Síntesis, caracterización y capacidad adsortiva de las nanopartículas de magnetita para la eliminación de metales en aguas superficiales

Huanca Ccamerccoa M*.

Facultad de Ingeniería de Procesos Escuela Profesional de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n, Arequipa, Perú.

Fecha de recepción: 27 de octubre de 2020 - Fecha de aceptación: 03 de abril de 2022

Resumen

Se emplearon nanopartículas de magnetita (NPm) que actuaron como eficientes adsorbentes para la eliminación de metales como plomo (Pb), cobre (Cu) y manganeso (Mn) en aguas superficiales. Las NPm fueron sintetizadas por el método de coprecipitación y caracterizadas por técnicas como RAMAN, TEM, BET y FTIR. Los resultados experimentales arrogaron picos de 480, 560, 600 y 654 cm^{-1} característicos de la magnetita con la espectroscopia RAMAN, con un tamaño promedio de nanopartícula de 10 nm mediante la técnica de TEM y con un área de superficie de 129.72 mg^2g^{-1} en BET. Los parámetros óptimos de adsorción de los metales se llevaron a cabo en batch con 5 mg de NPm como adsorbente. Las eficiencias de remoción mostraron que la eficiencia máxima se logró para el metal Pb de 95.67 %, y un porcentaje mínimo para Mn 53.89% y 50.73% Cu debido a una atracción electrostática diferente entre los metales pesados. Se determinó que el modelo de pseudo segundo orden presento un mejor ajuste para la cinética de reacción de los tres metales. Los resultados obtenidos demuestran el alto rendimiento de las NPm para remover metales en aguas superficiales.

Palabras claves: Nanopartículas, adsorción, plomo, cobre, manganeso.

Removal of Metals by Adsorption in Surface Water with Magnetite Nanoparticles

Abstract

Magnetite (NPm) nanoparticles were used as efficient adsorbents to remove metals such as lead (Pb), copper (Cu) and manganese (Mn) from surface waters. The NPm were synthesized by the coprecipitation method and characterized by techniques such as RAMAN, TEM, BET and FTIR. The experimental results showed peaks of 480, 560, 600 and 654 cm^{-1} characteristic of magnetite with RAMAN spectroscopy, with an average nanoparticle size of 10 nm through TEM technique and with a surface area of 129.72 mg^2g^{-1} in BET. The optimal metal adsorption parameters were carried out in batches with 5 mg of NPm as adsorbent. The removal efficiencies showed that the maximum efficiency was achieved for the metal Pb of 95.67 %, and a minimum percentage for Mn 53.89% and 50.73% Cu due to a different electrostatic

*mariselahcc@gmail.com

Nota: Este artículo de investigación es parte de Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 27, No. 2, 2023, ISSN: 2448-8364

attraction among the heavy metals. It was determined that the pseudo second order model presented a better fit for the reaction kinetics of the three metals. The results obtained demonstrate the high performance of NPm to remove metals in surface waters.

Keywords: Nanoparticles, adsorption, lead, copper, manganese.

Introducción

La contaminación de agua superficial por presencia de metales pesados se ha convertido en un interés por todas las sociedades, la cual es indispensable para las actividades humanas. Los metales pesados como Cd, Zn, Pb y Mn son peligrosos para la vida porque contaminan el agua, aire y los alimentos en cantidades más altas que los límites permitidos, su peligrosidad es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros; por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación, ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia y en ocasiones la muerte (Chávez 2011). La Organización Mundial de la Salud ha fijado límites específicos de manganeso y plomo en aguas de consumo humano de 0.1 y 0.01 mgL^{-1} (Organización Mundial de La Salud 2011). Así, muchos estudios relacionados con contaminación ambiental con metales pesados se realizaron debido a sus efectos en la salud humana y los ecosistemas (Lung et al. 2018). Por lo tanto, para evitar y prevenir efectos adversos de los metales pesados, se utilizaron varias tecnologías desarrolladas para su eliminación del medio ambiente (Taseidifar et al. 2017). Lo que conduce a la investigación y desarrollo de materiales novedosos, rentables para la rehabilitación del medio ambiente, la detención de la contaminación y otras aplicaciones ha atraído una atención considerable (Giraldo, Erto, and Moreno-Piraján 2013). Estudios previos han demostrado que las nanopartículas de magnetita son biocompatibles, biodegradables y también se espera que no sea tóxico para los humanos (Deliyanni et al. 2004; Yew et al. 2016), así han sido ampliamente investigadas en las últimas décadas en diferentes áreas, incluyendo la grabación magnética, en medicina, debido a sus propiedades especiales como la actividad anfótera, fácil dispersión debido a su tamaño nanométrico y una elevada relación superficie/volumen, lo que conlleva una alta capacidad de adsorción de metales (Giraldo et al. 2013). Por lo tanto, las nanopartículas de óxido de hierro se han convertido en adsorbentes interesantes debido a sus principales propiedades de: superparamagnetismo, área superficial y tamaño nanométrico (Yoshida, Yamauchi, and Fan Sun 2004). Se han desarrollado varios métodos para obtener nanopartículas de óxido de hierro, como polioles, microemulsiones, pirolisis laser, hidrotermal y coprecipitación (Jiang et al. 2004). El método de coprecipitación tiene un potencial positivo debido a que la producción directa de nanopartículas de óxido de hierro, presenta condiciones importantes para la síntesis como el pH de la solución, temperatura, tiempo de reacción, velocidad de agitación y concentración de solutos, estas condiciones son importantes para determinar el tamaño y la forma deseada (Bergmann CP 2015). Por otra parte, diversos métodos se han aplicado exitosamente para remover metales pesados presente en soluciones acuosas ácida o alcalinas, entre estos se puede mencionar: precipitación (Charerntanyarak 1999), intercambio iónico (Gaikwad, Sapkal, and Sapkal 2010), cementación (Taha 2003), sedimentación (Heiderscheidt, Postila, and Leiviskä 2020), deposición electroquímica (Hefny et al. 2019) y adsorción (Yew et al. 2016) de iones de metales pesados debido a la elevada relación entre área y volumen que presenta (Song, Kong, and Jang 2011). La precipitación química y sedimentación es el método más comúnmente utilizado para remover metales en solución acuosa; sin embargo, la efectividad de este proceso depende considerablemente de la

composición y naturaleza de los contaminantes presentes en aguas residuales (Environ 1989). Los procesos de adsorción se adoptan en todo el mundo en el campo de la protección del medio ambiente, gracias a la capacidad de ciertos sólidos para concentrar preferentemente en su superficie sustancias específicas, como metales pesados (Faur-Brasquet, Kadirvelu, and Le Cloirec 2002; Rorrer, Hsien, and Way 1993), entonces la adsorción de iones de metales en soluciones acuosas sobre adsorbentes como los óxidos de hierro, es debido a las interacciones entre iones en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie de los óxidos de hierro. La concentración de estos grupos en la superficie depende del pH de la solución. En general la adsorción de iones es atribuida a dos factores: i) interacciones electrostáticas entre los iones y la superficie del óxido de hierro e ii) interacciones químicas especificas entre los iones y los complejos superficiales (Leyva Ramos 2017). Por lo tanto, una síntesis eficiente, económica, escalable y no tóxica de nanopartículas de magnetita es muy deseada en la aplicación a metales en aguas contaminadas. En este trabajo, se sintetizaron las nanopartículas de magnetita (NPm) por el método de coprecipitación, se evidenció la naturaleza nanométrica de la fase de la magnetita. Se aplicaron estos adsorbentes para la eliminación de Pb, Cu y Mn en aguas superficiales, por lo que se determinó la eficiencia de eliminación de estos metales y la cinética de reacción, que permitió identificar el campo de aplicación potencial de las nanopartículas de magnetita (NPm) para la adsorción de metales en aguas superficiales.

1. Metodología.

El método de coprecipitación, se utilizó para la síntesis de nanopartículas de magnetita (NPm), (Schwaminger, Syhr, and Berensmeier 2020; Shen et al. 2009). La caracterización de las NPm utilizadas en el estudio han sido de los que informo en documentos anteriores (Stefan et al. 2014), técnicas como la espectroscopia RAMAN, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Se sacaron muestras de agua del Rio Tambo (Perú), conocido por ser contaminado debido a actividades mineras de la zona, las cuales fueron recogidas en botellas de polietileno, acidificadas con ácido nítrico para obtener pH menor a dos y luego se refrigeraron a 4°C para el análisis preventivo. El efecto del tiempo de contacto sobre la velocidad de eliminación de Pb (II), Mn (II) y Cu (II), se determinó por experimentos cinéticos de adsorción con cantidades de adsorbente de 5 mg/L en un tiempo de 240 minutos. Para determinar las concentraciones de Pb, Cu y Mn se utilizó el espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

2. Resultados y discusión

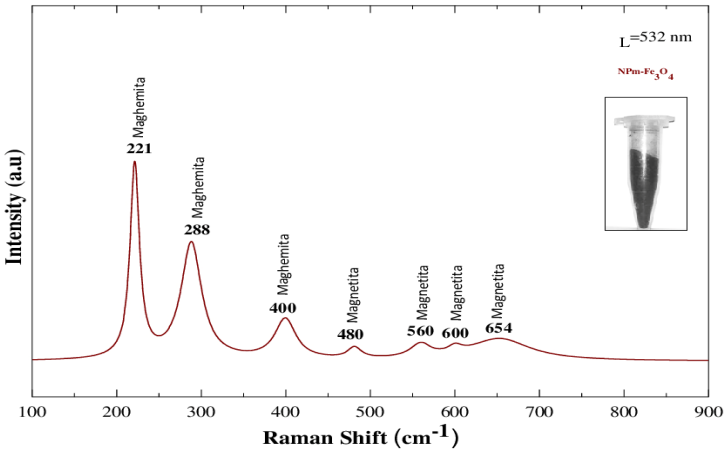

Figura 1. Espectro Raman de las Nanopartículas de Magnetita (NPm)

Las condiciones de la muestra en el espectrómetro Raman se realizó a temperatura ambiente y a presión atmosférica, con una potencia de 5%, un rango de desplazamiento de 100-900 cm^{-1} en un tiempo de 10 segundos de exposición de las NPm y con láser verde de 532 nm. Esta técnica determinó la naturaleza del núcleo de la magnetita donde se produjo el efecto Raman por los efectos moleculares producidos a partir de la energía emitida en la muestra, por lo tanto, se conoce que la magnetita tiene un Raman débil a potencias altas (Bergmann CP 2015). Esto se confirma según (Shebanova and Lazor 2003) quien llevó a cabo algunos experimentos usando varias potencias del espectro láser Raman para la magnetita y concluyeron que, por encima de algún valor crítico de la potencia del láser, los espectros del Raman pasaron a indicar las características de las bandas de maghemitas debido a los efectos de la oxidación del material. Por otra parte, (Bergmann CP 2015), investigó picos del espectro Raman de magnetita, donde a partir de ciertos modos vibracionales, el pico a 670 cm^{-1} fue identificado como una banda característica y picos en la región de 250 a 580 cm^{-1} característicos de la maghemita. Por otra parte (Testa-Anta et al. 2019) reportó valores de vibraciones a 193, 306, 450-490, 538 y 668 cm^{-1} para el caso de la magnetita y picos a ~290, 225, 247, 412 cm^{-1} característicos de la hematita y según (Sirivisoot and Harrison 2015) con picos de 222, 289 y 408 cm^{-1} correspondientes a la maghemita. El espectro producido en la Figura 1. Registró picos de 480, 560, 600 y 654 cm^{-1} que son picos característicos de la magnetita, también se registraron picos a 221, 288 y 400 cm^{-1} característicos a la maghemita producto a la potencia del láser que genero una oxidación en la muestra.

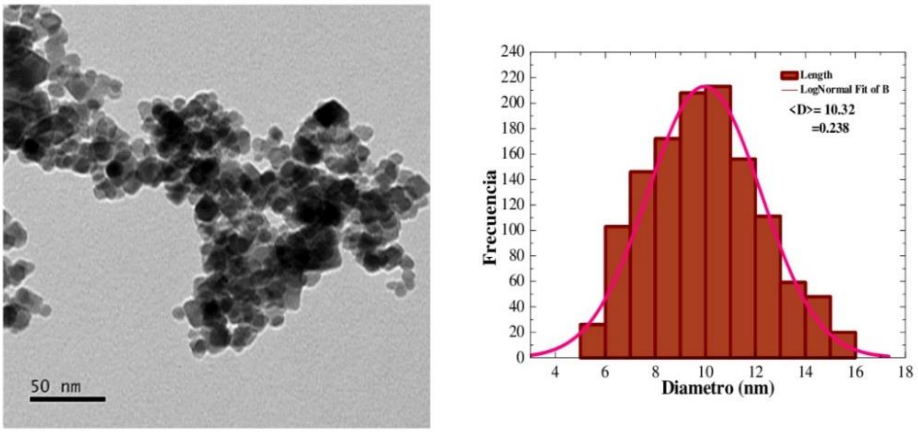

Figura 2. Micrografía TEM de las Nanopartículas de Magnetita (NPm)

En la micrografía electrónica de transmisión (TEM) de las NPm, se muestra en la Figura 2. La muestra presentó una morfología cuasi esférica con formación de aglomerados que se atribuyen al crecimiento por unión de los núcleos, con tamaño promedio de 10 nm y con una polidispersión de σ= 0.238.

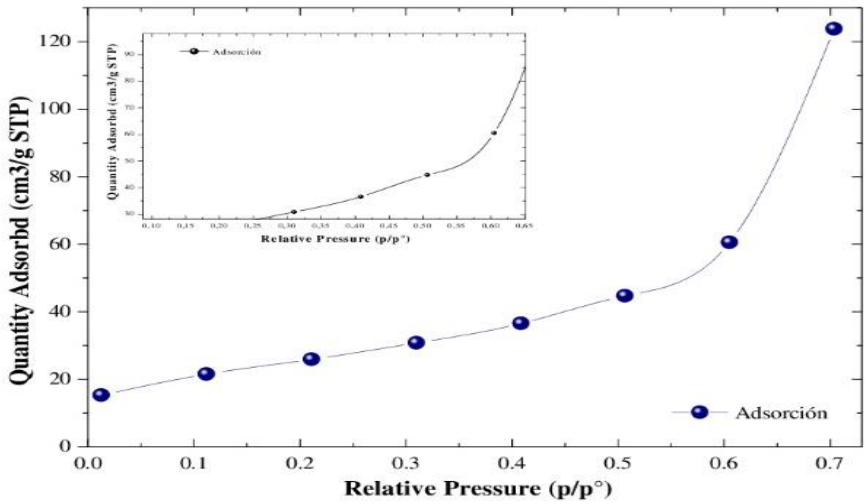

Figura 3. Isoterma de adsorción BET de las Nanopartículas de Magnetita (NPm)

Se realizó el análisis de las isotermas de adsorción de N_2 en el sistema sólido-gas de las (NPm) utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), clasificándola según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en una isoterma del tipo IV con bucles de histéresis que se desplaza a altas presiones (Zeng et al. 2020), esto es generado por los espacios ubicados entre los agregados de las NPm y clasificado según (IUPAC) como un material mesoporoso (Sing 1982), por lo tanto las NPm sintetizadas presentaron un tamaño de poro de 5.2 nm y un volumen de poro de 0.01472 cm^3g^{-1}. La superficie especifica de las NPm fue alta de 129.72 m^2g^{-1} en comparación a otros adsorbentes sintetizados con extracto de cáscara de plátano de 11.31 m^2g^{-1} (Beara et al. 2018) y nanopartículas de magnetita y maghemita comerciales a 40 y 90 m^2g^{-1} respectivamente (Nikić et al. 2019), resaltando que es un parámetro importante en la reactividad de adsorbentes para la adsorción de metales.

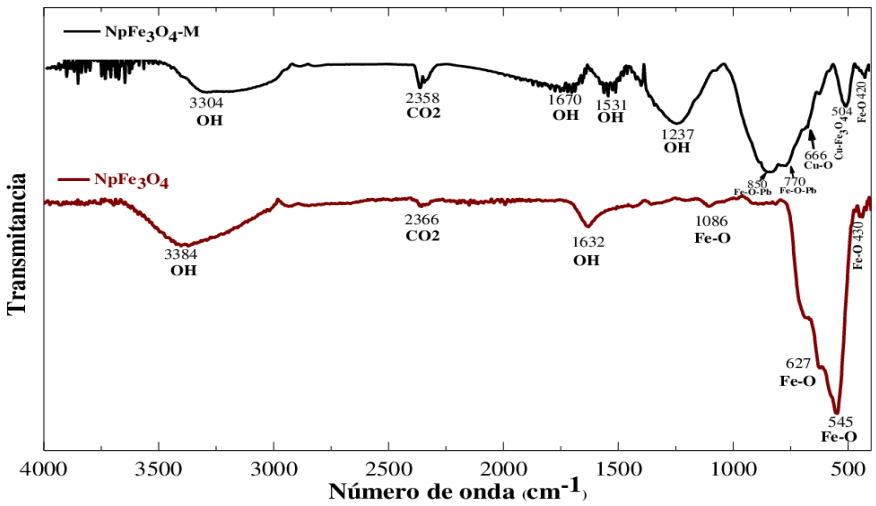

Figura 4. Espectros FTIR antes y después de las Nanopartículas de Magnetita (NPm).

El FTIR de las NPm en estudio se realizó en una región de 4000-400 cm^{-1} usando la técnica de KBr, los espectros FTIR son una herramienta útil para examinar no solo la

estructura molecular de componentes orgánicos, sino que también la transición de la fase de magnetita a maghemita (Slavov et al. 2010) proporcionando información sobre la excitación de la vibración o la rotación de las moléculas en su estado electrónico terrestre, en la estructura de la magnetita las vibraciones se asocian con la deformación por estiramiento del enlace interatómico del hierro con otras moléculas (Casillas, Gonzalez, and Pérez 2012). Según (Mürbe, Rechtenbach, and Töpfer 2008) la magnetita tiene solo dos bandas de adsorción una en 580 cm^{-1} correspondientes a n (Fe-O) de vibración de estiramiento tetraédrico, y otra alrededor de 430 cm^{-1} que corresponde a d(Fe-O) modo de vibración torsional de Fe en el sitio octaédrico. Por otra parte (Morito and Suetaka 1972) encontró un pico en 630 cm^{-1} una clara indicación de una transición g-Fe_2O_3. Las señales antes de la remoción de las NPm registró picos a 3384 y 1632 cm^{-1} bandas atribuidas al estiramiento y flexión del enlace O-H de la molécula de agua (Kannan, Muthuraja, and Devi 2013), picos a 430 y 545 cm^{-1} que se debe al estiramiento modo de vibración asociado a la banda de adsorción del metal-oxigeno del enlace de Fe-O en la red cristalina de la magnetita (Ahn, Choi, and Kim 2003), picos bien pronunciadas debido a sus estructuras espinales y para las ferritas en particular, por causa de las contribuciones en estas regiones que se derivan del estiramiento de las bandas de vibración relacionadas con el metal en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura de la magnetita, lo que reveló que no hubo la influencia destructiva del oxígeno atmosférico sobre la estabilidad estructural de las NPm evitando la formación de la fase de la maghemita. El pico a 627 cm^{-1} atribuye a la vibración Fe-O de la red cristalina de la magnetita, que son características de todas las estructuras espinelares y de las ferritas en particular (Bordbar et al. 2014; Jandl and Deslandes 1981). Después de la remoción se obtuvo un pico a 504 cm^{-1} que se originó del desplazamiento del pico 545 cm^{-1} que corresponde a la adsorción de los iones metálicos de Cu: nFe3O4 (Iconaru et al. 2016), un pico característico del cobre a 666 cm^{-1} que corresponde al enlace Cu-O (Morito and Suetaka 1972). Los picos entre 3384 y 1632 cm^{-1} se debilitaron después de Pb^{2+} fuera consumido, debido a la precipitación superficial de hidróxido de plomo que disminuyó la intensidad de las frecuencias de estiramiento O – H (Bagbi et al. 2017), picos a 770 y 850 cm^{-1} corresponden a la formación de Fe-O-Pb en las superficies de magnetita (Bagbi et al. 2016) y las bandas a 2250 y 2366 cm^{-1} se debe al dióxido de carbono del aire (Casillas et al. 2012). Por lo tanto, la espectroscopia FT-IR permitió identificar los rasgos característicos de la estructura espinela, como así la presencia de ciertos tipos de sustancias químicas adsorbidas en la superficie de las NPm (Ahn et al. 2003).

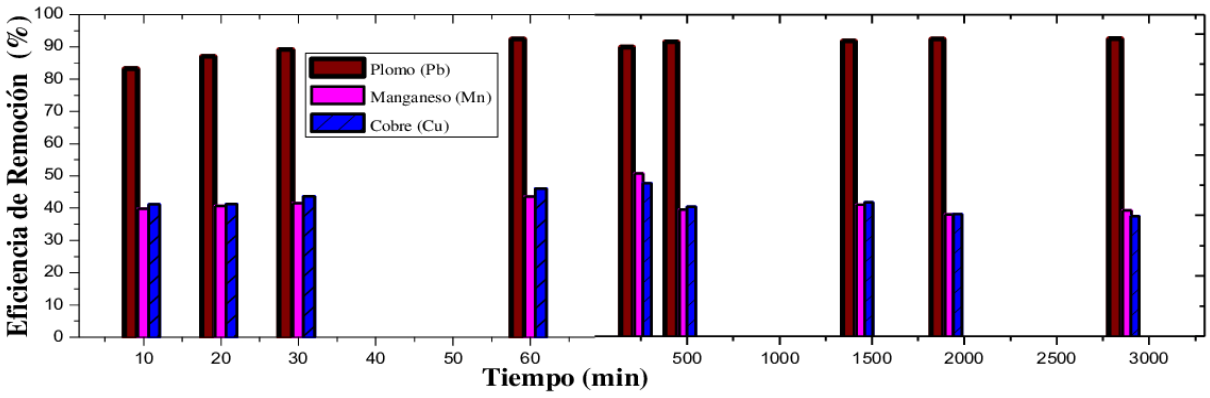

Figura 5. Eficiencias de Pb, Mn y Cu.

Las eficiencias de remoción de los metales de plomo, manganeso y cobre con adsorbentes de NPm se detallan en la figura 5. Los porcentajes se registraron en un rango de tiempo de 48 horas, con 5 mg de adsorbentes de NPm, los resultados fueron 95.7, 53.9 y 50.7 % para el Pb, Mn y Cu respectivamente, en un tiempo de 240 minutos, a mayores tiempos se observó un desequilibrio en los porcentajes de remoción. La máxima eficiencia se obtuvo para el Pb (II) y mínima para el Mn (II), Cu (II) debido a las interacciones electrostáticas físico-químicas, que son representadas por atracciones electrostáticas, el tamaño de los radios iónicos hidratados influyeron en la interacción con los sitios de adsorción con carga negativa (Giraldo et al. 2013). Por lo tanto, cuando mayor sea la hidratación del ion, más lejos está de la superficie de adsorción y más débil su adsorción (radios iónicos hidratados del Pb (II) es el más bajo, después le sigue el Cu (II) y finalmente el Mn (II). Por lo tanto; el Pb (II) tiene el menor radio iónico hidratado y mayor capacidad para competir con el protón (Giraldo et al. 2013). Cabe destacar que las NPm presentan una carga positiva a un pH inferior a 6,0 y una carga negativa cuando el pH es superior a 6,0 (Giraldo et al. 2013). Por lo tanto, el efecto del pH en este fenómeno podría atribuirse en parte al hecho de que cuando los valores de pH aumentaron, las superficies adsorbentes estaban más cargadas negativamente y atrajeron a los iones metálicos con cargas positivas, causando así la adsorción en la superficie adsorbente, sin embargo, la eficiencia de la adsorción disminuyó después de alcanzar el límite máximo de adsorción como resultado de la formación de complejos hidroxilados solubles de los iones metálicos y su naturaleza ionizada. Por lo tanto, un incremento en el pH en las soluciones, convertiría en sus formas de hidróxidos y a su posterior precipitación a los metales de Mn (II) y Pb (II) (Orimolade, Adekola, and Adebayo 2018).

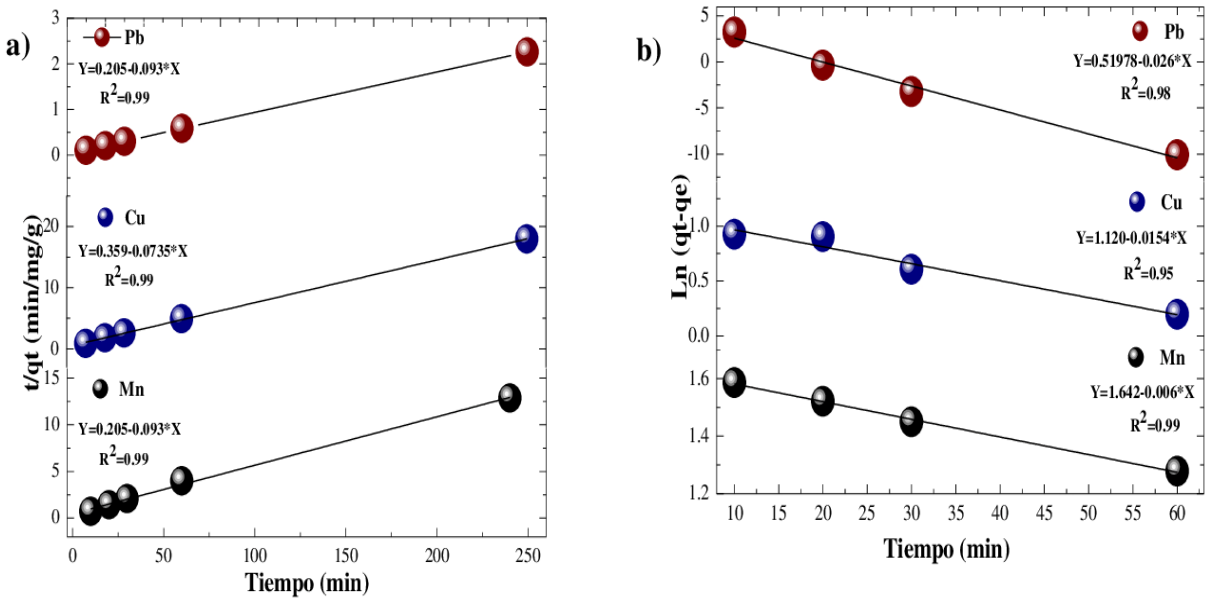

Figura 6. Cinética de reacción de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden para los metales de Pb, Cu y Mn.

Para analizar mejor las tasas de adsorción del Pb (II), Mn (II) y Cu (II) en las NPm se estudiaron modelos cinéticos para determinar el tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio. Se aplicaron las expresiones de tasa de pseudo-primer orden (Ho and Mckay 1998) y pseudo-segundo orden (Giraldo et al. 2013), los estudios cinéticos de adsorción de los iones metálicos seleccionados en función al tiempo, que se mostraron en la Figura 6. La adsorción de los metales fue rápida al inicio seguida de una lenta retención de iones metálicos que gradualmente se acercaron al equilibrio (Lung et al. 2018). La máxima capacidad de adsorción se alcanzó en 240 minutos, los datos obtenidos fueron aplicados en los modelos cinéticos. Para los estudios cinéticos, los experimentos se llevaron a cabo en 5 mg de adsorbente en un litro de solución del agua del rio con concentraciones iniciales de 0.0555, 0.1735 y 0.1317 mg/L de Pb, Mn y Cu respectivamente, a intervalos de tiempo de 10, 20, 30, 60 y 240 minutos. Por lo tanto, la cinética de la absorción del plomo, cobre y manganeso se describen mejor mediante la ecuación de pseudo segundo orden y los quimioabsorciones pueden considerarse como un mecanismo quimisorción (Kumari, Pittman, and Mohan 2015; Rajput, Pittman, and Mohan 2016).

Modelos	*Parámetros*	Pb(II)	Mn(II)	Cu(II)
Pseudo-primer orden	$q_{e,exp}$ (mgg^{-1})	2.11	5.17	3.067
	$q_{e,calc}$ (mgg^{-1})	10.63	18.7	13.362
	K_1 (min^{-1})	0.031	0.0061	0.0154
	R^2	0.999	0.998	0.954
Pseudo-segundo orden	$q_{e,exp}$ (mgg^{-1})	10.71	19.27	13.605
	$q_{e,calc}$ (mgg^{-1})	10.62	18.7	13.362
	K_2(gmg^{-1}min^{-1})	0.054	0.0057	0.0150
	R^2	0.999	0.998	0.999

Tabla 1. Constantes de las ecuaciones de pseudo primer y segundo.

En la Tabla 1. Se resumió todos los resultados hallados, en la regresión lineal utilizando los coeficientes de correlación R^2 de los tres metales que se utilizó para determinar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción, esto sugirió que la adsorción de Pb, Mn y Cu en las NPm siguió una unión de pseudo-segundo orden. El modelo de adsorción de pseudo segundo orden se basó en la adsorción que controló la velocidad, esto implicó la formación de un enlace covalente mediante el intercambio de electrones entre el adsorbente y adsorbato, lo que significa que la velocidad depende de las concentraciones de NPm (Zeng et al. 2020).

3. Conclusiones

Las nanopartículas de magnetita sintetizadas revelaron tamaños promedios en TEM de 10 nm, con características de nanopartículas mesoporosos, los espectros Raman permitieron una rápida y simple distinción entre las fases de magnetita y maghemita. El FTIR confirmó la adsorción de los metales al encontrar diferencias en la intensidad del pico, el desplazamiento y la aparición de nuevos picos después de la adsorción, indicando la unión de grupos funcionales con los metales en estudio, los grupos funcionales característicos de la magnetita, entre las cuales destacaron las señales más importantes fueron 666, 859 y 504 cm^{-1} corroborando la adsorción de los metales y la estructura de la magnetita. Para los estudios cinéticos se describió mejor el modelo de pseudo segundo orden, sugiriendo un mecanismo de quimisorción entre las nanopartículas de magnetita y los metales en estudio. Las condiciones experimentales fueron exitosas aplicado en muestras de aguas superficiales, considerándolo como un adsorbente económico y eficiente para la eliminación de metales

4. Referencias

Ahn, Y., E. J. Choi, and E. H. Kim. 2003. “Superparamagnetic Relaxation in Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized from Hydroxide Carbonate Precursors.” *Reviews on Advanced*

Materials Science 5(5):477–80.

Bagbi, Yana, Ankur Sarswat, Dinesh Mohan, Arvind Pandey, and Pratima R. Solanki. 2016. "Lead (Pb2+) Adsorption by Monodispersed Magnetite Nanoparticles: Surface Analysis and Effects of Solution Chemistry." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(4):4237–47. doi: 10.1016/j.jece.2016.09.026.

Bagbi, Yana, Ankur Sarswat, Dinesh Mohan, Arvind Pandey, and Pratima R. Solanki. 2017. "Lead and Chromium Adsorption from Water Using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles." *Scientific Reports* 7(1):1–15. doi: 10.1038/s41598-017-03380-x.

Beara, Ivana N., Ljilja D. Torović, Diandra Pintać, Tatjana M. Majkić, Dejan Z. Orčić, Neda M. Mimica-Dukić, and Marija M. Lesjak. 2018. "Polyphenolic Profile, Antioxidant and Neuroprotective Potency of Grape Juices and Wines from Fruška Gora Region (Serbia)." *International Journal of Food Properties* 20(00):S2552–68. doi: 10.1080/10942912.2017.1375512.

Bergmann CP, Panta PC. 2015. "Raman Spectroscopy of Iron Oxide of Nanoparticles (Fe3O4)." *Journal of Material Science & Engineering* 05(01):4–6. doi: 10.4172/2169-0022.1000217.

Bordbar, A. K., A. A. Rastegari, R. Amiri, E. Ranjbakhsh, M. Abbasi, and A. R. Khosropour. 2014. "Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization." *Biotechnology Research International* 2014:1–6. doi: 10.1155/2014/705068.

Casillas, Perla E. García, Claudia A. Rodriguez Gonzalez, and Carlos A. Martínez Pérez. 2012. "Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles." *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. doi: 10.5772/35481.

Charerntanyarak, Lertchai. 1999. "Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation." *Water Science and Technology* 39(10–11):135–38. doi: 10.1016/S0273-1223(99)00304-2.

Chávez, Cesar. 2011. "Detección de Metales Pesados En Agua." *Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica* 0:51–54.

Deliyanni, Eleni A., Nikolaos K. Lazaridis, Efrosini N. Peleka, and Konstantinos A. Matis. 2004. "Metals Removal from Aqueous Solution by Iron-Based Bonding Agents." *Environmental Science and Pollution Research* 11(1):18–21. doi: 10.1065/espr2003.08.168.

Environ, J. 1989. "Sorption Experiments , Whereas a Particle Size of 328 | Xm Was Used for Column Studies . Determination of PH Zpc A Procedure Outlined by Huang and Ostovic (1978) Was Used to Determine the PH of the Zero Point of Charge (PH Zpc) of Chitosan . To Each O." 114(4):962–74.

Faur-Brasquet, C., K. Kadirvelu, and P. Le Cloirec. 2002. "Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon Cloths: Adsorption Competition with Organic Matter." *Carbon* 40(13):2387–92. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00117-3.

Gaikwad, R. W., V. S. Sapkal, and R. S. Sapkal. 2010. "Ion Exchange System Design for Removal of Heavy Metals from Acid Mine Drainage Wastewater." *Acta Montanistica Slovaca* 15(4):298–304.

Giraldo, Liliana, Alessandro Erto, and Juan Carlos Moreno-Piraján. 2013. "Magnetite Nanoparticles for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization." *Adsorption* 19(2–4):465–74. doi: 10.1007/s10450-012-9468-1.

Hefny, Rasha A., Omar E. Abdel-Salam, Ali M. Basstawesy, Mohamed H. Mahmoud, and Nasser A. M. Barakat. 2019. "Fast and Efficient Removal of Iron from Industrial Wastewater Using Electrochemical Deposition." *International Journal of Electrochemical Science* 14(9):9369–79. doi: 10.20964/2019.09.56.

Heiderscheidt, Elisangela, Heini Postila, and Tiina Leiviskä. 2020. "Removal of Metals from Wastewaters by Mineral and Biomass-Based Sorbents Applied in Continuous-Flow Continuous Stirred Tank Reactors Followed by Sedimentation." *Science of the Total Environment* 700:135079. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135079.

Ho, Y. S., and G. Mckay. 1998. "A C Om Parison of C Hem Isorptio N Kinetic M Odels Applied To Pollutant Rem Oval on Various So Rbents." 76.

Iconaru, Simona Liliana, Régis Guégan, Cristina Liana Popa, Mikael Motelica-Heino, Carmen Steluta Ciobanu, and Daniela Predoi. 2016. "Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles as Adsorbents for As and Cu Removal." *Applied Clay Science* 134:128–35. doi: 10.1016/j.clay.2016.08.019.

Jandl, S., and J. Deslandes. 1981. "Infrared Spectra of HfS3." *Physical Review B* 24(2):1040–44. doi: 10.1103/PhysRevB.24.1040.

Jiang, Wanquan, H. C. Yang, S. Y. Yang, H. E. Horng, J. C. Hung, Y. C. Chen, and Chin Yih Hong. 2004. "Preparation and Properties of Superparamagnetic Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Biocompatible." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 283(2–3):210–14. doi: 10.1016/j.jmmm.2004.05.022.

Kannan, Chellapandian, Kumarasamy Muthuraja, and Murugan R. Devi. 2013. "Hazardous Dyes Removal from Aqueous Solution over Mesoporous Aluminophosphate with Textural Porosity by Adsorption." *Journal of Hazardous Materials* 244–245:10–20. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.016.

Kumari, Madhu, Charles U. Pittman, and Dinesh Mohan. 2015. "Heavy Metals [Chromium (VI) and Lead (II)] Removal from Water Using Mesoporous Magnetite (Fe3O4) Nanospheres." *Journal of Colloid and Interface Science* 442(Vi):120–32. doi: 10.1016/j.jcis.2014.09.012.

Leyva Ramos, Roberto. 2017. "Difusión Intraparticular de Metales Pesados Durante La Adsorción Sobre Carbón Activado." *Difusión de Metales Pesados* (October):95–112.

Lung, Ildiko, Manuela Stan, Ocsana Opris, Maria Loredana Soran, Marin Senila, and Maria Stefan. 2018. "Removal of Lead(II), Cadmium(II), and Arsenic(III) from Aqueous Solution Using Magnetite Nanoparticles Prepared by Green Synthesis with Box–Behnken Design." *Analytical Letters* 51(16):2517–29. doi: 10.1080/00032719.2018.1446974.

Morito, Nobuyuki, and Wataru Suetaka. 1972. "Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and the Inhibition By Benzotriazole." *J Jap Inst Metals* 36(11):1131–40. doi: 10.2320/jinstmet1952.36.11_1131.

Mürbe, Julia, Annett Rechtenbach, and Jörg Töpfer. 2008. "Synthesis and Physical Characterization of Magnetite Nanoparticles for Biomedical Applications." *Materials*

Chemistry and Physics 110(2–3):426–33. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.037.

Nikić, Jasmina, Aleksandra Tubić, Malcolm Watson, Snežana Maletić, Marko Šolić, Tatjana Majkić, and Jasmina Agbaba. 2019. "Arsenic Removal from Water by Green Synthesized Magnetic Nanoparticles." *Water (Switzerland)* 11(12). doi: 10.3390/w11122520.

Organización Mundial de La Salud. 2011. "Guías Para La Calidad Del Agua de Consumo Humano." *Organización Mundial de La Salud* 4:608.

Orimolade, Benjamin Olawale, Folahan Amoo Adekola, and Ganiyu Babatunde Adebayo. 2018. "Silica-Coated Magnetite Nanoparticles as a Novel Adsorbent for the Removal of Iron(II) and Manganese(II) from Surface Water: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies." *Moroccan Journal of Chemistry* 6(4):708–20.

Rajput, Shalini, Charles U. Pittman, and Dinesh Mohan. 2016. "Magnetic Magnetite (Fe3O4) Nanoparticle Synthesis and Applications for Lead (Pb2+) and Chromium (Cr6+) Removal from Water." *Journal of Colloid and Interface Science* 468:334–46. doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.008.

Rorrer, Gregory L., Tzu Yang Hsien, and J. Douglas Way. 1993. "Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Waste Water." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32(9):2170–78. doi: 10.1021/ie00021a042.

Schwaminger, Sebastian P., Christopher Syhr, and Sonja Berensmeier. 2020. "Controlled Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Magnetite or Maghemite?" *Crystals* 10(3). doi: 10.3390/cryst10030214.

Shebanova, Olga N., and Peter Lazor. 2003. "Raman Study of Magnetite (Fe3O4): Laser-Induced Thermal Effects and Oxidation." *Journal of Raman Spectroscopy* 34(11):845–52. doi: 10.1002/jrs.1056.

Shen, Y. F., J. Tang, Z. H. Nie, Y. D. Wang, Y. Ren, and L. Zuo. 2009. "Preparation and Application of Magnetic Fe3O4 Nanoparticles for Wastewater Purification." *Separation and Purification Technology* 68(3):312–19. doi: 10.1016/j.seppur.2009.05.020.

Sing, K. S. W. 1982. "Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of S." *Pure & Appl. Chem.* 54(11):2201–18.

Sirivisoot, Sirinrath, and Benjamin S. Harrison. 2015. "Magnetically Stimulated Ciprofloxacin Release from Polymeric Microspheres Entrapping Iron Oxide Nanoparticles." *International Journal of Nanomedicine* 10:4447–58. doi: 10.2147/IJN.S82830.

Slavov, L., M. V. Abrashev, T. Merodiiska, Ch Gelev, R. E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, and I. Nedkov. 2010. "Raman Spectroscopy Investigation of Magnetite Nanoparticles in Ferrofluids." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322(14):1904–11. doi: 10.1016/j.jmmm.2010.01.005.

Song, Jooyoung, Hyeyoung Kong, and Jyongsik Jang. 2011. "Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Polyrhodanine-Encapsulated Magnetic Nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* 359(2):505–11. doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.034.

Stefan, M., C. Leostean, O. Pana, M. L. Soran, R. C. Suciu, E. Gautron, and O. Chauvet. 2014. "Synthesis and Characterization of Fe 3 O 4 @ZnS and Fe 3 O 4 @Au@ZnS Core-Shell Nanoparticles." *Applied Surface Science* 288:180–92. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.005.

Taha, A. A. 2003. “Removal of Copper Ions from Industrial Wastewater by Cementation.” *Bulletin of Electrochemistry* 19(9):413–24.

Taseidifar, Mojtaba, Fatemeh Makavipour, Richard M. Pashley, and A. F. M. Mokhlesu. Rahman. 2017. “Removal of Heavy Metal Ions from Water Using Ion Flotation.” *Environmental Technology and Innovation* 8:182–90. doi: 10.1016/j.eti.2017.07.002.

Testa-Anta, Martín, Miguel A. Ramos-Docampo, Miguel Comesaña-Hermo, Beatriz Rivas-Murias, and Verónica Salgueiriño. 2019. “Raman Spectroscopy to Unravel the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanocrystals for Bio-Related Applications.” *Nanoscale Advances* 1(6):2086–2103. doi: 10.1039/c9na00064j.

Yew, Yen Pin, Kamyar Shameli, Mikio Miyake, Noriyuki Kuwano, Nurul Bahiyah Bt Ahmad Khairudin, Shaza Eva Bt Mohamad, and Kar Xin Lee. 2016. “Green Synthesis of Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles Using Seaweed (Kappaphycus Alvarezii) Extract.” *Nanoscale Research Letters* 11(1). doi: 10.1186/s11671-016-1498-2.

Yoshida, Takahiko, Hiroshi Yamauchi, and Gui Fan Sun. 2004. “Chronic Health Effects in People Exposed to Arsenic via the Drinking Water: Dose-Response Relationships in Review.” *Toxicology and Applied Pharmacology* 198(3):243–52. doi: 10.1016/j.taap.2003.10.022.

Zeng, Huiping, Longxue Zhai, Tongda Qiao, Yaping Yu, Jie Zhang, and Dong Li. 2020. “Efficient Removal of As(V) from Aqueous Media by Magnetic Nanoparticles Prepared with Iron-Containing Water Treatment Residuals.” *Scientific Reports* 10(1):1–12. doi: 10.1038/s41598-020-65840-1.