering Research*, 28, 2014., vol. 28, p. 2014, 2014.
- [157] J. Q. Chen, Z. J. Hu y R. Ji, «Removal of carbofuran from aqueous solution by orange peel,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 49, n° 1-3, pp. 106-114, 2012.
- [158] M. Popovska-Gorevski, M. L. Dubocovich y R. V. Rajnarayanan, «Carbamate Insecticides Target Human Melatonin Receptors,» *Chem Res Toxicol*, vol. 30, n° 2, pp. 574-582, 2017.
- [159] S. S. Mayakaduwa, I. Herath, Y. S. Ok, D. Mohan y M. Vithanage, «Insights into aqueous carbofuran removal by modified and non-modified rice husk biochars,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, n° 29, pp. 22755-22763, 2017.
- [160] J. Castillo Cadena, L. Patricia Montenegro y J. A. López Arriaga, «El uso de plaguicidas altamente peligrosos en la floricultura en el Estado de Mexico y el efecto sinérgico de las mezclas,» de *Los plaguicidas altamente peligrosos en México*, Texcoco, CIAD, 2017, p. 247.
- [161] Vanguardia, «México debe reducir el uso de plaguicidas altamente peligrosos, sugieren,» 10 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <https://vanguardia.com.mx/articulo/mexico-debe-reducir-el-uso-de-plaguicidas-altamente-peligrosos-sugieren>.

- [162] C. Jian-qiu, H. Zhi-jun y J. Rong , «Removal of carbofuran from aqueous solution by orange peel,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 49, p. 106–114, 2012.
- [163] E. Christina y P. Viswanathan, «Development of a novel nano-biosorbent for the removal of fluoride from water,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, n° 6, pp. 924-933, 2015.
- [164] I. Ahmed y S. H. Jhung, «Composites of metal–organic frameworks: Preparation and application in adsorption,» *Materials Today*, vol. 17, n° 3, 2014.
- [165] S. Delpeux-Ouldriane, M. Gineys, N. Cohaut, F. Béguin, S. Masson, L. Reinert y L. Duclaux, «Adsorption and Desorption of Emerging Water Contaminants on Activated Carbon Fabrics,» *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, pp. 1-6, 2016.
- [166] K. M. Gothandam , S. Ranjan, N. Dasgupta , C. Ramalingam y E. Lichtfouse, *Nanotechnology, Food Security and Water Treatment*, Cham: Springer, 2018.
- [167] N. Liu, A. B. Charrua, C. H. Weng , X. Yuan y F. Ding, «Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study,» *Bioresource Technology*, vol. 198, pp. 55-62, 2015.
- [168] O. J. Ajala, F. O. Nwosu y R. K. Ahmed, «Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays,» *Applied Water Science*, vol. 8, n° 7, p. 214, 2018.
- [169] I. Ali, Z. A. Alothman y A. Al-Warthan, «Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material,» *International journal of environmental science and technology*, vol. 13, n° 2, pp. 733-742, 2016.
- [170] I. Akpınar y A. O. Yazaydin, «Adsorption of Atrazine from Water in Metal–Organic Framework Materials,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, p. 2368–2375, 2018.
- [171] J. M. Salman, V. O. Njoku y B. H. Hameed, «Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, n° 2, pp. 361-368, 2011.
- [172] V. O. Njoku, M. A. Islam, M. Asif y B. Hameed, «Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 172-180, 2014.
- [173] J. M. Salman y B. H. Hameed, «Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, n° 1-3, pp. 814-819, 2010.
- [174] K. L. Chang, J. H. Lin y S. T. Chen, «Adsorption studies on the removal of pesticides (Carbofuran) using activated carbon from rice straw agricultural waste,» *World Acad Sci Eng Technol*, vol. 5, pp. 04-21, 2011.

- [175] X. Tan, Q. Hu, J. Wu, X. Li, H. Yu, X. Li y F. Lei, «Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, pp. 216-221, 2015.
- [176] M. Bitar, E. Bou-Maroun, A. Lerbret, N. Ouaini y P. Cayot, «Binding characteristics of molecularly imprinted polymers based on fungicides in hydroalcoholic media,» *Journal of separation science*, vol. 38, n° 20, pp. 3607-3614, 2015.
- [177] B. Lopez-Alvarez, P. Villegas-Guzman, G. . A. Peñuela y R. A. Torres-Palma, «Degradation of a Toxic Mixture of the Pesticides Carbofuran and Iprodione by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Evaluation of Parameters and Implications of the Degradation Pathways on the Synergistic Effects,» *Water, Air, & Soil Pollution*, p. 215, 2016.
- [178] Y. Lassalle, H. Jellouli, L. Ballerini, . Y. Souissi, É. Nicol, S. Bourcier y S. Bouchonnet, «Ultraviolet-vis degradation of iprodione and estimation of the acute toxicity of its photodegradation products,» *Journal of Chromatography A*, pp. 146-153, 2014.
- [179] M. Campos, . C. Perruchon, . S. Vasilieiadis, U. Menkissoglu-Spiroudi , D. G. Karpouzas y M. C. Diez, «Isolation and characterization of bacteria from acidic pristine soil environment able to transform iprodione and 3,5-dichloraniline,» *International Biodeterioration & Biodegradation*, pp. 201-211, 2015.
- [180] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu y Z. Yang, «Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions,» *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70-85, 2015.
- [181] L. Zhao, F. Yang, Q. Jiang, M. Zhu, Z. Jiang, Y. Tang y Y. Zhang, «Characterization of modified biochars prepared at low pyrolysis temperature as an efficient adsorbent for atrazine removal,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, n° 2, pp. 1405-1417, 2018.
- [182] F. Zhou, H. Wang, W. Zhang y R. Qiu, «Pb (II), Cr (VI) and atrazine sorption behavior on sludge-derived biochar: role of humic acids,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, n° 20, pp. 6031-16039, 2015.
- [183] F. Yang, L. Sun, W. Xie, Q. Jiang, Y. Gao, W. Zhang y Y. Zhang, «Nitrogen-functionalization biochars derived from wheat straws via molten salt synthesis: An efficient adsorbent for atrazine removal,» *Science of The Total Environment*, Vols. %1 de %2607-608, pp. 1391-1399, 2017.
- [184] F. Vanhaecke, «Single-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,» de *Isotopic Analysis*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co., 2012, p. 31.
- [185] S. J. Hill, A. Fisher y M. Liezers, «Plasma Generation, Ion Sampling and Focusing,» de *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Victoria, Blackwell, 2005, pp. 1-15.

- [186] J. L. Todoli y J. M. Mermet, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry*, Oxford: Elsevier, 2008.
- [187] S. J. Hill, A. Fisher y M. Foulkes, «Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry,» de *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Oxford, Blackwell Publishing, 2007, pp. 61-93.
- [188] G. Barraza-Garza, L. A. de la Rosa, A. Martínez-Martínez, H. Castillo-Michel, M. Cotte y E. Alvarez-Parrilla, «La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos,» *Revista latinoamericana de química*, vol. 41, n° 3, pp. 125-148, 2013.
- [189] M. Diem, *Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy*, West Sussex: WILEY, 2015.
- [190] H. Martin y M. Radek, «Basics of Optical Spectroscopy,» de *Handbook of Spectroscopy*, Weinheim, Wiley, 2014, pp. 31-38.
- [191] Y. Leng, *Materials Characterization*, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [192] J. L. Serrano, «Universidad Politécnica de Cartagena,» 1 Marzo 2016. [En línea]. Available: [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf).
- [193] J. Mohan, *Organic spectroscopy: principles and applications*, Harrow: Crc Press, 2004.
- [194] E. Moore, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods, Analysis and Research Insights*, New York: Nova Science, 2017.
- [195] J. L. Serrano Martínez, «Universidad Politecnica de Cartagena,» 19 Noviembre 2018. [En línea]. Available: [https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf).
- [196] M. Hof y R. Machá, «Basics of Optical Spectroscopy,» de *Handbook of Spectroscopy*, Weinheim, Wiley, 2014, p. 31.
- [197] «Instrumentation and Experimental Techniques,» de *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, Boston, Academic Press, 2003, pp. 95-146.
- [198] E. C. Le Ru y P. G. Etchegoin, «Chapter 2 - Raman spectroscopy and related optical techniques,» de *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Oxford, ELSEVIER, 2009, pp. 29-120.
- [199] A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu y H. Y. Aboul-Enein, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,» *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, p. 289-299, 2015.

- [200] J. Epp, «X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Duxford, Elsevier, 2016, pp. 81-124.
- [201] S. Zhang, L. Li y A. Kumar, *Materials Characterizations Techniques*, New York: Taylor & Francis Group,, 2008.
- [202] Y. Waseda, E. Matsubara y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Aoba-ku: Springer, 2011.
- [203] Y. Tian y J. Wu, «A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials,» *AIChE Journal* , vol. 61, n° 1, pp. 286-293, 2017.
- [204] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah y R. Kumar Mishra, «Surface Area Analysis of Nanomaterials,» de *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 197-231.
- [205] R. Tantra, K. N. Robinson y J. C. Jarman, «Surface Area,» de *Nanomaterial Characterization*, Chennai, John Wiley & Sons, Inc., 2016, pp. 133-149.
- [206] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing y P. Llewel, «Assessment of Surface Area by Gas Adsorption,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Marselle, Academic Publication, 2014, pp. 237-268.
- [207] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturel, «Surface area and pore texture of catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 41, n° 1-3, pp. 207-219., 1998.
- [208] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. J. Scott y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York: Springer Nature, 2018.
- [209] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Cham: Springer, 2018.
- [210] L. . E. Franken, E. J. Boekema y M. C. A. Stuart, «Transmission Electron Microscopy as a Tool for the Characterization of Soft Materials: Application and Interpretation,» *Advance Science*, vol. 4, n° 5, p. 1600476, 2017.
- [211] J. M. Zuo y J. C. Spence, *Advanced Transmission Electron Microscopy*, New York : Springer, 2017.
- [212] V. Sorrivias de Lozano, A. Morales y M. J. Yañez, «Principios y práctica de la Microscopía Electrónica,» 22 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <https://www.bahiablanca-conicet.gov.ar/biblioteca/principios-practica-microscopia-electronica.pdf>.
- [213] J. Tao, R. Wang y H. Zhang, «Electron/Ion Optics,» de *Progress in Nanoscale Characterization and Manupulation*, Beijing, Springer, 2018, pp. 1-34.

- [214] N. Tanaka, *Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials*, London: Imperial College Press, 2015.
- [215] D. J. Smith, «Characterization of Nanomaterials Using Transmission Electron Microscopy,» de *Nanocharacterisation*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 1-29.
- [216] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Springer Science+Business Media,, 2009.
- [217] J. G. Wen, «Transmission Electron Microscopy,» de *Practical Materials Characterization*, New York, Springer, 2014, p. 211.
- [218] P. D. Nellist, «The Principles of STEM Imaging,» de *Scanning Transmission Electron Microscopy*, London, Springer, 2011, pp. 91-114.
- [219] P. D. Nellist, «The Principles of STEM Imaging,» de *Nanocharacterisation*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 30-79.
- [220] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Munich: Hanser Publications, 2018.
- [221] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Victoria: Blackwell, 2008.
- [222] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenthii y S. Thomas, «Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials,» de *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Amsterdam, Elsevier, 2017, pp. 68-107.
- [223] H. Konno, «X-ray Photoelectron Spectroscopy,» de *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, Oxford, Elsevier, 2016, pp. 153-171.
- [224] S. Gross y L. Armelao, «XPS as a powerful tool to investigate the surface properties of simple, doped and mixed metal oxides,» de *X-Ray photoelectron Spectroscopy*, New York, NOVA, 2011, pp. 125-186.
- [225] M. Inagaki y F. Kang, «X-ray Photoelectron Spectroscopy,» de *Materials Science and Engineering of Carbon*, Oxford, Elsevier, 2016, pp. 153-171.
- [226] P. Van del Heide, *X-Ray photoelectron spectroscopy*, New Jersey: John Wiley & Sons,, 2012.
- [227] M. H. Penner, «Ultraviolet, Visible, and Fluorescence Spectroscopy,» de *Food Analysis*, Cham, Springer, 2017, pp. 89-105.
- [228] S. Görög, *Ultraviolet-visible spectrophotometry in pharmaceutical analysis*, Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [229] V. Sablinskas, «Instrumentation,» de *Handbook of Spectroscopy*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2014, pp. 39-70.

- [230] A. Mohseni-Bandpi, B. Kakavandi, R. Rezaei Kalantary, A. Azari y A. Keramati, «Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: Adsorption modeling and optimization,» *RSC Advances*, vol. 89, pp. 73279-73289, 2015.
- [231] Y. Liu y Y.-J. Liu, «Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics,» *Separation and Purification Technology*, vol. 61, p. 229-242, 2008.
- [232] K. Singh, D. H. Lataye y K. L. Wasewar, «Removal of fluoride from aqueous solution by using low-cost sugarcane bagasse: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses,» *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, vol. 20, n° 3, p. 04015024, 2015.
- [233] J. Choi, J. Chung, W. Lee y J.-O. Kim, «Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, p. 198-203, 2016.
- [234] A. F. Chamorro y R. A. Sánchez Andica, «Estudio De La Adsorción De Plomo En Suelos De La Región Minera En El Distrito De Buenos Aires En El Departamento Del Cauca, Colombia,» *Revista de Ciencias*, vol. 16, pp. 145-160, 2013.
- [235] C. S. Araújo, I. L. Almeida, H. C. Rezende, S. M. Marcionilio, J. J. León y T. N. de Matos, «Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms,» *Microchemical Journal*, vol. 137, pp. 348-354, 2018.
- [236] A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya y O. Dada, «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk,» *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, n° 1, pp. 38-45, 2012.
- [237] E. G. Sogut y N. Caliskan, «Isotherm and kinetic studies of pb (ii) adsorption on raw and modified diatomite by using non-linear regression method,» *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 26, n° 4, pp. 2720-2728, 2017.
- [238] V. E. Pakade, T. D. Ntuli y A. E. Ofomaja, «Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder,» *Applied Water Science*, vol. 7, n° 6, pp. 3015-3030, 2017.
- [239] A. Zanchetta, A. F. dos Santos, E. Ximenes, C. C. Nunes, M. Boscolo, E. Gomes y M. R. Ladisch, «Temperature dependent cellulase adsorption on lignin from sugarcane bagasse,» *Bioresource technology*, vol. 252, pp. 143-149, 2018.
- [240] L. Liang, J. Li, J. Zeng, N. Ma, Y. An, R. Ju y Q. Wang, «Effects of steam explosion on bagasse specific surface area and grafting degree of acrylamide-grafted bagasse,» *BioResources*, vol. 11, n° 3, pp. 6185-6192, 2016.



- [241] Z. Zhang, I. M. O'Hara, G. A. Kent y W. O. Doherty, «Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse,» *Industrial Crops and Products*, pp. 41-49, 2013.
- [242] R. Li, . Y. Zhang, W. Chu, Z. Chen y J. Wang, «Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 24, p. 13546–13555, 2018.
- [243] H. Wu, R. Chen, H. Du, J. Zhang, L. Shi, Y. Qin, L. Yue y J. Wang, «Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment,» *Adsorption Science & Technology*, 2018.
- [244] R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein y G. F. Malash, «Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis,» *Ecological Engineering*, vol. 91, pp. 317-332, 2016.
- [245] F. Oveisi, M. Nikazar, M. H. Razzaghi, M. S. Mirrahim y M. T. Jafarzadeh, «Effective removal of mercury from aqueous solution using thiol-functionalized magnetic nanoparticles,» *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 7, pp. 130-138, 2017.
- [246] P. Suriamoorthy, X. Zhang, G. Hao, A. G. Joly, S. Singh, M. Hossu, X. Sun y W. Chen, «Folic acid-CdTe quantum dot conjugates and their applications for cancer cell targeting,» *Cancer nanotechnology*, vol. 1, n° 1-6, pp. 19-28, 2010.
- [247] H. P. Toledo-Jaldin, A. Blanco-Flores, G. López-Téllez, A. R. Vilchis Nestor, V. Sanchez-Mendieta, E. Morales-Almaraz y L. A. Mejía-Urbe, «Cu(II) adsorption from aqueous solutions using the inner and outer portions of sugarcane bagasse,» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 44, n° 11, pp. 6667-6688, 2018.
- [248] F. F. Sun, X. Zhao, J. Hong, Y. Tang, L. Wang, H. Sun, X. Li y J. Hu, «Industrially relevant hydrolyzability and fermentability of sugarcane bagasse improved effectively by glycerol organosolv pretreatment,» *Biotechnology for biofuels*, vol. 9, n° 1, p. 59, 2016.
- [249] A. Kale, S. Kale, P. Yadav, H. Gholap, R. Pasricha, J. P. Jog, B. Lefez, B. Hannoyer, P. Shastry y S. Ogale, «Magnetite/CdTe magnetic-fluorescent composite nanosystem for magnetic separation and bio-imaging,» *Nanotechnology*, vol. 22, n° 22, p. 225101, 2011.
- [250] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi y J. Gu, «Effective Adsorption and Enhanced Removal of Organophosphorus Pesticides from Aqueous Solution by Zr-Based MOFs of UiO-67,» *Applied materials and interfaces*, vol. 7, pp. 223-231, 2015.
- [251] É. C. Lima, M. A. Adebayo y F. M. Machado, «Kinetic and equilibrium models of adsorption,» de *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, Porto Alegre, Springer, 2015, pp. 33-69.

ANEXOS



## **ANEXOS**

### **ANEXO 1**

Artículo “Cu(II) adsorption from aqueous solutions using the inner and outer portions of sugarcane bagasse” publicado en la revista Research on Chemical Intermediates.

DOI: 10.1007/s11164-018-3515-9

### **ANEXO 2**

Artículo “Magnetic sugarcane bagasse composite for atrazine and fluoride removal” publicado en la revista Journal of Chemical Technology & Biotechnology.

DOI: 10.1002/jctb.5902

### **ANEXO 3**


Artículo “Low cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides” enviado a la revista Environmental Science and Pollution Research el 2 de Agosto del 2019.

### **ANEXO 4**

Artículo “Magnetic Nano-composite of Sugarcane Bagasse/HKUST-1 for Pesticides Removal” enviado a la revista Frontiers of Chemical Science and Engineering el 26 de Julio del 2019.



## Cu(II) adsorption from aqueous solutions using the inner and outer portions of sugarcane bagasse

Helen P. Toledo-Jaldin<sup>1</sup> · Alien Blanco-Flores<sup>3,4</sup> ·  
Gustavo López-Téllez<sup>2</sup>  · Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>2</sup> ·  
Víctor Sánchez-Mendieta<sup>2</sup> · Ernesto Morales-Almaraz<sup>5</sup> ·  
Luis Alberto Mejía-Uribe<sup>5</sup>

Received: 2 April 2018 / Accepted: 13 June 2018  
© Springer Nature B.V. 2018

### Abstract

In the present work, the adsorption capacity of internal and external portions of treated sugarcane bagasse (SCB) to remove Cu(II) from aqueous solution was evaluated. In order to reuse this solid waste as an effective adsorption material, both portions were treated with three different solutions (hot water, ethanol and NaOH) to remove sugar, external gummy tissue and impurities. Adsorption experiments were carried out in a batch system at room temperature. The kinetic data were fitted to pseudo-second order and Elovich models for the internal portion, and to the Elovich model for the external portion reaching equilibrium times from 8 to 24 h. Freundlich and Langmuir–Freundlich models described well the adsorption behavior of all systems. The compositional differences of the two portions of SCB and the surface chemistry were analyzed. Material characterization by scanning electron microscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy demonstrated morphologic and chemical modifications of the material after each treatment. Results showed that external SCB treated with a sodium hydroxide solution and internal SCB treated with ethanol solution were the best adsorbent materials, and provided a surface with more affinity to remove Cu(II).

**Keywords** Kinetic and equilibrium isotherms · Cu(II) adsorption · Agro-waste · Morphological characterization

---

✉ Alien Blanco-Flores  
blancoflores81@hotmail.com

✉ Gustavo López-Téllez  
adramelyn@yahoo.com

Extended author information available on the last page of the article

## Introduction

Pollution of aquatic environments is a major factor posing a serious threat to the survival of aquatic organisms, including those used as human food. Heavy metals are the most troublesome contaminants in waste water because unlike other species they are non-biodegradable. They may enter the aquatic environment from various sources, first from nature itself, but mainly from anthropogenic factors [1]. These contaminants are produced from a number of different activities such as manufacturing, metallurgy, mining, construction and incinerators [2].

As one of the great metals of commerce, it is not surprising that Cu(II) released by humans into the environment is in significant excess over what might be found naturally. Cu(II) pollution has occurred in the vicinity of mines and smelting operations since mankind began the activity several millennia ago [3]. Trace elements of Cu(II) are considered to be a potential biotoxin, mutagen and carcinogen; therefore, especially for water, Cu(II) and its compounds were ranked with the controlled contamination priority in several countries [4].

Cu(II) can poison microorganisms and accelerate the decomposition of aquatic organic matter; therefore water self-purification capability and ecology is greatly influenced. On the other hand, species used as food poisoned by Cu(II) threatens human health through bioaccumulation [5].

Furthermore, the huge amount of sugarcane bagasse (SCB) waste exhibits its own environmental problem. Its incorrect final disposition, very few developed commercial uses and little re-use applications make this large amount of waste a relevant environmental risk in countries such as México, where the annual production of sugar cane is around 22,951,682 tons per year [6]. In this context, some researchers have applied SCB in water pollution remediation as an effective adsorbent material for petroleum hydrocarbons removal [7], dye removal [8], and also activated carbon prepared from SCB was used for heavy metals adsorption [9]. In order to improve its adsorbent properties, several chemical methods were employed for the treatment, which includes phosphoric acid [10], formaldehyde and sulfuric acid [11], sodium hydroxide [12].

At this point, constant efforts are being made to solve and prevent hazards caused by Cu(II) in water sources. Some methods are available, including ion exchange [13], electrochemical systems [14], precipitation [15], co-precipitation [16] and adsorption. The latter has become a powerful tool for Cu(II) removal. The basic principle of adsorption is the transfer of the analyte from the aqueous phase to bind to active sites of the adjacent solid phase [17]. Adsorption is an attractive removal technique with some relevant advantages: the method is cheap, is user friendly, has good social acceptability, is easy to operate and maintain, there is no daily sludge disposal problem, it has lower consumption of reagents and is particularly environment friendly [18]. Various synthesized composites have been successfully used for Cu(II) removal such as chitosan-clay nanocomposites [19], chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite [20], carboxymethyl cellulose/sodium styrene sulfonate gels [21], but biosorption is an attractive alternative due to its effectiveness in reducing the concentration of heavy metal ions to very low levels and the use of

inexpensive biosorbent materials. The presence of compounds such as cellulose, hemicellulose and lignin, with binding sites capable to take up metals, suggests the valorization of SCB by-products as a low cost natural and green biosorbent [22]. Moreover, the present work considers the separation of this residue into its external and internal portions to prove that they are absorbent materials, separately. This separation has not been reported so far in any previous work.

In this context, the adsorption of Cu(II) was evaluated using SCB after three different treatments with hot water, ethanol and sodium hydroxide solutions. The SCB was separated and analyzed as two different portions [internal ( $IB_N$ ) and external ( $EB_N$ )]. The adsorption process was investigated in batch mode and mathematical models were applied in order to analyze the removal dynamics.

## Materials and methods

### Reagents

All the chemicals used in present study were of analytical reagent grade. NaOH was supplied by Merck Chemie assay  $\geq 99.0\%$  and ethanol (assay  $\geq 50\%$ ) by REASOL. Ammonia hydroxide ( $NH_4OH$  assay 63%) was purchased from Fermont. Copper stock solution of 1000 mg/L was prepared from copper nitrate [ $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  Fermont, assay 99.4%], and necessary dilutions were done with deionized water.

### Adsorbent preparation

SCB was obtained from a local juice center in Veracruz, México. The material was sun-dried for 5 days. Internal natural SCB ( $IB_N$ ) and external natural SCB were set apart manually ( $EB_N$ ), grounded and sieved in order to obtain a more homogeneous particle size ranging between 0.707 and 0.841 mm.

$IB_N$  and  $EB_N$  were subject to three different treatments in order to eliminate contaminants, sugars and gummy tissue. A fraction of  $IB_N$  and  $EB_N$  was washed with hot water under 80 °C, another one with sodium hydroxide (NaOH) solution at 0.05 M and the last one with ethanol at 10% v/v for 24 h. After this time samples were filtered, well dried and powdered before use. After the treatments the inner and outer portions of SCB were labeled as  $IB_W$ ,  $IB_{OH}$ ,  $IB_{Eth}$  and  $EB_W$ ,  $EB_{OH}$ ,  $EB_{Eth}$  from the treatment with hot water (W), sodium hydroxide (OH) and ethanol solution (Eth), respectively.

### Characterization

Acid detergent fiber (ADF), neutral detergent fiber (NDF) and acid detergent lignin (ADL) of the inner and outer portions of the SCB were determined according to Van Soest et al. [23]. ADF corresponds to cellulose and lignin, NDF contains cellulose and lignin, as well as hemicellulose, and ADL is the lignin portion.

Point of zero charge and concentrations of the acid–base groups were determined according to Blanco-Flores et al. [24]. The zero charge point was established mixing each material with 0.01 M NaCl solutions adjusting the pH values between 2 and 12 by adding 0.1 M HCl or NaOH solutions. After 24 h of contact, samples were centrifuged, decanted, and pH was analyzed in the final liquid phases with a Conductronic pH 120 instrument.

Determination of superficial chemistry was done as follows: for the superficial basicity, samples of 0.2 g of each material were put in contact with 25 mL of 0.025 M HCl solution and shaken for 24 h and at 120 rpm. After that time, the samples were decanted and the excess acid was titrated with 0.025 M NaOH. The superficial acidity was obtained by a similar procedure, where a 0.025 M NaOH solution was put in contact with each material and the solution titration was performed using 0.025 M HCl. The experiments were done in duplicate.

Infrared absorption spectra (FTIR) were applied on the SCB before and after the treatment. A Bruker (model Tensor-27) ATR FT-IR infrared spectrometer was used to elucidate the functional groups present in each material. The software ORIGIN 8.0 was used to create all figures. The surface morphology was investigated after and before every treatment using a scanning electron microscope (Philips, XL-30) operated at 20 kV. Samples were fixed on a support with a carbon film and sputter-coated with gold. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) wide and narrow spectra was acquired using a JEOL JPS-9200, equipped with a Mg X-ray source (1253.6 eV) at 200 W, the area of analysis was 3 mm<sup>2</sup>, pass energy of 15 eV, and the vacuum was in the order of  $7.5 \times 10^{-9}$  Torr for all samples. The spectra was analyzed using the Specs surf<sup>TM</sup> software included with the instrument; all spectra were charge-corrected by means of the adventitious carbon signal (C1s) at 284.5 eV. The Shirley method was used for the background subtraction, whereas for the curve fitting the Gauss-Lorentz method was used.

The suspensions were filtrated and supernatants concentrations were determined by a spectrophotometer (UV–Vis Perkin Elmer Lambda 10) at 600 nm.

### Adsorption kinetic experiments

Adsorption experiments were conducted under static conditions by the batch equilibrium technique by adding 2.0 g of treatment material (IB<sub>w</sub>, IB<sub>OH</sub>, IB<sub>Eth</sub>, EB<sub>w</sub>, EB<sub>OH</sub> and EB<sub>Eth</sub>) to 200 mL of Cu(II) solution 800 mg/L with constant stirring at room temperature. This concentration was used based on a previous work by Dos Santos et al. [12]. At certain moments (0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 16, 18, 20, 22, 24, 40 and 48 h), aliquots of the solution were taken and filtered, and each experimental point was measured twice. Although the pH of the solution is an important variable in the adsorption of Cu(II), the pH of the solution was not adjusted because for all tests it did not vary significantly from the initial value (pH = 4.0 ± 0.2). The supernatant was tested with a UV–Vis spectrophotometer [25] for metal residual quantification at 600 nm. In order to verify if there was anything that could interfere in the supernatant quantification, a blank run was conducted. In this test, the same quantity of material was used in contact with 200 mL of distilled water.

The amount of adsorbed metal per gram of material ( $q_t$ ) as a function of time ( $t$ ) was calculated as the following:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

where  $C_0$  is the initial metal concentration and  $C_t$  is the concentration after contact time (mg/L),  $V$  is the solution volume (L), and  $m$  the SCB mass (g). Models tested were pseudo-first order, pseudo-second order, second order and intra-particle diffusion models [24].

### Adsorption isotherms

Adsorption isotherms of Cu(II) on IB<sub>W</sub>, IB<sub>OH</sub>, IB<sub>Eth</sub>, EB<sub>W</sub>, EB<sub>OH</sub> and EB<sub>Eth</sub> were determined under the same batch conditions. Solutions of Cu(II) ions at different concentrations were prepared, ranging from 100 to 800 mg/L. Afterwards, 5 mL of each concentration of Cu(II) solutions were individually used and agitated with 50 mg of SCB, each material at the equilibrium time determinate previously. Next, the mixtures were separated by filtration and the solutions were analyzed by UV–Vis spectrophotometer.

Equation 1 was used, the amount of adsorbed metal per gram of SCB was calculated and a plot of  $q_e$  in function of  $C_e$  was built. The models tested were Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich and Temkin [25] since they are the models most often mentioned in the literature to describe adsorption processes in liquid phase. Langmuir model was used to establish the maximum adsorption capacity of the adsorbent ( $q_m$ ) since this model assumes that a monolayer is formed over the surface of the adsorbent material when it gets saturated [26].

## Results and discussion

### Adsorbent characterization

The SCB is mainly composed of cellulose (Ce), hemicellulose (He) and lignin (L). Its composition varies according to the place of origin and the conditions of culturing. Therefore, many attempts have been made to characterize this natural material but since it is mainly used as a whole the inner and outer portions are not consider separately. In Table 1 the acid detergent fiber (ADF), neutral detergent

**Table 1** Chemical composition of sugarcane bagasse, inner and outer portions

Material	% NDF (Ce + He + L)	% ADF (Ce + L)	% ADL (L)
SCB	59.45 ± 0.373	34.91 ± 0.183	5.65 ± 0.130
IB <sub>N</sub>	54.88 ± 0.204	28.94 ± 0.001	2.24 ± 0.001
EB <sub>N</sub>	62.52 ± 0.297	39.91 ± 0.377	6.54 ± 0.143



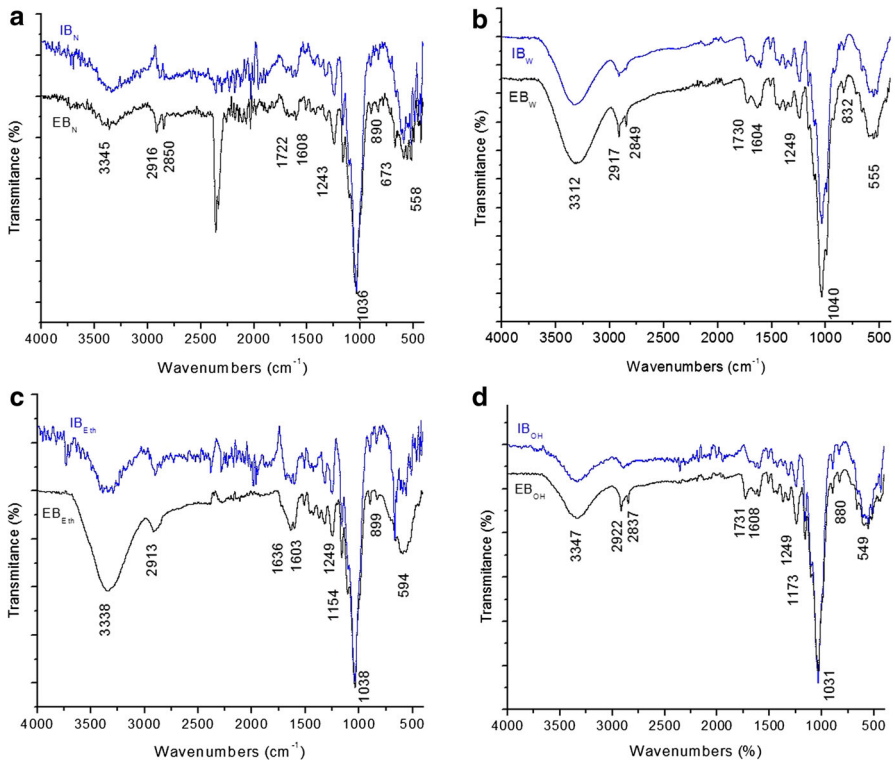
fiber (NDF) and acid detergent lignin (ADL) of the SCB, IB<sub>N</sub> and EB<sub>N</sub> portions were determined. The first one was compared with SCB from Brazil characterized by Guimarães et al. [27]. All the fractions were higher, which was expected since they are from different crops conditions. However knowing the composition of each portion was very important since lignin has a highly resistant structure and the treatments may be less aggressive to the portions with the highest content of lignin. The results showed a larger amount of lignin in the outer portion than in the inner.

Point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) and the final pH for each material after the contact is in Table 2. At this pH value the charge of each material will be zero and above this pH bagasse will have a negative charge [1]. Therefore, it is clear that in all materials the adsorption of cations such as Cu(II) is favoured since the pH<sub>final</sub> > pH<sub>PZC</sub>. The values of the inner portions are higher than the values of the external. The surfaces of the external portions are more negatively charged than the internal portions. These superficial characteristics can be modified after the treatments since the values of IB<sub>N</sub> and EB<sub>N</sub> are higher even after the treatment with hot water. Zhang et al. [28] determined a pH<sub>PZC</sub> of 5.0 for natural bagasse washed with distilled water to remove sugars and ash components and air-dried to constant weight. This value is close to the internal and external material hot water washed (IB<sub>W</sub> and EB<sub>W</sub>). The concentrations of the acid and base groups (Ca and Cb, respectively) are detailed in Table 2. The concentration of acid groups is less than the concentration of base groups in both portions of the natural SCB (IB<sub>N</sub>, EB<sub>N</sub>). After the inner portion treatments, acid and base concentrations increased. In case of the outer portion the concentration of base groups increased, while the acid groups decreased or remained constant. This points out the different responses of the inner and outer portions surfaces of the SCB to the tested treatments. Since the base groups are more than the acid groups, the surface characteristic is in general basic, it was reinforced by the pH<sub>PZC</sub> values less than 7. A negative structural charge at the surface of the material strongly adsorbs cations [29] like Cu(II).

Figure 1 shows the infrared spectra of IB<sub>N</sub>, IB<sub>W</sub>, IB<sub>OH</sub>, IB<sub>Eth</sub>, EB<sub>N</sub>, EB<sub>W</sub>, EB<sub>OH</sub> and EB<sub>Eth</sub>. The strong signal at 3312–3347 cm<sup>-1</sup> is typical from cellulose [7] hemicellulose and lignin correspond to the presence of stretching vibration –OH. Bands at 2837–2913 cm<sup>-1</sup> are characteristics of stretching vibration C–H of methylene and methyl groups of lignin. The signal between 1603 and 1608 cm<sup>-1</sup> is due to carboxylic groups present in lignin and hemicellulose. Four weak bands around 1450, 1500, 1580 and 1600 cm<sup>-1</sup> represent the C=C vibration in the

**Table 2** Point of zero charge and acid–base groups concentrations of each material

Material	IB <sub>N</sub>	IB <sub>W</sub>	IB <sub>OH</sub>	IB <sub>Eth</sub>	EB <sub>N</sub>	EB <sub>W</sub>	EB <sub>OH</sub>	EB <sub>Eth</sub>
pH <sub>final</sub>	7.16	7.18	7.19	7.24	6.67	6.93	7.15	7.04
pH <sub>PZC</sub>	4.58	5.13	5.98	5.94	6.02	5.67	6.03	6.06
Cb (meq/g)	0.045	0.050	0.060	0.050	0.050	0.060	0.055	0.055
Ca (meq/g)	0.013	0.024	0.018	0.023	0.024	0.018	0.016	0.024



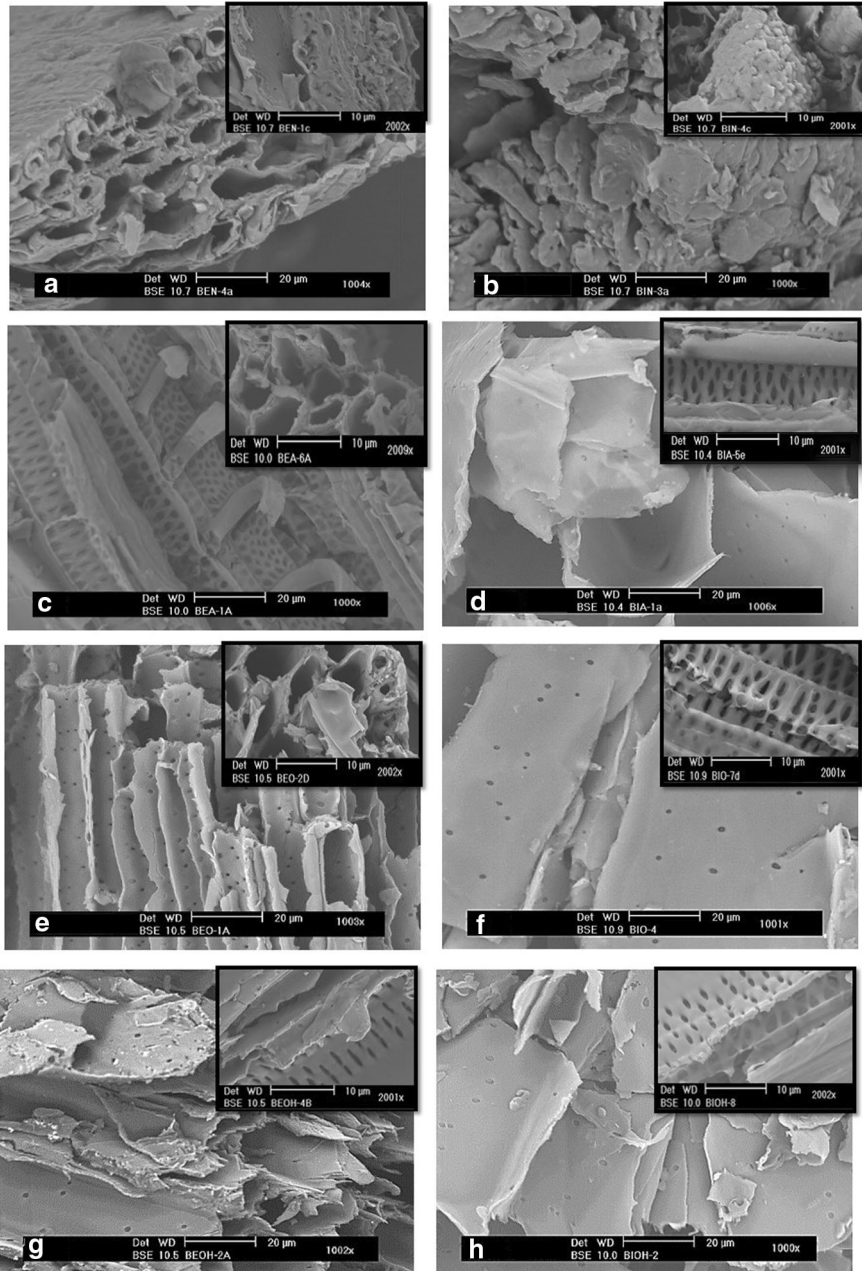
**Fig. 1** Infrared spectra of IB<sub>N</sub>-EB<sub>N</sub> (a); IB<sub>W</sub>-EB<sub>W</sub> (b); IB<sub>Eth</sub>-EB<sub>Eth</sub> (c) and IB<sub>OH</sub>-EB<sub>OH</sub> (d)

aromatic rings of lignin. The strong signal at  $2320\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to EB<sub>N</sub>, is related to CO<sub>2</sub>.

The strong signal at  $1040\text{--}1031\text{ cm}^{-1}$  represents the C–O vibration. The adsorption band at  $890\text{ cm}^{-1}$  represents the β-glycoside linkages (1 → 4) [30]. The band at  $1722\text{--}1731\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of C=O carbonyl group.

The treatment of SCB with NaOH solution is used to extract no cellulosic binding materials such as hemicellulose and lignin complexes as established by Abdel-Halim [31]. In the same way, the treatment with ethanol reduces the lignin concentration increasing the cellulose percentage according to Salcedo Mendoza et al. [32]. The signal of –OH is less intense after the treatment of IB<sub>OH</sub>, EB<sub>OH</sub> and IB<sub>Eth</sub> compared to IB<sub>W</sub> and EB<sub>W</sub>. This could be a consequence of the extraction of hemicellulose and lignin since both have –OH groups, which might contribute to the intensity of the signal. The low concentration of NaOH and ethanol solutions may be enough to reach this phenomenon. On the other hand, the same signal for EB<sub>Eth</sub> increases and the signal around  $1730\text{ cm}^{-1}$ , related to lignin, is not visible, this can be explained by the enzymatic hydrolysis. Mesa et al. [33] treated SCB with ethanol in a reactor at high temperature pursuing this phenomenon. In our case, the enzymatic hydrolysis is less intensive because the conditions are different and less

aggressive for the material; however, the phenomenon takes place and is verified by the  $EB_{Eth}$  spectroscopy behavior.



**Fig. 2** SEM images of  $EB_N$  (a);  $IB_N$  (b);  $EB_W$  (c);  $IB_W$  (d);  $EB_{Eth}$  (e);  $IB_{Eth}$  (f);  $EB_{OH}$  (g);  $IB_{OH}$  (h)

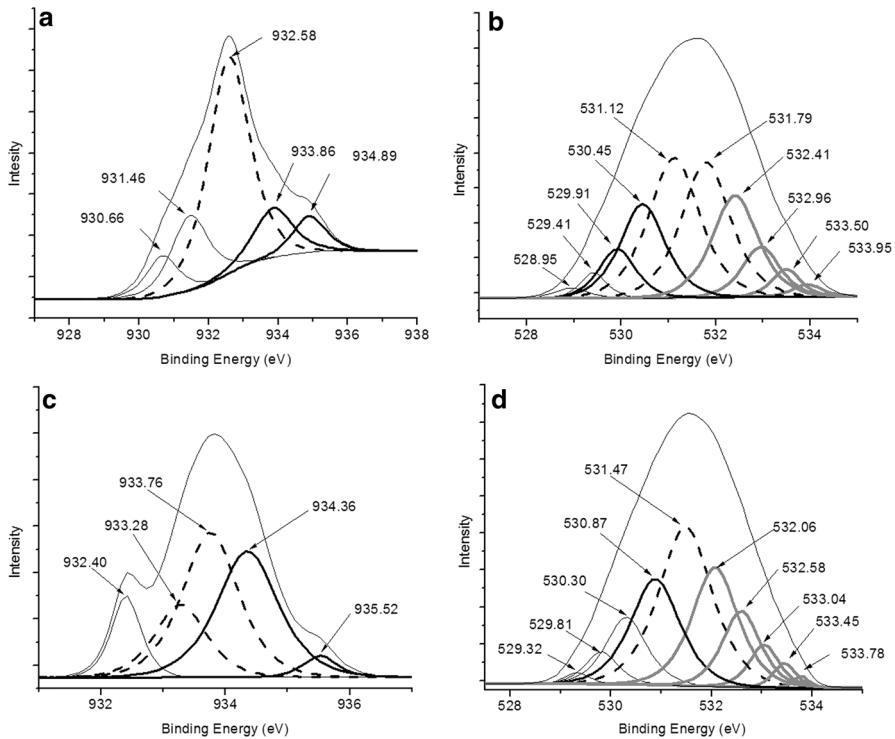
Internal and external SCB after treatment were analyzed by scanning electron microscopy (SEM); images are shown in Fig. 2. These figures reveal the surface texture and porosity at 1000 $\times$  and 2000 $\times$  magnification. Some debris clearly showed up when we analyzed SEM images of EB<sub>N</sub> and IB<sub>N</sub> (Fig. 2a, b). In the case of IB<sub>N</sub> they appear on layers surface and blocking channels of EB<sub>N</sub>. This information is relevant because it supports the fact that SCB needs to be treated before it can be used as absorbent material. In SEM images of EB<sub>W</sub>, EB<sub>Eth</sub> (Fig. 2c, e) some channels are easily identifiable; however, they are compromised when the material is treated with NaOH (Fig. 2g). In this last material, the channel structure looked collapsed and some of them may even disappear. Nevertheless, pores with large dimensions are identified, which is probably why, despite the morphology modification, the material maintains its adsorbent properties. In the case of internal SCB IB<sub>W</sub>, IB<sub>OH</sub> and IB<sub>Eth</sub> (Fig. 2d, f, h) the structure seems to be made of overlapped layers unlike external SCB. Micrographs at 2000 $\times$  magnification (Fig. 2d, f, h) exposed a hive structure formed by consecutive pores under layers, which can be seen on the layers surface such as disperse pores. The internal SCB structure of the material treated with NaOH (IB<sub>OH</sub>) seems to be more compromised than the external one. This could be because the external portion has more lining and its structure is more resistant than cellulose and hemicellulose. It means that the layer structure seems to be broken, pointing out a modification that did not occur after the others treatments. As Loh et al. [34] established, treatment with hot water and ethanol could reduce gummy tissue and debris attached on the fiber with no morphology modification.

Treatment with NaOH solution is aggressive for internal and external SCB compromising the structure of the material. Pores in different shapes and sizes could be observed in external, as well as in internal SCB and may contribute to Cu(II) adsorption.

XPS was used to determine the oxidation state of copper after removal process. A large and distinct peak can be seen in the Cu 2p<sub>3/2</sub> core region at energy level near to 932 eV. The copper and oxygen curve fitting spectra are presented in Fig. 3. The corresponding binding energies with relative content of copper species are listed in Table 3.

The curve fitting spectra of EB<sub>OH</sub> (Fig. 3a) shows five peaks: 930.66 and 931.46 eV can be attributed to Cu(I) interacting with oxygen, one probably forming Cu<sub>2</sub>O. It is important to mention that the binding energy reported for this compound is 932 eV; however, a lower energy might mean a weak interaction of Cu(I) with oxygen, since it is necessary a lower energy to move electrons from it. This was verified by oxygen spectra in Fig. 3b. Two signals (528.95 and 529.41 eV) are related to Cu<sub>2</sub>O at lower energies than the reported. The chemical state of Cu(II) was confirmed by peaks at 932.58, 933.86 and 934.89 eV, the first one corresponds to Cu(OH)<sub>2</sub> and the others to CuO. Their presence was verified by four peaks between 529.91 and 531.79 eV in oxygen spectra. According to Pereira et al. [35] and Zhong et al. [36] peaks between 532.41 and 533.95 eV can be assigned to O=C, -C-OH, -C-O- and O-C=O of cellulose, hemicellulose and lignin of the SCB.

The curve fitting spectra for IB<sub>Eth</sub> (Fig. 3c) registered five peaks, one of which is related to Cu(I) at 932.40 eV; the other four peaks suggested the presence of Cu(II).



**Fig. 3** XPS curve fitting scan of Cu  $2p_{3/2}$  and O 1s in EB<sub>OH</sub> (a, b) and IB<sub>Eth</sub> (c, d)

**Table 3** Binding energy for copper different states of oxidation and relative content

Chemical state	Formula	Binding energy (eV)	Content (%)
<b>BE<sub>OH</sub></b>			
Cu(I)	Cu <sub>2</sub> O	930.66	7.96
Cu(I)	Cu <sub>2</sub> O	931.46	17.46
Cu(II)	CuO	932.58	55.50
Cu(II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	933.86	11.94
Cu(II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	934.89	7.15
<b>IB<sub>Eth</sub></b>			
Cu(I)	Cu <sub>2</sub> O	932.40	10.48
Cu(II)	CuO	933.28	16.58
Cu(II)	CuO	933.76	35.86
Cu(II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	934.36	33.97
Cu(II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	935.52	3.11

Peaks at 933.28 and 933.76 eV correspond to CuO and can be correlated to the O 1s signal at 531.47 eV; the largest peak in the curve fitting spectra for O 1s in Fig. 3d. The peak at 932.40 eV is attributed to Cu(I) interacting with oxygen and is related to three low peaks at 528.95, 529.41 and 530.30 eV in oxygen curve fitting.

## Adsorption kinetics

Equilibrium time was determined from the plot of  $t$  versus  $q_t$ . The graphical behaviour of all materials was similar; however, regarding equilibrium times they were achieved at different times as can be seen in Table 4.

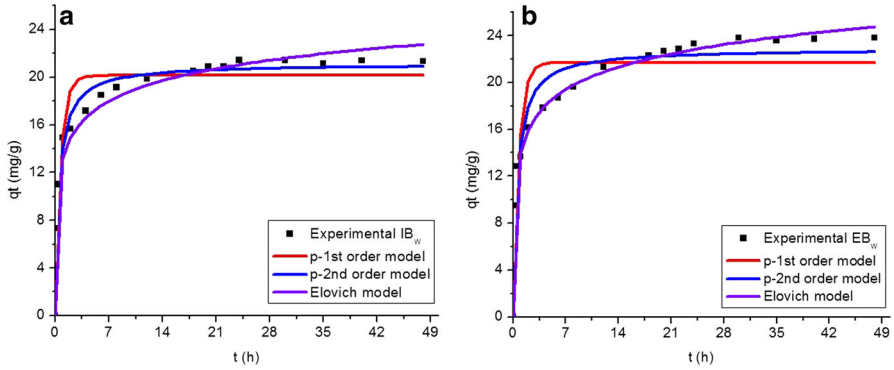
In order to describe the adsorption dynamics mathematically four kinetic models were applied: pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra-particle diffusion. The Figs. 4, 5 and 6 show the kinetic experimental data and the applied mathematical models for each adsorbent material. Tables 5 and 6 shows the parameters and values of three kinetic models.

In the case of  $IB_W$ ,  $IB_{OH}$ ,  $IB_{Eth}$  the treatment was remarkable, since different models described the process for each material, unlike for external material. For  $IB_W$  the process was described by pseudo-second order model, which means that the process of Cu(II) adsorption is chemical adsorption, which includes valence forces with the exchange of ions or the formation of covalent bonds [37]. This statement can be related to XPS results, where valence forces were found. For  $IB_{Eth}$  the best-fitted equation is a pseudo-first order model; however, according to Gupta et al. [38] this equation does not fit well in the whole range of interaction time. For this reason and for the closest value of  $R^2$ , the best-fitted equation was established as a pseudo-second order model. In the case of  $IB_{OH}$  Elovich model fitted well with experimental data. The Elovich equation assumes that the actual solid surface is energetically heterogeneous and that neither desorption nor interactions between the adsorbed species could substantially affect the kinetics of adsorption at low surface coverage [38]. It is important to mention that the Elovich model describes a very heterogeneous surface that may result from the aggressive treatment, as can be supported by the SEM characterization. Both  $IB_W$  and  $IB_{OH}$  adsorbed Cu(II) faster since values of  $K_2$ , from the pseudo-second order model, are in accordance with the equilibrium time found previously (8 h). The material with the lowest value of  $K_2$  is  $IB_{Eth}$  and simultaneously has the highest value of equilibrium time (24 h). This results were consistent with previous observations of adsorption Cu(II) on SCB treated with NaOH [12]. All other results were not compared due to a lack of previous research using hot water and ethanol for treatment of SCB.

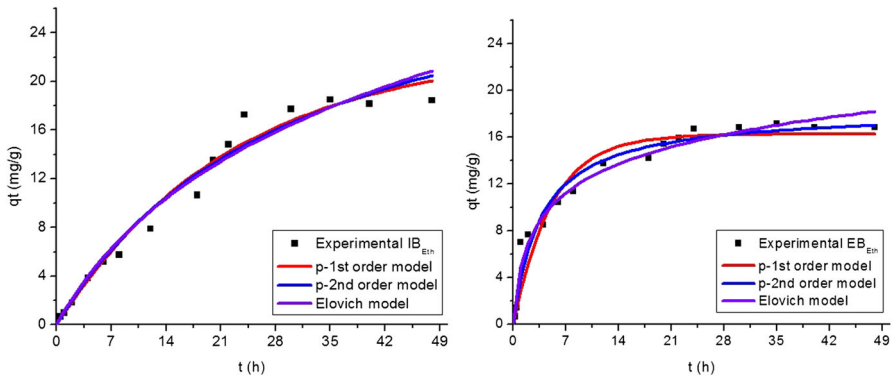
The best correlation is observed between external SCB experimental data ( $EB_W$ ,  $EB_{Eth}$  and  $EB_{OH}$ ) and the Elovich model with  $R^2$  higher than 0.969. None of the adsorption kinetics data of these materials fit the pseudo-first order model, although  $R^2$  values are close to the pseudo-second order model. This suggests that a chemical process might control the adsorption. This is consistent with Tejada et al. [39], who established that ionic metals removal from water solutions by bio-adsorption generally depends on the chemical mechanisms that involve interaction of ionic metals with active groups in the bio-adsorbent. XPS results verify strong covalent interactions between copper and oxygen. According to Elovich model the

**Table 4** Equilibrium time for each material

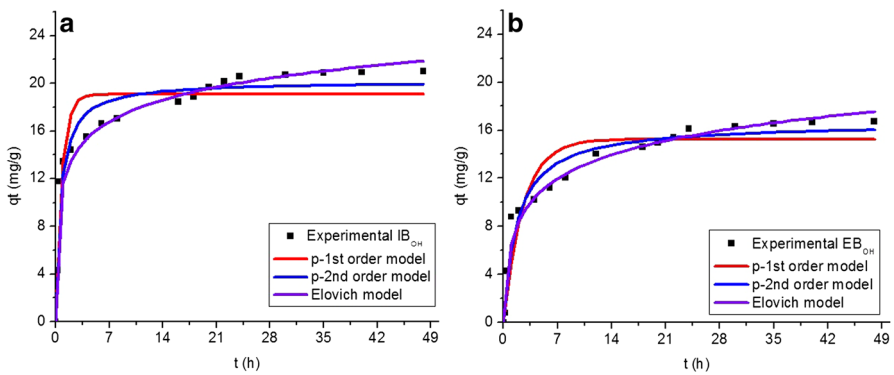
Material	$IB_W$	$IB_{OH}$	$IB_{Eth}$	$EB_W$	$EB_{OH}$	$EB_{Eth}$
Equilibrium time (h)	8	8	24	16	16	16



**Fig. 4** Adsorption kinetics of Cu(II) on **a** IB<sub>W</sub> and **b** EB<sub>W</sub>



**Fig. 5** Adsorption kinetics of Cu(II) on **a** IB<sub>Eth</sub> and **b** EB<sub>Eth</sub>



**Fig. 6** Adsorption kinetics of Cu(II) on **a** IB<sub>OH</sub> and **b** EB<sub>OH</sub>

**Table 5** Parameters in the kinetic equations for Cu(II) adsorption with treated internal SCB

Models	Parameters	IB <sub>W</sub>	IB <sub>Eth</sub>	IB <sub>OH</sub>
Pseudo-first order	$q_t$ (mg/g)	20.14	22.71	19.02
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	1.38	0.045	1.24
	$R^2$	0.937	0.975	0.894
	RSS	34.003	20.554	57.943
	$X^2$	2.266	1.370	3.863
Pseudo-second order	$q_t$ (mg/g)	21.11	33.71	20.17
	$K_2$ (g/mg h)	0.093	0.001	0.079
	$R^2$	0.984	0.971	0.949
	RSS	8.437	24.22	27.93
	$X^2$	0.562	1.614	1.862
Elovich	$\alpha$ (mg/g)	510.6	1.186	216.34
	$\beta$ (mg/g)	0.404	0.084	0.379
	$R^2$	0.971	0.966	0.957
	$K_2$	15.88	27.76	23.65
	RSS	1.059	1.851	1.577

**Table 6** Parameters in the kinetic equations for Cu(II) adsorption with treated external SCB

Models	Parameters	EB <sub>W</sub>	EB <sub>Eth</sub>	EB <sub>OH</sub>
Pseudo-first order	$q_t$ (mg/g)	21.71	16.23	15.25
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	1.305	0.197	0.394
	$R^2$	0.862	0.942	0.9003
	RSS	87.46	31.91	44.79
	$X^2$	5.83	2.13	2.99
Pseudo-second order	$q_t$ (mg/g)	22.86	18.26	16.60
	$K_2$ (g/mg h)	0.08	0.015	0.034
	$R^2$	0.946	0.968	0.956
	RSS	34.61	17.811	19.77
	$X^2$	2.31	1.19	1.32
Elovich	$\alpha$ (mg/g)	428.02	10.45	24.77
	$\beta$ (mg/g)	0.36	0.271	0.34
	$R^2$	0.995	0.973	0.969
	RSS	3.38	15.08	14.11
	$X^2$	0.23	1.01	0.94

controlling mechanism for the adsorption corresponds to a second-order reaction with a heterogeneous adsorbent surface and different activation energies. Only one model describes adsorption process for all external materials probably because treatments were not aggressive enough to modify the materials. According to this model  $\alpha$  and  $\beta$  represent the initial adsorption rate (mg/g h) and the desorption constant (g/mg), respectively [40]. In all cases,  $\beta$  values are low, meaning that the adsorption process is more intense than desorption. On the other side,  $\alpha$  for EB<sub>Eth</sub>



and  $IB_{Eth}$  have the lowest initial adsorption rate, which is congruent with a lower slope during the initial times of the adsorption process.

Intra-particle diffusion parameters were calculated in order to determine the rate limiting step. Figures 7, 8 and 9 show the found regions for each adsorbent material. Three distinct adsorption regions were identified in each intra-particle diffusion plots and the parameters are in Table 7. The first linear segment is attributed to the boundary layer diffusion caused by the transfer of molecules from the liquid solution to the outer surface of the adsorbent and the second region corresponds to the intra-particle pore diffusion in which molecules diffuse throughout the porous surface of the material [41].

Since none of the plots pass through the origin, it may be concluded that intra-particle diffusion is not the only rate-controlling step for the sorption of copper, film diffusion could be also operating simultaneously during the process [42].

The application of this model showed that treatment of the internal SCB was significant, liquid film diffusion was influential in the copper adsorption process, the treatment with ethanol resulted in a thicker liquid film ( $C = 30.14$  mg/g). For the rest of materials, the model suggested that the intra-particle diffusion is the rate-limiting step.

## Adsorption isotherms modeling

Conventional batch method was performed in order to evaluate the maximum adsorption capacity of each material for Cu(II) ions removal.

For initial concentrations of 100 mg/L average removal efficiency above  $90 \pm 5\%$  was achieved for  $IB_W$ ,  $IB_{OH}$ ,  $IB_{Eth}$ ,  $EB_{OH}$  and  $EB_{Eth}$ . When the initial concentration of Cu(II) in solution was higher than 100 mg/L the removal percentages were lower, meaning that the removal efficiency was enhanced at lower initial concentrations. This could be the result of a solid interface negative charged and the formation of a Stern layer positive charged. A double layer may be formed in order to neutralize the charged surface causes an electrokinetic potential between the surface and any point in the mass of the suspending liquid [43]. Nevertheless, if

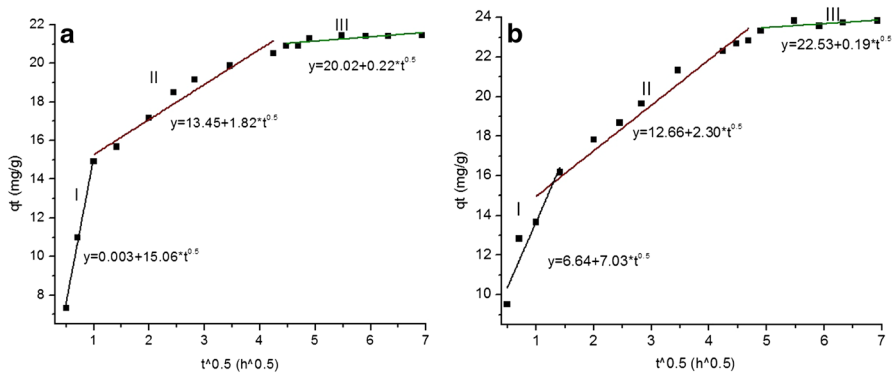
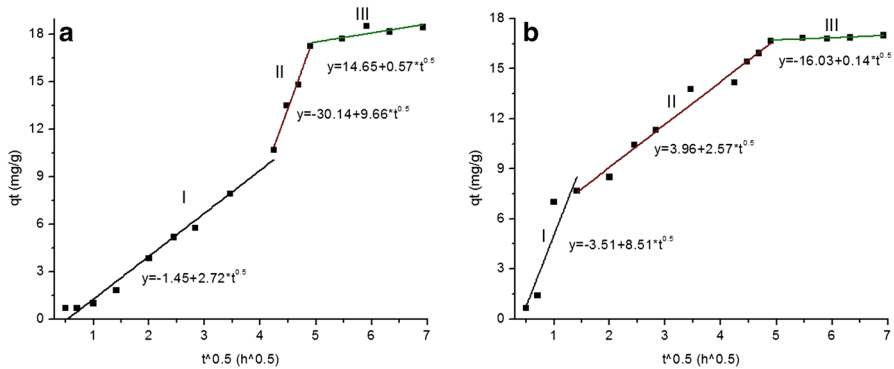
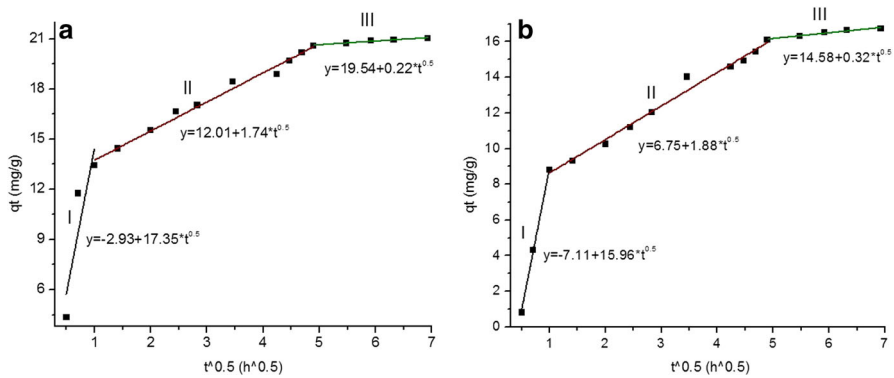


Fig. 7 Intra-particle diffusion model of a  $IB_W$  and b  $EB_W$



**Fig. 8** Intra-particle diffusion model of **a**  $IB_{Eth}$  and **b**  $EB_{Eth}$



**Fig. 9** Intra-particle diffusion model of **a**  $IB_{OH}$  and **b**  $EB_{OH}$

the positive charged of the Stern layer exceed the negative charged of the solid interface a repulsion interactions at long range tends to be dominated by an electrostatic double-layer repulsion [44].

The obtained values from each model applied to isotherm data are listed in Table 8. Figures 10, 11 and 12 show the experimental results and mathematical models for each adsorbent material. Preliminarily, according to the Langmuir model, the highest adsorption capacity was achieved for  $IB_{Eth}$  and  $EB_{OH}$ . This means that the chemical treatment with NaOH solution improved the adsorbing properties of the external part of the SCB while the treatment with ethanol is efficient for the internal portion of the SCB. The close to unity values of the regression coefficient ( $R^2$ ), the sum of squared deviations of the points from the regression curve (RSS) and squared chi ( $X^2$ ) indicated good fitting of the Langmuir–Freundlich model for  $EB_W$  and Freundlich for the other materials describing an adsorption process through diverse mechanisms and on heterogeneous surfaces, respectively. For each material the value  $1/n$  was between 1 and 0, which means that the process is favorable [45]. On the other hand, the close to zero value of  $1/n$  showed that the more heterogeneous materials are  $EB_W$  and  $IB_{Eth}$ . This is consistent since the

**Table 7** Intra-particle diffusion model parameters for inner and outer portions of the sugarcane bagasse

Models	Stage	Parameters	EB <sub>W</sub>	EB <sub>Eth</sub>	EB <sub>OH</sub>
Intraparticle diffusion	I	K <sub>d</sub> (mg/g*min <sup>0.5</sup> )	7.03	8.51	15.95
		C (mg/g)	6.64	-3.51	-7.11
		R <sup>2</sup>	0.868	0.777	0.999
	II	K <sub>d</sub> (mg/g*min <sup>0.5</sup> )	2.30	2.57	1.88
		C (mg/g)	12.66	3.96	6.75
		R <sup>2</sup>	0.952	0.978	0.986
	Stage	Parameters	IB <sub>W</sub>	IB <sub>Eth</sub>	IB <sub>OH</sub>
	I	K <sub>d</sub> (mg/g*min <sup>0.5</sup> )	15.06	2.72	17.35
		C (mg/g)	0.003	1.45	2.93
		R <sup>2</sup>	0.987	0.981	0.623
	II	K <sub>d</sub> (mg/g*min <sup>0.5</sup> )	1.82	9.66	1.74
		C (mg/g)	13.47	-30.14	12.01
		R <sup>2</sup>	0.940	0.977	0.986

external SCB treated with water did not showed a significant modification (as might be inferred from characterization), and the internal SCB treated with ethanol may have a heterogeneous morphology, which can contribute to the adsorption process (since this has a major adsorption capacity).

Since the Langmuir isotherm model is based on the assumptions that a homogeneous monolayer on the material correspond to the maximum adsorption capacity [46], the adsorption capacity corresponds to  $IB_{Eth} > IB_{OH} > IB_W$  and  $EB_{OH} > EB_{Eth} > EB_W$ . For the Freundlich model  $K_F$  is the magnitude related to the adsorption capacity of Cu(II) ions and is in agreement with Langmuir isotherm observations. The empirical parameter  $K_L$  is related to the intensity of adsorption and according to this parameter, there are stronger interaction forces between adsorbate and adsorbent between copper and internal SCB materials.

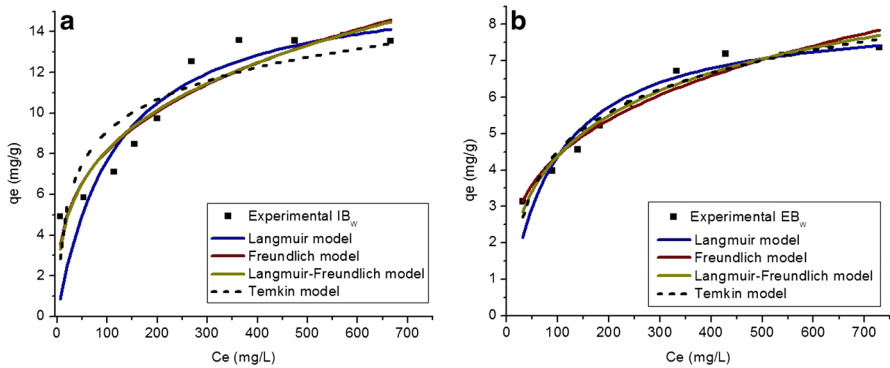
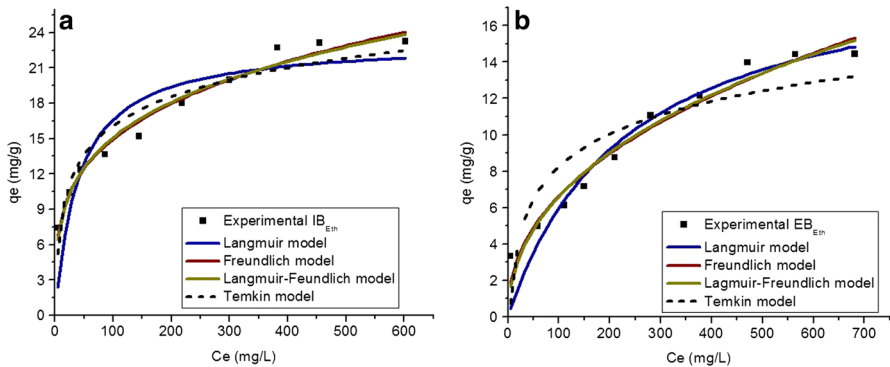
The obtained values of adsorption capacity around 22.93 mg/g for EB<sub>OH</sub> and 23.93 mg/g for IB<sub>Eth</sub> show that treated SCB has a great potential to remove Cu(II) from aqueous solutions. A comparison is described in Table 9. The results also show that the treatment, even with hot water, improves the adsorption capacity of the SCB since Dos Santos et al. [12] found lower adsorption capacity for natural SCB 6.87 mg/g. However, they established 31.53 mg/g as the adsorption capacity of SCB treated with citric acid. Yu et al. [47] applied unmodified and modified sugarcane bagasse for copper removal. The modification was made by pyromellitic dianhydride. The adsorption capacity of the modified SCB was 76.88 mg/g; however, the maximum capacity of the unmodified SCB was only 6.36 mg/g, less than for EB<sub>OH</sub> and for IB<sub>Eth</sub>. The modification increases the capacity of the material, but it requires the use of an organic compound. Iqbal et al. [48] removed 13.007 mg/g of Cu(II) using *Fumaria indica* biomass without modification, only half of the

**Table 8** Isotherm modeling parameters

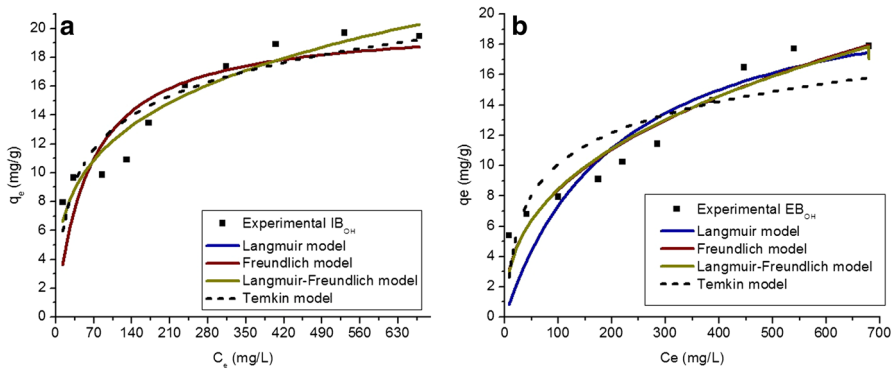
Models	Parameters	EB <sub>W</sub>	EB <sub>Eth</sub>	EB <sub>OH</sub>
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	8.33	19.95	22.93
	$b$ (L/mg)	0.011	0.004	0.005
	$R^2$	0.920	0.920	0.765
	RSS	1.58	10.88	39.88
	$\chi^2$	0.198	1.36	4.98
Freundlich	$1/n$	0.29	0.44	0.40
	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	0.89	1.15	1.36
	$R^2$	0.955	0.957	0.913
	RSS	0.877	5.85	14.78
	$\chi^2$	0.110	0.731	1.847
Langmuir–Freundlich	$q_m$	13.47	84.89	189.9
	$K$ (mg/g)	0.046	0.009	0.007
	$1/n$	0.51	0.495	0.417
	$R^2$	0.960	0.948	0.894
	RSS	0.691	6.186	15.68
	$\chi^2$	0.099	0.884	2.24
Temkin	$a$ (mg/g)	0.18	0.24	0.302
	$b$ (mg/g)	1.55	2.59	2.97
	$R^2$	0.952	0.780	0.747
	RSS	0.937	29.98	42.91
	$\chi^2$	0.117	3.75	5.36
Models	Parameters	IB <sub>W</sub>	IB <sub>Eth</sub>	IB <sub>OH</sub>
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	16.57	23.29	20.40
	$b$ (L/mg)	0.087	0.025	0.017
	$R^2$	0.779	0.796	0.724
	RSS	22.02	52.28	45.02
	$\chi^2$	2.75	6.54	5.63
Freundlich	$1/n$	0.312	0.261	0.281
	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	1.99	4.43	3.286
	$R^2$	0.888	0.976	0.921
	RSS	11.18	6.26	12.94
	$\chi^2$	1.40	0.781	1.62
Langmuir–Freundlich	$q_m$	71.53	109.4	101.5
	$K$ (mg/g)	0.025	0.039	0.030
	$1/n$	2.82	3.24	3.08
	$R^2$	0.788	0.968	0.904
	RSS	11.51	7.20	13.61
	$\chi^2$	1.64	1.03	1.94

**Table 8** continued

Models	Parameters	IB <sub>W</sub>	IB <sub>Eth</sub>	IB <sub>OH</sub>
Temkin	$a$ (mg/g)	0.551	0.928	0.458
	$b$ (mg/g)	2.27	3.56	3.36
	$R^2$	0.782	0.914	0.855
	RSS	21.68	22.02	23.65
	$\chi^2$	2.71	2.75	2.96

**Fig. 10** Adsorption isotherms of metal copper on **a** IB<sub>W</sub> and **b** EB<sub>W</sub>**Fig. 11** Adsorption isotherms of metal copper on **a** IB<sub>Eth</sub> and **b** EB<sub>Eth</sub>

capacity of our materials. A closer result was found by Gupta and Ultrason [49], who removed 27.07 mg/g of Cu(II) using watermelon treated with citric acid. However, Ben-Ali et al. [50] washed, dried and sieved pomegranate peel as adsorbent material for Cu(II) removal. The found adsorption capacity was 30.12 mg/g, but they needed to adjust the pH and increase the temperature to 40 °C. It is important to mention that the research where SCB was applied as adsorbent material, with or without modification, did not separate the bagasse.



**Fig. 12** Adsorption isotherms of metal copper on **a** IB<sub>OH</sub> and **b** EB<sub>OH</sub>

**Table 9** Comparison of the maximum adsorption capacity with other biomass

Author	Material	$q_{\max}$ (mg/g)
Present research	EB <sub>W</sub>	8.33
	EB <sub>Eth</sub>	19.95
	EB <sub>OH</sub>	22.93
	IB <sub>W</sub>	16.57
	IB <sub>Eth</sub>	23.93
	IB <sub>OH</sub>	20.40
[12]	Natural sugarcane bagasse	6.87
	Modified bagasse with nitric acid	31.53
[47]	Pyromellitic dianhydride modified sugarcane bagasse	76.88
	Natural sugarcane bagasse	6.36
[48]	<i>Fumaria indica</i> biomass	13.007
[49]	Watermelon treated with citric acid	27.027
[50]	Pomegranate peel	30.12

Therefore, the characteristics of the whole material could influence the adsorption process.

## Conclusions

Inner and outer portions of SCB have different characteristics. Its composition varies because the presence of lignin, cellulose, and hemicellulose is different, which also makes a difference between its chemical surfaces. There are more base groups than the acidic groups in all cases and, therefore, the surface is negatively charged. The  $\text{pH}_{\text{ZCP}}$  is lower than 7 for all materials, and at the same time lower than the final pH (after the atrazine adsorption). This last helps with the adsorption

of copper ions. The morphology of the external portion is more porous than the internal portion and this last one has layers covering channels, structures such as comb could be observed. The characteristics could be modified due to the treatment conditions. SEM images showed morphologically differences between external and internal SCB. Unusual debris found in the natural SGB suggests that a material pretreatment is necessary before it can be used. Subsequently, SEM images showed that the pretreatment with sodium hydroxide solution is more aggressive for the natural structure than pretreatment with ethanol solution and hot water. The Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) verified changes in each SCB portion after pretreatments related to functional groups of lignocellulosic materials. Mathematical models established a chemical adsorption of copper onto heterogeneous material, where intra-particle diffusion was the rate limiting step of the process in all but one case, film diffusion was the rate limiting step for  $IB_{Eth}$ . Equilibrium times ranging from 8 to 24 h were in accordance to the adsorption rate established by pseudo second order model. The XPS analysis confirms that Cu(II) and Cu(I) are present in  $EB_{OH}$  and  $IB_{Eth}$ . The XPS results show that the copper in the SCB is in the compounds:  $Cu_2O$ ,  $Cu(OH)_2$  and  $CuO$ . There is more presence of  $Cu_2O$  in  $EB_{OH}$  than in  $IB_{Eth}$  related to the structure differences between external and internal SCB and pretreatment influence. In general, external SCB treated with a sodium hydroxide solution and internal SCB treated with ethanol solution are promising adsorbent materials for copper removal because they presented the highest adsorption capacities; treatments are not expensive and SCB is a cheap, available and biodegradable material.

**Acknowledgements** Authors are grateful to Ph.D. Nuvia V. Arteaga-Larios (Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Institute of Metallurgy) for SEM studies, M. en C. Lizbeth Triana Cruz (CCIQS UAEM-UNAM) for FTIR analysis. Financial support of this work from “Fortalecimiento y desarrollo de la infraestructura científica y tecnológica” CONACYT-280518. HPTJ is grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT for doctorate scholarship (No 449725).


## References

1. A. Roy, J. Bhattacharya, *Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment*, 1st edn. (IWA Publishing, London, 2015), pp. 11–13
2. G. Coman, C. Draghici, in *Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment*, ed. by L.I. Simeonov, M.V. Kochubovski, B.G. Simeonova (Springer, Sofia, 2010), p. 51
3. S.E. Jorgensen, B.D. Fath, *Ecotoxicology*, 1st edn. (Elsevier, Amsterdam, 2010), p. 219
4. L. Liang, Y.Y. Zhang, H. Lin, in *Environment, Energy and Applied Technology*, ed. by W.P. Sung, J. Kao (Taylor and Francis Group, Leiden, 2015), pp. 21–24
5. S. Rajeshkumar, X. Li, *Toxicol. Rep.* **5**, 288 (2018)
6. CONADESUCA, (Gobierno de Mexico, 2017)
7. P.C. Brandão, T.C. Souza, C.A. Ferreira, C.E. Hori, L.L. Romanielo, J. Hazard. Mater. **175**, 1106 (2010)
8. L.R. Martins, J.A. Vieira, O.F. Herrera, T.M. Sacramento, L.V. Alves, L. Frédéric, J. Colloid Interface Sci. **494**, 223 (2017)
9. K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 5085 (2002)
10. S.A. Saad, K.M. Isa, R. Bahari, *Desalination* **264**, 123 (2010)
11. O.K. Júnior, L.V. Alves Gurgel, R. Pereira de Freitas, L.F. Gila, *Carbohydr. Polym.* **77**, 643 (2009)
12. V.G. Dos Santos, J.V. De Souza, C.R. Tarley, J. Caetano, D. Cardoso Dragunski, *Water Air Soil Pollut.* **216**, 351 (2011)

13. P.C. Siu, L.F. Koong, J. Saleem, J. Barford, G. McKay, *Chin. J. Chem. Eng.* **24**, 94 (2016)
14. E. Ntagia, P. Rodenas, A. Heijne, C.N. Buisman, T.J. Sleutels, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 5758 (2016)
15. L. Ye, L. Chai, Q. Li, X. Yan, Q. Wang, H. Liu, *RSC Adv.* **6**, 114405 (2016)
16. D.K. Bai, Q.H. Ying, N. Wang, J.H. Lin, *J. Chem.* **2016**, 1 (2016)
17. E.M. Soliman, S.A. Ahmed, A.A. Fadl, *Arab. J. Chem.* **4**, 63 (2011)
18. S. De, A. Maiti, *Arsenic Removal from Contaminated Groundwater* (The Energy and Resources Institute, New Delhi, 2012), p. 93
19. E.M. Azzam, G. Eshaq, A.M. Rabie, A. Bakr, A.A. Abd-Elal, A. El Metwally, *Int. J. Biol. Macromol.* **89**, 507 (2016)
20. H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, *Chem. Eng. J.* **284**, 557 (2016)
21. T.T. Hong, H. Okabe, Y. Hidaka, K. Hara, *Carbohydr. Polym.* **157**, 335 (2017)
22. A. Moubarik, N. Grimi, *Food Res. Int.* **73**, 169 (2015)
23. P.J. Van Soest, J.B. Roberson, B.A. Lewis, *J. Dairy Sci.* **74**, 3583 (1991)
24. A. Blanco-Flores, A. Colín-Cruz, E. Gutiérrez-Segura, V. Sánchez-Mendieta, D. Solís-Casados, M. Garrudo-Guirado, R. Batista-González, *Environ. Technol.* **35**, 1508 (2014)
25. C. Wang, H. Ge, Y. Zhao, S. Liu, Y. Zou, W. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **423**, 421 (2017)
26. F. Machado, E.C. Lima, I.M. Jauris, M. Adebayo, in *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, ed. by C. Bergmann, F. Machado (Springer, Cham, 2015), pp. 85–105
27. J.L. Guimarães, E. Frollini, C.G. Da Silva, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, *Ind. Crop. Prod.* **30**, 407 (2009)
28. Z. Zhang, L. Moghaddam, I.M. O'Hara, W.O. Doherty, *Chem. Eng. J.* **178**, 122 (2011)
29. M.V. Rapp, G.P. Maier, H.A. Dobbs, N.J. Higdon, J.H. Waite, A. Butler, J.N. Israelachvili, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 9013 (2016)
30. L. Toscano Palomar, A.G. Ayala Bautista, G. Montero Alpírez, L. Cervantes Díaz, R. Torres Ramos, E. Romero Uscanga, M.G. Amado Moreno, Á. García Velázquez, *Rev. Ciencia Tecnol.* **15**, 113 (2015)
31. E.S. Abdel-Halim, *Arab. J. Chem.* **7**, 362 (2014)
32. J. Salcedo Mendoza, J. Galán López, L.M. Pardo Flórez, *Rev. Colomb. Biotecnol.* **14**, 171 (2018)
33. L. Mesa, E. González, E. Ruiz, I. Romero, C. Cara, F. Felissia, E. Castro, *Appl. Energy* **87**, 109 (2010)
34. Y.R. Loh, D. Sujana, M.E. Rahman, C.A. Das, *Resour. Conserv. Recycl.* **75**, 14 (2013)
35. P.F. Pereira, H.C. Voorwald, M.C. Da Silva, A.B. Rego, A.A. Ferraria, M.N. De Pinho, *Cellulose* **21**, 641 (2014)
36. T. Zhong, G.S. Oporto, Y. Peng, X. Xie, D.J. Gardner, *Cellulose* **22**, 2665 (2015)
37. S. Malamis, E. Katsou, *J. Hazard. Mater.* **252**, 428 (2013)
38. S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyy, *Adv. Colloid Interface Sci.* **162**, 39 (2011)
39. C. Tejada, A. Herrera, E. Ruiz, *Ing. Compet.* **18**, 117 (2016)
40. H. Uslu, S. Majumder, *J. Chem. Eng.* **62**, 1501 (2017)
41. H. Mittal, A. Maity, S.S. Ray, *Int. J. Biol. Macromol.* **79**, 8 (2015)
42. B. Noroozi, G.A. Sorial, *J. Hazard. Mater.* **139**, 167 (2007)
43. R.K. Gupta, E. Kennel, K.J. Kim, *Polymer Nanocomposites* (Taylor and Francis, Boca Raton, 2010), p. 48
44. G. Trefalt, S. Behrens, M. Borkovec, *Langmuir* **32**, 380 (2015)
45. T. Bhagavathi Pushpa, J. Vijayaraghavan, S.J. Sardhar Basha, V. Sekaran, *J. Jegan, Ecotoxicol. Environ. Safe.* **118**, 177 (2015)
46. Y.A. El-Reash, A.M. Abdelghany, A.A. Elrazak, *Int. J. Biol. Macromol.* **86**, 789 (2016)
47. J.X. Yu, R.A. Chi, Y.F. Zhang, Z.G. Xu, C.Q. Xiao, J. Guo, *Bioresour. Technol.* **110**, 160 (2012)
48. M. Iqbal, R.A. Khera, *Chem. Int.* **1**, 157 (2018)
49. H. Gupta, P.R. Gogate, *Ultrason Sonochem.* **30**, 113 (2016)
50. S. Ben-Ali, I. Jaouali, S. Souissi-Najar, A. Ouederni, *J. Clean. Prod.* **142**, 3809 (2016)



## Affiliations

**Helen P. Toledo-Jaldin**<sup>1</sup> · **Alien Blanco-Flores**<sup>3,4</sup> ·  
**Gustavo López-Téllez**<sup>2</sup>  · **Alfredo R. Vilchis-Nestor**<sup>2</sup> ·  
**Víctor Sánchez-Mendieta**<sup>2</sup> · **Ernesto Morales-Almaraz**<sup>5</sup> ·  
**Luis Alberto Mejía-Uribe**<sup>5</sup>

- <sup>1</sup> Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, C.P. 50110 Toluca, Mexico State, Mexico
- <sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS), Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200 Toluca, Mexico State, Mexico
- <sup>3</sup> División de Ingeniería Mecánica, Tecnológico de estudios superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-La Marqueza, Km 22, Santiago Tilapa, C.P. 52650 Santiago Tianguistenco, Mexico
- <sup>4</sup> Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2da Sección, C.P. 78210 San Luis Potosí, Mexico
- <sup>5</sup> Departamento de Nutrición Animal, Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, Universidad Autónoma del Estado de México, El Cerrillo Piedras Blancas, C.P. 50090 Toluca, Mexico State, Mexico

# Magnetic sugarcane bagasse composite for atrazine and fluoride removal

Toledo J Helen,<sup>a,b</sup> Blanco-Flores Alien,<sup>c,d</sup> Lopez-Téllez Gustavo,<sup>b</sup> Vilchis-Nestor Alfredo R,<sup>b\*</sup> Nubia Arteaga-Larios<sup>d</sup> and Israel Rodríguez-Torres<sup>d</sup>

## Abstract

**BACKGROUND:** The present investigation focuses on the synthesis and application of a magnetic adsorbent material formed by the agro-industrial waste sugarcane bagasse (SCB). Its application in the removal of fluoride and atrazine demonstrates its properties as a potential adsorbent material for the treatment of contaminated wastewater.

**RESULTS:** The synthesis method proved to be simple and reproducible. The presence and distribution of magnetite and fluoride on the surface of the material were studied by characterization techniques (SEM, EDX, FTIR-ATR). Several specific functional groups were identified which may interact with atrazine and fluoride molecules in the adsorption process. Kinetic results indicated that second- and pseudo-second-order model fitted better for the fluoride and atrazine adsorption processes, respectively. The adsorption processes took place by chemisorption onto heterogeneous surfaces. Isotherm data fitted better to the Langmuir–Freundlich model in both systems; therefore, the process took place by a combination of mechanisms. Cellulose and lignin from sugarcane bagasse contribute in the adsorption process, while magnetite not only improve performance of composite for the removal of the chemical species tested, but also achieve a simple separation process via magnetic interactions' with a common magnet. The adsorption capacities of the composites were 0.5036 mg g<sup>-1</sup> for fluoride and 40.11 mg g<sup>-1</sup> for atrazine.

**CONCLUSION:** The synthesis of the magnetic composite is simple and generates a material that is easy to manipulate and isolate after the process. The affinity of the composite with atrazine is greater than with fluoride; however, the composite can be used in systems with low concentration.

© 2018 Society of Chemical Industry

**Keywords:** magnetite nanoparticles; sugarcane bagasse; atrazine; fluoride

## INTRODUCTION

The three most common forms of iron oxides in nature are magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>1</sup> Magnetite is composed of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and O<sup>2-</sup> species packaged in an inverse spinel structure, where O<sup>2-</sup> ions forming a face-centered cubic lattice, and iron cations occupy interstitial sites.<sup>2</sup>

Magnetite is a magnetic mineral that can be found in nature<sup>3</sup> A synthetic form of magnetite can be produced by different simple methods with a high degree of purity.<sup>4</sup> These methods allow control of magnetite form and size. Nanoparticles of magnetite (MNP) with size <10–20 nm exhibit a form of superparamagnetism.<sup>1</sup> In the presence of a low external magnetic field, nanoparticles tend to exhibit a high magnetization response, which is gradually lost with distance from the magnetic field. This property is characteristic of superparamagnetic materials.<sup>5</sup> Some of the most relevant applications include (but are not limited to): magnetic recording, (photo) catalysis, pigments, ferrofluids, contrast agent for magnetic resonance imaging, drug delivery, adsorption support, anti-tumoral agent and bioseparation.<sup>6</sup> Although magnetite has been used as adsorbent material for fluoride removal,<sup>7</sup> and for other applications,<sup>8</sup> usually it is found as part of composites.<sup>9</sup> Magnetite composites have been used in biomedical applications,<sup>10</sup> catalysis,<sup>11</sup> removal of heavy metals,<sup>12,13</sup> pesticides,<sup>14</sup> and organic compounds,<sup>15,16</sup> and radioactive species.<sup>17</sup>

Lignocellulosic materials, such as those found in agro-industrial waste, have proven to be a good alternative as supports to obtain composite materials due to their abundance and low cost.<sup>14</sup> The use of waste materials obviously is attractive due to their contribution in reducing the costs of their disposal, therefore contributing to environmental protection.<sup>18</sup> Various agricultural wastes have been explored as low-cost adsorbents, including sugarcane bagasse (SCB).<sup>19</sup> This residue, in its natural form, has been shown to have capacity for removal of heavy metals,<sup>20</sup> halogens such as fluoride,<sup>21</sup> and organic molecules such as dyes.<sup>22</sup> A magnetic modified SCB was prepared by Yu *et al.*<sup>19</sup> to study its adsorption

\* Correspondence to: V-N Alfredo R, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS), Carretera Toluca-Atacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México. E-mail: arvilchisn@uamex.mx

a Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca, México

b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS), Toluca, México

c División de Ingeniería Mecánica, Tecnológico de Estudios Superiores de Tlanguistenco, Santiago de Tlanguistenco, México

d Instituto de Metalurgia – Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

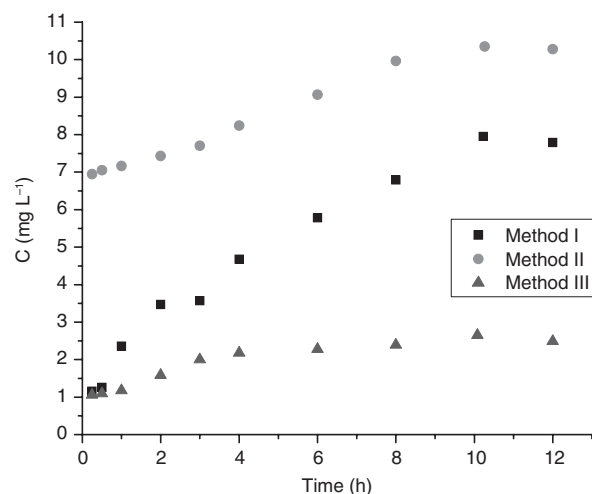
and desorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . Those experiments showed that the prepared magnetic sorbent had good adsorption performances for heavy metal ions, including high adsorption capacity and rapid adsorption rate. To the best of our knowledge, this kind of composite has not yet been applied to the removal from aqueous solutions of fluoride or atrazine, two pollutants that have been found to alter water quality, representing a risk for the aquatic environment and human health.

Fluoride was routinely added to drinking water because small concentrations of it could be helpful for teeth care. However, a high concentration can be dangerous to human health:<sup>23</sup> dental fluorosis is a sign that fluoride concentration, in the human body, has reached harmful levels.<sup>24</sup> Therefore, high concentrations of this halogen in water should be considered an alarming problem.

Some pesticides, including atrazine, are applied and marketed without any restriction in some countries.<sup>25</sup> Atrazine has been prohibited in Europe since 2010 due to its toxicity. However, it can still be found as noxious waste.<sup>26</sup> On the one hand, atrazine is associated with birth defects<sup>27</sup> and a significant increase in the prevalence of small-for-gestational-age (SGA) babies in humans.<sup>28</sup> On the other, it causes an oestrogenic effect in sexually mature female European quail<sup>29</sup> and is considered an endocrine disruptor on fish.<sup>30</sup>

Several techniques have been used for atrazine and fluoride removal, some of which can be expensive<sup>31</sup> or polluting.<sup>32</sup> Adsorption is an excellent alternative to be used for water decontamination processes since it is low-cost, ecofriendly and easy to implement from laboratory level to industrial scale. Therefore, many different kinds of materials and composites have been used as adsorption materials in processes for fluoride and atrazine removal. A laminated Yttrium-based nanocomposite with high surface area prepared for fluoride removal had an adsorption capacity calculated by the Langmuir isotherm model of  $31.0 \text{ mg g}^{-1}$ .<sup>33</sup> Chen *et al.*<sup>34</sup> prepared a novel tri-metal nanocomposite by a co-precipitation process. They studied the process at three different temperatures with a maximum adsorption capacity of  $47.2 \text{ mg g}^{-1}$  at  $35^\circ\text{C}$ . Atrazine removal by natural and  $H_2SO_4$ - and  $NaOH$ -modified bentonite was reported by Ajala *et al.*<sup>35</sup>, giving removal capacities of 76.92, 125.0 and  $111.1 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively. Zeolites and activated carbon (C) are the most proven materials, with or without modification, for atrazine removal, but a new generation of materials has increasingly being used for this task. Metal organic frameworks ZIF-8, UiO-66 and UiO-67 were applied by Akpınar *et al.*<sup>36</sup> with capacities of 6.78, 2.57,  $10.96 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively. Removal of fluoride and atrazine by magnetic materials also has been reported by Dewage *et al.*<sup>37</sup> and Ali *et al.*<sup>38</sup> In the first case MNP were dispersed on Douglas fir biochar to make a composite for fluoride ion removal using magnetic separation, giving a Langmuir maximum capacity of  $9 \text{ mg g}^{-1}$ . In the second case, an iron nanoparticles composite delivered a maximum adsorption capacity of  $12.2 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Many industries use the adsorption process for treating effluents to remove organic and inorganic pollutants,<sup>39</sup> so the demand for low cost and environmental friendly adsorbent materials is evident. Therefore, the purpose of the present research is to study the feasibility of utilizing a SCB magnetic biocomposite (MBo) as a low-cost adsorbent material for fluoride and atrazine removal. Adsorption kinetics were studied, and desorption of iron ions from the composite, during the adsorption process, was analyzed and quantified. This parameter is significant because a high concentration of iron in water could become another environmental pollution problem. MBo were prepared by a co-precipitation



**Figure 1.** Desorption of Fe from  $MB_0$  synthesized by three methods as a function of time (10 mg of  $MB_0$  in 5 mL of water at room temperature, stirred over 24 h).

process to load MNP on the surface of the bagasse. The materials were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), and X-ray diffraction (XRD).

## MATERIALS AND METHODS

### Reagents

The chemical reagents used in this study were analytical grade, were purchased from Sigma-Aldrich, México and used as received.  $NaOH$ ;  $C_2H_5OH$ ;  $NH_4OH$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  and  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  Atrazine was obtained from SYFATEC S.A. de C.V. (Tlanepantla, México) and was used without further purifications. All necessary dilutions were done with deionized water. The working standard solution of fluoride (Thermo Fisher Scientific) was used for the fluoride adsorption experiments.

### Synthesis of MNP

The MNP were synthesized by the conventional co-precipitation method.<sup>6</sup> In a typical synthesis: 50 mL of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $FeCl_3$  and 50 mL of  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $FeCl_2$  were mixed for 30 min under mechanical stirring in nitrogen atmosphere. Then, 50 mL of  $3.5 \text{ mol L}^{-1}$   $NaOH$  was added drop-wise under stirring and constant inert atmosphere. The color of the reaction changed immediately but was continually stirred for 1 h, until the reaction was completed. Then a black precipitate containing MNP was separated using a magnet. MNP were washed repeatedly with deionized water and dried.

### Preparation of SCB

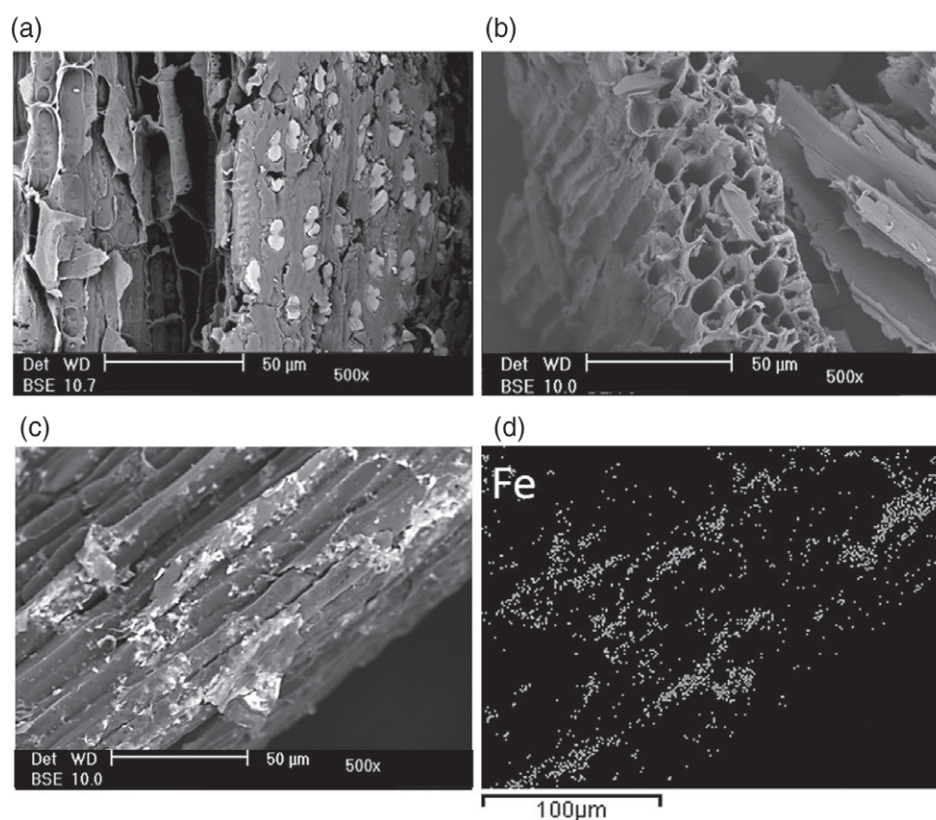
Natural SCB was obtained from a local juice center in Veracruz, Mexico. The material was sun-dried for 5 days, followed by milling and sieving process through  $40\text{--}50 \mu\text{m}$ . The SCB was pretreated in order to avoid possible contaminants, sugars and wax by washing with a  $C_2H_5OH$  solution at 10% v/v for 24 h, at room temperature and magnetic agitation. Then the SCB was filtered and dried before use and labeled as  $B_0$ .

### Magnetic sugarcane bagasse ( $MB_0$ ) preparation

$MB_0$  was synthesized according to three methods:

#### Method I

First, a 50 mL  $FeCl_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) solution and 50 mL  $FeCl_2$  ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) were mechanically stirred in a nitrogen atmosphere



**Figure 2.** (a) Representative SEM micrographs of natural SCB; (b) treated bagasse  $B_0$ ; (c) magnetic bagasse  $MB_0$ ; and (d) EDS chemical mapping of Fe on the  $MB_0$ , scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .

for 30 min. Then, 2 g  $B_0$  was added, the mixture was stirred for another 30 min and the nitrogen atmosphere was maintained. Finally, 50 mL NaOH solution ( $3.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) was added drop-wise to the mixture, while maintaining mechanical stirring and nitrogen atmosphere.

#### Method II

First, 50 mL  $\text{FeCl}_3$  ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) solution and 50 mL  $\text{FeCl}_2$  ( $0.025 \text{ mol L}^{-1}$ ) were stirred in a nitrogen atmosphere. Then, 2 g  $B_0$  was added and the mixture was stirred for 30 min. Finally, 50 mL NaOH solution ( $1.75 \text{ mol L}^{-1}$ ) was added drop-wise to the mixture.

#### Method III

First, 50 mL  $\text{FeCl}_3$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) solution and 50 mL  $\text{FeCl}_2$  ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) were stirred in a nitrogen atmosphere. Then, 4 g  $B_0$  was added and the mixture was stirred for 30 min. Finally, 50 mL NaOH solution ( $3.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) was added drop-wise to the mixture, while maintaining mechanical stirring and nitrogen atmosphere.

In the three methods, the color of bulk solutions changed from orange to black immediately. Mixtures were stirred at  $80^\circ\text{C}$  for 30 min. The  $MB_0$  was washed with distilled water and with EDTA solution ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) to remove the absorbed iron ions, and then with distilled water to neutralize pH.<sup>40</sup> Washed  $MB_0$  was oven-dried at  $50^\circ$  and stored until further use.

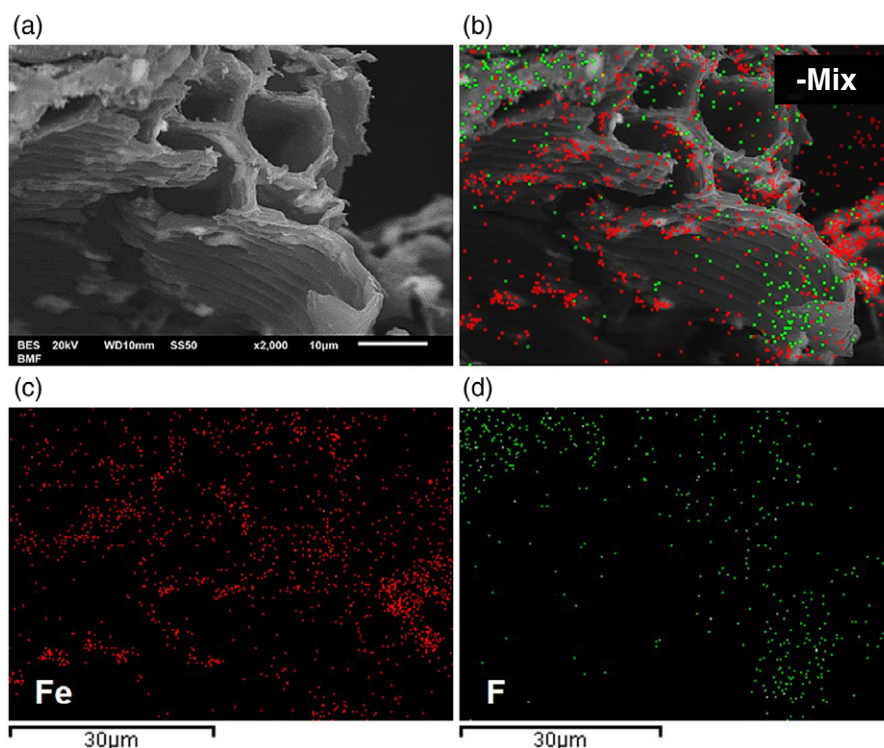
#### Desorption of Fe as a function of time

Desorption experiments of Fe were conducted under static conditions by the batch equilibrium technique, by adding 10 mg  $MB_0$

(synthesized by the three methods mentioned above) to 5 mL deionized water with constant stirring at room temperature. At 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 16, 20 and 24 h, the composite  $MB_0$  was isolated with a magnet. Metal content in the suspensions were determined using an atomic absorption spectrometer Philips model PV9100X with a hollow cathode lamp, and a deuterium background corrector using an air-acetylene flame.

#### Characterization

The material phases were identified by XRD analysis performed on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer equipped with a  $\text{CuK}$  radiation source (Karlsruhe, Germany). The nitrogen adsorption-desorption isotherms of the cellulosic support and the composite were determined on an ASAP 2024 Micromeritics device (Georgia, USA), in order to determine the surface area, pore volume and average pore size. A JEOL (Akishima, Japan) microscope model JEM2100 operated at an accelerating voltage of 200 kV with a  $\text{LaB}_6$  filament was used to produce TEM micrographs. The surface morphology was investigated by SEM using a Philips XL-30 (Amsterdam, Netherlands) equipped with a Tungsten gun. In addition, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses were carried out in order to obtain chemical composition maps of the different observed sample zones. To elucidate the functional groups present in atrazine, bagasse and the composite after and before the adsorption process, FTIR spectra were recorded in the  $4000$  to  $400 \text{ cm}^{-1}$  region at room temperature by a Bruker (model Tensor-27) FTIR-ATR infrared spectrometer (Ettlingen, Germany). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) wide and narrow spectra were acquired on a JEOL (Akishima, Japan) device model JPS-9200.



**Figure 3.** (a) SEM micrograph of MB<sub>0</sub> after F adsorption; (b) EDS chemical mapping of the Fe and F on the MB<sub>0</sub> after F adsorption, scale bar = 30 μm; (c) and (d) Individual EDS maps showing Fe and F distribution respectively, after the adsorption process.

### Adsorption as a function of time

Adsorption experiments of atrazine were conducted under static conditions by the batch equilibrium technique by adding specified volumes of MB<sub>0</sub> to 5 mL of 30 mg L<sup>-1</sup> pesticide solutions with constant stirring at room temperature. At 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 16, 20 and 24 h after contact, MB<sub>0</sub> were separated from the liquid phase (supernatant) by a magnetic field. The pH values of the solutions were between 6.5 and 7.5. The concentrations in the suspensions were determined by a spectrophotometer (UV–visible Perkin Elmer Lambda 10) at 220 nm.

The fluoride kinetic experiments were carried out at a concentration of 3 mg L<sup>-1</sup> with 1 g MB<sub>0</sub> in 200 mL of the solution over a 24 h time interval. The pH values were between 6.8 and 7.09. At certain time intervals, an aliquot of this solution was taken, and the fluoride concentrations were quantified with a selective ion electrode for fluorine, from Thermo Scientific Orion Model 9609BNWP. The ionic strength was controlled with a buffer solution to remove interfering ions.

All data were analyzed using several mathematical kinetic models: pseudo-first-order [Eqn (1)], pseudo-second-order [Eqn (2)] and second-order [Eqn (3)]. The model-fitting and graphics were accomplished using ORIGIN 8.0 software.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

where  $q_t$  and  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) are the adsorption capacity of the adsorbent at equilibrium and at time  $t$  theoretical and experimental,

respectively;  $k_1$  (h<sup>-1</sup>) and  $k_2$  (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) are the constant rate coefficients for the pseudo-first and pseudo-second order models, respectively; and  $\alpha$  (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) and  $\beta$  (g mg<sup>-1</sup>) are the initial adsorption rate, and the activation energy for chemisorption, respectively.<sup>41</sup>

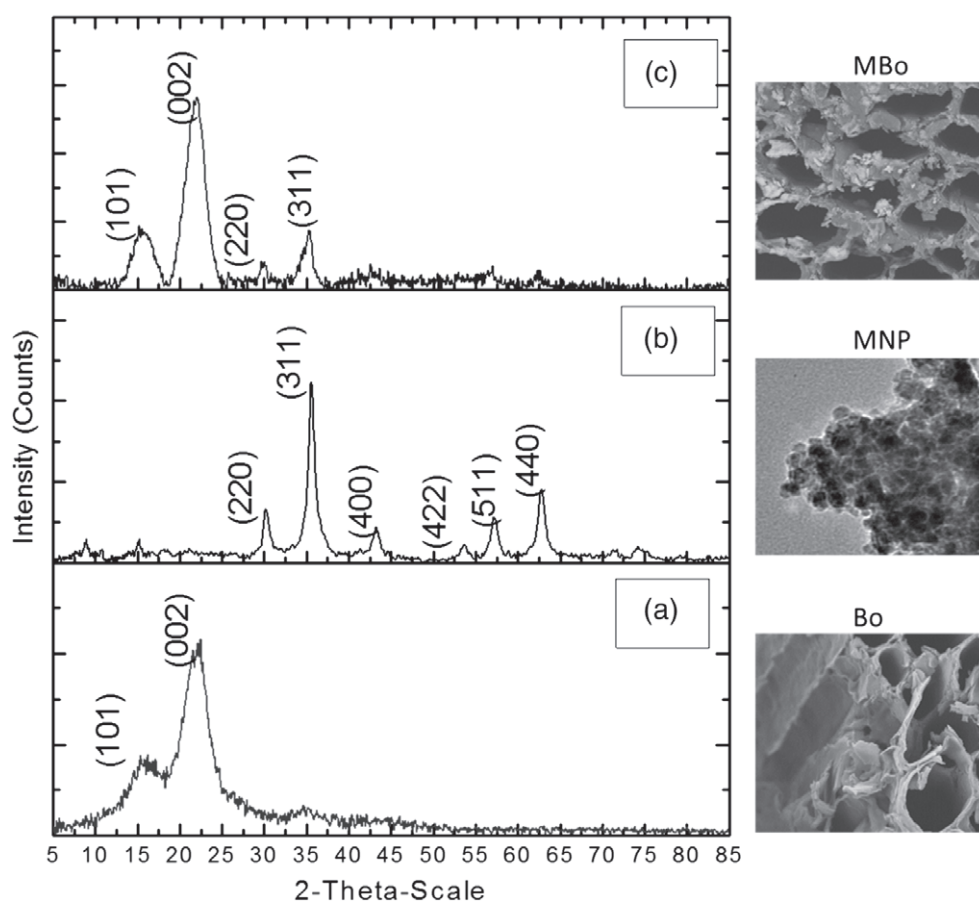
### Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of atrazine on MB<sub>0</sub> were determined under the same kinetic conditions. Solutions at different concentrations were prepared, ranging from 10 to 100 mg L<sup>-1</sup>. Afterwards; 5 mL of each solution were individually agitated with MB<sub>0</sub> at the equilibrium time established previously. Next, the mixtures were separated and the solutions were analyzed by a UV-visible spectrophotometer. Fluoride solutions were prepared at a range of concentrations (1–30 mg L<sup>-1</sup>), and 10 mL of each were put in contact with MB<sub>0</sub> materials, and stirred for the equilibrium time at room temperature. Then concentrations of fluoride in the liquids were determined.

The amounts of adsorbed atrazine and fluoride per gram of adsorbent material were calculated and a plot of  $q_e$  as a function of  $C_e$  was built. The experimental equilibrium adsorption data were tested using the two-parameter Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubini–Radushkevich isotherm equations, and the three-parameter Langmuir–Freundlich (SIP) equation.

## RESULTS AND DISCUSSION

The three magnetic materials were prepared under the same conditions of temperature, contact time and stirring velocity, and solutions were prepared with the same water and reagents. All conditions were maintained as constant as much as possible. By reducing the concentrations of the reactive solutions from



**Figure 4.** (a) XRD patterns of bagasse (Bo), (b) MNP and (c) MB<sub>0</sub>. The inset of each pattern shows a representative SEM image of Bo, MNP and MB<sub>0</sub>, respectively.

Method I for Method II, we aimed to produce a material with sufficient magnetic response to be removed by a magnetic field after the process while reducing the cost of synthesis. For the same purpose, the concentrations of Method I were kept the same but the mass of SCB for modification was doubled. The color of the resulting MB<sub>0</sub> from methods I and II was black, revealing a higher quantity of nanoparticles than that from Method III. Magnetic response of MB<sub>0</sub> from Method III was not as expected and thus, taking into consideration the desorption of Fe from each material, it was decided to use only the MB<sub>0</sub> from Method I.

#### Desorption of Fe as a function of time

Evaluating the amount of Fe desorbed during the process is important, as the maximum permissible Fe concentration for water discharge to the public sewer system is 25 mg L<sup>-1</sup>.<sup>42</sup> If Fe desorption exceeds this limit, then the process would not be environmentally friendly as Fe would be a new source of water pollution. This also is a significant parameter in case of material regeneration and reuse.

Figure 1 shows desorption of Fe over time from magnetic composites synthesized by three different methods. The Fe concentration in the solutions gradually rose: after 10 h it remained constant for the materials synthesized by methods I and II, whereas equilibrium was achieved at 4 h for material synthesized by Method III. The concentrations at these points were approximately 7.93, 10.4 and 2.20 mg L<sup>-1</sup> for methods I, II and III, respectively.

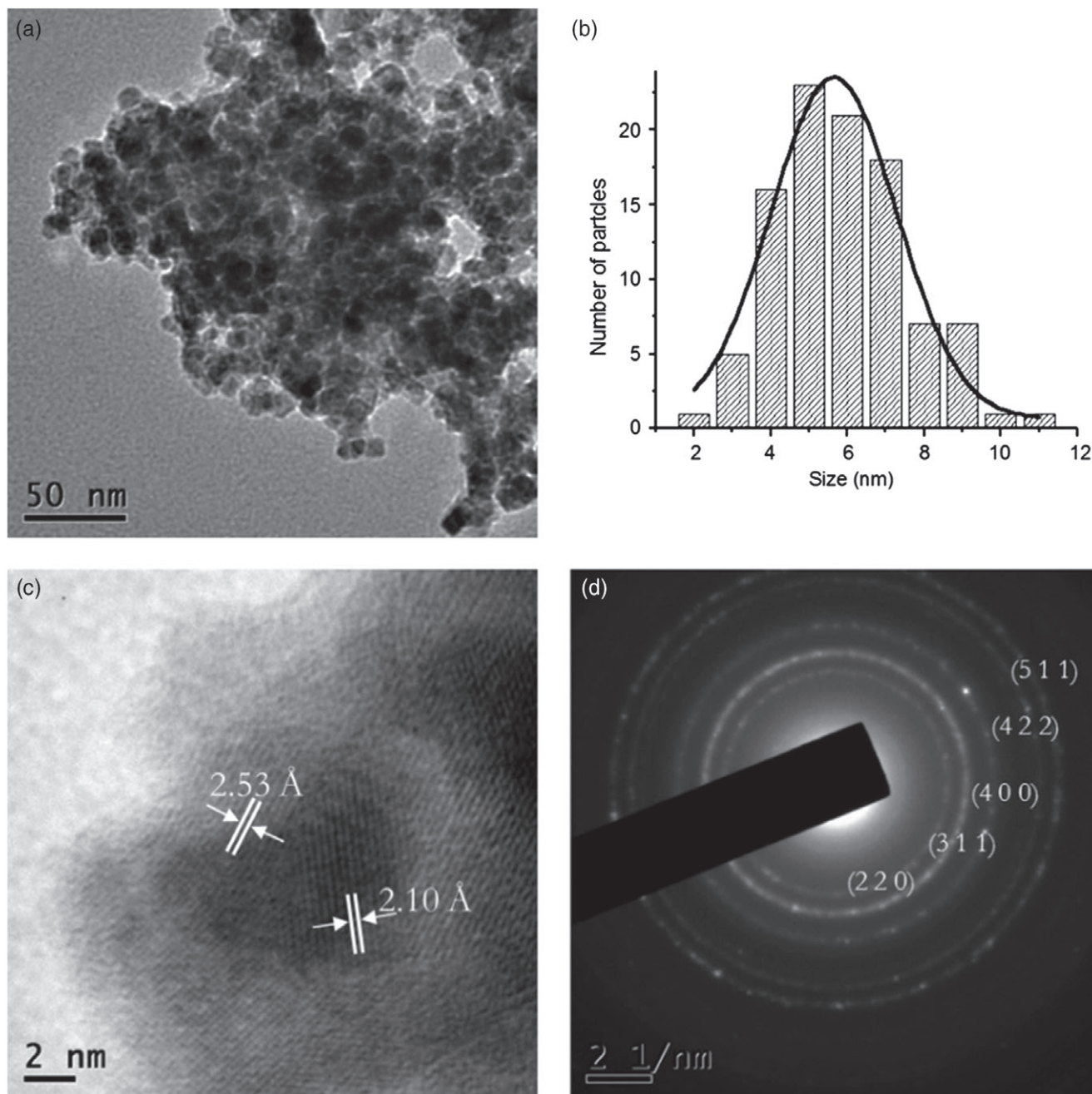
As can be seen, in none of the cases did Fe desorption exceed the allowable limit mentioned above. The material obtained from

method III was discarded as candidate for the adsorption experiments, due to its low magnetic response despite this composite showed the lowest desorption of Fe ions. By doubling the SCB mass in Method III, the amount of supported magnetite decreased so that its low magnetic response did not meet the objective of the synthesis.

Desorption of Fe from material from Method II was higher than that from method I, even though the amount of magnetite supported should be lower as concentrations used were halved. This phenomenon can be attributed to the magnetic characteristics of MNP. When there is a greater number of nanoparticles on the material, they attract each other with greater strength, and desorption of Fe ions decreases. Material synthesized by Method I was thus chosen, based on its visual magnetic response and the analysis of the desorption process. Because it was established that the composite desorbed Fe during the adsorption process, it will be important to perform a more specific study of the material regeneration capabilities as reported for magnetic composites.<sup>43</sup>

#### Material characterization

Figure 2(a) shows the micrograph of the natural SCB. Morphologically, it is a very heterogeneous material with channels and pores of different sizes and shapes; having had no treatment or pre-wash, blocked pores and closed channels can be observed. In Fig. 2(b), channels and pores are unblocked after treatment with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, corresponding to B<sub>0</sub>. Nanomagnetite on the composite MB<sub>0</sub> can be observed outside the channels in Fig. 2(c).



**Figure 5.** (a) Representative TEM micrograph of the MNP, (b) size distribution histogram of MNP, (c) MNP examined under high-resolution TEM, and (d) their electron diffraction pattern (SAED).

Chemical mapping of Fe shows the distribution of magnetite on SCB in Fig. 2(d).

Figure 3(a) shows the micrograph of MB<sub>0</sub> after fluoride adsorption. The composite does not show any significant changes on the surface. The chemical mapping of Fe and fluorine (F) in Fig. 3(b) indicates the distribution of both elements; Fe is represented in red [Fig. 3(c)] and F in green [Fig. 3(d)]. These elements are deposited in different areas on the surface but some interaction between magnetite nanoparticles and fluoride ions are possible, which was confirmed by XPS analysis.

In Fig. 4(a), diffraction peaks at 15.6° and 22.2° are assigned to the reflection from the crystallographic planes (101) and (002) that represent the typical XRD pattern for cellulose or for other

lignocellulosic materials. XRD measurement was used to identify the crystalline structure of magnetite nanoparticles. Figure 4(b) shows characteristic peaks at  $2\theta = 30, 35, 43, 54, 57$  and  $62^\circ$ , corresponding to (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) and (4 4 0) Bragg reflections, respectively (JCPDS card no. 19-0629), which can be indexed on the basis of the inverse cubic spinel structure of magnetite. The absence of the characteristic peaks of maghemite [Fe(II)-deficient magnetite], ranging from a  $2\theta$  angle of  $20^\circ$  to  $30^\circ$ , verifies that the main phase corresponds to magnetite.<sup>41</sup> The peaks at  $30$  and  $35^\circ$  were still observed in the prepared composite MB<sub>0</sub> [Fig 4(c)], indicating successful synthesis of magnetite crystals on the SCB surface.

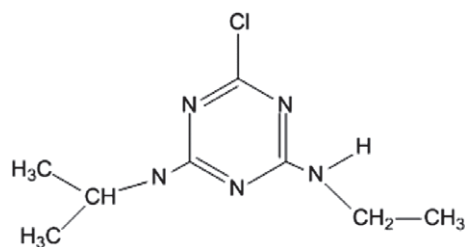


Figure 6. Chemical structure of atrazine.<sup>67</sup>

The Debye–Scherrer equation [Eqn (4)] was used for determining the average crystal particle size of the MNP.<sup>44</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

where  $K$  is a constant related to the Miller index of crystallographic planes (assigned a value of 0.9),  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\theta$  is half the diffraction angle and  $\beta$  is the angular width (in radians) at half-maximum intensity. MNPs had average diameters of c. 5 nm, which is in agreement with the results of TEM.

The BET surface area of MB<sub>0</sub> was found to be 45.7023 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> with an average pore width of 63.3 nm, and therefore could be classified as a macroporous material. SEM revealed such porosity in the SCB before and after nanoparticle deposition. The total pore volume was 0.047 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and in general the material is mesoporous, which allows not only the adsorption of small molecules such as fluoride, but also big ones such as atrazine.

A representative TEM micrograph is shown in Fig. 5(a), where semispherical nanoparticles can be seen. They formed agglomerates despite the fact that MNPs were dispersed by ultrasonication. This behavior is due to the magnetic property of the nanoparticles, which attracted each other. This also was associated to desorption of Fe. Small particles with diameters between 2 and 11 nm were identified [Fig. 5(b)]. High-resolution TEM results confirmed the structural nature of the obtained nanoparticles [Fig. 5(c)]. The lattice spaces of 2.1 and 2.53 Å, according to XRD results, correspond to (400) and (311) Bragg reflection, respectively (JCPDS card no. 19-0629). More details were obtained from selected area electron diffraction (SAED) pattern, inset in Fig. 5(d). It also shows the crystalline nature of MNPs, and the typical crystal structure of magnetite, because interplanar distances and diffraction indexes agreed with the standard JCPDS card no. 19-0629.

Atrazine's chemical structure is shown in Fig. 6. The infrared spectra of B<sub>0</sub> is given in Fig. 7(a). The strong signal at 3340 cm<sup>-1</sup> is typical of cellulose<sup>46</sup> hemicellulose and lignin, corresponding to the presence of stretching vibration –OH.<sup>47</sup> Bands at 2913 cm<sup>-1</sup> are characteristic of C–H stretching vibration of methyl groups of lignin. The signal, between 1603 and 1608 cm<sup>-1</sup>, is due to carboxylic groups, present in lignin and hemi-cellulose. Four weak bands around 1450, 1500, 1580 and 1600 cm<sup>-1</sup> represent the C=C vibration in the aromatic rings of lignin. The strong signal at 1039 cm<sup>-1</sup> represents the C–O vibration.

In Fig. 7(b) the spectra of MB<sub>0</sub> is very similar to the spectra of B<sub>0</sub>; however, the signal around 567 cm<sup>-1</sup> is defined more clearly. This band corresponds to the stretching vibrations of Fe–O bonds, which may suggest the presence of magnetite on the surface of the material.<sup>48</sup>

Figure 7(c) presents the spectra of atrazine. The signal at 3253 cm<sup>-1</sup> is for the symmetrical N–H stretching vibration that corresponds to the secondary amine groups of isopropyl and ethyl

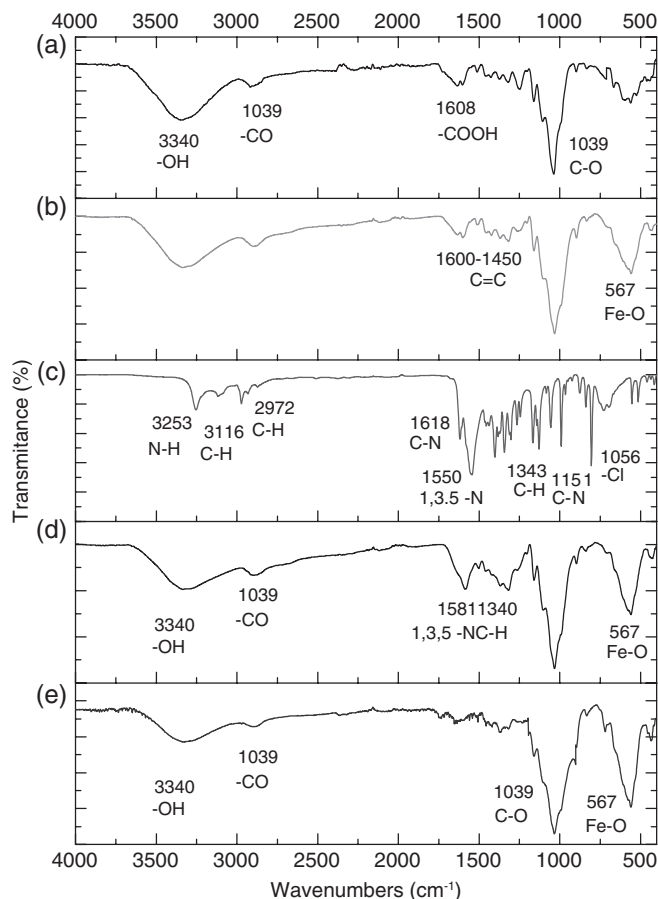


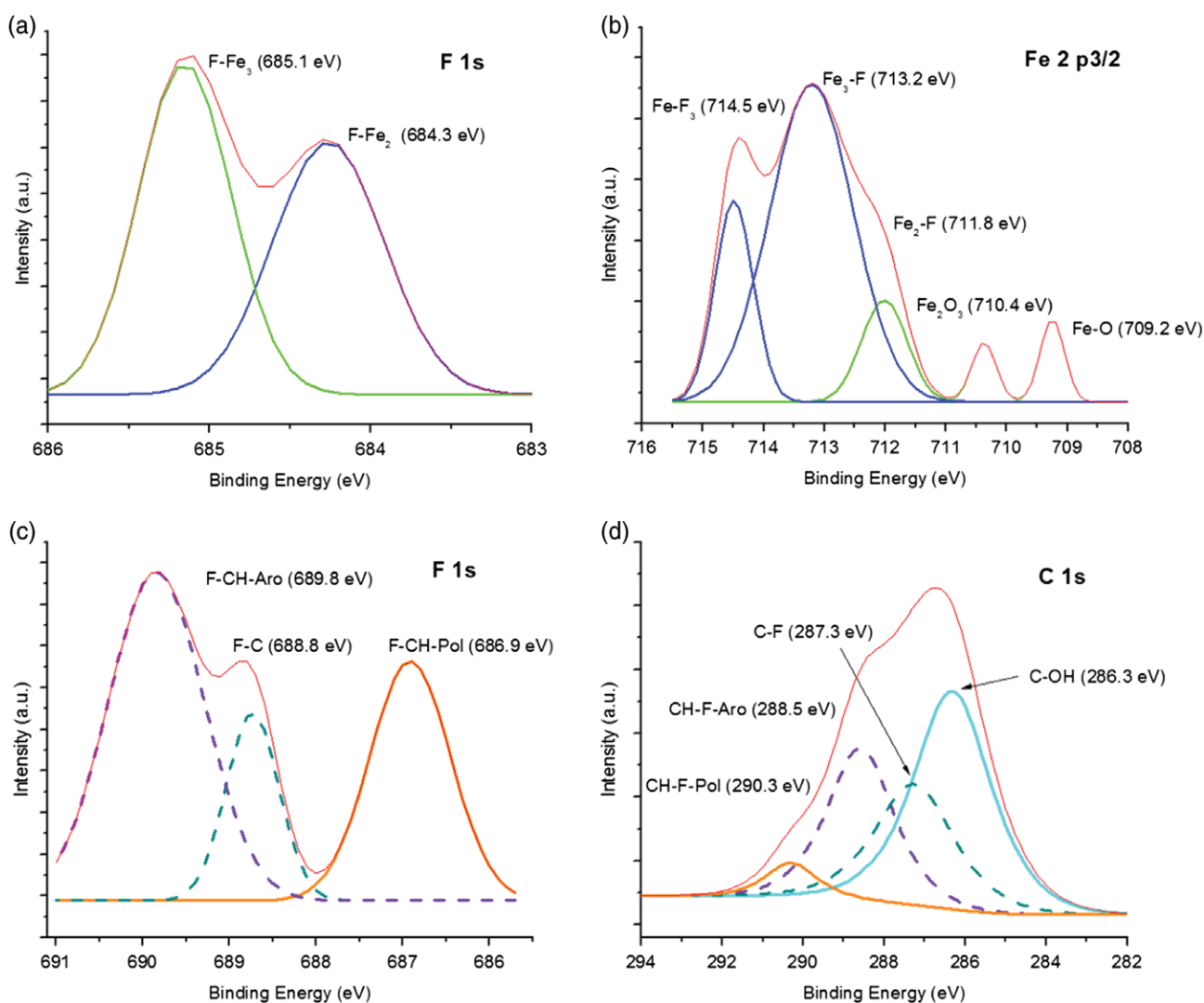
Figure 7. (a) FTIR spectra of bagasse B<sub>0</sub>, (b) MB<sub>0</sub>, (c) atrazine, (d) MB<sub>0</sub> after atrazine adsorption and (e) MB<sub>0</sub> bagasse after fluoride adsorption.

side chain. The stretching vibration C–H linked to the amine in the two branched chains is at 3116 cm<sup>-1</sup>. However, the stretching vibration of C–H corresponding to alkanes is at 2972 cm<sup>-1</sup>.<sup>49</sup> At 1618 cm<sup>-1</sup> it is common to find the stretching vibration of C–N. The strong ring-stretching bands at 1550 and 1410 cm<sup>-1</sup> correspond to three N atoms replacing the 1, 3 and 5 –CH groups in the benzene ring of triazines.<sup>50</sup> At 1343 cm<sup>-1</sup>, the C–H bending vibration of methyl groups can be seen. The stretching vibration for C–N is at 1151 cm<sup>-1</sup>. At 1056 cm<sup>-1</sup> there is a signal related to the aromatic chlorine stretch.

After the adsorption of atrazine in MB<sub>0</sub> a small change can be observed around 1581 and 1540 cm<sup>-1</sup> [Fig. 7(d)]. This slight increase in the signals could be related to the characteristic bands of atrazine. The signals between 2972 and 3253 cm<sup>-1</sup> corresponding to atrazine are overlapped by the most relevant signals of MB<sub>0</sub>. However, not every signal was expected to show up in the spectra because the removal process was established as a chemical adsorption. It means that some changes in the atrazine molecule were expected.

In Fig. 7(e), the MB<sub>0</sub> spectra after the adsorption of fluoride was analyzed. According to Mahapatra *et al.*<sup>51</sup> the signal of C–Cl stretching appears from 850 to 550 cm<sup>-1</sup>. The band in the region 1300–1150 cm<sup>-1</sup> is associated with the symmetrical stretching of –CF group.<sup>52</sup> Therefore, the chemical sorption of this halogen could be identified in this region but the characteristic signals of the composite MB<sub>0</sub> overlap the fluoride signals. However, there are some differences in the intensity and width of the signals





**Figure 8.** XPS spectra of MB<sub>0</sub> after fluoride adsorption: F 1s from 686 to 683 eV (a), F 1s from 691 to 686 eV (c), Fe 2p<sub>3/2</sub> (b), and C 1s (d).

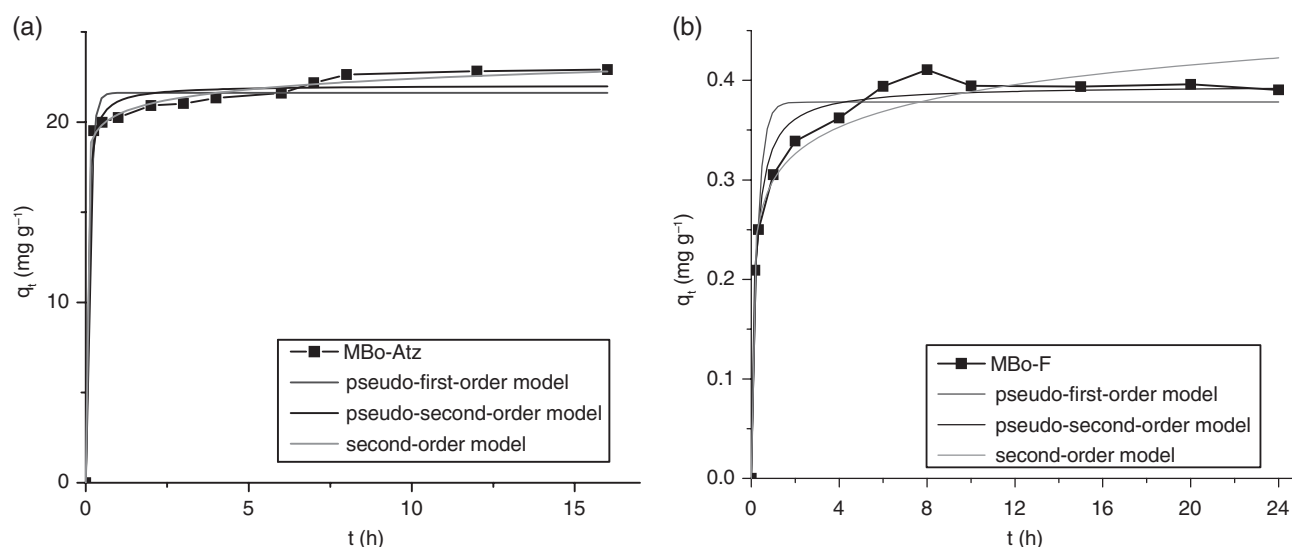
at 1039 and 567 cm<sup>-1</sup> associated with Bo and the Fe–O bond, respectively. They may be attributed to the adsorption of fluoride on the material.

Figure 8 shows XPS spectra of MB<sub>0</sub> after fluoride adsorption; Fig. 8(a) and (b) show the F 1s region, after curve-fitting. Two different chemical environments for fluoride resulted; both signals are related to the interaction between Fe and MNPs. These signals result from an interaction of the analyte with the two different oxidation states of Fe, which was something expected because they form part of the magnetite structure. Interactions of F with C, which is the main component of SCB molecules, are visible in Fig. 8(b). Interactions of polymeric chains (Pol) of –CH, aromatic (Aro) –CH and F–C interactions with lignin and cellulose may take place. In order to confirm the interaction signals, curve-fitting spectra of Fe 2p<sub>3/2</sub>, and C1s are presented in Fig. 8(c) and (d), respectively. In case of Fe 2p<sub>3/2</sub> spectra, not only is the signal related to F present, but also characteristics signals of magnetite. For the C 1s region, there are four signals after curve fitting that can be related to the hydroxyl group (C–OH) from SCB, components such as lignin and cellulose, and also three interactions of F with C, which are in good agreement with the signals observed and discussed before in the F 1s region.

### Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of atrazine on MB<sub>0</sub> are illustrated in Fig. 9(a). The adsorption rate in the composite was rapid during the first minutes and equilibrium was achieved at 7 h. The characteristic active sites of the material may have had greater affinity for the pesticide than for the fluoride ions, leading to the high adsorption rate. Atrazine adsorption kinetic parameters of these models are given in Table 1. It can be seen from the statistic values of *R*<sup>2</sup>, RSS and  $\chi^2$  that the adsorption process follows the pseudo-second-order model. The best-fitting models suggest that the present adsorption process is a chemisorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons<sup>53</sup> between the composite and atrazine molecules. According to the pseudo-second-order model, the process takes place on a very heterogeneous surface. This result was corroborated with the micrographs of SEM and the spectra of FTIR, where an heterogeneous morphology was observed, and many different kinds of functional groups were established.

For the adsorption of fluoride [Fig. 9(b)], the equilibrium time was 6 h, which is faster than when MB<sub>0</sub> was applied to remove atrazine. This may indicate that as the fluoride molecule is smaller than the atrazine molecule, it can reach the adsorption sites in



**Figure 9.** Adsorption kinetics of atrazine (a) and fluoride (b) onto MB<sub>0</sub> by using mathematical models (10 mg mass in 5 mL of 30 mg L<sup>-1</sup> atrazine, not adjusted pH 6.5–7.5, room temperature; 1 g mass in 200 mL of 3 mg L<sup>-1</sup> of fluoride, not adjusted pH 6.8–7.09, room temperature).

**Table 1.** Kinetic parameters of atrazine and fluoride adsorption by MB<sub>0</sub>

Model <sup>a</sup>	Parameter <sup>b</sup>	Atrazine <sup>c</sup>	Fluoride <sup>c</sup>	Model <sup>a</sup>	Parameter <sup>b</sup>	Atrazine <sup>c</sup>	Fluoride <sup>c</sup>
<b>Pseudo-first-order</b>	$q_e$	21.63	0.3782	<b>Pseudo-second-order</b>	$q_e$	22.04	0.3950
	$k_1$	8.774	3.644		$k_2$	1.083	13.47
	$R^2$	0.9765	0.9339		$R^2$	0.9878	0.9807
	RSS	9.226	$9.470 \times 10^{-3}$		RSS	4.806	$2.760 \times 10^{-3}$
	$\chi^2$	0.9226	$9.468 \times 10^{-4}$		$\chi^2$	0.4806	$2.758 \times 10^{-4}$
<b>Second-order</b>	$\alpha$	2.030	86.29				
	$\beta$	1.169	25.76				
	$R^2$	0.9981	0.9726				
	RSS	0.7416	$3.920 \times 10^{-3}$				
	$\chi^2$	$7.416 \times 10^{-2}$	$3.925 \times 10^{-4}$				

<sup>a</sup> Mathematical models applied to isotherm data.  
<sup>b</sup> Mathematical parameters from models.  
<sup>c</sup> Atrazine removal results from mathematical models.  
<sup>d</sup> Fluoride removal results from mathematical models.  
 $q_e$ , adsorption capacity of the adsorbent at equilibrium time  $t$  (mg g<sup>-1</sup>);  
 $k_1$ , constant rate coefficients for the pseudo-first-order model (h<sup>-1</sup>);  
 $k_2$ , constant rate coefficients for the pseudo-second-order model (g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>);  
 $\alpha$ , initial adsorption rate (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>);  
 $\beta$ , activation energy for chemisorption (mg g<sup>-1</sup>).

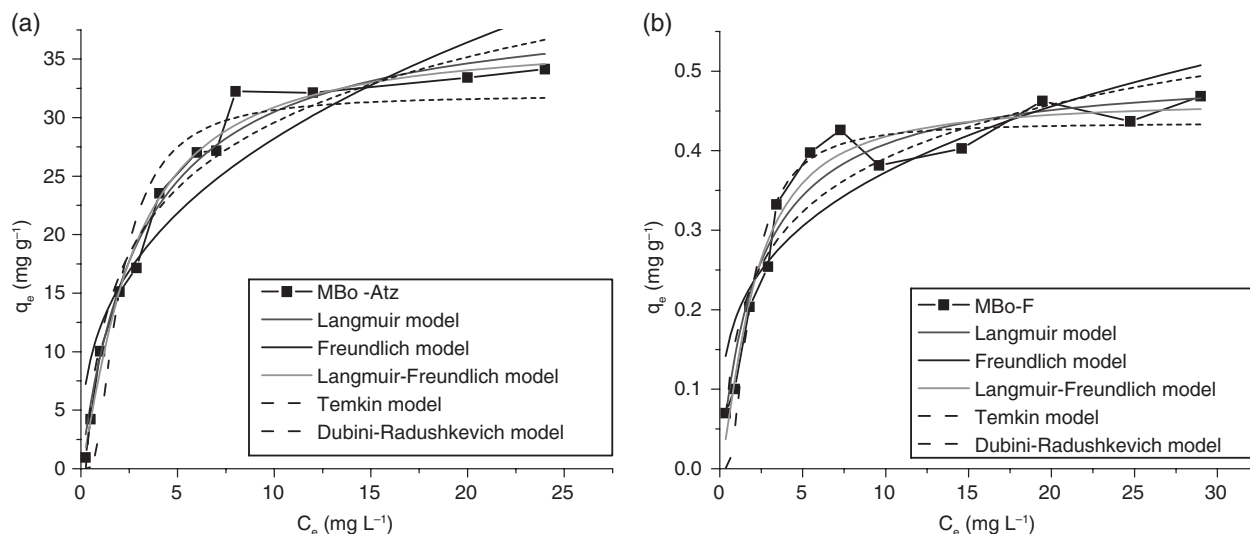
less time. Fluoride spreads faster toward the adsorption sites of the material than atrazine by the size of molecules. After the application of the mathematical models as mentioned above, it was determined that the systems is best described with the pseudo-second-order model (Table 1), pointing out that the adsorption process was a chemisorption.

### Adsorption isotherm

The adsorption isotherms of atrazine and fluoride removal [Fig. 10(a) and (b)] were built at the equilibrium time. Adsorption capacities were established using the model of Langmuir because it is based on the idea of a homogenous monolayer surface phase. The equilibrium factor  $R_L$  calculated with the initial concentration and the Langmuir constant indicates unfavorable adsorption if  $R_L > 1$ , favorable if  $0 < R_L < 1$ , and irreversible if  $R_L = 0$ .<sup>54</sup> The value

for atrazine adsorption is 0.24 and 0.70 for fluoride, and therefore the adsorption is favorable in each case.

The Freundlich model describes an adsorption process in multilayers on heterogeneous surfaces, where interactions of adsorbed molecules can take place.<sup>55</sup> The Sip (Langmuir–Freundlich) isotherm is more suitable to explain the adsorption process on a heterogeneous surface. It predicts the Freundlich isotherm at low adsorbate concentrations, and the monolayer adsorption capacity of the Langmuir isotherm at high concentrations.<sup>56</sup> This model better predicted the adsorption behavior of atrazine and fluoride on MB<sub>0</sub>. Statistics parameters fit better with this model and the characterization of the composite presumes its heterogeneous nature. The Temkin isotherm is an extension of the Langmuir model, which considers variations in the enthalpy of adsorption.<sup>57</sup> Due to adsorbate–adsorbent interactions the energy of the adsorption decreases linearly.<sup>54</sup> The Dubini–Radushkevich model assumes



**Figure 10.** Isotherms of atrazine (a) and fluoride (b) onto MB<sub>0</sub> by using mathematical models (10 mg mass in 5 mL of 10–100 mg L<sup>-1</sup> atrazine, not adjusted pH 6.5–7.5, room temperature; 1 g mass in 200 mL of 1–30 mg L<sup>-1</sup> of fluoride, not adjusted pH 6.8–7.09, room temperature).

**Table 2.** Isotherms parameters of atrazine and fluoride adsorption by MB<sub>0</sub>

Model <sup>a</sup>	Parameter <sup>b</sup>	Atrazine <sup>c</sup>	Fluoride <sup>c</sup>	Model <sup>a</sup>	Parameter <sup>b</sup>	Atrazine <sup>c</sup>	Fluoride <sup>c</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m$	40.11	0.5036	<b>Temkin</b>	A	3.880	5.585
	$K_L$	0.3167	0.4290		B	8.083	$9.710 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.9804	0.9489		$R^2$	0.9665	0.9076
	RSS	26.92	$9.800 \times 10^{-3}$		RSS	45.96	$1.784 \times 10^{-2}$
	$\chi^2$	2.692	$9.876 \times 10^{-4}$		$\chi^2$	4.596	$1.780 \times 10^{-3}$
<b>Langmuir–Freundlich</b>	$q_m$	36.80	0.4638	<b>Dubini–Radushkevich</b>	$q_m$	31.92	0.4351
	$K$	0.2964	0.3666		$B_D$	$7.321 \times 10^{-7}$	$6.362 \times 10^{-7}$
	$1/n$	0.8025	0.7180		E	1.168	1.253
	$R^2$	0.9850	0.9569		$R^2$	0.9240	0.9215
	RSS	18.51	$7.500 \times 10^{-3}$		RSS	104.3	$1.516 \times 10^{-2}$
<b>Freundlich</b>	$\chi^2$	2.057	$8.332 \times 10^{-4}$	$\chi^2$	10.43	$1.520 \times 10^{-3}$	
	$1/n$	0.3690	0.2894				
	$K_F$	12.06	0.1915				
	$R^2$	0.8717	0.8165				
	RSS	176.0	$3.544 \times 10^{-2}$				
	$\chi^2$	17.60	$3.540 \times 10^{-3}$				

<sup>a</sup> Mathematical models applied to isotherm data;

<sup>b</sup> Mathematical parameters from models.

<sup>c</sup> Atrazine removal results from mathematical models.

<sup>d</sup> Fluoride removal results from mathematical models.

$q_m$ , maximum adsorption capacity (mg g<sup>-1</sup>).

$K_L, K, K_F$ : Langmuir, Langmuir–Freundlich, Freundlich constants (L mg<sup>-1</sup>).

$1/n$ , adsorption intensity constant.

A, Temkin binding constant.

B, heat of adsorption (J mol<sup>-1</sup>).

$B_D$ , Dubinin–Radushkevich isotherm constant (mol<sup>2</sup> J<sup>-2</sup>).

E, adsorption energy (kJ mol<sup>-1</sup>).

$R^2$ , Correlation coefficient.

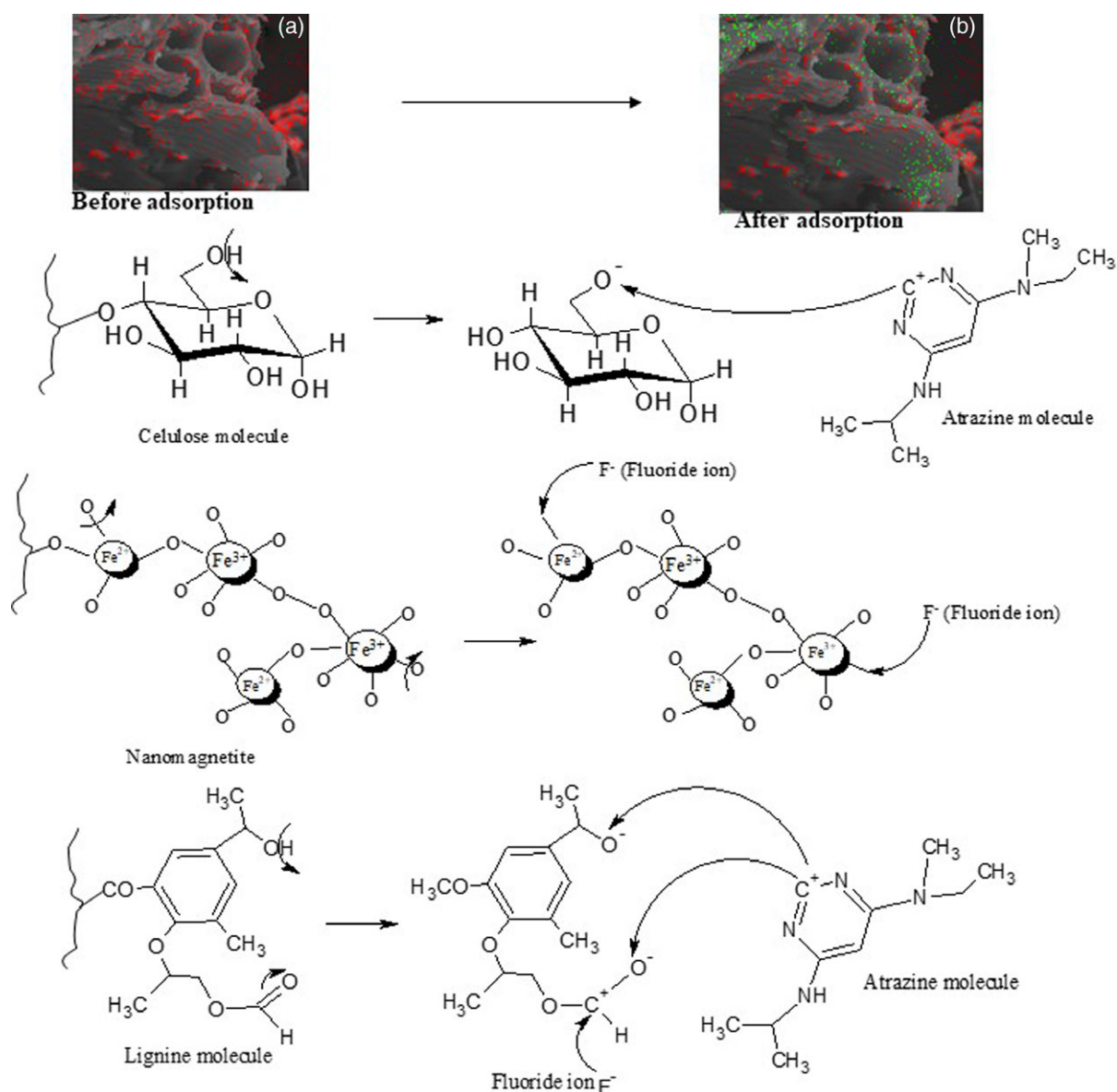
RSS, residual sum of squares.

$\chi^2$ , reduced chi-square.

that the adsorption mechanism is carried out with a Gaussian distribution of energy over an heterogeneous surface. It is applied to distinguish between a chemisorption and a physisorption.<sup>58</sup>

Calculated parameters for Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich, Temkin and Dubini–Radushkevich models are given in Table 2. The best-fitting model for the removal of atrazine onto MB<sub>0</sub> was Langmuir–Freundlich. This model is a versatile

isotherm expression that can simulate both Langmuir and Freundlich behaviors.<sup>59</sup> The dimensionless heterogeneity factor  $1/n$  describes the heterogeneity of the material because  $0.8025$  is between 0 and 1. The value of  $1/n < 1$  is related to the adsorption intensity constant that varies with the heterogeneity of the adsorbate.<sup>60</sup> The adsorptive capacity was  $40.11 \text{ mg g}^{-1}$  for the removal of atrazine onto MB<sub>0</sub>. There are no previous reports of



**Figure 11.** Scheme for the adsorption mechanism of atrazine and fluoride by  $MB_0$ . Inserts a and b correspond to EDS chemical mapping of  $MB_0$  before and after the F adsorption, respectively.

the removal of atrazine with this kind of composite; however, with another magnetic composite Castro *et al.* reported a  $q_{max}$  of  $25 \text{ mg g}^{-1}$ .<sup>61</sup> They reported that the atrazine adsorption capacity diminishes as the content of Fe in the composites increases, maybe because the impregnation with Fe oxide reduced the surface area by its deposition in the activated C pores. In our case, as can be seen in the characterization of the material, the magnetite does not block the pores of the bagasse.

According to Table 2, the best adjusted to the experimental data obtained for  $MB_0$  in the adsorption of fluoride was for the Langmuir–Freundlich model. Therefore, the adsorption took place through a heterogeneous surface and the dimensionless heterogeneity factors  $1/n$  are between 0 and 1 (0.7180). The Langmuir adsorption model has been broadly used to estimate the adsorption capacity of several elements and chemical species.<sup>62</sup> This allowed establishing a capacity of  $0.5036 \text{ mg g}^{-1}$ .

In comparison to other research, the fluoride adsorption capacity of  $MB_0$  obtained herein is low. Dhillon *et al.*<sup>63</sup> determined

an adsorption capacity of  $194 \text{ mg g}^{-1}$  for a novel Ce–Zn binary metal oxide adsorbent and Wu *et al.*<sup>64</sup> reported  $32.310 \text{ mg g}^{-1}$  when using a hybrid adsorbent fabricated with Mg/Fe composite oxide and alginate. A more similar material to that explored in the present paper was tested by Jayarathna.<sup>32</sup> They synthesized nanoparticles of maghemite by the co-precipitation method and found that the fluoride removal capacity was  $3.65 \text{ mg g}^{-1}$ , and that it strongly depended on initial pH of solutions. Singh *et al.*<sup>21</sup> reported that, SCB removed fluoride from aqueous solution with a maximum adsorption capacity of  $4.12 \text{ mg g}^{-1}$ . According to this reference, and fluoride adsorption results in the present work, MNP diminishes the adsorption capacity of the support material, which can be attributed to the fact that the nanoparticles would be occupying active sites. Therefore, the tested materials may only be applied as adsorbent materials for low concentrations of fluoride. In order to understand this behavior a more detailed study is planned in a forthcoming work.

The atrazine removal capacity of MB<sub>0</sub> is higher than data reported for other adsorbent materials including activated peanut husk (4.11 mg g<sup>-1</sup>)<sup>31</sup> and biochars produced from soya beans (1.38 mg g<sup>-1</sup>).<sup>65</sup> However, Lladó *et al.*<sup>66</sup> determined the adsorption capacity of three different activated Cs, two of them commercial with higher adsorption capacity (212.26 and 119.45 mg g<sup>-1</sup>). Nevertheless, the third was a sludge-based activated C with an adsorption capacity of 45.49 mg g<sup>-1</sup>, similar to the MB<sub>0</sub> composite.

According to results obtained from mathematical models of kinetics and isotherms of adsorption, as well as the identification of functional groups of the material characterization by FTIR and chemical environment of F from XPS results, a mechanism of adsorption for F and atrazine was proposed (Fig. 11).

The composite has a greater affinity with atrazine than with fluoride. Perhaps to improve the removal of fluoride other elements should be incorporated to the composite to increase fluoride affinity.

## CONCLUSIONS

Magnetite is a well-known mineral whose magnetic properties render its efficiency in adsorption processes, because it would facilitate its separation from the system once used for contaminant removal. The affinity of the MB<sub>0</sub> composite towards atrazine is greater than with fluoride. The equilibrium times are related to the rate constants in each best-fitted model. Both processes of adsorption were carried out by a chemisorption, which means that the adsorbate removed would be confined within the composite. The adsorption capacities varied, but the highest was obtained for the composite MB<sub>0</sub> and the removal of the pesticide. The adsorption capacity to remove fluoride was < 1 mg g<sup>-1</sup>. However, its characteristics would allow the material to be used for fluoride removal in water containing low concentrations of this contaminant.

The synthesis of the magnetic composite is simple, facilitating mass production, and generates a material easy to manipulate and easy to isolate after the process. It is a novel material that has not yet been tested for the removal of these types of contaminants. As Fe desorption during the adsorption process did not exceed the maximum permissible concentration for water discharge, the composite MB<sub>0</sub> can be considered to be environmentally friendly and important adsorbent material in larger scale processes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Rosa Lina Tovar and Claudia Hernández (Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Institute of Metallurgy) for XRD analyses, Lizbeth Triana (CCIQS UAEM-UNAM) for FTIR analysis and Ruth Georgina Salinas for the atomic absorption spectroscopy analysis. This work was supported by CONACYT (Grant No. 280518). The author Toledo-Jaldin thanks to CONACYT for the Grant No. 4497.

## REFERENCES

- Ali A, Zafar H, Zia M, UI Haq I, Phull AR, Ali JS *et al.*, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl* **9**:49–67 (2016).
- Onyenwoke RU and Wiegel J, Structure, properties, microbiology and applications of magnetite, in *Magnetite: Structure, Properties and Applications*, ed. by Nova DM. Nova Science Publishers, New York, pp. 297–316 (2011).
- Grosu Y, Faik A, Ortega-Fernández I and D'Aguanno B, Natural Magnetite for thermal energy storage: excellent thermophysical properties, reversible latent heat transition and controlled thermal conductivity. *Solar Energy Mater Solar Cells* **161**:170–176 (2017).
- Noval VE, Ochoa Puentes C and Carriazo JG, Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Rev Colomb Quim* **46**:42–59 (2017).
- Helber H, Yamaura M and de Sousa JS. *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microwave Irradiation and Characterization in Seventh International Latin American Conference on Powder Technology*, São Paulo (2009).
- Unsoy G, Gunduz U, Oprea O, Fici D, Sonmez M, Radulescu M *et al.*, Magnetite: from synthesis to applications. *Curr Top Med Chem* **15**:1622–1640 (2015).
- Patel SC, Khalkho R, Patel SK, Sheikh JM, Behera D, Chaudhari S *et al.*, Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural haematite iron ore and synthetic magnetite. *Environ Earth Sci* **72**:2033–2049 (2014).
- Azcona P, Zysler R and Lassalle V, Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications. *Colloids Surf A* **504**:320–330 (2016).
- Al-Sabagh AM, Moustafa YM, Hamdy A, Killa HM, Ghanem RM and Morsi RE, Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption. *Egypt J Petrol* **27**:403–413 (2017).
- Illés E, Tombác E, Szekeeres M, Tóth IY, Szabó Á *et al.*, Novel carboxylated PEG-coating on magnetite nanoparticles designed for biomedical applications. *J Magn Magn Mater* **380**:132–139 (2015).
- Sharma RK, Yadav M and Gawande MB, Silica-coated magnetic nanoparticles: application in catalysis, in *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, ed. by Sharma VK, Doong R-A, Kim H, Varma RS and Dionysiou DD. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1–38 (2006).
- Saleh TA, Tuzen M and Sari A, Magnetic activated carbon loaded with tungsten oxide nanoparticles for aluminum removal from waters. *J Environ Chem Eng* **5**:2853–2860 (2017).
- Saleh TA, Tuzen M and Sari A, Polyamide magnetic palygorskite for the simultaneous removal of Hg(II) and methyl mercury; with factorial design analysis. *J Environ Manage* **211**:323–333 (2018).
- Zhang F, Song Y, Song S, Zhang R and Hou W, Synthesis of magnetite-graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb(II) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**:7251–7263 (2015).
- Tuzen M, Sari A and Saleh TA, Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO<sub>2</sub> nanocomposite. *J Environ Manage* **206**:170–177 (2018).
- Saleh TA and Al-Absi AA, Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous solutions. *J Mol Liq* **248**:577–585 (2017).
- Saleh TA, Tuzen M and Sari A, Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution. *Chem Eng Res Des* **117**:218–227 (2017).
- Bhatnagar A and Sillanpää M, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review. *Chem Eng J* **157**:277–296 (2010).
- Amanda P, Yamamura G and Yamaura M, *Preparation and Evaluation of Adsorption Properties of the Magnetic Bagasse*, INAC 2007, International Nuclear Atlantic Conference, Santos, SP, Brazil (2007).
- Homagai PL, Ghimire KN and Inoue K, Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour Technol* **101**:2067–2069 (2010).
- Singh K, Lataye DH and Wasewar KL, Removal of fluoride from aqueous solution by using low-cost sugarcane bagasse: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *J Hazard Toxic Radioact Waste* **20**:04015024 (2016).
- Saad SA, Isa KM and Bahari R, Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. *Desalination* **264**:123–128 (2010).
- Sivasankar V, Darchen A, Omine K and Sakthive R, Fluoride: a world ubiquitous compound, its chemistry, and ways of contamination, in *Surface Modified Carbons as Scavengers for Fluoride from Water*. Springer, Cham, pp. 5–32 (2016).
- Kiran KD, Patterns and distribution of dental caries and dental fluorosis in areas with varying degrees of fluoride ion concentration in drinking water. *J Oral Hyg Health* **1**:108 (2013).

- 25 Hansen AM, Treviño-Quintanilla LG, Márquez-Pacheco H, Villada-Canela M, González-Márquez LC, Guillén-Garcés R *et al*, Atrazina: un herbicida polémico. *Rev Int Contam Ambie* **29**:65–84 (2013).
- 26 Sagarkar S, Gandhi D, Devi SS, Sakharkar A and Kapley A, Atrazine exposure causes mitochondrial toxicity in liver and muscle cell lines. *Indian J Pharmacol* **48**:200–207 (2016).
- 27 Winchester PD, Huskins J and Ying J, Agrichemicals in surface water and birth defects in the United States. *Acta Paediatr* **98**:664–669 (2009).
- 28 Ochoa-Acuña H, Frankenberger J and Carbajo C, Drinking-water herbicide exposure in Indiana and prevalence of small-for-gestational-age and preterm delivery. *Environ Health Perspect* **117**:1619–1624 (2009).
- 29 de la Casa-Resino I, Valdehita A, Soler F, Navas JM and Pérez-López M, Endocrine disruption caused by oral administration of atrazine in European quail. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* **156**:159–165 (2012).
- 30 Wang X, Li J, Xing H and Xu S, Review of toxicology of atrazine and chlorpyrifos on fish. *J Northeast Agric Univ* **18**:88–92 (2011).
- 31 Saha A, Bhaduri D, Pipariya A and Ghosh RK, Linear and nonlinear sorption modelling for adsorption of atrazine onto activated peanut husk. *Environ Prog Sustain Energy* **36**:348–358 (2017).
- 32 Jayarathna L, Bandara A, Ng WJ and Weerasooriya R, Fluoride adsorption on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng* **13**:1–10 (2015).
- 33 Jiang H, Li X, Tian L, Wang T, Wang Q, Niu P *et al*, Defluoridation investigation of Yttrium by laminated Y-Zr-Al tri-metal nanocomposite and analysis of the fluoride sorption mechanism. *Sci Total Environ* **648**:1342–1353 (2019).
- 34 Chen P, Wang T, Xiao Y, Tian E, Wang W, Zhao Y *et al*, Efficient fluoride removal from aqueous solution by synthetic FeMgLa tri-metal nanocomposite and the analysis of its adsorption mechanism. *J Alloys Compd* **738**:118–129 (2018).
- 35 Ajala OJ, Nwosu FO and Ahmed RK, Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. *Appl Water Sci* **8**:214 (2018). <https://doi.org/10.1007/s1201-018-0855-y>.
- 36 Akpınar I and Yazaydin A, Adsorption of atrazine from water in metal-organic framework materials. *J Chem Eng Data* **63**:2368–2375 (2018).
- 37 Dewage NB, Liyanage AS, Pittman JCU, Mohan D and Mlsna T, Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresour Technol* **263**:258–265 (2018).
- 38 Ali I, Allothman ZA and Al-Warthan A, Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material. *Int J Environ Sci Technol* **13**:733–742 (2016).
- 39 Rashed MN, Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, in . <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment> [18 August 2017].
- 40 Yu JX, Wang LY, Chi RA, Zhang YF, Xu ZG and Guo J, Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. *Appl Surf Sci* **268**:163–170 (2013).
- 41 Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Azari A and Keramati A, Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: Adsorption modeling and optimization. *RSC Adv* **5**:73279–73289 (2015).
- 42 Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO. <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112180.pdf> Decreto N° 3.516 – Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua (Anexo I, Libro VI: De la Calidad Ambiental, del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente). Source: Registro Oficial Edición Especial [26 August 2018].
- 43 Adio SO, Asif M, Mohammed ARI, Baig N, Al-Arfaj AA and Saleh TA, Poly (amidoxime) modified magnetic activated carbon for chromium and thallium adsorption: statistical analysis and regeneration. *Process Saf Environ Prot* **121**:254–62 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.008>.
- 44 Kumari M, Pittman CU and Mohan D, Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres. *J Colloid Interface Sci* **442**:120–132 (2014).
- 45 Peat TS, Newman J, Balotra S, Lucent D, Warden AC and Scott C, The structure of the hexameric atrazine chlorohydrolase AtzA. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **71**:710–720 (2015).
- 46 Brandão PC, Souza TC, Ferreira CA, Hori CE and Romaniello LL, Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J Hazard Mater* **175**:1106–1112 (2010).
- 47 Saleh TA, Mercury sorption by silica/carbon nanotubes and silica/activated carbon: a comparison study. *J Water Supply Res Technol* **64**:892–903 (2015).
- 48 Liu H, Chen W, Liu C, Liu Y and Dong C, Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine. *Microporous Mesoporous Mater* **194**:72–78 (2014).
- 49 Saleh TA, Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg(II) adsorption from aqueous solution by silica- multiwall carbon nanotubes. *Environ Sci Pollut Res* **22**:16721–16731 (2015).
- 50 Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG and Grasselli JG, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press Limited, London, pp. 277–306 (1991).
- 51 Mahapatra K, Ramteke DS and Paliwal LJ, Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *J Anal Appl Pyrolysis* **95**:79–86 (2012).
- 52 Zhang H, Huang H and Shen PK, Methanol-blocking Nafion composite membranes fabricated by layer-by-layer self-assembly for direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* **37**:6875–6879 (2012).
- 53 Marín-Allende MJ, Romero Guzmán E, Ramírez García JJ and Reyes R, Chromium(VI) removal from aqueous medium by maize cane and agave bagasse biomasses. *Part Sci Technol* **35**:704–711 (2016).
- 54 Ali I, AL-Hammadi SA and Saleh TA, Simultaneous sorption of dyes and toxic metals from waters using synthesized titania-incorporated polyamide. *J Mol Liq* **269**:564–571 (2018).
- 55 Choi J, Chung J, Lee W and Kim JO, Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater. *J Ind Eng Chem* **34**:198–203. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.008>.
- 56 Ho YS, Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* **B136**:681–689 (2006).
- 57 Pursell CP, Hartshorn H, Ward T, Chandler BD and Bocuzzi F, Application of the Temkin model to the adsorption of CO on Gold. *J Phys Chem C* **115**:23880–23892 (2011).
- 58 Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM and Dada O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J Appl Chem* **3**:38–45 (2012).
- 59 Abu-Sbeiha KA, Salmana M, Al-Momanib I and El-ESwed B, Cooperative binding of Cadmium(II) on PVA-Bentonite complex in water. *Der Chemica Sinica* **6**:11–17 (2015).
- 60 Kumara NR, Hamdan N, Petra M, Tennakoon KU and Ekanayake P, Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J Chem* **2014**, Article ID 468975, 6 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/468975>. (2014).
- 61 Castro CS, Guerreiro MC, Goncalves M, Oliveira LC and Anastácio AS, Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *J Hazard Mater* **164**:609–614 (2009).
- 62 Dos Santos VC, De Souza JV, Tarley CR, Caetano J and Cardoso Dragunski D, Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water Air Soil Pollut* **216**:351–359 (2011).
- 63 Dhillon A, Soni SK and Kumar D, Enhanced fluoride removal performance by Ce–Zn binary metal oxide: adsorption characteristics and mechanism. *J Fluoride Chem* **199**:67–76 (2017).
- 64 Wu T, Mao L and Wang H, Adsorption of fluoride from aqueous solution by using hybrid adsorbent fabricated with Mg/Fe composite oxide and alginate via a facile method. *J Fluoride Chem* **200**:8–17 (2017).
- 65 Liu N, Charrua AB, Weng CH, Yuan X and Ding F, Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. *Bioresour Technol* **198**:55–62 (2015).
- 66 Lladó J, Lao-Luque C, Ruiz B, Fuente E, Solé-Sardans M and David Dorado A, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Saf Environ Prot* **95**:51–59 (2015).
- 67 Peat TS, Newman J, Balotra S, Lucent D, Warden AC and Scott C, The structure of the hexameric atrazine chlorohydrolase AtzA. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **71**:710–720 (2015).

## Environmental Science and Pollution Research

# LOW COST SUGARCANE BAGASSE AND PEANUT SHELL MAGNETIC-COMPOSITES APPLIED IN THE REMOVAL OF CARBOFURAN AND IPRODIONE PESTICIDES

--Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	ESPR-D-19-06801	
<b>Full Title:</b>	LOW COST SUGARCANE BAGASSE AND PEANUT SHELL MAGNETIC-COMPOSITES APPLIED IN THE REMOVAL OF CARBOFURAN AND IPRODIONE PESTICIDES	
<b>Article Type:</b>	Research Article	
<b>Keywords:</b>	Magnetic sugarcane bagasse; magnetic peanut shell; Iprodione; Carbofuran; magnetite nanoparticles.	
<b>Corresponding Author:</b>	ALIEN ABF BLANCO FLORES, DRA. Tecnologico de Estudios Superiores de Tianguistenco MÉXICO, ESTADO DE MÉXICO MEXICO	
<b>Corresponding Author Secondary Information:</b>		
<b>Corresponding Author's Institution:</b>	Tecnologico de Estudios Superiores de Tianguistenco	
<b>Corresponding Author's Secondary Institution:</b>		
<b>First Author:</b>	Helen P. Toledo-Jaldin	
<b>First Author Secondary Information:</b>		
<b>Order of Authors:</b>	Helen P. Toledo-Jaldin Víctor Sánchez-Mendieta ALIEN ABF BLANCO FLORES, DRA. Gustavo López-Téllez Alfredo R. Vilchis-Nestor Osnieski Martín-Hernández	
<b>Order of Authors Secondary Information:</b>		
<b>Funding Information:</b>	280518	Dr. Alfredo R. Vilchis-Nestor
	UAEM (1025/2014RIFC)	Dr. Alfredo R. Vilchis-Nestor
	CONACYT (280518)	Dr. Alfredo R. Vilchis-Nestor
	CONACYT (449725)	MSc Helen P. Toledo-Jaldin
<b>Abstract:</b>	<p>In the present study, two agro-industrial wastes, sugarcane bagasse, and peanut shell were employed as support of magnetite nanoparticles for the synthesis of magnetic bio-composites: magnetic sugarcane bagasse (MB O ) and magnetic peanut shell (MPSo). The presence of magnetite was verified by Raman spectroscopy. Magnetic nanoparticles shape and size distribution were studied by TEM, while composites morphologies were observed by SEM. Pesticides structural characteristics and its possible chemical adsorption on composites were analyzed by FTIR. The removal was carried out by a batch adsorption process, and UV-VIS technique was used for pesticides concentration estimation. Elovich model described better all systems pointing out to a chemical adsorption process occurring. Experimental data isotherms of carbofuran and iprodione can be best explained by more than one mathematical model, but Sip was the ordinary equation in all systems. Maximum adsorption capacities of 175 and 89.3 mg/g for carbofuran, and 119 and 2.76 mg/g for iprodione,</p>	

	were obtained for MBo and MPSo, respectively.
<b>Suggested Reviewers:</b>	<p>Rahmatollah Rahimi National Kaohsiung University of Science and Technology rahimi_rah@iust.ac.ir</p> <p>Hongting Zhao University of Leeds School of Chemical and Process Engineering info-iem@hdu.edu.cn</p> <p>Nasly Delgado Universidad del Medio Ambiente naslyyanid@gmail.com</p>
<b>Opposed Reviewers:</b>	
<b>Additional Information:</b>	
<b>Question</b>	<b>Response</b>
§Are you submitting to a Special Issue?	No



[Click here to view linked References](#)

1  
2  
3  
4 **LOW COST SUGARCANE BAGASSE AND PEANUT SHELL MAGNETIC-**  
5  
6  
7 **COMPOSITES APPLIED IN THE REMOVAL OF CARBOFURAN AND**  
8  
9 **IPRODIONE PESTICIDES**

10  
11  
12 Helen Paola Toledo-Jaldin<sup>1,2</sup>, Víctor Sánchez-Mendieta<sup>2</sup>, Alien Blanco-Flores\*<sup>3</sup>, Gustavo  
13 López-Téllez\*<sup>2</sup>, Alfredo Rafael Vilchis-Nestor<sup>2</sup>, Osnieski Martín-Henrández<sup>4</sup>  
14

15  
16  
17 <sup>1</sup> Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del  
18 Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca México, 50110, México.

19  
20 <sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS),  
21 Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad El Rosedal, Toluca, Estado de México,  
22 México, C.P. 50200.

23  
24 <sup>3</sup> Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, División de Ingeniería Mecánica,  
25 Carretera Tenango-La Marqueza, km 22, Santiago Tilapa, Santiago de Tianguistenco,  
26 México, C.P. 52650.

27  
28 <sup>4</sup> Síntesis y Formulaciones de Alta Tecnología, S.A. De C.V. (SIFATEC) Álamo 101,  
29 Habitacional Valle de Los Pinos 2a. Sección, 54040 Tlalnepantla, México, C.P. 54040  
30

31  
32  
33 \*Corresponding authors e-mails:

34 [blancoflores81@hotmail.com](mailto:blancoflores81@hotmail.com) Telephone: (52) 713 135 0900

35  
36 [adramelyn@yahoo.com](mailto:adramelyn@yahoo.com) Telephone: (52) 722 276 6610  
37  
38

39  
40 **Abstract**

41  
42 In the present study, two agro-industrial wastes, sugarcane bagasse, and peanut shell were  
43 employed as support of magnetite nanoparticles for the synthesis of magnetic bio-  
44 composites: magnetic sugarcane bagasse (MBo) and magnetic peanut shell (MPSo). The  
45 presence of magnetite was verified by Raman spectroscopy. Magnetic nanoparticles shape  
46 and size distribution were studied by TEM, while composites morphologies were observed  
47 by SEM. Pesticides structural characteristics and its possible chemical adsorption on  
48 composites were analyzed by FTIR. The removal was carried out by a batch adsorption  
49 process, and UV-VIS technique was used for pesticides concentration estimation. Elovich  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 model described better all systems pointing out to a chemical adsorption process occurring.  
5  
6 Experimental data isotherms of carbofuran and iprodione can be best explained by more than  
7  
8 one mathematical model, but Sip was the ordinary equation in all systems. Maximum  
9  
10 adsorption capacities of 175 and 89.3 mg/g for carbofuran, and 119 and 2.76 mg/g for  
11  
12 iprodione, were obtained for MBo and MPSo, respectively.  
13  
14

15  
16 **Keywords:** Magnetic sugarcane bagasse, magnetic peanut shell, Iprodione, Carbofuran,  
17  
18 magnetite nanoparticles.  
19  
20

## 21 **Introduction**

22  
23 Since magnetite nanoparticles have become a widely used material in many different  
24  
25 applications, many technologies have been developed for their synthesis; however, the co-  
26  
27 precipitation method seems to be the most convenient because it is less time-consuming and  
28  
29 economic (Bobik et al. 2017). Magnetic composites have been applied to remove  
30  
31 contaminants from effluents (Ting et al. 2019) because they can be easily isolated from the  
32  
33 solid-liquid system by a magnetic field. This alternative avoids some difficulties resulted  
34  
35 from common separation processes, like filtration and centrifugation (Rocío-Bautista et al.  
36  
37 2016). Some magnetic composites were already reported (Ling et al. 2019; Rashid et al. 2019;  
38  
39 Torres-Gómez et al. 2019; Li et al. 2016); however, few magnetic bio-composites have been  
40  
41 described so far.  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 Magnetic bio-composites can be prepared from agro-industrial wastes like sugarcane bagasse  
49  
50 and peanut shell (Guedes de Paiva et al. 2019). Sugarcane bagasse is the fibrous residue left  
51  
52 after crushing the sugarcane stalks for juice extraction. It is used as a raw material for  
53  
54 bioethanol production (Cardona et al. 2010), animal feeds, and even concrete as a sand  
55  
56 replacement (Rodier et al. 2019). However, the huge demand of sugarcane by-products in  
57  
58 Mexico (Sentíes-Herrera et al. 2014), and the rest of the world makes the waste treatment,  
59  
60  
61

1  
2  
3  
4 and final disposition a significant environmental and economic problem. This material is  
5  
6 formed by cellulose, hemicellulose, and lignin where hydroxyl and carboxylic groups are  
7  
8 abundant (Madrakian et al. 2012). For these reasons, it is an economically attractive  
9  
10 alternative as an adsorbent material for dyes (Stan et a. 2019), heavy metals (Somu et al.  
11  
12 2019), and petroleum hydrocarbons (Brandão et al. 2010). However, it has barely been used  
13  
14 to remove pesticides.  
15  
16

17  
18 On the other hand, peanuts are appreciated worldwide because of their many uses like oil  
19  
20 production, snack food, nutritional bars, and primary ingredient for peanut butter, among  
21  
22 other finished products (Davis et al. 2016). Peanut cultivation worldwide covers about 22.2  
23  
24 million hectares (Torkashvand et al. 2015). It would represent a considerable amount of  
25  
26 peanut shell waste if we considered that the consumption of this legume is limited to its inner  
27  
28 part. Peanut shell lacks other critical industrial uses, but it has been proved as activated  
29  
30 carbon for the removal of methomyl from aqueous solutions (Akl et al. 2016). As an  
31  
32 adsorbent without any chemical or physical treatment for copper ions Cu (II) removal Ali et  
33  
34 al. 2016), and as activated carbon by conventional pyrolysis and microwave irradiation-  
35  
36 pyrolysis to remove organic dyes (Georgin et al. 2016). However, there are no reports of its  
37  
38 implementation as part of a magnetic composite or its application to the removal of  
39  
40 pesticides.  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 Carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate), is a widely used  
49  
50 insecticide (Salman et al. 2010), and iprodione, 3-(3,5-dichlorophenyl)-N-(1-methyl ethyl)-  
51  
52 2,4-dioxo-1-imidazoline- carboxamide, is a fungicide used to control a wide variety of crop  
53  
54 diseases (Armenta et al. 2007). Recent findings reported the presence of carbofuran and  
55  
56 iprodione in surface water and groundwater; they can contaminate groundwater through  
57  
58 leaching, and surface water through runoff from applied fields (Roudani et al. 2014; Garbin  
59  
60  
61

1  
2  
3  
4 et al. 2007). Evidence suggested that pesticides are a potential risk to human health and other  
5  
6 organisms like birds, fish, beneficial insects, and non-target organisms (Aktar et al. 2009),  
7  
8 even low doses exposure have strong effects (Mokarizadeh et al. 2015).  
9

10  
11 Although many different processes have been tested on the removal of pesticides, adsorption  
12  
13 is one of the most excellent alternatives (Behloul et al. 2017) especially if low-cost materials  
14  
15 were used. Agro-industrial wastes like sugarcane bagasse and peanut shell may be a suitable  
16  
17 alternative as adsorbent materials to remove organic contaminants like pesticides (Chaukura  
18  
19 et al. 2016).  
20  
21

22  
23 Hence, the purpose of the present research is to study the feasibility of using two magnetic  
24  
25 bio-composites as low-cost adsorbent materials for pesticides removal.  
26  
27

## 28 **Materials and methods**

### 29 **Reagents**

30  
31 All chemicals in the present study were of analytical grade and were used without further  
32  
33 purification. Sodium hydroxide was supplied by Merck Chemie and ethanol by REASOL.  
34  
35  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were purchased from Fermont. Carbofuran and  
36  
37 iprodione were provided by SYFATEC S.A. de C.V. All necessary dilutions were done with  
38  
39 deionized water.  
40  
41  
42  
43  
44

### 45 **Nanoparticles synthesis**

46  
47 Magnetite nanoparticles were synthesized by a co-precipitation process. 50 mL of 0.1 M  
48  
49  $\text{FeCl}_3$  and 50 mL of 0.05 M  $\text{FeCl}_2$  were in contact for 30 min under nitrogen atmosphere.  
50  
51 Then, 50 mL of 3.5 M NaOH was added dropwise under stirring maintaining the nitrogen  
52  
53 atmosphere. Once the reaction was complete, the black precipitate was separated using a  
54  
55 magnet. Magnetite nanoparticles were washed repeatedly with deionized water.  
56  
57  
58

### 59 **Magnetic bio-composites preparation**

1  
2  
3  
4 Natural sugarcane bagasse (NB) was obtained from a local juice center in Veracruz, Mexico.  
5  
6 The material was sun dried for 5 days. The dried bagasse was grounded and sieved to get a  
7  
8 more homogeneous particle size. NB was subjected to a pretreatment to avoid possible  
9  
10 contaminants, sugars, and wax. It was washed with an ethanol solution at 10 % v/v for 24 h.  
11  
12  
13 After this time, it was filtered and well dried before use and labeled as B<sub>O</sub>.  
14  
15

16 Natural Peanut shells (PS<sub>N</sub>) were collected from the local market in Tonicico, Mexico. PS<sub>N</sub>  
17  
18 were crushed, sieved and washed with an ethanol solution at 10 % v/v for 24 h, to remove  
19  
20 adhering dirt particles from the surface, dried at 50 °C for 24 h, and labeled as PSo.  
21  
22

23 MBo and MPSo were synthesized by a co-precipitation process according to the following  
24  
25 procedure: 50 mL 0.1 M of FeCl<sub>3</sub>, and 50 mL 0.05 M of FeCl<sub>2</sub> were stirred under N<sub>2</sub>  
26  
27 atmosphere. Then, 2.0 g of Bo and PSo were added, in two different systems, and the  
28  
29 mixtures were stirred for 30 min. Then 50 mL NaOH at 3.5 M was added dropwise to the  
30  
31 solutions. The color of bulk solutions changed from orange to black immediately. Mixtures  
32  
33 were stirred at 80 °C for 30 min. The MB<sub>O</sub> and MPSo were washed with distilled water and  
34  
35 with EDTA solution (0.1 M) to remove the absorbed iron ions. The washed MB<sub>O</sub> and MPSo  
36  
37 were dried and storage until use.  
38  
39  
40  
41  
42

### 43 **Characterization**

44  
45 Raman characterization was performed with a Micro-Raman, model LabRAM HR-800 of  
46  
47 Jobin-Yvon Horiba, which is coupled to an Olympus BXFM optical microscope. The spectra  
48  
49 were collected using a He-Ne laser (632.8nm) with a spectral resolution of 2 cm<sup>-1</sup>; the power  
50  
51 of the laser was 0.14 mW.  
52  
53

54  
55 The surface morphology was observed with a Philips XL-30 SEM equipped with a Tungsten  
56  
57 filament. All the samples were non-conducting, so they were placed on pin stubs and then  
58  
59 coated with a layer of gold in a sputtering chamber.  
60  
61

1  
2  
3  
4 Elemental composition mapping was performed on Energy Dispersive X-ray spectroscopy  
5 (EDX) attached to SEM.  
6

7  
8  
9 TEM (Transmission Electron Microscopy) studies and SAED (selected area electron  
10 diffraction) technique were carried out using JEM-2100 microscope operated at an  
11 accelerating voltage of 200 kV with a LaB<sub>6</sub> filament. For sample preparation, 0.005 g of MBo  
12 and MPSo were dispersed in 2 mL of isopropanol, then were sonicated for 2 min. The  
13 suspension was dropped onto a carbon-coated Cu grids and let dry at room conditions.  
14  
15  
16  
17  
18  
19

### 20 21 **Adsorption as a function of time**

22  
23 Adsorption experiments of carbofuran and iprodione were conducted under static conditions  
24 by the batch equilibrium technique by adding 10 mg of the composite to 5 mL of 30 mg/L  
25 pesticides solutions with constant stirring, at room temperature. After different contact times  
26 (0.25 to 24 h), materials were separated from the liquid phase (supernatant) by a magnet, and  
27 named MBo-C, MPSo-C, and MBo-I, MPSo-I from carbofuran and iprodione solutions,  
28 respectively. Liquid phase concentrations were analyzed by a Perkin Elmer Lambda 10 UV-  
29 VIS spectrophotometer at 277 and 216 nm for carbofuran and iprodione, respectively.  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39

40 The pH of the solutions was remained at a value of 7 and room temperature. A new run was  
41 conducted with the same quantity of material in contact with 5 mL of distilled water.  
42  
43  
44

45 The amount of adsorbed metal per gram of material as a function of time ( $q_t$ ) was calculated  
46 using equation 1:  
47  
48  
49

$$50$$
$$51 q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

52  
53  
54

55 where  $C_o$  and  $C_t$  are the initial metal concentration, and the solution concentration after a  
56 certain amount of time (mg/L), respectively,  $V$  is the solution volume (L), and  $m$  the bagasse  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 mass (g). Kinetic models tested were pseudo-first, pseudo-second order, and Elovich  
5  
6 (Bouabidi et al. 2018).  
7

8  
9 Equilibrium time of each system was established. The residual sum of squares (RSS) for each  
10  
11 parameter, the correlation coefficient ( $R^2$ ) and chi-square ( $X^2$ ) values were used to determine  
12  
13 the best fitting model to the experimental data.  
14

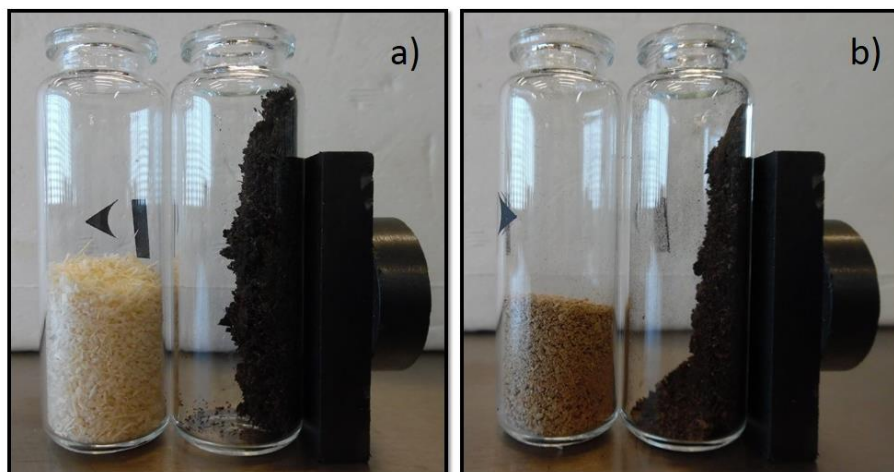
### 15 16 **Adsorption isotherms**

17  
18 Adsorption isotherms of carbofuran and iprodione were obtained under the same batch  
19  
20 conditions. Solutions of both pesticides at different concentrations were prepared, ranging  
21  
22 from 10 to 100 mg/L. Afterward, 5 mL of pesticides solutions were individually stirred with  
23  
24 10 mg of the two composites MBo, and MPSo, each material at the equilibrium time. Next,  
25  
26 the mixtures were separated, and the solutions were analyzed by a UV-VIS  
27  
28 spectrophotometer. The pH of the solutions was remained at a value of 7 and room  
29  
30 temperature.  
31  
32  
33

## 34 35 **Results and discussion**

### 36 37 **Synthesis of bio-composites**

38  
39 The biomaterials Bo and PSo suffered a significant change of color after the synthesis. MBo  
40  
41 and MPSo (Fig.1 a-b) became darker due to the supported magnetite nanoparticles, and the  
42  
43 magnetic response of both composites is visible.  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



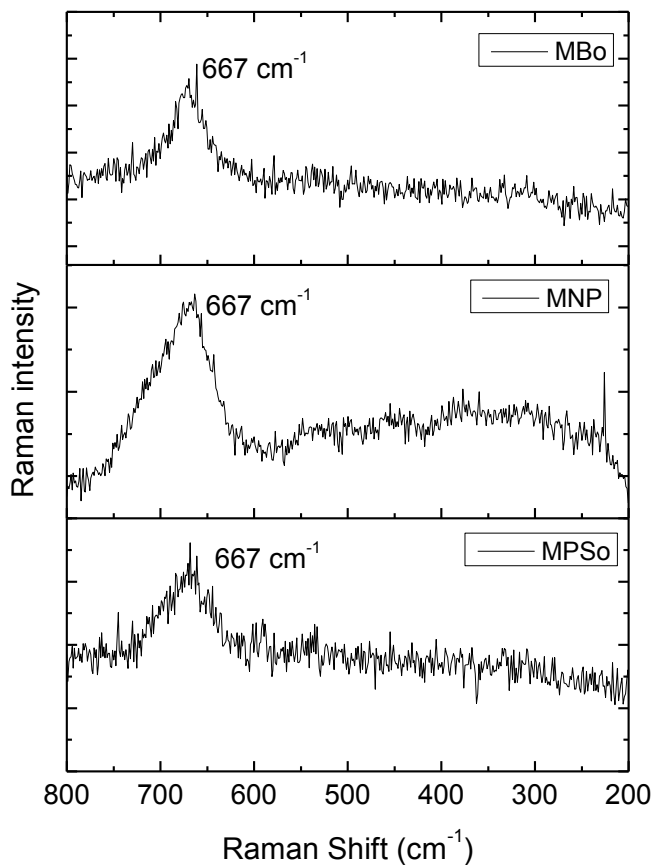
**Fig. 1** Sugarcane bagasse Bo and magnetic sugarcane bagasse MBo (a), peanut shell PSO and magnetic peanut shell MPSO (b).

## **Material Characterization**

### **Raman spectroscopy**

Magnetite nanoparticles and the composites MBo and MPSO were studied by Raman spectroscopy (Fig. 2). Slavov et al. (2010) established that the sharp band at  $667\text{ cm}^{-1}$  is characteristic to Fe-O bending vibrations of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . They also found that when this band can be broad when maghemite is present because may be a contribution of its characteristic band at the  $720\text{ cm}^{-1}$  position. This band appeared in both composites MBo and MPSO, proving the presence of magnetite nanoparticles on its surface. It is critical to mention that signals for amorphous cellulose do not appear in this interval according to Agarwal et al., (2013). Likewise, lignocellulosic materials like peanut shell do not have any signal in this region of Raman analysis (Lv et al. 2015).



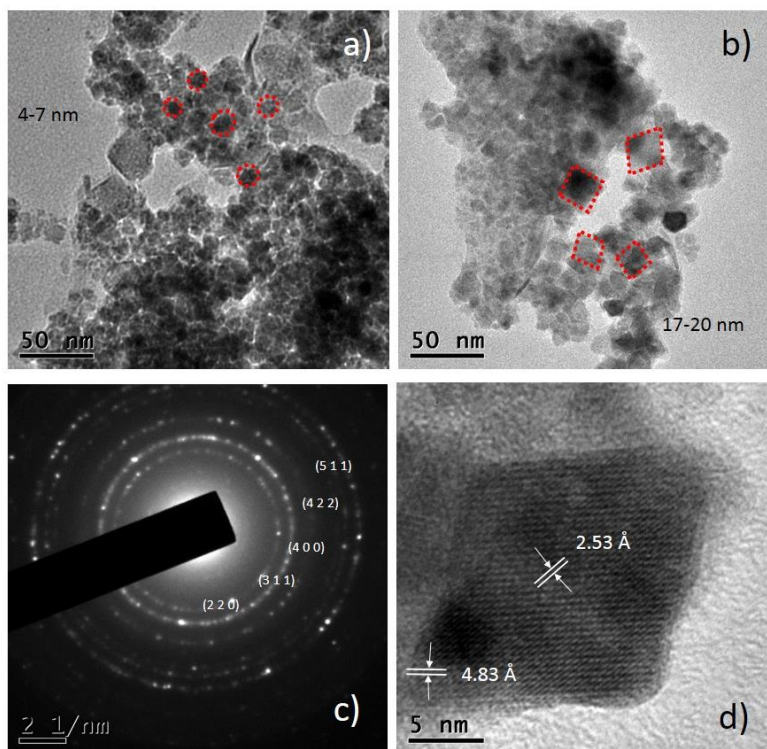


**Fig. 2** Raman spectra of MNP, MBo and MPSo materials.

### **Transmission Electron Microscopy**

Images obtained by TEM for magnetite nanoparticles from MBo showed two kind of morphologies: spheroidal and rhomboid (Fig. 3a-b), which have a size between 4-10 nm, and 10-25 nm, respectively. The corresponding SAED pattern in Fig. 3c reveals the crystallinity of the sample, which can be well indexed to the spinel structure according to PDF 01-072-2303.

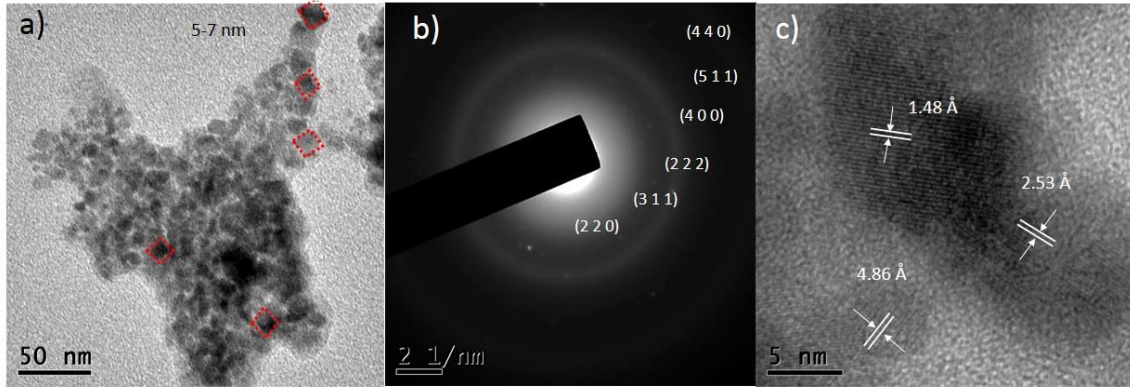
From the HRTEM micrograph of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles displayed in Fig. 3d, the fringe spacing 0.483 nm and 0.253 nm are revealed and they were in agreement with the spacing of the (111) and (311) lattice planes, respectively. They also correspond to FCC structure of the magnetite.



**Fig. 3** Representative TEM micrographs of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles from MBo (a, b), SAED pattern (c), HRTEM image (d).

Even though the morphology of the nanoparticles obtained from the MBo is a mixture of spheroidal/rhomboidal shapes, most of the nanoparticles collected from MPSo are associated with rhomboidal shape with smaller size (range from 2-12 nm), as can be observed in Fig. 4a. Despite the size and morphological difference, the corresponding SAED pattern observed in Fig. 4b, can be indexed on base of the spinel structure of the magnetite (PDF 01-072-2303).

In Fig. 4c fringe spacing of 0.486, 0.253, and 0.148 nm can be measured, they correspond with the (111), (311) and (440) reflection planes of magnetite.



**Fig. 4** Representative TEM micrographs of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles from MPSO (a), SAED pattern (b), HRTEM image (c).

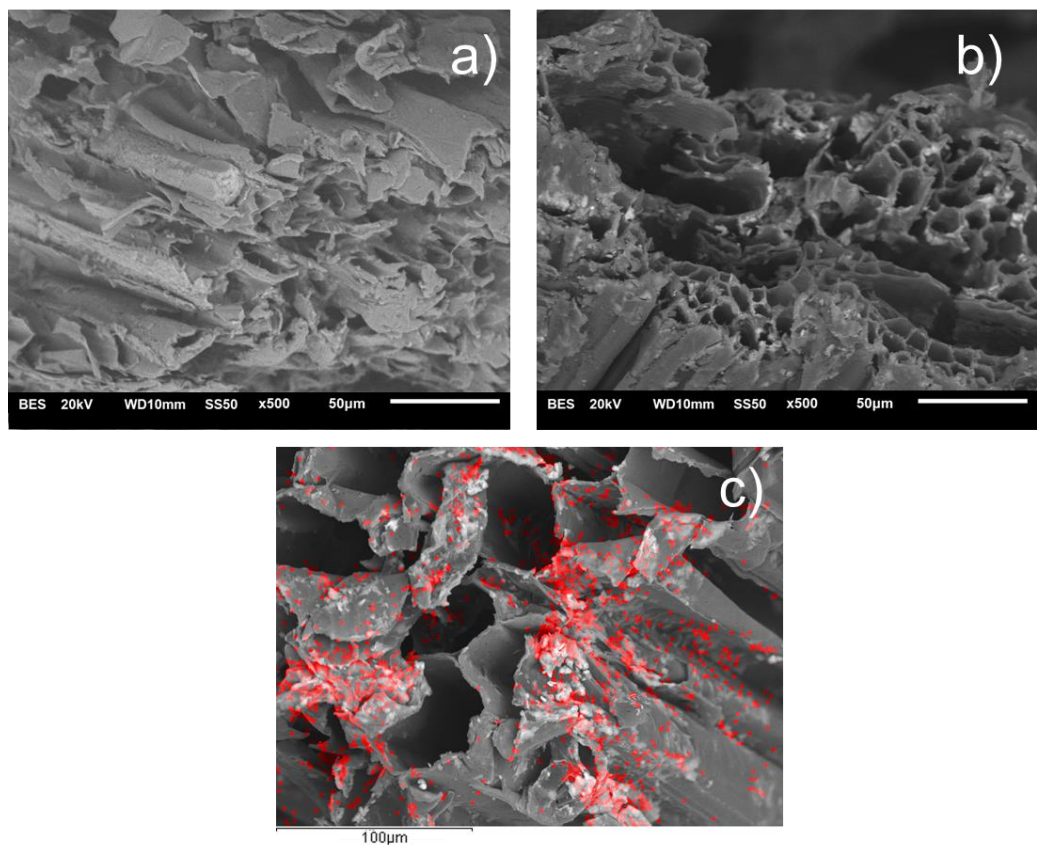
While the phase of the iron oxide nanoparticles remains constant, the changes on size and shape of the magnetite nanoparticles reveal some kind of influence of the support material, which may be related to pores of the support material.

### Scanning Electron Microscopy

Fig. 5a shows the morphological characteristics of the natural sugarcane bagasse NB. There is some debris blocking the natural channels of the bagasse. They were removed in Bo after the treatment with ethanol as can be seen in Fig. 5b, where material pores are exposed. Magnetite nanoparticles are observed onto the surface of the material after their formation by co-precipitation method. In Fig. 5c a significant difference in the morphology of the material can be observed. This difference is clear on the external part of pores where magnetite nanoparticles may be agglomerated.

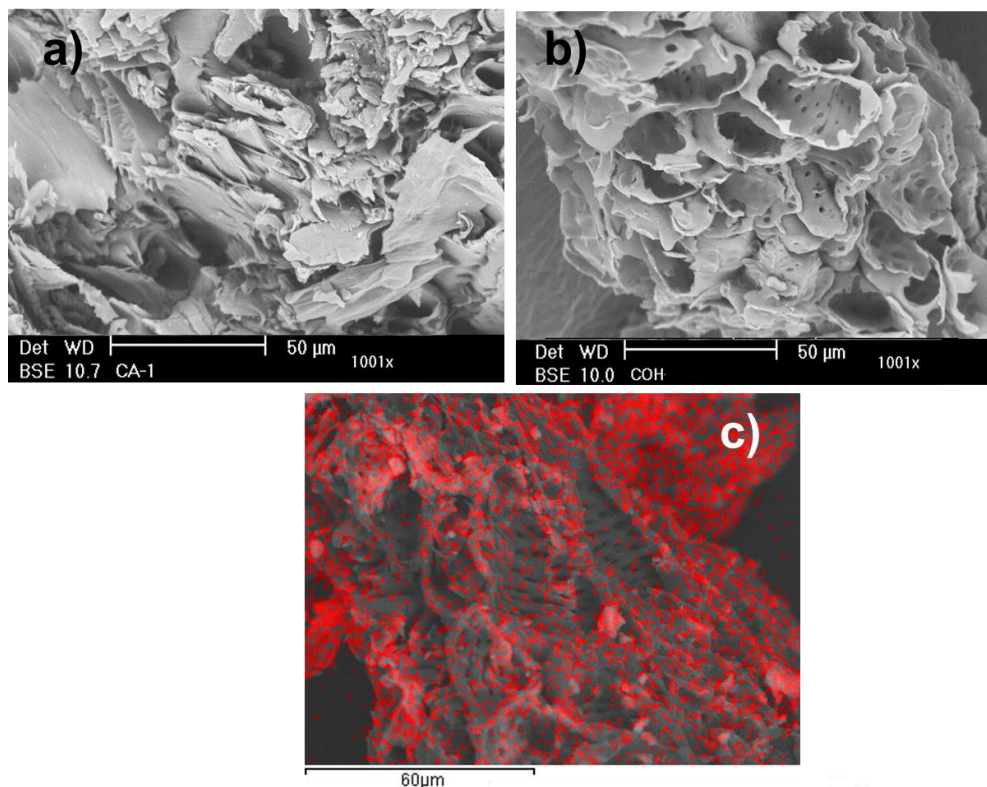
The chemical mapping of Fe is represented in red color (Fig. 5c) and (Fig. 6c) for bagasse and peanut shell, respectively.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



**Fig. 5** SEM images of natural bagasse NB (a); treated bagasse Bo (b); chemical mapping of Fe with EDS of MBo (c).

SEM of the  $PS_N$  and  $PS_o$  are shown in Fig. 6a and b. It is clear from the SEM images that the surface was cleared of debris after the pretreatment revealing abundant porous structures of different size and shapes. It shows an irregular structure with a rough texture. The image in Fig. 6c showed that, after the synthesis, the magnetite was deposited on the peanut shells and this can be confirmed by EDS chemical mapping of Fe, where the main component of the magnetite, is represented in red color (Fig. 6c).

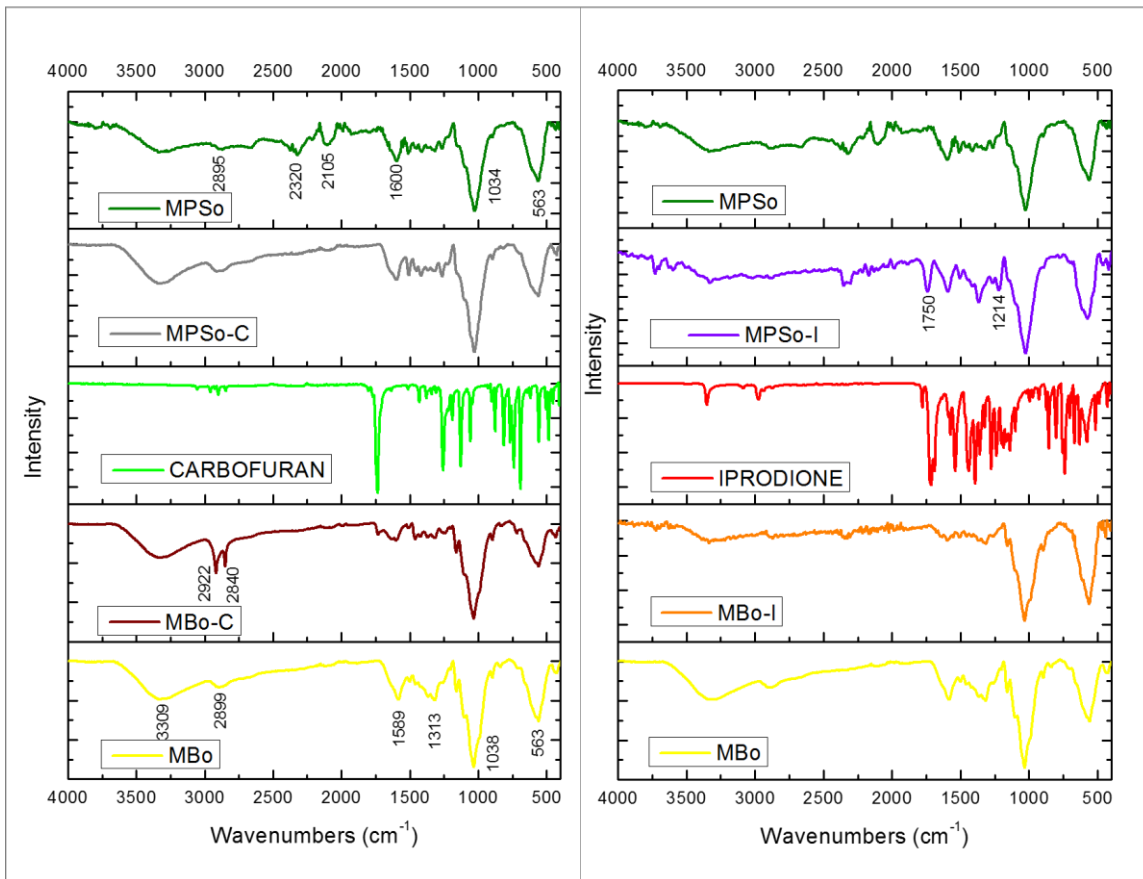


**Fig. 6** SEM images of natural peanut shell PS<sub>N</sub> (a); treated peanut shell PSo (b); chemical mapping of Fe with EDS of MPSO (c).

Chemical mapping of Fe could be associated with magnetite nanoparticles distribution; therefore, it was observed that on the MPSO there is a better distribution of magnetite than on MBo.

### **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**

FTIR spectra of the magnetic composites, after (MBo, MPSO), and before (MBo-I, MBo-C, MPSO-I, MPSO-C) pesticides adsorption were obtained in Fig. 7. The spectrum of carbofuran, and iprodione were also collected to follow the characteristic signals after the adsorption process.



**Fig. 7** FTIR spectra of MBo, MPSo, iprodione, carbofuran, MBo-I, MBo-C, MPSo-I and MPSo-C.

For MPSo, a signal around  $3309\text{ cm}^{-1}$  corresponds to O-H stretching vibrations, possibly due to adsorbed water during the synthesis process. Signals at  $2895\text{ cm}^{-1}$  were assigned to C-H stretching vibrations of methyl groups, characteristic of cellulose and lignin; therefore, the band at  $2899\text{ cm}^{-1}$  in MBo represents the same since both composites have a lignocellulosic material as support. The signal at  $2360\text{ cm}^{-1}$  represents alkyne groups, which can be found in the lignin.  $2105\text{ cm}^{-1}$  indicated the presence of methyl groups.  $1600\text{ cm}^{-1}$  for MPSo and  $1589\text{ cm}^{-1}$  for MBo represent the stretching aromatic carboxyl group of conjugated carbonyl (mainly ketones and esters) of lignin (Ali et al. 2016). Between  $1250$  and  $1500\text{ cm}^{-1}$  the signals correspond to C-H, C=C stretching vibration, and C-H bending vibration. The signal at  $1313\text{ cm}^{-1}$  is starker for MBo than for MPSo, maybe due to the difference in the proportion

1  
2  
3  
4 of cellulose, hemicellulose, and lignin in each material. The signal at  $1030\text{ cm}^{-1}$  is due to the  
5  
6 C-O stretching vibrations group in carboxylic and alcoholic groups.  
7

8  
9 After the adsorption of carbofuran the signals of  $2320$  and  $2105\text{ cm}^{-1}$  disappear in MPSo-C,  
10  
11 and also did in MBo-C at  $1589$  and  $1313\text{ cm}^{-1}$ . Two new peaks were also detected in MBo-  
12  
13 C at  $2922$  and  $2840\text{ cm}^{-1}$ . FTIR spectrums after the iprodione adsorption showed some  
14  
15 changes. The broad peak at  $3309\text{ cm}^{-1}$  in MBo and MPSo is less intense after the adsorption.  
16  
17 The two peaks at  $1589$  and  $1313\text{ cm}^{-1}$  disappear as they did after the adsorption of carbofuran.  
18  
19 The peaks at  $1750$  and  $1214\text{ cm}^{-1}$  were shifted and became more defined. The peak at  $1750$   
20  
21  $\text{cm}^{-1}$  in MPSo-I appeared after pesticide adsorption; therefore, this was related to the  
22  
23  $1728\text{ cm}^{-1}$  signal of iprodione, attributed to the alkane C-H bending vibration (Bitar et al.  
24  
25 2015).  
26  
27  
28  
29

30  
31 According to Liu et al. (2014) the signal around  $563\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the stretching  
32  
33 vibrations of Fe-O bonds, and according to Habibi (2014), the vibrational band at  
34  
35  $611\text{ cm}^{-1}$  was ascribed to Fe-O bending vibrations of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . In all spectrums, these two  
36  
37 signals are overlapping but showed up in each one. Therefore, this signal may suggest the  
38  
39 presence of magnetite on the surface of the material.  
40  
41

42  
43 These small but significant differences in the FTIR spectrums after the adsorption of both  
44  
45 pesticides showed that the chemical adsorption of them on the composites is possible.  
46  
47

#### 48 **Adsorption kinetics**

49

50  
51 Equilibrium time was established from the plot of  $t$  vs.  $q_t$ . Equilibrium times achieved in  
52  
53 carbofuran adsorption by MBo and MPSo were 12 and 8 h, respectively. The adsorption of  
54  
55 iprodione tends to reach equilibrium at 6 and 12 h by MBo and MPSo.  
56

57  
58 Table 1 shows the constants obtained after fitting equilibrium concentration and adsorption  
59  
60 capacity values into the three kinetic models, mentioned above. All the systems were better  
61  
62

described by Elovich model. This result implies that the controlling mechanism for the adsorption of both pesticides corresponds to a second-order reaction with a material energetically heterogeneous. Neither desorption nor interactions between the adsorbed species could substantially affect the kinetics of adsorption according to this model and discussed by Gupta and Bhattacharyy (2011). Elovich emphasizes the high heterogeneity of the material that can also be related to its morphology; this can be observed in the characterization by SEM. The  $\alpha$  parameter represents the initial adsorption rate (mg/g·h) (Uslu et al. 2017) and  $\beta$  is related to the covered area, and the activation energy by chemical adsorption (mg/g). The lowest value of  $\alpha$  is 2.63 (mg/g·h), which belongs to MB<sub>0</sub>-I that has the lowest equilibrium time. This model reveals the behavior of chemisorption and has been extensively applied to bio-sorption materials (Liu et al. 2008).

**Table 1.** Parameters in the kinetic equations for carbofuran and iprodione adsorption.

Models	Parameters	MB <sub>0</sub> -C	MB <sub>0</sub> -I	MPS <sub>0</sub> -C	MPS <sub>0</sub> -I
<b>Experimental adsorption capacity</b>	$q_e$ (mg/g)	23.2	15.4	20.3	2.71
	$q_e$ (mg/g)	21.9	15.0	19.1	2.39
<b>Pseudo-first order</b>	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.483	8.01	4.54	4.30
	$R^2$	0.693	0.981	0.894	0.483
	RSS	8.87	3.74	37.7	1.63
	$X^2$	4.91	0.311	3.14	0.163
	$q_e$ (mg/g)	23.3	15.3	19.9	2.53
<b>Pseudo-second order</b>	$K_2$ (g/mg·h)	4.14E-2	1.55	0.377	1.84
	$R^2$	0.819	0.988	0.936	0.608
	RSS	5.60	2.35	22.7	1.24
	$X^2$	8.80	0.196	1.90	0.124
	$\alpha$ (mg/g·h)	5.12	2.63	44.2	26.4
<b>Elovich</b>	$\beta$ (mg/g)	0.267	0.629	2.07	3.60
	$R^2$	0.940	0.993	0.982	0.957
	RSS	5.10	1.39	6.46	0.766
	$X^2$	2.92	0.116	0.538	7.66E-2



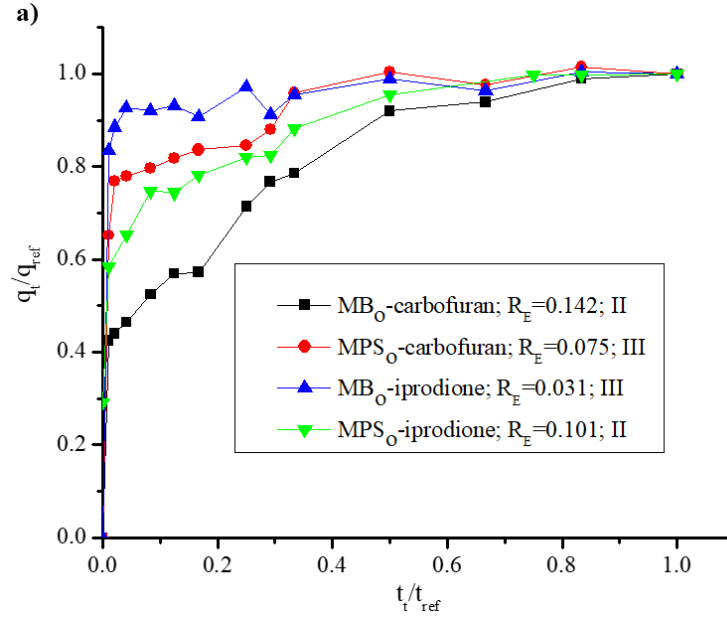
1  
2  
3  
4 Wu et al. (2009) reported a modified Elovich model as a useful tool for type curve  
5 determination as well as engineering parameters. By plotting  $(q_t / q_{ref})$  vs.  $(t / t_{ref})$  the value  
6 of  $R_E$  from the equation 2 was determined, where  $R_E$  is an approaching equilibrium  
7 parameter.  
8  
9  
10  
11  
12

$$\left( \frac{q_t}{q_{ref}} \right) = R_E \left( \frac{t}{t_{ref}} \right) + 1 \quad (2)$$

13  
14  
15  
16  
17  
18

19 Where  $q_t$  and  $q_{ref}$  is an amount of adsorption at time  $t$  (mg/g) and amount of adsorption at the  
20 longest time in the process (mg/g),  $t$  and  $t_{ref}$  is the adsorption time and longest time in the  
21 process, both expressed in minutes, respectively.  
22  
23

24  
25  
26 Once the value of  $R_E$  was obtained, the type of curve for MBo and MPSo for carbofuran and  
27 iprodione adsorption was identified. Curves varied between type II and III in all cases  
28 (Supplementary information Figure 4). For carbofuran adsorption process with MBo and  
29 iprodione with MPSo, the results of the classification (type II,  $0.3 > R_E > 0.1$ ) match with  
30 curves shape. Therefore, a slight elevation of the curve can be observed while the adsorption  
31 time increases until equilibrium is reached. For the adsorption of carbofuran with MPSo and  
32 of iprodione with MBo, this increase occurs much more rapidly (type III,  $0.1 > R_E > 0.02$ ) than  
33 the processes above. Because of that, it can be concluded that the absence of characteristic  
34 curves of type I and IV, confirms the chemical nature of the adsorption process of pesticides  
35 by both materials.  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



**Fig. 8** Characteristic curves based on Elovich equation for the pesticides adsorption onto MBo and MPSO.

In addition to the mentioned results got when applying the model, it is also possible to determine the adequate adsorption operation time for engineering practices ( $t_x$ ), from equation 3, according to Wu et al. (2009). For this purpose, 85% of consumption of adsorbent material was assumed.

$$\frac{t_x}{t_{0.85}} = \exp\left(\frac{x-0.85}{R_E}\right) \quad (3)$$

Where  $t_x$  is the operating time (min) at an adsorbent capacity (85 %),  $x$  is a fractional number approach to  $q_{ref}$ , if  $x=0.85$  then  $t=t_{0.85}$ .

The value corresponding to the operating time was determined for each  $R_E$  value (Table 2).

For an 85% saving of adsorbent consumption, the determined working time was different, the value for the adsorption of iprodione with MPSO was the highest. Its correlation coefficient by the Elovich model was the lowest. When the savings in adsorbent consumption were reduced to 20 and 50%, the calculated operating time values increased almost three

times. It means that in order to improve the savings in adsorbent consumption, it would be necessary to raise the working time so high that from an industry point of view may be not efficient. However, even when the adsorbent is almost consumed, the percentages of adsorption are more than 50% greater and the operation times become smaller. In this case, the technical feasibility of using MBo and MPSo as adsorbent materials for carbofuran and iprodione removal is adequate.

**Table 2.** Operation time for 20, 50, and 85 % of adsorbent material consumption saving.

Materials	R <sub>E</sub>	R <sup>2</sup>	x=20 %	t <sub>0.20</sub> (min)	x=50 %	t <sub>0.50</sub> (min)	x=85 %	t <sub>0.85</sub> (min)
MBo-carbofuran	0.142	0.8810	0.6262	20	0.9194	19	0.9907	269
MPSo-carbofuran	0.075	0.8963	0.8396	5171	0.9874	676	1.0120	872
MBo-irpodione	0.031	0.7863	0.9332	2.8×10 <sup>10</sup>	1.004	1.5×10 <sup>7</sup>	1.0037	1.5×10 <sup>4</sup>
MPSo-irpodione	0.101	0.9414	0.7956	379	0.9560	94	0.9976	116

### Adsorption isotherms modeling

It is essential to establish a correlation in the curves of balance to fit an absorption system described by mathematical models (Singh et al. 2015). The literature points out to several equations used to analyze the experimental isotherms, in the present work the adsorption data of two pesticides adsorption onto MBo and MPSo have been tested by using the two-parameters Freundlich, Langmuir, Temkin, and Dubini-Radushkevich isotherm equations, and the three parameters Sip and Redlich-Peterson (R-P) equations.

The conventional batch method was performed to evaluate the maximum adsorption capacity of each material for carbofuran and iprodione removal. The obtained values from each model applied to isotherms data are listed in Table 3, and graphically in Supplementary Information Fig 1. The closest to unity values of the regression coefficient (R<sup>2</sup>), as well as the low values

of the sum of squared deviations of the points from the regression curve (RSS), and squared chi ( $X^2$ ) indicated proper fitting of Sip model for MBo and MPSo by the removal of the two pesticides. For this reason, the maximum adsorption capacity of Sip's model was used in all adsorption analysis.

**Table 3.** Isotherm adsorption modeling parameters.

Models	Parameters	Carbofuran adsorption		Iprodione adsorption	
		MBo-C	MPSo-C	MBo-I	MPSo -I
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	17.5 E1	89.3	11.9E1	2.76
	$K_L$ (L/mg)	1.82E-3	3.69E-3	1.80E-4	0.189
	$R^2$	0.949	0.974	0.715	0.895
	RSS	18.7	6.64	10.6E1	0.415
	$X^2$	2.07	0.738	15.2	5.19E-2
Freundlich	$1/n$	0.413	0.909	0.877	0.971
	$K_F$ (L/g)	0.325	0.445	1.69	0.636
	$R^2$	0.945	0.974	0.722	0.832
	RSS	19.9	7.35	10.4E1	0.664
	$X^2$	2.22	0.817	14.8	8.31E-2
Sip	$q_m$ (mg/g)	95.5	47.4	25.5	2.16
	$K_S$ (L/g)	4.40E-4	4.36E-3	1.92E-7	5.93E-2
	$1/n$	2.09	2.34	0.251	1.17
	$R^2$	0.978	0.976	0.985	0.918
	RSS	7.12	6.32	4.85	0.283
Temkin	$X^2$	0.891	0.790	0.808	4.05E-2
	$K_T$	9.24E-2	0.119	0.254	1.55
	$B$	9.99	8.07	24.0	10.6
	$R^2$	0.943	0.938	0.838	0.898
	RSS	20.8	17.3	60.5	0.403
Redlich-Peterson	$X^2$	2.31	1.92	8.64	5.04E-2
	$a_R$ (mg/L)	20.3	47.5	2.24	0.424
	$K_R$ (L/g)	62.4	10.6E1	5.49E9	7.70E-2
	$g$	2.99E-2	0.124	1.56E-2	1.21
	$R^2$	0.938	0.970	0.854	0.888
Dubinin-Radushkevich	RSS	19.9	7.35	46.5	0.389
	$X^2$	2.50	0.919	7.75	5.56E-2
	$q_m$ (mg/g)	22.1	18.5	37.7	22.18
	$B_D$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	1.95E-3	8.93E-3	9.00E-3	4.67E-3
	$E$ (kJ/mol)	16.0	7.48	7.45	10.4
Dubinin-Radushkevich	$R^2$	0.938	0.874	0.877	0.919
	RSS	22.4	35.3	46.0	0.320
	$X^2$	2.50	3.92	6.57	4.00E-2

1  
2  
3  
4 The adsorption capacities obtained for carbofuran removal by Sip model were 95.5, 47.4  
5 mg/g and 25.5, 2.16 mg/g for iprodione by MBo and MPSo, respectively. This trend is  
6  
7 consistent with the Langmuir model capacities; however, the quantities are different. This  
8  
9 model indicates that the removal took place through a process given by the combination of  
10  
11 mechanisms in a heterogeneous surface. The heterogeneity of both materials may be related  
12  
13 to its morphology or/and surface functional groups. The materials characterization verified  
14  
15 both statements. The Sips exponent ( $1/n$ ) value was close to 1 only for MPSo -I which showed  
16  
17 that Sips approached the Langmuir model (El-Reash et al. 2016). Therefore, the adsorption  
18  
19 capacity of both models is similar. The adsorption capacities were almost twice for  
20  
21 carbofuran by MBo than by MPSo (95.5 and 47.4 mg/g). In the case of iprodione, 25.5, and  
22  
23 2.16 mg/g were the capacities for MBo and MPSo, respectively. In both circumstances, MBo  
24  
25 has a higher adsorption capacity for the tested pesticides than MPSo.  
26  
27  
28  
29  
30  
31

32  
33 The Langmuir equilibrium constant increased:  $MB_o-I < MB_o-C < MPSo-C < MPSo-I$  implying  
34  
35 that both carbofuran and iprodione have stronger interactions with MPSo than with MBo  
36  
37 (Pakade et al. 2017).  
38  
39

40 All calculated  $n$  values from the Freundlich model were more extensive than unity. Therefore,  
41  
42  $1/n$  values were between 0 and 1. Favorable adsorption resulted in this order  $MB_o-C > MB_o-I > MPSo-C > MPSo-I$ , adsorption of carbofuran was more pleasing on MBo than on MPSo,  
43  
44 the same way for iprodione adsorption. The heterogeneity of the system increases in the  
45  
46 process with the material MPSo, perhaps due to the textural and structural characteristics of  
47  
48 the material, and not attributable to the functional groups of the adsorbate molecules.  
49  
50

51 Values of  $B$  in Temkin model are related to the variation of adsorption energy are positives;  
52  
53 these indicate the adsorption reactions are exothermic (Amrhar et al. 2015).  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

The value of  $g$  is close to the unity only for the adsorption of iprodione by MPSo, therefore the adsorption of iprodione onto MPSo is compatible with the Langmuir form rather than the Freundlich one. The same happened with the Sip model.

The Dubinin–Radushkevich isotherm has similarity to Langmuir model, and it gives the adsorption energy  $B$ , and adsorption mechanism involved in the interaction between adsorbate and adsorbent surface (Amrhar et al. 2015). Adsorptions energies  $E$  obtained from Dubinin–Radushkevich isotherms were 7.45, 7.48, 10.4, and 16.0 (kJ/mol) suggesting that the removal of both pesticides were by chemical adsorption. The positive values of  $E$  indicate that the interaction is endothermic and, hence, higher temperatures are favorable for adsorption (Barathi et al. 2014).

The adsorption capacities of both magnetic bio-composites were compared to those without nanoparticles materials (Bo and PSo). Results exhibited in Table 4 pointed out that nanoparticles increase the adsorption properties of natural materials. Therefore, they do not only simplify the separation after the adsorption but also improve the process.

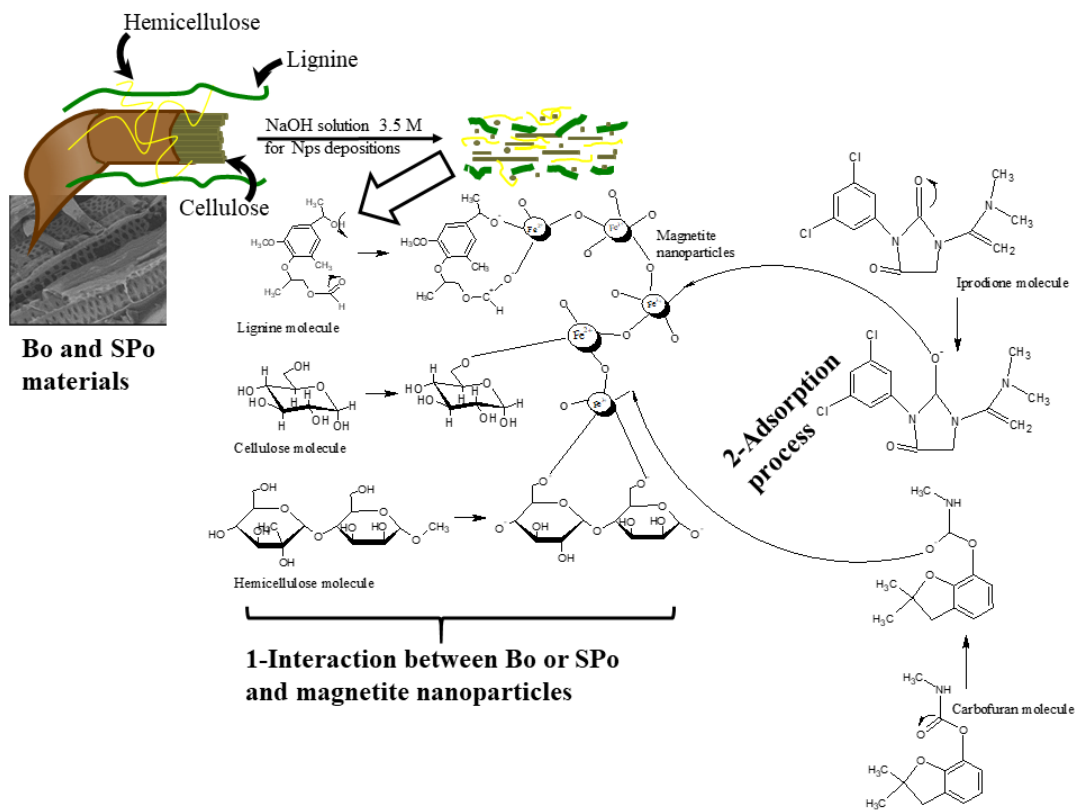
**Table 4.** Adsorption capacities of solid waste and magnetic bio-composites.

Materials	$q_m$ (mg/g)	
	Carbofuran	Iprodione
Bo	2.20	3.66
PSo	3.82	0.995
MBo	95.5	25.5
MPSo	47.4	2.16

The same happened for peanut shell compared to its composite because of the presence of nanoparticles on its surface. However, although both magnetic composites seem to increase their carbofuran removal capacity, this only happens for bagasse and iprodione. The adsorption capacity of MPSo composite didn't increase on the same rate as bagasse did for iprodione. This behavior may be related to the chemical composition differences in both

1  
2  
3  
4 residues. According to the literature, the average percentages of cellulose, lignin, and  
5  
6 hemicellulose are different in each material. The bagasse presents less percentage of lignin  
7  
8 and greater of hemicellulose (cellulose = 43.6%, lignin = 27.7% and hemicellulose = 27.7%)  
9  
10 unlike shell (cellulose = 46.5%, lignin = 41.3 and hemicellulose = 9.7%), which has almost  
11  
12 three times less hemicellulose content and twice as much lignin as bagasse.  
13  
14

15  
16  
17 In case of lignocellulosic materials (either sugarcane bagasse or peanut shell) the cellulose is  
18  
19 encapsulated protected by structural walls of lignin as well as hemicellulose. During  
20  
21 nanoparticles deposition process delignification may occur since this process takes place in  
22  
23 a robust primary medium (3.5 M NaOH). By a delignification process, a high content of  
24  
25 hemicellulose is exposed. This event is important since the active sites of the materials are  
26  
27 related to functional groups from the three main components, where not only nanoparticles  
28  
29 union may happen, but also pesticides adsorption occurred, a better adsorption capacity from  
30  
31 each composite was expected, and a possible interaction is described in Fig. 9.  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



**Fig. 9** Interaction of magnetic bio-composites with pesticides.

There are no reports of the adsorption of iprodione with natural adsorbent materials. However, some methods of degradation have been studied for the elimination of this pesticide from contaminated waters (López-Álvarez et al. 2016).

Many adsorbent materials have been proved to remove carbofuran from water solutions; some of them are summarized in Table 5. Described conditions are based on adsorbent mass (mg), the volume of solution (mL) and concentrations range. The adsorption capacity of MBo (95.5 mg/g) is significantly slightly higher than of banana stalks activated carbon (148 mg/g), orange peel (84.5 mg/g) and animal bone meal (18.5 mg/g). In case of MPSo, the capacity value (47.4 mg/g) is similar to orange peel, higher than an animal bone meal and lower than banana stalks activated carbon. Activated carbon from rice straw has a relatively large adsorption capacity (296.52 mg/g) than MBo and MPSo. However, the method used to obtain



the activated carbon requires high energy while the technique used in the present work is more simple and economical.

**Table 5.** Comparison of maximum adsorption capacity of Carbofuran onto various adsorbents.

<b>Autor</b>	<b>Conditions</b>	<b>Material</b>	<b><math>q_m</math> (mg/g)</b>
This work	10mg to 5mL	MBo	95.5
	10-100 mg/L	MPSo	47.4
(Salman et al. 2010)	300mg to 200mL 25–250 mg/L	Banana stalks activated carbon	148
(Chang et al. 2011)	10 mg to 100mL 25- 200 mg/L	Activated Carbon from Rice Straw	296
(Chen et al. 2012)	200mg to 200mL 20-120mg/L	Orange peel	84.5
(Roudani et al. 2014)	25mg to 25 mL 5-20mg/L	Animal bone meal	18.5

## Conclusions

The co-precipitation process for the synthesis of magnetic bio-composites is efficient, economical and straightforward.

Magnetite nanoparticles were successfully incorporated to Bo and PSo and distribution on the surface was homogenous. Its form and size are related to the support material; however, nanometer particles were obtained in both cases. Smaller nanoparticles were developed when the support material was PSo, between 2 and 12 nm.

All the systems were better described by Elovich model. This result implies that the controlling mechanism for the adsorption of both pesticides corresponds to a second-order reaction with a material energetically heterogeneous.

1  
2  
3  
4 Adsorption of iprodione and carbofuran was consistent with the Sip isotherm model not only  
5  
6 by MBo but also by MPSo. The chemical adsorption processes that may take place in all  
7  
8 systems were supported by kinetic results and FTIR analyses. MBo is the magnetic bio-  
9  
10 composite with the highest affinity for both pesticides.  
11  
12

13  
14 The management and implementation of the agro-industrial waste as adsorbent materials is  
15  
16 more comfortable when they have a magnetic response. The magnetized form of Bo and PSo  
17  
18 allows a more natural separation of the composites MBo, and MPSo from treated water via  
19  
20 a straightforward application of a magnetic field, hence, making the composites studied in  
21  
22 this work promising agro-industrial waste-based materials for pesticide removal.  
23  
24

### 25 26 **Acknowledgments**

27  
28 This project was financially supported by CONACyT-México [Grant No. 280518] and  
29  
30 UAEM [Grant No. 1025/2014RIFC]. Authors are grateful to Lizbeth Triana (CCIQS UAEM-  
31  
32 UNAM) for FTIR analysis and Dr. Marco Antonio Camacho López for the Raman  
33  
34 spectroscopy analysis. The author Toledo-Jaldin thanks to CONACYT for the Grant No.  
35  
36 449725.  
37  
38  
39

### 40 41 **References**

42  
43 Agarwal, U.P., Reiner, R.R., Ralph, S.A., 2013. Estimation of cellulose crystallinity of  
44  
45 lignocelluloses using near-IR FT-Raman spectroscopy and comparison of the Raman and  
46  
47 Segal-WAXS methods. *J. Agr. Food Chem.* 61, 103-113.

48  
49 Akl M. A, Youssef A. F. M, Hassan A. H, Maher H (2016) Synthesis, characterization and  
50  
51 evaluation of peanut shells-derived activated carbons for removal of methomyl from  
52  
53 aqueous solutions. *J. Environ. Anal. Toxicol* 6: 2-11.

54  
55 Aktar W, Sengupta D, Chowdhury A (2009) Impact of pesticides use in agriculture: their  
56  
57 benefits and hazards. *Interdiscip. Toxicol* 2: 1-12.  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 Ali R. M, Hamad H. A, Hussein M. M, Malash G. F (2016) Potential of using green  
5 adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm,  
6 thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecol. Eng* 91: 317-332.  
7  
8

9  
10 Amrhar O, Nassali H, Elyoubi M. S (2015) Application of nonlinear regression analysis to  
11 select the optimum absorption isotherm for methylene blue adsorption onto natural illitic  
12 clay. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège* 84: 116-130.  
13

14 Armenta S, Garrigues S, De La Guardia M (2007) Determination of iprodione in  
15 agrochemicals by infrared and Raman spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem* 387: 2887-2894.  
16  
17

18 Roudani A, Mamouni R, Saffaj N, Laknifli A, Gharby S, Faouzi A (2014) Removal of  
19 Carbofuran pesticide from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal as new  
20 low cost adsorbent. *Chem. Process Eng. Res* 28: 32-44.  
21  
22

23 Barathi M, Kumar A. K, Kumar C. U, Rajesh N (2014) Graphene oxide–aluminium  
24 oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride. *Rsc*  
25 *Adv* 4: 53711-53721.  
26  
27

28 Behloul M, Lounici H, Abdi N, Drouiche N, Mameri N (2017) Adsorption study of  
29 metribuzin pesticide on fungus *Pleurotus mutilus*. *Int. Biodeter. Biodegr* 119: 687-695.  
30  
31

32 Bitar M, Maalouly J, Chebib H, Lerbret A, Cayot P, Bou-Maroun E (2015) Experimental  
33 design approach in the synthesis of molecularly imprinted polymers specific for iprodione  
34 fungicide. *React. Funct. Polym* 94: 17-24.  
35  
36

37 Bobik M, Korus I, Dudek L (2017) The effect of magnetite nanoparticles synthesis  
38 conditions on their ability to separate heavy metal ions. *Arch. Environ. Prot* 43: 3-9.  
39  
40

41 Bouabidi Z. B, El-Naas M. H, Cortes D, McKay G (2018) Steel-making dust as a potential  
42 adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. *Chem. Eng. J* 334: 837-844.  
43  
44

45 Brandão P. C, Souza T. C, Ferreira C. A, Hori C. E, Romanielo L. L (2010) Removal of  
46 petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J.*  
47 *Hazard. Mater* 175: 1106-1112.  
48

49 Cardona C. A, Quintero J. A, Paz I. C (2010) Production of bioethanol from sugarcane  
50 bagasse: Status and perspectives. *Bioresource. Technol* 101: 4754-4766.  
51  
52

53 Chang K. L, Lin J. H, Chen S. T (2011) Adsorption studies on the removal of pesticides  
54 (Carbofuran) using activated carbon from rice straw agricultural waste. *Int. J. Biolo. Biom.*  
55 *Agric. Food Biotech.* E 5: 210-213.  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Chaukura N, Gwenzi W, Tavengwa N, Manyuchi M. M (2016) Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. *Environ. Dev* 19: 84-89.

Chen J. Q, Hu Z. J, Ji R (2012) Removal of carbofuran from aqueous solution by orange peel. *Desalin. Water Treat* 49: 106-114.

Davis J. P, Dean L. L (2016) Peanut composition, flavor and nutrition, in: H. Thomas Stalker, R. F. Wilson (Eds.), *Peanuts genetics, processing, and utilization*, Elsevier, p. 289-345.

de Paiva F. F. G, de Maria V. P. K, Torres G. B, Dognani G, dos Santos R. J, Cabrera F. C, Job A. E. (2019) Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals. *J. Mater Cycles Waste Manage* 21: 326-335.

El-Reash Y. A, Abdelghany A. M, Elrazak A (2016) Removal and separation of Cu (II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamide membranes. *Inter. J. Biol. Macromolecules* 86: 789-798.

Garbin J. R, Milori D. M. B, Simões M. L, da Silva W. T, Neto L. M (2007) Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. *Chemosphere* 66: 1692-1698.

Georgin J, Dotto G. L, Mazutti M. A, Foletto E. L (2016) Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng* 4: 266-275.

Gupta S. S, Bhattacharyy K. G (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interfac* 162: 39-58.

Habibi N (2014) Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 131: 55-58.

Li K, Li P, Cai J, Xiao S, Yang H, Li A (2016) Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent. *Chemosphere* 154: 310-318.

Ling W, Xong M, Xie D (2019) Synthesis, surface modification and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Mater. Res* 34:1828-1844.

Liu H, Chen W, Liu C, Liu Y, Dong C (2014) Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine. *Micropor. Mesopor. Mater* 194: 72-78.

1  
2  
3  
4 Liu Y, Liu Y. J (2008) Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol* 61: 229-242.

7  
8 Lopez-Alvarez B, Villegas-Guzman P, Peñuela G. A, Torres-Palma R. A (2016) Degradation of a toxic mixture of the pesticides carbofuran and iprodione by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Evaluation of parameters and implications of the degradation pathways on the synergistic effects. *Water Air, Soil Pollut* 227: 215.

13  
14 Lv W, Wen F, Xiang J, Zhao J, Li L, Wang L, Liu Z, Tian Y (2015) Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries. *Electrochim. Acta* 176: 533-541.

18  
19 Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M (2012) Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc* 99: 102-109.

23  
24 Mokarizadeh A, Faryabi M. R, Rezvanfar M. A, Abdollahi M (2015) A comprehensive review of pesticides and the immune dysregulation: mechanisms, evidence and consequences. *Toxicol. mech. method* 25: 258-278.

28  
29 Rashid H, Mansoor A, Haider B, Nasir R, Hamid S, Abduhrahman A (2019) Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with high selectivity using in-situ precipitation method. *Sep. Sci. Technol* DOI.10.1080/01496395.2019.1585876: 1-9.

33  
34 Rocío-Bautista P, Pino V, Ayala J, Pasán J, Ruiz-Pérez C, Afonso A (2016) A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and HPLC with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water and fruit tea infusion. *J. Chromatogr. A* 1436: 42–50.

39  
40 Rodier L, Villar-Cociña E, Mejía Ballesteros (2019) Potential use of sugarcane bagasse and bamboo leaf ashes for elaboration of green cementitious materials. *J. Clean Prod* 231: 54-63.

45  
46 Salman J. M, Hameed B. H (2010) Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon. *J. Hazard. Mater* 176: 814-819.

49  
50 Senties-Herrera H. E, Gómez-Merino F. C, Valdez-Balero A, Silva-Rojas H. V, Trejo-Téllez L. I (2014) The agro-industrial sugarcane system in Mexico: Current status, challenges and opportunities. *J. Agr. Sci-Cambridge*. 6: 26-55.

54  
55 Singh K, Lataye D. H, Wasewar K. L (2015) Removal of fluoride from aqueous solution by using low-cost sugarcane bagasse: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *J. Hazard. Toxic. Radioact. Waste* 20: 04015024.

1  
2  
3  
4 Slavov L, Abrashev M. V, Merodiiska T, Gelev C, Vandenberghe R. E, Markova-Deneva I,  
5 Nedkov I (2010) Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in  
6 ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater* 322: 1904-1911.  
7  
8

9 Somu P, Kannan U, Paul S (2019) Biomolecule functionalized magnetite nanoparticles  
10 efficiently adsorb and remove heavy metals from contaminated water. *J. Chem. Technol.*  
11 *Biotechnol* 94: 2009-2022.  
12  
13

14 Stan M, Lung I, Soran M. L, Opris O, Leostean C, Popa A, Copaciu F, Lazar D. M, Kacso  
15 I, Silipas T. D, Porav A. S (2019). Data on the removal of optilan blue dye from aqueous  
16 media using starch-coated green synthesized magnetite nanoparticles. *Data in Brief*, 25:  
17 104165.  
18  
19

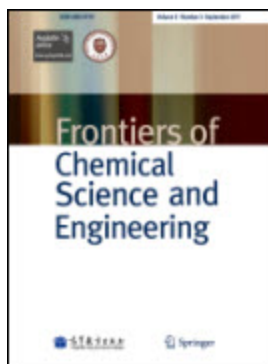
20  
21 Ting L, Dongming Q, Dong Z, Chuan Z, Hongting Z (2019) One-step synthesis of versatile  
22 magnetic nanoparticles for efficiently removing emulsified oil droplets and cationic and  
23 anionic heavy metal ions from the aqueous environment. *Environ. Sci. Pollut. Res* 26: 3-14.  
24  
25

26 Torres-Gómez N, Nava O, Argueta-Figueroa L, García-Contreras R, Baeza-Barrera A,  
27 Vilchis-Nestor A (2019) Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by  
28 hydrothermal synthesis: Effect of temperature. *J. Nanomater* 7921273: 1-15.  
29  
30

31 Torkashvand A. M, Alidoust M, Khomami A. M (2015) The reuse of peanut organic wastes  
32 as a growth medium for ornamental plants. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric* 4: 85-94.  
33  
34

35 Uslu H, Majumder S (2017) Adsorption studies of lactic acid by polymeric adsorbent  
36 Amberlite XAD-7: Equilibrium and kinetics, *J. Chem. Eng. Data* 62: 1501-1506.  
37  
38

39 Wu F. C, Tseng R. L, Juang R. S (2009) Characteristics of Elovich equation used for the  
40 analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J* 150: 366-373.  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



### Magnetic Nano-composite of Sugarcane Bagasse/HKUST-1 for Pesticides Removal

Journal:	<i>Frontiers of Chemical Science and Engineering</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Research Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Toledo-Jaldin, Helen P.; Autónoma del Estado de México University, Postgraduate in Materials Science, Faculty of Chemistry Blanco Flores, Alien; Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Ingeniería Mecánica Sánchez-Mendieta, Víctor; Joint Center for Research in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM López-Téllez, Gustavo; Joint Center for Research in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM Hill, Matthew R. ; Monash University, Department of Chemical Engineering, CSIRO Vilchis-Nestor, Alfredo R.; Joint Center for Research in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM
Keywords:	Sugarcane bagasse, magnetite nanoparticles, HKUST-1, pesticides adsorption
Speciality Area:	Nanotechnology and nanoscience, Separation science and technology, Sustainable technologies and green processing

SCHOLARONE™  
Manuscripts

# Magnetic nano-composite of sugarcane bagasse/HKUST-1 for pesticides removal

## Agrochemical waste supporting HKUST-1 to pesticides removal

Dr. Helen P. Toledo-Jaldin,<sup>a\*</sup> Dr. Alien Blanco-Flores,<sup>b\*</sup> Dr. Víctor Sánchez-Mendieta,<sup>c</sup> Dr. Gustavo López-Téllez,<sup>c</sup> Dr.

Matthew R. Hill,<sup>d</sup> Dr. Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Postgraduate in Materials Science, Faculty of Chemistry, Autónoma del Estado de México University, Toluca 50110, México.

<sup>b</sup> Technological Superior Studies Tianguistenco, Mechanical Engineering, Santiago de Tianguistenco 52650, México.

<sup>c</sup> Joint Center for Research in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM, (CCIQS), Toluca, 50200, México.

<sup>d</sup> Department of Chemical Engineering, Monash University, Clayton, VIC 3168, Australia  
CSIRO, Private Bag 33, Clayton South MDC, VIC 3169, Australia

\*Corresponding authors: Dra. Helen P. Toledo-Jaldin; Dra. Alien Blanco-Flores. E-mail address: helenpao@hotmail.com; blancoflores81@hotmail.com

### Abstract

The deposition of MOF in a lignocellulosic waste was developed and now value is added to the residue. The developed synthesis was simple and reproducible and conferred new adsorptive properties to the final materials. The nano-composite were effective in the removal of three very toxic pesticides and used in agriculture. In addition, information was obtained on the microstructure of the nano-composite, which laid the foundations for the possibility of also supporting coordination compounds in waste from the agricultural industry. The analysis of the adsorption process was well-founded when using new models of non-linear adsorption isotherms. Two magnetic composites obtained from sugarcane residues (SCB), magnetite nanoparticles (MNP) and Metal-Organic Framework (MOFs) were applied as adsorbent materials for three pesticides (atrazine, carbofuran, and iprodione) removal. For one composite, SCB was the support material of magnetite nanoparticles before the incorporation of the MOF. For the other one, magnetite nanoparticles were previously functionalized to be supported on the SCB at the same time that the MOF, therefore the location and proportion of phases are different. Adsorption capacities for the first composite were 48.03 mg g<sup>-1</sup> for iprodione, 55.45 mg g<sup>-1</sup> for atrazine, and 52.38 mg g<sup>-1</sup> for carbofuran.



1  
2 The second composite seems to be a more efficient adsorbent material since the lowest value is 109.0  
3  
4 mg g<sup>-1</sup> for iprodione, 195.0 mg g<sup>-1</sup> in case of carbofuran removal, and 113.5 mg g<sup>-1</sup> for atrazine  
5  
6 adsorption. These composites can be isolated magnetically from the suspension to allow their quick  
7  
8 recovery.  
9

10  
11 **Keywords:** Sugarcane bagasse, magnetite nanoparticles, HKUST-1, pesticides adsorption.  
12

### 13 **Introduction**

14  
15 The synthesis of composites allows the combination of different kinds of materials to gain synergistic  
16  
17 effects, [1] like in case of magnetic composites, which have been extensively studied for various  
18  
19 applications. MNPs, such as magnetite mineral, when supported on a matrix can engender  
20  
21 ferromagnetism or superparamagnetism to the composite, allowing its ready isolation from a mixture by  
22  
23 application of a magnetic field. This response made them promising materials in some processes like  
24  
25 adsorption of pollutants from aqueous media [2]. For that purpose, the use of magnetite nanoparticles  
26  
27 (MNP) is most familiar with mesoporous silica [3], hydroxyethyl cellulose [4] and graphene oxide [5].  
28  
29  
30

31  
32 Unlike the widely studied magnetite, metal-organic frameworks (MOFs) have recently emerged as a new  
33  
34 class of crystalline porous materials [6]. They are inorganic-organic porous materials [7] which can be  
35  
36 synthesized in many different ways with some specific characteristics that have led researchers to  
37  
38 combine them with other materials to form novel composites [8]. The MOF “HKUST-1” is a copper-  
39  
40 based metal-organic framework composed by ligands of H<sub>3</sub>BTC (1,3,5-benzene tricarboxylic acid),  
41  
42 which combined with magnetic nanoparticles (MNPs) resulted in a magnetically responsive composite  
43  
44 great potential for use in varying fields [9]. This kind of MOF composite has some essential properties  
45  
46 in adsorption processes and may be extremely useful in solid-liquid separation processes [6]. However,  
47  
48 MOFs are not the only kind of materials that have been combined with MNPs; many agro-industrial  
49  
50 wastes have also been applied as support to develop magnetic bio-composites. Eucalyptus bark [10],  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2 coffee industry by-products [11], palm shell [12] and also carbons from agro-industrial waste like banana  
3  
4 and orange peels [13] were used as precursors for magnetic bio-composites materials.  
5  
6

7 The sugar and alcohol industries produce a large amount of agro-industrial residues such as suspended  
8  
9 solids, organic matter, press mud, and bagasse with very little economic value [14]. Sugarcane bagasse  
10  
11 (SCB) is a residue that is not only produced by the industrial sector but also in small businesses like juice  
12  
13 centers [15]. This lignocellulosic material contains hydroxyl and carboxylic groups that can be used with  
14  
15 or without modification as an adsorbent material for the removal of specific contaminants. SCB features  
16  
17 have been attracting attention as a versatile ingredient for composites [16], like carboxylated-  
18  
19 functionalized sugarcane bagasse for the removal of  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , and  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Fideles *et al.* [17] used it as  
20  
21 trimellitated-sugarcane bagasse for removal of the basic dyes auramine-O and safranin-T. SCB was used  
22  
23 as raw material with sewage sludge to produce an efficient adsorbent to remove  $\text{Pb}^{\text{II}}$  [18] and it was also  
24  
25 used in the removal of hydrocarbons [19]. Magnetically modified sugarcane bagasse (SCB) was prepared  
26  
27 to sorb  $\text{Pb}^{\text{II}}$  and  $\text{Cd}^{\text{II}}$  with a high adsorption capacity [20].  
28  
29  
30  
31  
32  
33

34 Besides the above mentioned pollutants, some others can be found in the water affecting the ecosystem  
35  
36 as well as human health. Although pesticides should be applied only against pests (insects, rodents, fungi,  
37  
38 and unwanted plants) keeping the optimum yield of crops, the indiscriminate use of them has generated  
39  
40 a severe environmental problem. Through leaching, they can enter to groundwater and through runoff to  
41  
42 surface water [21] causing a contamination problem that can persist for long periods. Recent findings  
43  
44 reported the presence of carbofuran, iprodione, and atrazine in surface and groundwater [22] in places  
45  
46 where they are no longer used.  
47  
48  
49  
50

51 Carbofuran is a broad-spectrum insecticide which has been used against a wide variety of foliar pests. It  
52  
53 is more persistent than other carbamates, thereby it can be found in aquifers at a high concentration. Its  
54  
55 presence in water may cause a significant rising of glucose, urea, cholesterol, and creatinine, can cause  
56  
57  
58  
59  
60

1 neuronal vulnerability [23], and it is an inhibitor of nerve impulses [24] among many other negative  
2 consequences.  
3  
4

5  
6  
7 Iprodione is applied for the control of fungal diseases. Iprodione is known to be an endocrine-disrupter,  
8 it induces developmental toxicity [25], and has adverse effects on soil enzyme activities, bacterial  
9 biomass and community diversity [26].  
10  
11  
12

13  
14  
15 Atrazine is an herbicide used to manage leafy and grassy weeds in various crops such as sugarcane,  
16 pineapples, corn, sorghum, and flowers [27]. Due to its ability, it remains for long periods in soil and  
17 groundwater [28]. It can enter into the food chain, and its bio-accumulation leads to human health hazards  
18 and environmental effects. It is suspected to be an endocrine disruptor and human carcinogen [29].  
19  
20  
21  
22

23  
24  
25 Since the evidence points out, those pesticides are a risk to humans and other life forms and that even at  
26 low doses of exposure may have adverse effects [30] the removal of them from water has drawn  
27 considerable attention [31]. The adsorption process seems to be a good option because of its stability,  
28 low-cost, environmentally friendliness, simple and easy operation [32].  
29  
30  
31  
32

33  
34  
35 The use of composites is an attractive alternative even more if agro-industrial wastes, like SCB, can be  
36 used for the material synthesis. To the best of our knowledge, the removal of atrazine, carbofuran, and  
37 iprodione by a *[SCB/MNP/MOF]* composite has not been investigated so far. In previous works, the  
38 *[MNP/SCB]* composite was evaluated as an adsorbent material for one of the mentioned pesticide [33].  
39 However; the integration of a MOF leads to the creation of two new composites with different properties  
40 *[MOF on MNP/SCB]* and *[MNP/MOF on SCB]*, which has not been tested as adsorbent materials.  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

50  
51 Therefore, the purpose of the present research was to study the feasibility of synthesized two composites  
52 base on SCB, MNP and the MOF HKUST-1 synthesized in two different arrangements and proved as  
53 adsorption materials for pesticides removal. The kinetic and isotherms analyses were performed to get  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

information about the required time for equilibrium and understand the adsorption mechanism onto the composites [MOF on MNP/SCB] and [MNP/MOF on SCB].

## 2. Material and methods

### 2.1. Reagents

All chemicals were analytical reagent grade and were used without further purification. Iron (II) Chloride ( $\text{FeCl}_2$ ), Iron (III) Chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), thioglycolic acid ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ ), and ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich. Copper (II) nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) was purchased from Fermont. Sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) was supplied by Merck Chemie. Pesticides atrazine ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ ), carbofuran ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ), and iprodione ( $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ ) were provided by SYFATEC S.A. de C.V.

### 2.2. Collection and preparation of sugar cane bagasse (SCB)

Natural sugarcane bagasse was obtained from a local juice center in Veracruz, Mexico. The material was sun dried for 5 days. The dried bagasse was ground and sieved to get a more homogeneous particle size ranging between 0.250 and 0.297 mm. The material was washed with an ethanol solution at 10% v/v for 24 h to avoid possible contaminants, sugars, and wax. After this time, it was filtered and well dried before use.

### 2.3. Functionalized magnetite nanoparticles (MNP)

Magnetite nanoparticles oxidation in air is a common problem. Hence, MNP has been functionalized with an appropriate organic compound (thioglycolic acid) to overcome this concern [34] and at the same time promote the attraction of copper ions for MOF formation.

1  
2 Magnetite nanoparticles (MNP) were synthesized by a co-precipitation process.  $\text{FeCl}_3$  (50 mL, 0.1 M)  
3  
4 and  $\text{FeCl}_2$  (50 mL, 0.05 M) were put in contact for 30 min, in a nitrogen atmosphere. Then, NaOH (50  
5  
6 mL, 3.5 M) was added dropwise under stirring maintaining the nitrogen atmosphere. Once the reaction  
7  
8 was complete, MNP were separated using a magnet; they were washed with deionized water to be ready  
9  
10 for the functionalization step. For this purpose, MNP were dispersed in an ethanol solution of thioglycolic  
11  
12 acid (140 mL, 2.9 mM) for 24 h. Functionalized MNPs were collected by a magnetic field, washed and  
13  
14  
15 dried.

#### 16 17 18 19 2.4. Synthesis of $[MNP/MOF]$

20  
21  
22 Synthesis of  $[MNP/MOF]$  was performed according to Zhao *et al.* [35]. 0.2 g of functionalized MNPs  
23  
24 were sonicated for 30 min in 100 mL of ethanol with 1.82 g of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Then,  $\text{H}_3\text{BTC}$  (100 mL, 0.875  
25  
26 g) was added dripping and stirring for 2 h. An external magnetic field was applied to collect the composite  
27  
28  $[MNP/MOF]$  from the reaction. The composite was washed with ethanol and vacuum dried for 12 h.  
29  
30  
31

#### 32 33 2.5. Synthesis of $[MNP/MOF]$ supported on SCB

34  
35  
36 SCB (2.0 g) was added in ethanol (100 mL) with  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (2.02 g) followed by continuous  
37  
38 mechanical stirring for 16 h. This time was established previously [36] where the equilibrium time for  
39  
40 copper ions adsorptions was determined. Functionalized MNPs (0.2 g) were dispersed in ethanol (2 mL)  
41  
42 by sonication and added to the suspension. Then,  $\text{H}_3\text{BTC}$  (100 mL, 0.875 g) was dropped and stirred for  
43  
44 2 h. An external magnetic field was applied to collect the composite  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  from the  
45  
46 reaction. It was washed with ethanol and dried.  
47  
48  
49  
50

#### 51 2.6. Synthesis of MOF supported on $[MNP/SCB]$

Magnetic sugarcane bagasse [*MNP/SCB*] was synthesized according to the following procedure:  $\text{FeCl}_3$  (75 mL, 0.1 M) and  $\text{FeCl}_2$  (75 mL, 0.05 M) were stirring under nitrogen atmosphere. Then, 3.0 g of SCB was added, and the mixture was stirred for 30 min. Then NaOH (75 mL, 3.5 M) solution was added dropwise to the solution. The color of the solution changed from orange to black immediately. The mixture was stirred at 353 K for 30 min. [*MNP/SCB*] was isolated by a magnetic field and washed with distillate water. Ethanol (100 mL) and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (2.02 g) were added to the magnetic composite followed by continuous mechanical stirring for 16 h. Then,  $\text{H}_3\text{BTC}$  (100 mL, 0.875 g) was dropped and stirred for 2 h. An external magnetic field was applied to collect the composite [*MOF on MNP/SCB*] from the reaction. It was washed with ethanol and dried.

## 2.7. Characterization

Infrared absorption spectra (FTIR) of MNPs before and after the functionalization process were analyzed. A Bruker (model Tensor-27) ATR FT-IR infrared spectrometer was used to elucidate thioglycolic acid molecules deposition on MNPs surface. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique complemented this analysis. Wide and narrow spectra were acquired using a JEOL JPS-9200, equipped with an Mg X-ray source (1253.6 eV) at 200 W, the area of analysis was 3 mm<sup>2</sup>, pass energy of 15 eV, and the vacuum was in the order of  $7.5 \times 10^{-9}$  Torr for all samples. The spectra were analyzed using the Specs surfTM software included with the instrument; all frequencies were charge corrected using the adventitious carbon signal (C1s) at 284.5 eV.

The specific surface area of the composite matrix Bo and composites were determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Before analysis, each sample was dried under vacuum at 393 K for 24 h. The specific surface area was obtained by  $\text{N}_2$  adsorption onto bagasse samples at  $77 \pm 0.5$  K using a Micromeritics ASAP 2420 gas sorption analyzer.

1  
2 Composites phases were identified by X-Ray powder diffraction (XRD). XRD analysis was performed  
3  
4 in a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer equipped with a CuK radiation source; SOL-X solid-state  
5  
6 detector in the Bragg- Brentno geometry with scans from 10° to 90° at room temperature. The analysis  
7  
8 included 2θ with a step size of 0.02°, and counting time of 0.3 s per step.  
9

10  
11  
12 Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs were collected on a JEOL microscope model  
13  
14 JEM2100 operated at an accelerating voltage of 200 kV with a LaB<sub>6</sub> filament. MNPs were suspended in  
15  
16 5 mL of 2-propanol at room temperature (298 K) and dispersed with a sonicate bath for 10 min. A drop  
17  
18 of the suspension was then put on a carbon-coated copper grid and dried at room temperature. At least  
19  
20 20 representative images were taken. The length of about 100 particles was measured to obtain  
21  
22 statistically consistent information. Particle size distributions were obtained by counting about 100  
23  
24 particles for each sample, employing ImageJ™ software. High-resolution transmission electron  
25  
26 microscopy (HRTEM) analysis was performed with DigitalMicrograph™ (DM) software provided by  
27  
28 Gatan Microscopy. Elemental analysis by EDS was performed with an Energy Dispersive X-ray  
29  
30 Spectrometer QUANTAX200-STEM with XFlash®6I60 detector.  
31  
32  
33  
34  
35

36 The surface morphology of MOF before and after the functionalization process was investigated in a  
37  
38 JEOL JSM 6510LV at 15 kV. Samples were sputtered with a thin layer of about 15 nm of gold using a  
39  
40 Denton Vacuum DESK IV system.  
41  
42  
43

44 Surface topography of the SCB and composites was evaluated by a Scanning Electron Microscope  
45  
46 (Philips, XL-30) operated at 20 kV. Samples were fixed on a support with a carbon film and sputter-  
47  
48 coated with gold.  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

## 2.8. Adsorption kinetics

Adsorption experiments of atrazine, carbofuran, and iprodione were conducted under static conditions by the batch equilibrium technique by adding  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  and  $[MOF \text{ on } MNP/SCB]$  (10 mg) to pesticides solutions (100 mL, 5.0 mg L<sup>-1</sup>) with constant stirring at room temperature. At certain moments, (3, 5, 10, 15, 20, 25, 40, and 45 min) magnetic composites were separated from the liquid phase (supernatant) by a magnetic field. Atrazine, carbofuran and iprodione concentrations of supernatants were determined by a spectrophotometer (UV-VIS Perkin Elmer Lambda 10) at 222, 276, and 204 nm, respectively. A blank run was conducted to verify if there was anything that could interfere in the supernatant quantification. In this test, the same quantity of material was used in contact with distilled water (100 mL). Solutions pH were not adjusted because the pH of water can influence pesticides, not only by a reduction in pesticide effectiveness due to hydrolysis but also by disassociation or fragmentation of pesticide molecules in alkaline water. In general, there are data associated with the effect of water pH on the half-life of pesticides [37].

The amount of adsorbed metal per gram of material ( $q_t$ ) in function of time was calculated as the following:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (1)$$

where  $C_0$  and  $C_t$  (mg L<sup>-1</sup>), are the initial metal concentration and the solution concentration after certain time respectively,  $V$  is the solution volume (L), and  $m$  the bagasse mass (g). Each equilibrium time was established from the plot of  $t$  (min) vs.  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>).

All batch sorption data were analyzed using several mathematical models such as pseudo first order (Eq. 2), pseudo-second-order (Eq. 3), and Elovich (Eq. 4). The model fitting was accomplished by the Origin 8.0 software.



$$\text{Pseudo-first-order: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{Pseudo-second-order: } q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

$$\text{Elovich: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

where,  $q_t$  and  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the adsorption capacity of the adsorbent at equilibrium and at time  $t$ ;  $k_1$  ( $\text{L min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) are the coefficients of reaction rate for the pseudo-first order and the pseudo-second order models, respectively;  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) and  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) are the initial adsorption rate and the desorption rate parameter, respectively [38].

## 2.9. Adsorption isotherms

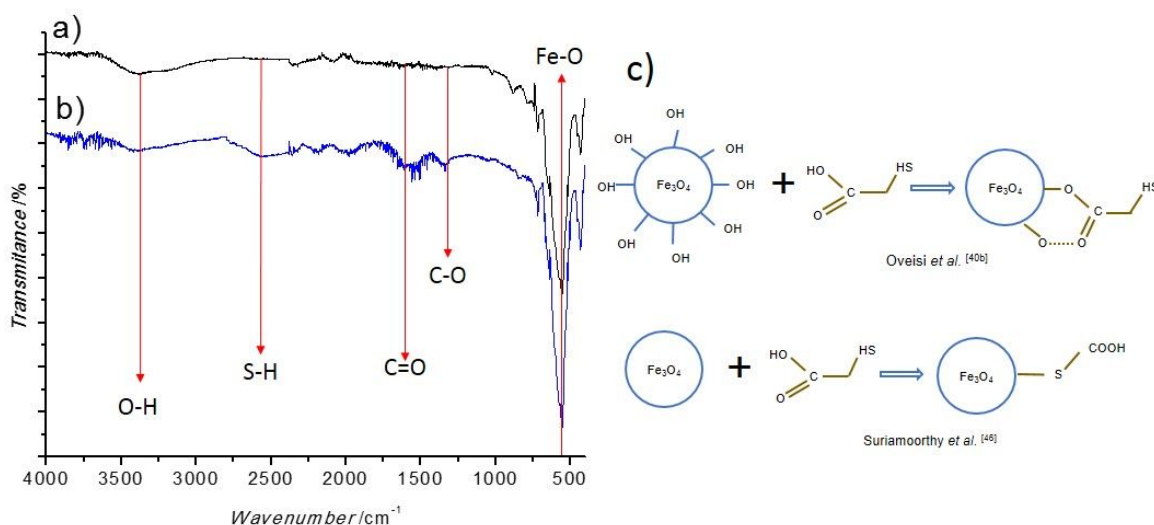
Adsorption isotherms of atrazine, carbofuran and iprodione were conducted under the same batch conditions. Solutions of pesticides at different concentrations were prepared ( $1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Afterward, pesticides solutions ( $100 \text{ mL}$ ) were individually agitated with each magnetic composite ( $10 \text{ mg}$ ) at the equilibrium time determinate previously. Next, the mixtures were separated, and the solutions were analyzed by a UV-VIS spectrophotometer at the same wavelengths mentioned above.

Equation 1 was used replacing  $q_t$  for  $q_e$  and  $C_t$  for  $C_e$ . The amount of adsorbed pesticide per gram of material ( $\text{mg g}^{-1}$ ) was calculated, and a plot of  $q_e$  in function of  $C_e$  was built. The experimental equilibrium adsorption data have been tested by using the two-parameter equations: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubini-Radushkevich models and the three parameter equations Sip and Redlich-Peterson (R-P) models [39].

## 3. Results and Discussion

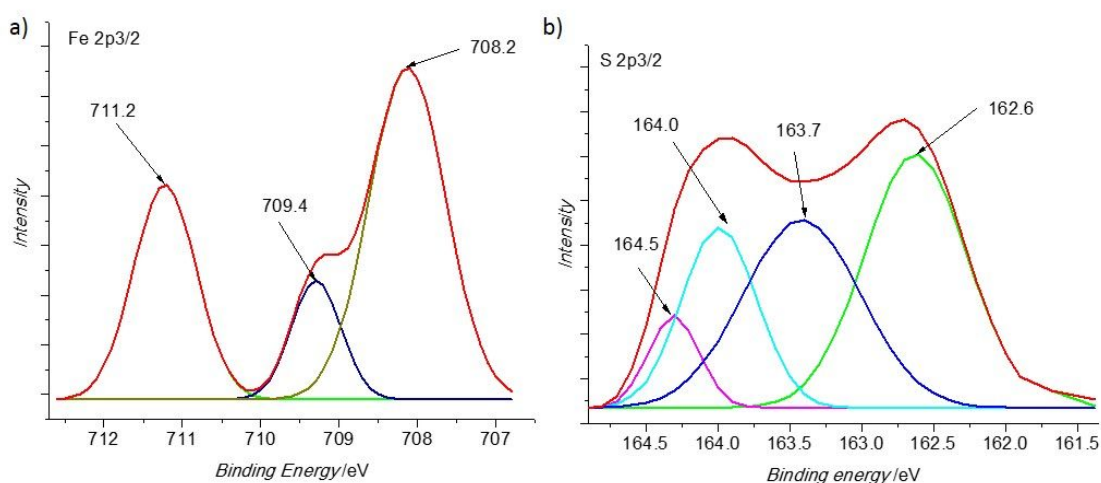
### 3.2. Characterization

FTIR spectra of MNP and TF-MNP were obtained in Figure 1 (a, b). The frequency of MNP is similar to others reported by different authors [40]. A strong band, around  $576\text{ cm}^{-1}$  can be observed, which corresponds to Fe-O bonds according to Bordbar *et al.* [41]. Considering the spectrum between 4000 and  $1000\text{ cm}^{-1}$ , it is possible to observe a signal at  $3342\text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching), which corresponds to hydroxyl groups on the nanoparticles surface. This signal is less intense in the spectrum (b) than in (a). If the functionalization model proposed by Oveisi *et al.* [40b] is considered, this decrease can be attributed to the replacement of two functional groups -OH by groups -HS on the nanoparticles surface. The S-H absorption band can be observed at  $2571\text{ cm}^{-1}$ , which is usually very weak [42], as a result of the functionalization procedure with thioglycolic acid. However, a peak at  $1700\text{ cm}^{-1}$  suggests the presence of carboxyl groups C=O [43], which might point to another functionalization arrangement as proposed by Xie *et al.* [44] In this last model, carboxylic groups are chemically attached to the magnetite surface. In any case, the presence of thioglycolic acid indicated that MNPs were successfully functionalized and that functionalization could occur in two different ways.



**Fig. 1** FTIR spectra of MNP a) before; b) after; c) functionalization process, the arrangement of thioglycolic acid proposed by other authors.

XPS functionalized magnetite nanoparticles spectrum is showed in Figure 2 (a, b). The peak at 711.2 eV is related to Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup> convolution [45], while 709.4eV is associated with Fe-O bond. The intense peak at 708.2 eV is from Fe atoms on the surface bonded to sulfur molecules from the thioglycolic acid. The peak at 162.6 eV matches the S-Fe bond found in Fe 2p<sub>3/2</sub> confirming modification suggested by Suriamoorthy [46], where also the interaction between S and O may take place approved by a peak at 164.5 eV [47]. However, the presence of the peak at 164 eV suggests a thiol bond to SH- from the used acid for the modification process [48] and the peak at 163.7eV corresponds to S-C bond [49]. Therefore, these results confirmed the previous found in FTIR analysis; two functionalization models took place during this process.

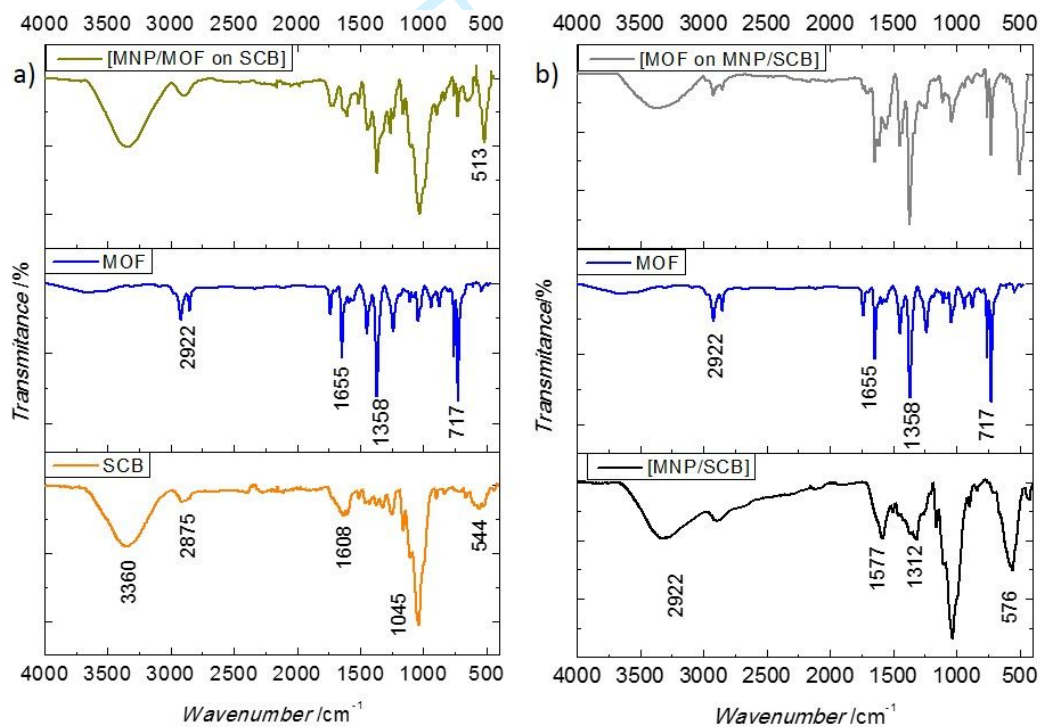


**Fig. 2** XPS functionalized magnetite nanoparticles spectrum: Fe (a) and S (b).

Figure 3 shows the FTIR spectra of SCB, MOF HKUST-1, and composite [MNP/MOF on SCB] [50]. Determined the FTIR spectra for sugarcane bagasse samples, where more of the functional groups of the main components (cellulose, hemicellulose, and lignin) were identified. Hydrogen-bonded stretching band of O-H groups in the region of 3360 cm<sup>-1</sup> came out in the material SCB as in the composite. Stretching band for -CH<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> at approximately 2890 cm<sup>-1</sup> has a low signal in SCB. However, this one seems to be stronger in the composite since the MOF showed a similar one. The signal at 1608 cm<sup>-1</sup>

corresponds to the ring breathing with C–O stretching aromatic carboxyl group of ketones and esters of lignin [20]. The strong signal of at  $1045\text{ cm}^{-1}$  was attributed to the presence of  $\text{C}_1\text{-H}$  deformation with ring vibration contribution and -OH bending, according to Ali *et al.* [51] this is characteristic of glycoside linkages between glucose and cellulose. The signal at  $544\text{ cm}^{-1}$  corresponds to vibrational bending of aromatic rings in lignin.

The spectra of the MOF HKUST-1 showed four characteristics ranges that can be distinguished in the composite. The first one at approximately  $2922\text{ cm}^{-1}$  was mentioned above. According to Mohammadnejad *et al.* [52] bands between  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  are due to the asymmetric stretching mode of C–O and between  $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  corresponds to its symmetric stretching modes, which can be seen in the spectra of Figure 3b. The signal at  $717\text{ cm}^{-1}$  is due to C–H bending mode. Therefore, the presence of the MOF HKUST-1 can be identified by its characteristic signals.



**Fig. 3** FTIR spectra of SCB, MOF, [MNP/MOF on SCB] (a) and [MNP/SCB], MOF, [MOF on MNP/SCB] (b).

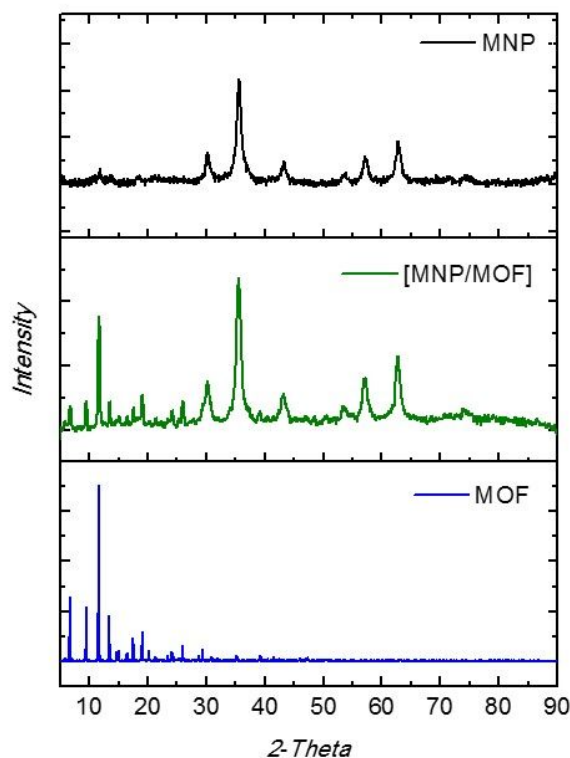
1  
2 BET surface areas were calculated by the adsorption isotherms of N<sub>2</sub> adsorption. The specific surface  
3  
4 area of the treated SCB was 9.54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; this value is very high compared with others reported for  
5  
6 sugarcane bagasse. Zanchetta *et al.* [53] reported a specific surface area of 1.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for bagasse pre-  
7  
8 treated with hot water. A higher area (5.84 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was indicated for the material submitted to a pressure  
9  
10 of 2.0 MPa by Liang *et al.* [54]. Lower surface was determined for SCB with diameters of 0.25 mm  
11  
12 washed with copious amounts of distilled water (0.66 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [55]. Therefore, it is possible that the pre-  
13  
14 treatment with an ethanol solution clears the material pores and as a result, it's surface area increased.  
15  
16  
17

18  
19 After nanoparticles were supported on the SCB, the resulted composite [MNP/SCB] showed a surface  
20  
21 area of 45.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. This increase in the surface may be due to nanoparticles deposition on the surface of  
22  
23 the material, which can be seen on its surface further down. On the other hand, since the synthesis of the  
24  
25 composite needs, a very concentrated solution of NaOH delignification process [56] may take place while  
26  
27 some more pores and cellulose area were relieved.  
28  
29  
30

31  
32 The composite [MNP/MOF on SCB] exhibited a surface area of 20.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which is more than the  
33  
34 double compared with SCB. This increase could be associated with the MOF surface area because even  
35  
36 if the amount of it is less than the amount of the matrix (SCB), this kind of materials has large surface  
37  
38 areas. Therefore, it is not wondering that the composite [MOF on MNP/SCB] also increases its surface  
39  
40 area with MOF loaded to 65.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.  
41  
42  
43

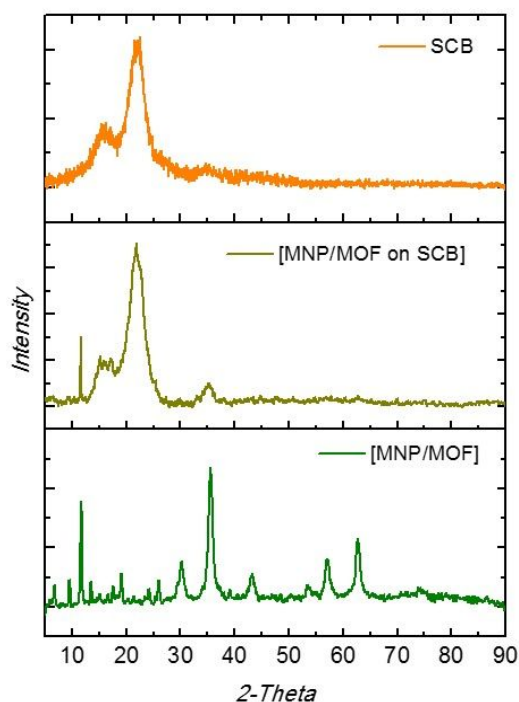
44  
45 MNP, MOF, SCB and the composites [MNP/MOF], [MNP/SCB], [MOF on MNP/SCB], and  
46  
47 [MNP/MOF on SCB] have been characterized by XRD to find each material taking part of each  
48  
49 composite. Figure 4 (a) shows six diffractions peaks for magnetite according to JCPDS file, No. 19-0629,  
50  
51 they are at 2θ=30.1°, 35.4°, 43.1°, 53.4°, 56.9°, and 62.5°, which can be indexed to the (220), (311),  
52  
53 (400), (422), (511), and (440) reflections of the magnetite phase, respectively. According to the  
54  
55 diffraction patterns reported in the literature at 2θ = 6.7°, 9.4°, 11.6°, 13.4°, 17.4°, 19.0°, and 29.4° the  
56  
57  
58  
59  
60

1 structure of HKUST-1 can be confirmed [57], the same diffractions peaks can be identified in Figure 4  
2 (c). A face centered cubic (FCC) structure was revealed in XRD pattern for MNPs and the MOF. The  
3  
4 (c). A face centered cubic (FCC) structure was revealed in XRD pattern for MNPs and the MOF. The  
5  
6 composite  $[MNP/MOF]$  was successfully synthesized since the presence of both phases can be clearly  
7  
8 distinguished in Figure 4 (b).  
9



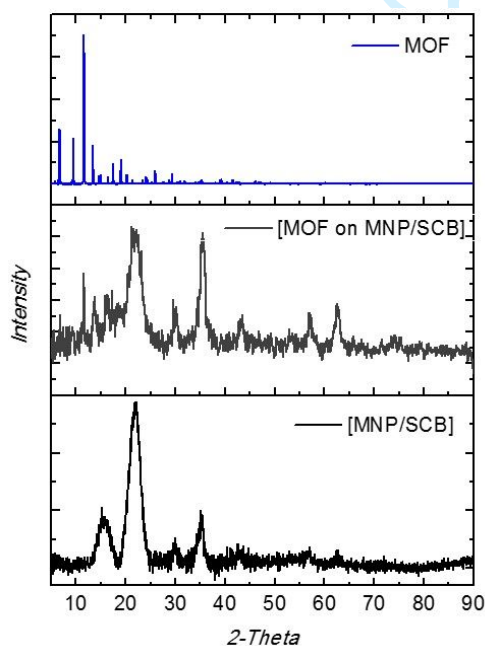
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
**Fig. 4** X-ray diffraction of MNP (a), composite  $[MNP/MOF]$  (b), HKUST-1 MOF (c).

37  
38  
39  
40 According to Pereira *et al.* [58] the diffraction peaks in Figure 5 (a) represent the typical XRD pattern  
41 for cellulose or lignocellulosic materials, which are the main phases of SCB. The diffraction peaks at  
42 15.6° and 22.2° correspond to the crystallographic planes (101) and (002). In Figure 5 (c) the composite  
43  $[MNP/MOF]$  pattern, reported previously, was used to identify the phases in the structure of the  
44  
45 composite  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$ . Since the XRD pattern of the composite in Figure 5 (b) has the main  
46  
47 diffraction peaks from both materials, this confirms that the composite  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  was  
48  
49 successfully synthesized.  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



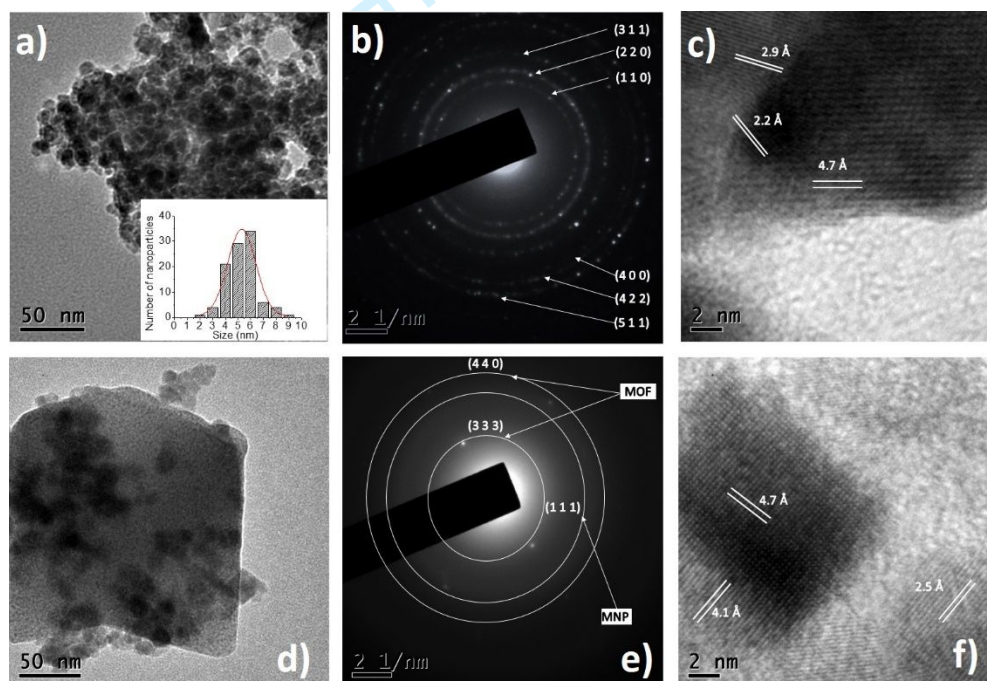
**Fig. 5** X-ray diffraction of SCB (a), composite [MNP/MOF on SCB] (b), [MNP/MOF] (c)

For the identification of the second composite, first the composite [MNP/SCB] was identified with the diffraction pattern of SCB and MNP (Figure 6 (c)), made previously. The diffractions peaks of the HKUST-1 MOF (Figure 6 (a)) can be distinguished in the diffraction pattern of the composite [MOF on MNP/SCB] suggesting the successful formation of it (Figure 6 (b)).



**Fig. 6** X-ray diffraction of MOF HKUST-1 (a), composite  $[MOF \text{ on } MNP/SCB]$  (b),  $[MNP/SCB]$  (c).

The image in Figure 7 (a) obtained by TEM shows particles with an average size between 2 and 9 nm, most of them spheroidal. SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern in Figure 7 (b) reveals the crystalline form of the MNPs sample, JCPDS file, No. 19-0629 and it is in agreement with the results of XRD analysis. Figure 7 (c) shows HRTEM image of the sample where fringe spacing was measured; 4.7, 2.2, and 2.9 Å are consistent with the interplanar spacing of (111), (220), and (222) planes of FCC structure, respectively. However, despite having the same crystalline structure the growth is different because at the end the MNPs have a spheroidal shape while the MOF exhibits a rhomboidal shape in the 2D image resulted from TEM.



**Figure 7.** TEM images of MNP (a), SAED patterns of MNP (b), HRTEM image of MNP (c), TEM image of composite  $[MNP/MOF]$  (d), SAED patterns of composite  $[MNP/MOF]$  (e), HRTEM image of  $[MNP/MOF]$  (f).

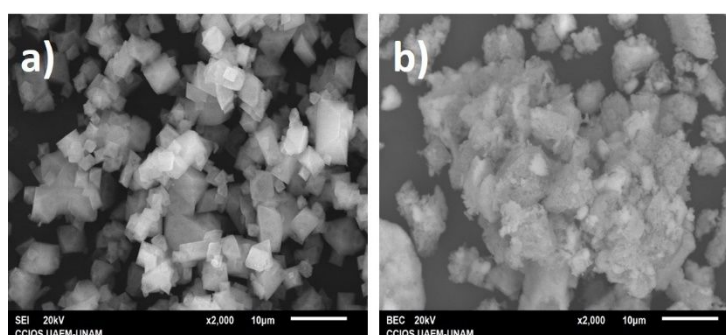
The TEM image in Figure 7 (d) illustrates that MNP are embedded onto the surface of the MOF; these two composite components could be identified. SAED pattern (Figure 7 (e)) indicates the crystalline



1 nature of MNP and MOF; however, only the crystallographic planes (111) of the magnetite can be seen.  
2 This plane is the most intense in the X-ray diffraction, therefore it is not wondered that appears when the  
3  
4 This plane is the most intense in the X-ray diffraction, therefore it is not wondered that appears when the  
5  
6 composite is analyzed. The absence of the other planes observed previously in the analysis of the  
7  
8 nanoparticles and the diffuseness of the image is attributed to the thickness of the composition because  
9  
10 of the presence of nanoparticles and the size of them compared to the size of the MOF. The other two  
11  
12 crystallographic planes correspond to HKUST-1 MOF [59] can be observed in the SAED.  
13  
14  
15

16 Also, the HRTEM image in Figure 7 (f) shows that nanoparticles and the MOF are part of the composite:  
17  
18 spacing between adjacent lattice fringes of  $4.7\text{\AA}$  and  $2.5\text{\AA}$  belongs to the spacing of magnetite (111) and  
19  
20 (311), respectively. However, the distance of  $2.5\text{\AA}$  may also correspond to  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  (JCPDS No.45-  
21  
22 0937). According to Sofi *et al.*, [7] the interplanar distance of  $4.1\text{\AA}$ , is close to the spacing of (600) plane  
23  
24 of HKUST-1.  
25  
26

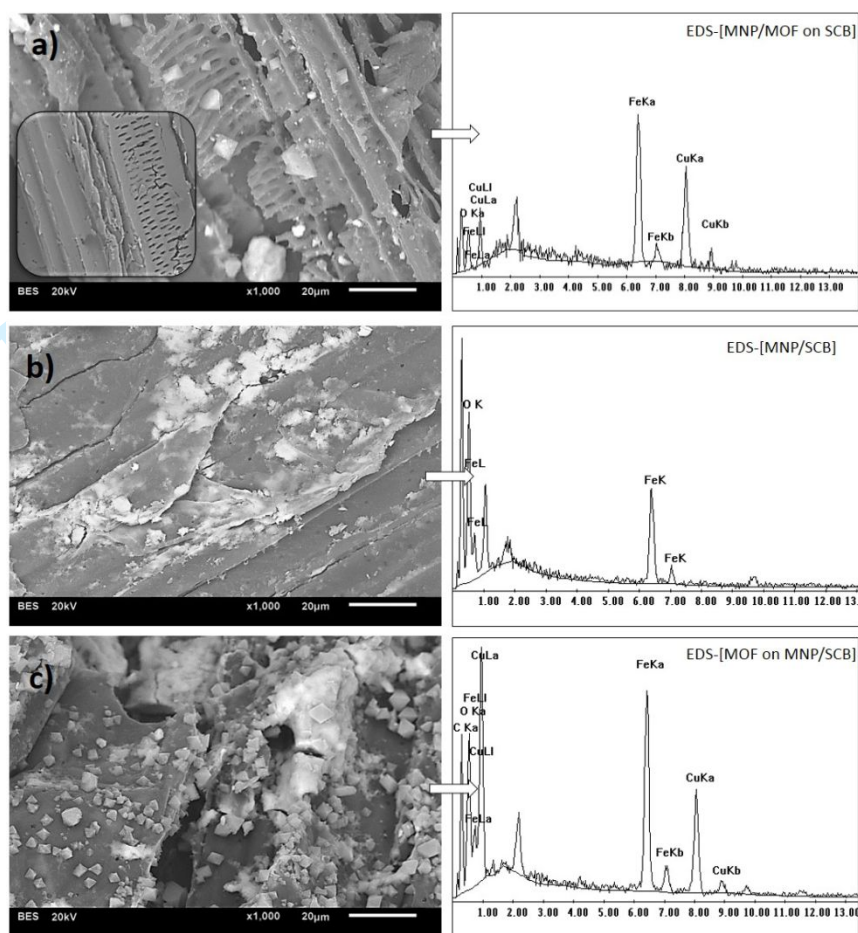
27  
28  
29 The spheroidal shape, observed in TEM by 2D images, are octahedral crystals common of the MOF  
30  
31 HKUST-1. They can be seen in the SEM image (Figure 8 (a)) since this technique allows the 3D  
32  
33 observations of the material. It is clear that pure HKUST-1 has uniform particle morphology in varied  
34  
35 sizes. The morphology of the composite [MNP/MOF] is rough and irregular (Figure 8 (b)) because  
36  
37 functionalized MNPs interfere with the crystal growth of the MOF, which leads to the deformation of  
38  
39 the octahedral crystals structure observed in the previous micrograph. This morphology change was also  
40  
41 identified and reported by Tan *et al.* [57].  
42  
43  
44  
45



**Fig. 8** SEM morphology of neat MOF HKUST-1 (a), MNPs deposited on MOF crystals forming the composite *[MNP/MOF]*

In the bottom left side of Figure 9 (a), the morphological characteristics of the natural sugarcane pre-treated with an ethanol solution can be observed. This treatment helps to clean the material from some debris and sugar waste. In the same figure, the morphology of the composite *[MNP/MOF on SCB]* can be analyzed. The typical morphology of SCB remains the same, additionally, crystals of the composite *[MNP/MOF]* appear on the surface of this material. The distribution is heterogeneous, and some of them are on the surface of the material and others seem to be trapped in its porous. In some cases, octahedral crystals are well defined, but irregular particles of the composite *[MNP/MOF]* were formed. This result agrees with what was determined before for the isolated composite. EDS analysis confirms the presence of Fe from the MNPs and Cu from the HKUST-1.

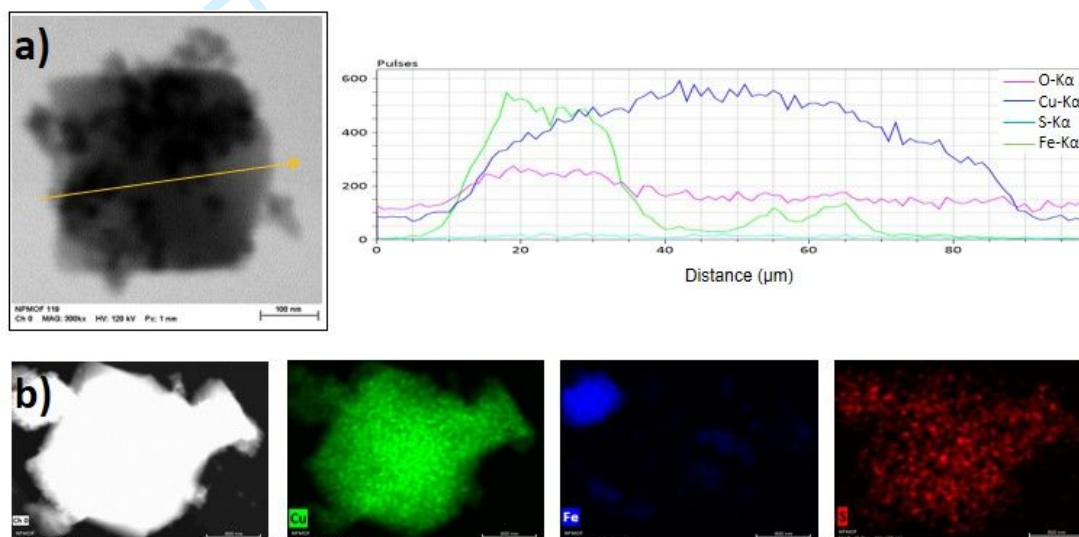
In the case of *[MNP/SCB]* morphology (Figure 9 (b)), MNPs agglomerations are observed onto the surface of the matrix. EDS analysis of this composite shows the presence of a high concentration of Fe, which is related to MNPs. Its presence in the composite was verified by XRD and its size and form by TEM. Unlike the SCB, this magnetic bio-composite shows an evident deposition of another material on its surface. This material subjected to the adsorption of Cu ions and subsequently to MOF development on its surface can be seen in Figure 9 (c). The composite named *[MOF on MNP/SCB]* host on its surface a significant amount of MOF HKUST-1 crystals. The EDS analysis confirmed the presence of Fe and Cu ions, the last one associated with the MOF.



**Fig. 9** SEM image of SCB, composite  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$ , and EDS (a), composite  $[MNP/SCB]$  and EDS (b), composite  $[MOF \text{ on } MNP/SCB]$  and EDS (c).

STEM was used to investigate the microstructure and morphology of composites  $[MNP/MOF]$ . Figure 10 (a) confirmed the formation of the composite  $[MNP/MOF]$  where MNP (black) and MOF (grey) coexist. MNP distribution in the matrix is heterogeneous, the rhombohedral shape in 2D is familiar with HKUST-1 MOF since octahedral crystals are reported for 3D [60]. EDS mapping was employed to confirm elements distribution (Figure 10 (b)), where Cu is present in a significant concentration in the MOF area. Mapping of Fe indicates that the highest concentration of this element is outside the MOF area; it is possible that nanoparticles agglomerations take place on the surface of the MOF crystal. However, the presence of iron inside the delimited area of the MOF suggests that there are also nanoparticles inside it. This statement can be substantiated by the homogeneous distribution of S since

1  
2 this element is part of the functionalized nanoparticles. The EDS line scan profile clearly shows the  
3 presence of the elements mentioned above. The highest amount of Fe could be attributed to MNP which  
4 can be distinguished by the dark color. However, another high concentration of Fe appears, but this time  
5 in a less dark area which can be MNPs inside MOF pores. Cu distributions are along the line-scan since  
6 copper is the metal ion of the MOF HKUST-1, this distribution was expected. On the same way, sulfur  
7 from the thioglycolic acid of the functionalized nanoparticles can be detected. This is consistent with the  
8 EDS mapping and verifies the presence of functionalized MNPs in and on MOF structure.  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17



35 **Fig. 10** BF-STEM image and EDS line-scan profile of  $[NPM/MOF]$  (a), EDS mapping of Cu, Fe, S (b).  
36  
37

### 38 3.3. Adsorption kinetics

39  
40  
41 Each composite was in contact with each pesticide solution until the equilibrium time was reached.  
42  
43 Systems were evaluated in 50 min. Each equilibrium time is detailed in Table 1. Equilibrium times were  
44  
45 similar for both composites (between 35 to 45 min) despite the characteristics of the adsorbent materials  
46  
47 and the pesticides.  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

**Table 1** Equilibrium time of each composite associated with atrazine, carbofuran, and iprodione removal.

Material	[MNP/MOF on SCB]			[MOF on MNP/SCB]		
	Atz.	Ipro.	Carb.	Atz.	Ipro.	Carb.
Equilibrium time [min]	40	35	35	40	45	40

Table 2 shows the parameters and values of three kinetic models, mentioned above. Pesticides adsorption process with composite [MNP/MOF on SCB] were better described by the Elovich model for atrazine and carbofuran removal, while the p-second order model describes better iprodione adsorption. Iprodione kinetic data could adjust to the Elovich model as well as the other system. However, the lowest values for RSS and  $X^2$  suggest that the best fitting model is the pseudo-second order.

In the case of atrazine and carbofuran, the model implies that the controlling mechanism for the adsorption corresponds to a second-order reaction on a material energetically heterogeneous. Due to the composition of the material, it was expected to have a surface energetically heterogeneous. The nature, composition, and morphology of SCB, MNP, and MOF provide the composite not only an energetically heterogeneous surface but also a heterogeneous morphology. The same result was observed in the characterization section.

Parameter  $\alpha$  (or adsorption rate parameter) is lower in case of atrazine than in carbofuran and  $\beta$  (or desorption rate parameter) is lower for carbofuran than for atrazine, which means that the affinity of the adsorbent material for carbofuran is greater than for atrazine. This model reveals the behavior of chemisorption and has been extensively applied to bio-sorption data [61]. The pseudo-second order is the best-fitted model for iprodione adsorption. Therefore the adsorption rate may be controlled by a chemical adsorption mechanism involving electron sharing or electron transfer between iprodione and the composite [MNP/MOF on SCB].

**Table 2** Parameters in the kinetic equations for atrazine, iprodione and carbofuran adsorption on the composites *[MNP/MOF on SCB]* and *[MOF on MNP/SCB]*

Models	Parameters	<i>[MNP/MOF on SCB]</i>			<i>[MOF on MNP/SCB]</i>		
		Atz.	Ipro.	Carb.	Atz.	Ipro.	Carb.
Exp.	$q_{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	22.7	23.2	29.7	9.70	9.23	26.7
Pseudo-first order	$q_i$ [mg g <sup>-1</sup> ]	21.8	24.2	25.9	<b>14.3</b>	<b>17.4</b>	<b>31.6</b>
	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	0.106	9.18E-2	0.513	<b>2.55E-2</b>	<b>1.56E-2</b>	<b>4.75E-2</b>
	R <sup>2</sup>	0.827	0.985	0.920	<b>0.973</b>	<b>0.980</b>	<b>0.928</b>
	RSS	85.3	9.51	46.3	<b>3.48</b>	<b>2.21</b>	<b>78.9</b>
	X <sup>2</sup>	7.75	1.06	5.14	<b>0.348</b>	<b>0.221</b>	<b>7.89</b>
Pseudo-second order	$q_i$ [mg g <sup>-1</sup> ]	24.8	<b>30.7</b>	27.4	23.0	30.1	45.7
	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	6.31E-3	<b>2.90E-3</b>	3.33E-2	7.08E-4	3.04E-4	7.70E-4
	R <sup>2</sup>	0.898	<b>0.987</b>	0.949	0.969	0.978	0.912
	RSS	50.4	<b>8.29</b>	29.5	3.96	2.32	96.0
	X <sup>2</sup>	4.58	<b>0.921</b>	3.28	0.396	0.232	9.60
Elovich	$\alpha$ [mg g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	<b>9.59</b>	3.73	<b>17.8</b>	0.388	0.278	1.73
	$\beta$ [mg g <sup>-1</sup> ]	<b>0.371</b>	0.121	<b>0.204</b>	0.110	7.75E-2	6.31E-2
	R <sup>2</sup>	<b>0.948</b>	0.979	<b>0.974</b>	0.965	0.977	0.896
	RSS	<b>25.8</b>	12.6	<b>15.3</b>	4.41	2.42	113
	X <sup>2</sup>	<b>2.35</b>	1.40	<b>1.70</b>	0.441	0.242	11.3

In the case of the composite *[MOF on MNP/SCB]*, equilibrium times are similar and range from 40 min for the carbofuran to 45 for the other two pesticides. It is observed that the best adjustment in all cases is the pseudo-first order model which means that its surface is more homogeneous and a physical adsorption process may be carried out during pesticides removal. However, the nature of the pesticides and the characterization of the composites lead to consider the pseudo-second order model the best option to describe the process since statistical values and parameters are very similar to each other. Hence, the removal of pesticides happened by chemisorption process on composites. The  $k_2$  values from the pseudo-second order model for this composite match with the equilibrium time found before since the highest value  $7.70E-4$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) matches with the shortest equilibrium time. Elovich model parameter  $\beta$  values for this composite, compared to *[MNP/MOF on SCB]*, are lower in all cases. It suggests that the affinity of this material for the three pesticides is higher.

### 3.4. Adsorption isotherms modeling

To optimize the design of an adsorption system for the removal of adsorbates, it is essential to establish the most appropriate correlation for the equilibrium curves [62]. The literature points out to several

1  
2 equations used to analyze the experimental isotherms; in the present work the adsorption data of  
3  
4 atrazine, carbofuran, and iprodione by two different composites have been tested by the following  
5  
6 equations:  
7  
8

9  
10 a) Langmuir equation

11  
12 In practical terms, this model considered sorption as a chemical phenomenon [61]. The model determines  
13  
14 the maximum adsorption capacity of a species on the surface of a solid. It considers that the surface of  
15  
16 the adsorbent material is thermodynamically homogeneous, and therefore, only one molecule of the  
17  
18 species can be adsorbed on a site without interactions between them [63].  
19  
20  
21  
22

$$23 \quad q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

24  
25  
26  
27 where  $q_e$  is the amount of adsorbate per gram of adsorbent at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  is the maximum  
28  
29 adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  is the Langmuir isotherm constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ) and  $C_e$  is the adsorbate  
30  
31 concentration in solution at equilibrium [64].  
32  
33  
34

35  
36 b) Freundlich equation

37  
38 This isotherm model assumes that the concentration of adsorbate on the adsorbent surface increases as  
39  
40 the adsorbate concentration increases [65]. This model represents the process of adsorption in multilayers  
41  
42 on the heterogeneous surface, where the adsorption sites have different affinities. First, the positions of  
43  
44 higher affinity are occupied and later the strength of the link decrease logarithmically by increasing the  
45  
46 occupation of adsorption sites [63].  
47  
48  
49

$$50 \quad q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$K_F$  is the Freundlich isotherm constant describing the adsorption density ( $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $n$  is the adsorption intensity [64].

#### c) Sip equation

This isotherm is combined isotherm of Langmuir and Freundlich isotherms and is more suitable to explain the adsorption process on heterogeneous surfaces. It predicts the Freundlich isotherm at low adsorbate concentrations, and the monolayer adsorption capacity of Langmuir isotherm at high concentrations [66]. Sip proposed an empirical isotherm equation which is often expressed as:

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}} \quad (7)$$

$q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_s$  is the Sips equilibrium constant ( $\text{mg L}^{-1}$ ), and  $n$  is the Sips constant. It is assumed that the  $1/n$  should be  $\leq 1$  [65].

#### d) Redlich-Peterson equation

This isotherm is a hybrid isotherm which contains the characteristics of both Langmuir and Freundlich isotherms and has three parameters [66]. The equation amends the inaccuracies of two equations in some adsorption systems [65]. This equation is an empirical equation is described as shown:

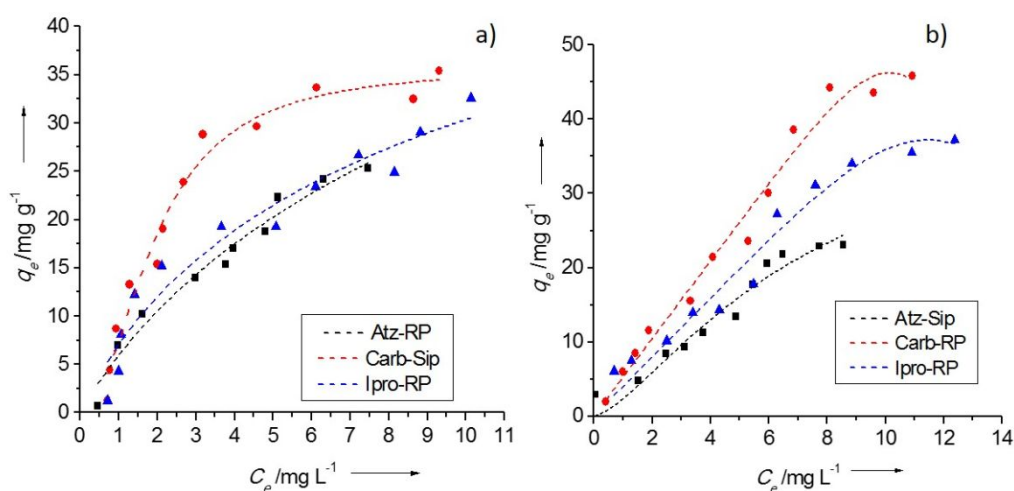
$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (8)$$

where  $K_R$  and  $a_R$  are Redlich–Peterson constants with the respective units of ( $\text{L g}^{-1}$ ) and ( $\text{mg L}^{-1}$ ), and  $g$  is the Redlich–Peterson exponent (dimensionless) whose value should be  $\leq 1$ . This equation becomes linear at a low surface coverage ( $g = 0$ ) and reduces to a Langmuir isotherm when  $g = 1$  [65].



A conventional batch method was performed to evaluate the maximum adsorption capacity of each composite for atrazine, carbofuran, and iprodione removal. The obtained values from each applied model are listed in Table 3. Data with the best-fitted model can be seen in Figure 11.

In Figure 11 (a) can be observed that the shape of the adsorption isotherms of  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  for removal of carbofuran compared with the other two pesticides is different. The graph shows a curvature or elbow near  $30 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$  with a tendency to form a plateau after this point. Contrary to what happens with the other two isotherms that seem to have a growing tendency. Therefore, the data of the first isotherm fitted better with the Sip model, unlike the other two systems which find the best fit in the Redlich–Peterson model. The adsorption capacities of the composites  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  about atrazine, carbofuran, and iprodione are  $55.43$ ,  $52.38$  and  $48.03 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively. The parameter  $1/n$  of the Sip model shows a higher intensity of removal for the iprodione. The parameter  $g$  determined from the R-P model pointed out the homogeneous surface of the composite which can be attributed to the distribution of the composition  $[MNP/MOF]$  on the surface of SCB.



**Fig. 11** Adsorption isotherm of  $[MNP/MOF \text{ on } SCB]$  (a),  $[MOF \text{ on } MNP/SCB]$  (b) for atrazine, carbofuran and iprodione removal with the best-adjusted model.

The isotherms for pesticides removal with composite [MOF on MNP/SCB] are observed in Figure 11 (b). In this case, iprodione and carbofuran showed a behavior similar to that of atrazine and was reflected in the best mathematical adjustment since atrazine responded to the Sip model while the other two to R-P model. The value of  $1/n$  of the Sip model establishes greater adsorption intensity for iprodione and the  $q_m$  value from this model is  $43.01 \text{ mg g}^{-1}$  for atrazine. However, as explained above, due to the impossibility of comparing this value with those obtained in the other two systems that fit a different model, Langmuir values were considered adequate to establish the removal capacity of the studied composites. The  $g$  parameter of the R-P model showed some inconsistencies since it indicates a largely homogenous surface in the removal of carbofuran and mostly heterogeneous in the removal of iprodione. However, it is essential to consider that the models are not 100% accurate and that they are fit according to the behavior of the pesticide respect to the adsorbent material. In the same way, it is important to point out that the composite has different phases, which explains why they cannot be considered entirely homogeneous or heterogeneous. The distribution and presence of MNP and MOF on the surface of the matrix are random, as was observed in the material characterization.

**Table 3** Isotherm modeling parameters

		[MNP/MOF on SCB]			[MOF on MNP/SCB]		
Parameters		Atz.	Ipro.	Carb.	Atz.	Ipro.	Carb.
Langmuir	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	55.43	52.38	48.03	133.49	192.234	109.07
	$K_L$ [L mg <sup>-1</sup> ]	0.116	0.2518	0.166	0.0267	0.033	0.045
	R <sup>2</sup>	0.9678	0.911	0.938	0.947	0.967	0.945
	RSS	15.84	125.57	61.81	26.047	83.08	69.46
	X <sup>2</sup>	1.98	12.557	6.18	2.89	8.308	7.718
Freundlich	$1/n$	1/1.402	1/1.827	1/1.609	1/1.125	1/1.172	1/1.297
	$K_F$ [L g <sup>-1</sup> ]	6.344	11.363	7.535	3.727	6.487	5.743
	R <sup>2</sup>	0.962	0.8362	0.9298	0.9448	0.963	0.9410
	RSS	18.67	231.16	69.95	27.22	94.533	73.78
	X <sup>2</sup>	2.33	23.11	6.99	3.024	9.453	8.198
Sip	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	58.09	<b>35.82</b>	47.167	<b>43.017</b>	99.07	99.567
	$K_S$ [L g <sup>-1</sup> ]	0.111	<b>0.2584</b>	0.169	<b>0.0578</b>	0.051	0.048
	$1/n$	0.979	<b>0.4885</b>	0.987	<b>0.6887</b>	0.8197	0.9690
	R <sup>2</sup>	0.963	<b>0.9675</b>	0.931	<b>0.945</b>	0.966	0.938
	RSS	15.83	<b>41.26</b>	61.81	<b>23.959</b>	77.75	69.41
	X <sup>2</sup>	2.26	<b>4.58</b>	6.88	<b>2.995</b>	8.939	8.67
R-P	$a_R$ [mg L <sup>-1</sup> ]	<b>0.195</b>	0.0144	<b>0.292</b>	47.67	<b>2.37</b>	<b>4.16</b>
	$K_R$ [L g <sup>-1</sup> ]	<b>7.076</b>	9.256	<b>9.106</b>	181.36	<b>5.22</b>	<b>3.973</b>
	$g$	<b>0.833</b>	2.103	<b>0.836</b>	0.113	<b>0.74</b>	<b>0.411</b>
	R <sup>2</sup>	<b>0.964</b>	0.947	<b>0.932</b>	0.9379	<b>0.9787</b>	<b>0.954</b>
	RSS	<b>15.69</b>	66.61	<b>60.808</b>	27.21	<b>49.016</b>	<b>51.409</b>

X <sup>2</sup>	1.24	7.40	6.75	3.402	5.44	6.426
----------------	------	------	------	-------	------	-------

The adsorption capacities of the composite *[MOF on MNP/SCB]* compared to *[MNP/MOF on SCB]* is greater, and it increased more for iprodione adsorption than for the other two pesticides. Chemical adsorption process took place on heterogeneous surfaces according to the best fitted mathematical models on both composites. Since no previous reports of iprodione removal were found, the adsorption capacity cannot be compared. However, for the removal of atrazine and carbofuran, the established adsorption capacities are as good as activated carbons from agro-industrial waste like wheat straws (82.8 mg g<sup>-1</sup>) and banana stalks (148 mg g<sup>-1</sup>), reported by Yang *et al.* [67] and Salman and Hameed [22], respectively.

#### 4. Conclusions

By a co-precipitation method, magnetite nanoparticles were successfully synthesized. They can be incorporated to a MOF after its functionalization getting. As a result of a magnetic composite which can be supported on a lignocellulosic material. The functionalization process produces two different arrangement coating on the surface of the nanoparticles, which can be the reason why they placed inside and outside the MOF structure. Magnetic MOF composite can be grown on sugarcane bagasse by following the same procedure as long as the support is in contact with MOF metal ions before the synthesis. The same composite can be synthesized in a different arrangement, where magnetic nanoparticles were first to support on the lignocellulosic matrix before MOF. In that case, magnetic bagasse was synthesized first which seems to have a higher capacity to allow the growth of the MOF on the surface. The three phases of the composites can be identified by XRD while MOF conventional structure can be observed in SEM micrographs.

Although both composites are formed by the same materials, the distribution and quantity of each seem to be different. As a result, the two obtained composites showed different behavior as adsorbent materials during the removal of the same pesticides. Pesticides removal process seems to take place by chemical

adsorption process on heterogeneous surfaces. The adsorption capacity of the composite, where nanoparticles were supported before the MOF, is higher regardless of the pesticides characteristics.

## Acknowledgments

This project was financially supported by CONACYT-México [Grant No. 280518] and UAEM [Grant No. 1025/2014RIFC]. Authors are grateful to Lizbeth Triana (CCIQS UAEM-UNAM) for FTIR analysis and Dr. Uvaldo Hernández Balderas for XRD analysis. The author Toledo-Jaldin thanks to CONACYT for the Grant No. 449725.

## References

- [1] Harris B. Engineering Composite Materials, IOM Communications Ltd., London, 1999.
- [2] Shan D, Deng S, Zhao T, Wang B, Wang Y, Huang J, Wiesner M.R. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 156-163.
- [3] Wu J, Jiang W, Shen Y, Jiang W, Tian R. Synthesis and characterization of mesoporous magnetic nanocomposites wrapped with chitosan gatekeepers for pH-sensitive controlled release of doxorubicin. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 70: 132-140.
- [4] Zuo S, Bai H, Han Q, Liao H. G, Gu H, Chen Z. Preparation of carbon-coated magnetic nanocomposites under inert atmosphere and at low temperature. *Materials and Design*, 2017, 114: 25-30.
- [5] Sharif F, Gagnon L. R, Mulmi S, Roberts E. P. Electrochemical regeneration of a reduced graphene oxide/magnetite composite adsorbent loaded with methylene blue. *Water research*, 2017, 114, 237-245.
- [6] Qi-Long Z, Qiang X. Metal-organic framework composites. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 5415- 5418.
- [7] Sofi F. A, Majid K, Mehraj O. The visible light driven copper based metal-organic-framework heterojunction: HKUST-1@Ag-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for plasmon enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 798-808.
- [8] Falcaro P, Ricco R, Doherty C. M, Liang K, Hill A. J, Styles M. J. MOF positioning technology and device fabrication. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 5513-5560.
- [9] Yu J. X, Chi R.A, Zhang Y. F, Xu Z. G, Xiao C.Q, Guo J. A situ co-precipitation method to prepare magnetic PMDA modified sugarcane bagasse and its application for competitive adsorption of methylene blue and basic magenta. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 160-166.

- 1  
2 [10] Balci B, Erkurt F. E. Adsorption of reactive dye from aqueous solution and synthetic dye bath  
3 wastewater by Eucalyptus bark/magnetite composite. *Water Science and Technology*, 2016, 74:  
4 1386-1397.  
5  
6 [11] Zuorro A, Lavecchia R, Natali S. Magnetically modified agro-industrial wastes as efficient and  
7 easily recoverable adsorbents for water treatment. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, 38:  
8 349-354.  
9  
10 [12] Wong K. T, Eu N. C, Ibrahim S, Kim H, Yoon Y, Jang M. Recyclable magnetite-loaded palm shell-  
11 waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution.  
12 *Journal of Cleaner Production*, 2016, 115: 337342.  
13  
14 [13] Ma J, Sun S, Chen K. Facile and scalable synthesis of magnetite/carbon adsorbents by recycling  
15 discarded fruit peels and their potential usage in water treatment. *Bioresource Technology*, 2017,  
16 233: 110-115.  
17  
18 [14] Gupta V. K, Imran A. *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*,  
19 Elsevier, Amsterdam, 2013.  
20  
21 [15] de Morais L. F, de Rodrigues Abreu J. B, de Carvalho Almeida J. C, de Deus Nepomuceno D,  
22 Morenz E. M, de Padua F. T, de Melo B. G. Alkaline hydrolysis effect using NaOH on sugarcane  
23 bagasse from urban centers for ruminants. *African Journal of Biotechnology*, 2017, 16: 1733-1737.  
24  
25 [16] do Carmo Ramos S. N, Pedrosa Xavier A. L, Teodoro F. S, Cota Elias M. M, Gonçalves F. J, Gil  
26 F. L, Pereidare Freitas R, Alves Gurgel L. V. Modeling mono-and multi-component adsorption of  
27 cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated  
28 sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. *Industrial Crops and Products*, 2015, 74: 357-  
29 371.  
30  
31 [17] Fideles R. A, Ferreira G. D, Teodoro F. S, Adarme O. H, da Silva L. H. M, Gil L. F, Gurgel L. V.  
32 A. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from  
33 aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. *Journal of colloid and  
34 interface science*, 2018, 515: 172-188.  
35  
36 [18] Tao H. C, Zhang H. R, Li J. B, Ding W. Y. Biomass based activated carbon obtained from sludge  
37 and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. *Bioresource Technology*, 2015,  
38 192: 611-617.  
39  
40 [19] Brandão P. C, Souza T. C, Ferreira C. A, Hori C. E, Romanielo L. L. Removal of petroleum  
41 hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous  
42 Materials*, 2010, 175: 1106-1112.  
43  
44 [20] Yu J. X, Wang L. Y, Chi R. A, Zhang Y. F, Xu Z. G, Guo J. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$  and  
45  $Cd^{2+}$  on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. *Applied Surface  
46 Science*, 2013, 268: 163-170.  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- [21] Roudani A, Mamouni R, Saffaj N, Lankifli A, Gharby S, Faouzi A. Removal of carbofuran pesticide from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal as new low cost adsorbent. *Chemical and Process Engineering Research*, 2014, 28: 32-44.
- [22] Salman J. M, Hameed B. H. Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176: 814-819.
- [23] Umeda K, Miyara M, Ishida K, Sanoh S, Ohta S, Kotake Y. Carbofuran causes neuronal vulnerability to glutamate by decreasing GluA2 protein levels in rat primary cortical neurons. *Archives of Toxicology*, 2018, 92: 401-409.
- [24] Purushothaman B. P, Kuttan R. Protective effect of curcumin against carbofuran-induced toxicity in Wistar Rats. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 2017, 36: 73-86.
- [25] European Food Safety Authority (EFSA), *EFSA Journal* **2016**, 14.
- [26] Zhang M, Wang W, Zhang Y, Teng Y, Xu Z. Effects of fungicide iprodione and nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate on soil enzyme and bacterial properties. *Science of The Total Environment*, 2017, 599: 254-263.
- [27] Ali I, AL-Othman Z. A, Al-Warthan A. Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13: 733-742.
- [28] Stavra E, Petrou P. S, Koukouvinos G, Kirits C, Pirmettis I, Papadopoulos M, Goustouridis D, Economou A, Misiakos K, Raptis L, Kakabakos S. E. Simultaneous determination of paraquat and atrazine in water samples with a white light reflectance spectroscopy biosensor. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 359: 67-75.
- [29] Khan J. A, He X, Shah N. S, Sayed M, Khan H. M, Dionysiou D. D. Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> based-AOPs. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 485-494.
- [30] Mokarizadeh A, Faryabi M. R, Rezvanfar M. A, Abdollahi M. A comprehensive review of pesticides and the immune dysregulation: mechanisms, evidence and consequences. *Toxicology mechanisms and methods*, 2015, 25: 258-278.
- [31] Cobas M, Meijide J, Sanromán M. A, Pazos M. Chestnut shells to mitigate pesticide contamination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 61: 166.-173.
- [32] Ince M, Ince O. K. An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: A critical review. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, 2017, 3, 10-19.
- [33] Toledo-Jaldin H. P, Blanco-Flores A, Lopez-Téllez G, Vilchis-Nestor A. R, Arteaga-Larios N, Rodríguez-Torres I. Magnetic sugarcane bagasse composite for atrazine and fluoride removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019.

- [34] Kazemzadeh H, Ataie A, Rashchi F. Synthesis of magnetite nano-particles by reverse coprecipitation. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 2012, 5: 160-167.
- [35] Zhao X, Liu S, Tang Z, Niu H, Cai Y, Meng W, Wu F, Giesy J. P. Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scientific Reports*, 2015, 5, 11849.
- [36] Toledo-Jaldin H. P, Blanco-Flores A, López-Téllez G, Vilchis-Nestor A. R, Sánchez-Mendieta V, Morales-Almaraz E., Mejía-Urbe L. A. Cu(II) adsorption from aqueous solutions using the inner and outer portions of sugarcane bagasse. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44, 6667-6688.
- [37] Carvalho F. P. Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 2017, 6: 48-60.
- [38] Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Rezaei-Kalantary R, Azari A, Keramati A. Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: Adsorption modeling and optimization. *RSC Advances*, 2015, 89, 73279-73289.
- [39] Blanco-Flores A, Sánchez-Mendieta V, Gutiérrez-Segura E, Vilchis-Néstor A. R, Morales-Luckie R. A. Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4: 4472-4484.
- [40] Oveisi F, Nikazar M, Razzaghi M. H, Mirrahimi M. A. S, Jafarzadeh M. T. Effective removal of mercury from aqueous solution using thiol-functionalized magnetic nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2017, 7, 130-138.
- [41] Bordbar A. K, Rastegari A. A, Amiri R, Ranjbakhsh E, Abbasi M, Khosropour A. R. Characterization of modified magnetite nanoparticles for albumin immobilization. *Biotechnology research international*, 2014, 2014: 1-7.
- [42] Z. Wu, Z. Cheng, W. Ma, Adsorption of Pb (II) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass. *Bioresource technology*, 2012, 104: 807-809.
- [43] Zhan X.Q, Yu X. Y, Tsai F. C, Ma N, Liu H. L, Han Y, Xie L, Jiang T, Shi D, Xiong Y. Magnetic MOF for AO7 removal and targeted delivery. *Crystals*, 2018, 8: 1-9.
- [44] Xie W, Wan F. Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 composites used for biodiesel production. *Fuel*, 2018, 220: 248-256.
- [45] Cuenca J. A, Bugler K, Taylor S, Morgan D, Williams P, Bauer J, Porch A. Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28:1-10.
- [46] Suriamoorthy P, Zhang X, Hao G, Joly A. G, Singh S, Hossu M, Sun X, Chen W. Folic acid-CdTe quantum dot conjugates and their applications for cancer cell targeting. *Cancer nanotechnology*, 2010, 1: 19-28.

- [47] Zheng C, Niu S, Lv W, Zhou G, Li J, Fan S, Deng Y, Pan Z, Li B, Kang F, Yang Q-H. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium–sulfur batteries. *Nano Energy*, 2017, 33: 306-312.
- [48] Thermo Fisher Scientific Inc., «Thermo scientific XPS,» 23 January 2019. <https://xpssimplified.com/elements/sulfur.php>.
- [49] Zhang L, Ji L, Glans P. A, Zhang Y, Zhu J, Guo J. Electronic structure and chemical bonding of a graphene oxide–sulfur nanocomposite for use in superior performance lithium–sulfur cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 13670-13675.
- [50] G. Cruz, P. A. Monteiro, C. E. Braz, J. P. Selegim, I. Polikarpov, P. M. Crnkovic, Investigation of porosity, wettability and morphology of the chemically pretreated sugarcane bagasse, presented at *22nd. International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto, SP, Brazil*, 2013.
- [51] Ali R. M, Hamad H. A, Hussein M. M, Malash G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 317-332.
- [52] Mohammadnejad M, Gudarzi Z, Geranmayeh S, Mahadavi V. HKUST-1 metal-organic framework for dispersive solid phase extraction of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) prior to its determination by ion mobility spectrometry. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 1-8.
- [53] Zanchetta A, dos Santos A. F, Ximenes E, Nunes C. C, Boscolo M, Gomes E, Ladisch M. R. Temperature dependent cellulase adsorption on lignin from sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, 2018, 252: 143-149.
- [54] Liang L, Li J, Zeng J, Ma N, An Y, Ju R, Wang Q. Effects of steam explosion on bagasse specific surface area and grafting degree of acrylamide-grafted bagasse. *BioResources*, 2016, 11: 6185-6192.
- [55] Zhang Z, O'Hara I. M, Kent G. A, Doherty W. O. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 2013, 42: 41-49.
- [56] Rezende C. A, de Lima M. A, Maziero P, Ribeiro de Azevedo E, Garcia W, Polikarpov I. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. *Biotechnology for biofuels*, 2011, 4: 2-18.
- [57] Tan P, Xie X. Y, Liu X. Q, Pan T, Gu C, Chen P. F, Zhou J. Y, Pan Y, Sun L. B. Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 344-352.
- [58] Pereira S. C, Maehara L, Machado C. M, Farinas C. S. Physical–chemical–morphological characterization of the whole sugarcane lignocellulosic biomass used for 2G ethanol production by spectroscopy and microscopy techniques. *Renewable Energy*, 2016, 87: 607-617.
- [59] Loera-Serna S, Oliver-Tolentino M. A, López-Núñez M, Santana-Cruz A, Guzmán-Vargas A, Cabrera-Sierra R, Beltrán H. I, Flores J. Electrochemical behavior of [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] metal–organic



- 1  
2 framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 540:  
3 113-120.  
4
- 5 [60] Conde-González J. E, Peña-Méndez E. M, Rybáková S, Pasán J, Ruiz-Pérez C, Havel J. Adsorption  
6 of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-  
7 1). *Chemosphere*, 2016, 150: 659-666.  
8
- 9 [61] Liu Y, Liu Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification*  
10 *Technology*, 2008, 61: 229-242.  
11
- 12 [62] Singh K, Lataye D. H, Wasewar K. L. Removal of fluoride from aqueous solution by using low-  
13 cost sugarcane bagasse: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Journal of Hazardous,*  
14 *Toxic, and Radioactive Waste*, 2015, 20: 1-14.  
15
- 16 [63] Chamorro A. F, Sánchez Andica R. A. Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región  
17 minera en el Distrito de Buenos Aires en el Departamento eel Cauca, Colombia. *Revista de*  
18 *Ciencias*, 2013, 16: 145-160.  
19
- 20 [64] Choi J, Chung J, Lee W, Kim J. O. Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in  
21 wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34: 198-203.  
22
- 23 [65] Lima E. C, Adebayo M. A, Machado F. M. in *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for*  
24 *Environmental and Biological Applications*, (Eds: C. P. Bergmann, F. M. Machado), Springer,  
25 Switzerland, 2015, Ch. 2.  
26
- 27 [66] Sogut E. G, Caliskan N. Isotherm and kinetic studies of Pb (II) adsorption on raw and modified  
28 diatomite by using non-linear regression method. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2017, 26:  
29 2720-2729.  
30
- 31 [67] Yang F, Sun L, Xie W, Jiang Q, Gao Y, Zhang W, Zhang Y. Nitrogen-functionalization biochars  
32 derived from wheat straws via molten salt synthesis: An efficient adsorbent for atrazine removal.  
33 *Science of The Total Environment*, 2017, 607: 1391-1399.  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60