



Nanoestructuras magnéticas para la remoción de contaminantes en agua

Raquel Murillo Ortíz¹, Enrique Díaz Barriga Castro²,
Raquel Mendoza Reséndez¹, Carlos Luna Criado¹

¹ Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM)
Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)
Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza
Nuevo León, 66455, México

² Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).
Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140, Saltillo.
Coahuila, 25294, México.

raquel_slp@hotmail.com

carlos.lunacd@uanl.edu.mx

Resumen

Durante las últimas décadas, el incremento de contaminantes tóxicos en el agua ha representado una grave amenaza para la salud pública y el medio ambiente. El uso de nanoadsorbentes magnéticos para la remediación ambiental ha llamado mucho la atención, debido a sus propiedades magnéticas que facilitan la separación y eliminación del adsorbente en el agua utilizando un campo magnético externo. Por lo tanto, las nanopartículas magnéticas brindan una alternativa simple y de bajo mantenimiento a los adsorbentes tradicionales para el tratamiento de aguas contaminadas. En el presente trabajo se hace una breve revisión de las propiedades de las nanoestructuras magnéticas y se describe su uso en la depuración de aguas contaminadas.

Introducción

Recientemente, los nanomateriales magnéticos sensibles a un campo externo se han desarrollado rápida y extensamente para una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la remediación ambiental. Sus propiedades magnéticas adecuadas, de tipo ferrimagnéticas, ferromagnéticas o superparamagnéticas, pueden diseñarse con el tamaño y geometría de partícula para la aplicación requerida. El procedimiento de su síntesis es usualmente simple y económicamente viable, se pueden funcionalizar para mejorar sus propiedades, y su dispersión en un medio líquido es lograda con una alta estabilidad facilitando su aplicación en múltiples usos. En este artículo presentamos una breve revisión de las características del ferromagnetismo, ferrimagnetismo y superpa-

ramagnetismo, así como las estrategias, avances y retos en el uso de nanoestructuras magnéticas en el tratamiento de aguas contaminadas.

Ferromagnetismo y ferrimagnetismo

Los imanes presentan la propiedad de generar un campo magnético permanente sin necesidad de aplicar un estímulo externo. A este comportamiento magnético se le denomina **magnetismo permanente** [1]. Los materiales ferromagnéticos tienen átomos con electrones desapareados que les otorgan un espín total no nulo, el cual tiene asociado un momento dipolar magnético. Los átomos magnéticos interactúan entre sí por medio de la **interacción de intercambio** o **canje magnético** (denominada en inglés *exchange interaction*) [2]. Esta interacción de origen mecánico-cuántico tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos atómicos en los materiales ferromagnéticos. No obstante, en ausencia de campos externos H , el alineamiento de todos estos momentos es energéticamente desfavorable. Esto es debido a que el material presentaría una magnetización M_s de saturación, lo que provocaría una distribución de polos magnéticos norte y sur efectivos en la superficie del material, tal como se representa en la figura 1a. La formación de estos polos magnéticos genera un campo magnético desmagnetizador H_D , orientado desde el polo Norte al polo Sur, oponiéndose a M_s (fig. 1a); esto conllevaría una elevada energía magnetostática [1]. Para alcanzar una configuración energéticamente más favorable, los momentos magnéticos atómicos se alinean por zonas, denominadas **dominios magnéticos**, en las que la orientación de los momentos cambia de un dominio a otro. Estos dominios

están separados entre sí por regiones en las que la orientación de los momentos atómicos cambia gradualmente, llamadas **paredes de dominio magnético** o **de Bloch**, ver figura 1b. Si no existiesen estas paredes, la orientación de los momentos atómicos cambiaría súbitamente al pasar de un dominio a otro contiguo, y las fronteras entre dominios tendrían una enorme energía de intercambio magnético acumulada [1].

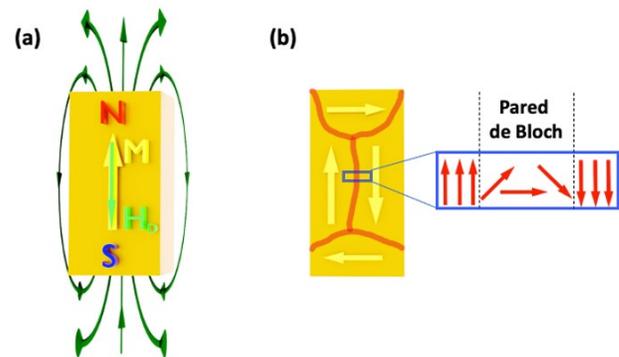


Figura 1. Representación esquemática de: (a) un material en el que todos los momentos magnéticos atómicos están alineados, dando lugar a la magnetización M , la formación de polos magnéticos Norte (N) y Sur (S), y la generación de un campo desmagnetizador H_D , y (b) la configuración de un material en el que se forman varios dominios magnéticos separados por paredes de dominio o de Bloch.

Al aplicar un campo magnético H a una temperatura por debajo de la temperatura de Curie, los momentos magnéticos atómicos tienden a alinearse con el campo y se altera la configuración de dominios magnéticos. Esto explica por qué la magnetización de un material ferromagnético depende de sus configuraciones de dominio previas, presentando histéresis magnética y una magnetización remanente una vez que el material ha sido previamente magnetizado. En la figura 2 se representa esquemáticamente cómo cambia la configuración de dominios magnéticos midiendo la magnetización en función del campo aplicado a una temperatura constante. Usualmente, los materiales ferromagnéticos se obtienen (por procesos naturales o artificiales) en

un estado desmagnetizado con dominios magnéticos compensados entre sí. Al aplicar un campo magnético esta configuración de dominios magnéticos es alterada y el material se magnetiza obteniéndose la curva de primera magnetización (ver figura 2). Esto ocurre principalmente mediante dos procesos: **propagación de paredes de dominio** y **rotación coherente de momento magnético**. Aplicando un campo magnético H suficientemente intenso, los momentos magnéticos se alinean con el campo formando un solo dominio magnético y se alcanza la **magnetización de saturación** M_s (ver figura 2). Cuando la intensidad del campo externo se anula, se vuelven a formar paredes de dominios magnéticos, sin embargo, algunos dominios tienden a estar alineados en la dirección del campo previamente aplicado dando lugar a una magnetización neta no nula denominada magnetización remanente M_r . Para lograr que la magnetización vuelva a ser nula, se requiere aplicar un campo magnético en sentido opuesto al inicial llamado **campo coercitivo** o **coercitividad** H_c (ver figura 2). Al aumentar la intensidad del campo H , el material se magnetiza hasta la saturación. Invertiendo de nuevo el campo magnético, la magnetización completa el ciclo o lazo de histéresis representado en la figura 2. Cabe mencionar que algunos imanes, como la piedra imán o magnetita (Fe_3O_4), presentan dos o más tipos de átomos magnéticos cuyos momentos magnéticos se alinean con orientaciones opuestas formando subredes. Como átomos de diferentes tipos tienen distintos momentos magnéticos, se tiene como resultante una magnetización neta no nula. Este tipo de ordenamiento de momentos magnéticos antiparalelos no compensados se conoce como “ferrimagnetismo” [1,2].

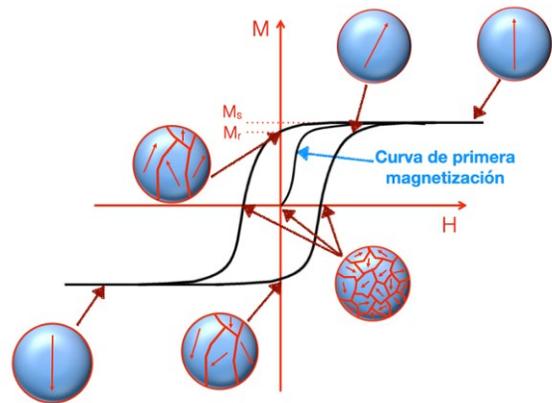


Figura 2. Representación esquemática del cambio de la configuración de dominios magnéticos en un ciclo de histéresis magnética.

Transición multidominio-monodominio y superparamagnetismo

Las paredes de dominio magnético tienen un espesor de varias decenas de nanómetros. Cuando el tamaño del material se reduce a escalas submicrométricas (en ausencia de campos magnéticos externos) el número de dominios magnéticos del material se va reduciendo (ver figuras 3a y 3b) hasta alcanzar un cierto valor crítico en el que ya no se pueden formar paredes de dominio magnético (ver figura 3c) [3]. En este caso tenemos una nanopartícula monodominio, y el proceso de inversión de la magnetización solamente ocurre por rotación coherente, que requiere más energía que la propagación de paredes de dominio. Es por esto que los ciclos de histéresis se van ensanchando (aumenta su campo coercitivo o coercitividad) al producirse la transición entre una estructura multidominio a una monodominio [3]. En las figuras 3a-3c se representa el cambio de las curvas isotérmicas de la magnetización en función del campo magnético aplicado según se produce la transición multidominio/monodominio. Si reducimos aún más el tamaño de una partícula monodominio, la coercitividad y magnetización remanente disminuyen hasta anularse debido a efectos

térmicos (ver figura 3d). El régimen en el que una nanopartícula monodominio pierde su comportamiento histerético por efectos térmicos se le denomina **superparamagnetismo** [4]. En este régimen, las nanopartículas no tienen magnetización remanente, sin embargo, en una dispersión coloidal se pueden recolectar con un imán debido a su elevada susceptibilidad magnética.

Uso de nanopartículas magnéticas en el tratamiento de aguas contaminadas

En la actualidad existe una variedad de contaminantes en el agua que pueden ser removidos usando nanopartículas magnéticas a granel, o nanopartículas embebidas en nanocompositos magnéticos. A continuación, mencionaremos algunas de las ventajas del uso de nanopartículas magnéticas como adsorbentes para procesos de tratamiento de agua [5].

Las nanopartículas presentan una alta relación área superficial/volumen por lo que exhiben una elevada eficiencia en la adsorción de agentes contaminantes. También presentan una gran afinidad con los agentes contaminantes, una alta reactividad y una rápida cinética, implicando procesos que en general son sencillos y fáciles de controlar, y que en conjunto disminuyen el tiempo de reacción y aportan beneficios económicos en el proceso de remoción. Estas características permiten el uso de las nanopartículas como agentes absorbentes en la remediación de aguas contaminadas basado principalmente en cuatro etapas: 1) dispersión de las nanopartículas mediante su inyección en el medio acuoso, 2) adsorción del agente contaminante (a veces se debe funcionalizar previamente las nanopartículas mediante su recubrimiento con un surfactante específico), y 3) remoción

de las nanopartículas con los átomos, iones o moléculas de la sustancia contaminante adsorbidos en su superficie [6-9]. Con fines de que esta remediación sea lo más sustentable y económicamente competitiva frente a otros procedimientos de tratamiento de agua, las nanopartículas deben ser reutilizables varias veces sin reducir de forma importante su eficacia como adsorbentes y sus propiedades físicas. Para ello, se requiere inducir la desorción en las nanopartículas recuperadas para que liberen el agente contaminante adsorbido. Esto se suele conseguir sometiendo las nanopartículas a cambios de pH [6].

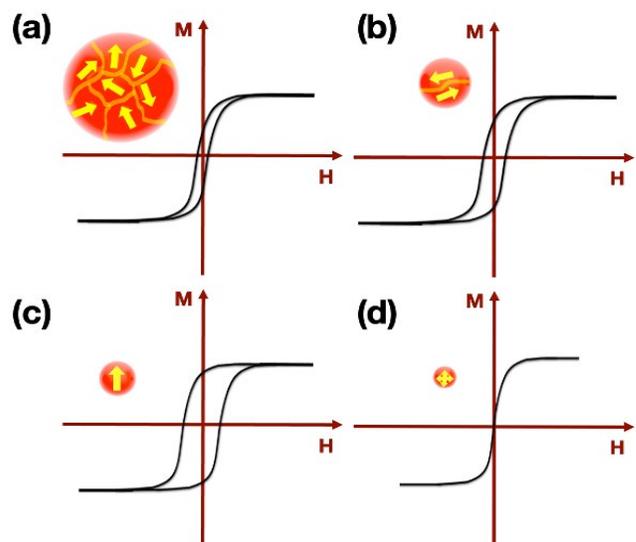


Figura 3. Representación esquemática del cambio de las curvas isotérmicas de la dependencia de la magnetización con el campo magnético cuando se produce la transición multidominio-monodominio (a)-(c) y se alcanza el régimen superparamagnético (d).

Uno de los puntos críticos en el uso de nanopartículas para la purificación de grandes masas de agua es la recuperación y aislamiento de las nanopartículas una vez adsorbido el agente contaminante que se desea remover. Los procesos de centrifugación y filtración son los más empleados, sin embargo, son muy complejos y costosos.

En el caso de nanopartículas magnéticas, el proceso de eliminación de contaminantes puede realizarse por decantación magnética al ser atraídas con un imán. Estas nanopartículas pueden emplearse directamente o bien, se pueden embeber en nanofibras para filtrar el agua al ir desplazando este material nanocompuesto a través de la masa de agua por la acción de un imán [6-7]. En la primera opción resulta más conveniente el empleo de nanopartículas superparamagnéticas, dado que las nanopartículas con magnetización permanente son más difíciles de dispersar en un medio líquido (puesto que se atraen entre sí y tienden a agregarse y flocular antes de aplicar un campo magnético externo).

En la figura 4 se muestra la sencillez del proceso de decantación magnética empleando nanopartículas magnéticas. En los incisos a) y b) de la figura 4 observamos nanopartículas superparamagnéticas en una solución acuosa recolectadas por un imán. En los incisos c) y d) observamos nanofibras con nanopartículas $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ en solución removidas por un imán.

Las nanopartículas tienen tamaños de 1 o 2 órdenes de magnitud más pequeños que la longitud de onda de la luz visible, es por ello que la resolución de la microscopía óptica no es suficiente para obtener imágenes en las que se puedan distinguir nanopartículas individuales. Por consiguiente, se deben emplear otro tipo de microscopías para medir el tamaño y forma de las nanopartículas. Por ejemplo, en las microscopías electrónicas se emplean electrones en lugar de fotones. A modo ilustrativo, en la figura 5 mostramos una imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) de nanopartículas de magnetita con propiedades superparamagnéticas. En la figura 6 se muestran

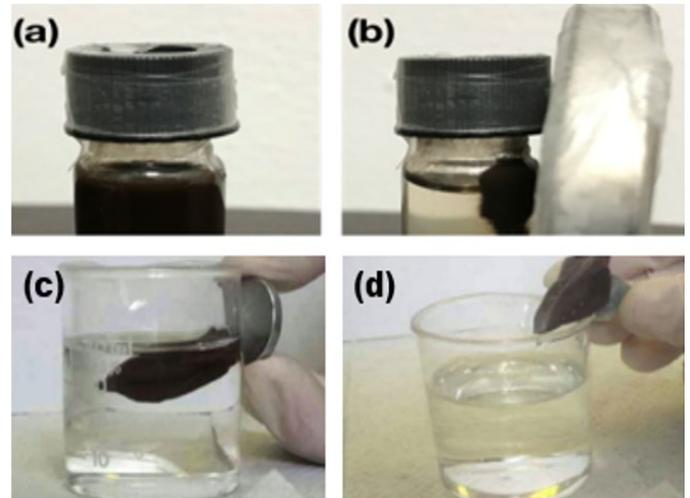


Figura 4. a) Imagen de una suspensión de nanopartículas superparamagnéticas en agua. b) Separación de las nanopartículas del medio de suspensión con un imán. c) Imagen de una nanofibra en agua y d) Separación magnética de la nanofibra con nanopartículas magnéticas removiendo arsénico. Las imágenes c) y d) están reimprimadas con permiso de Elsevier B.V. de la referencia Murillo-Ortiz, R. et al (2019) [7]. Derechos de autor Elsevier B.V. (2019).

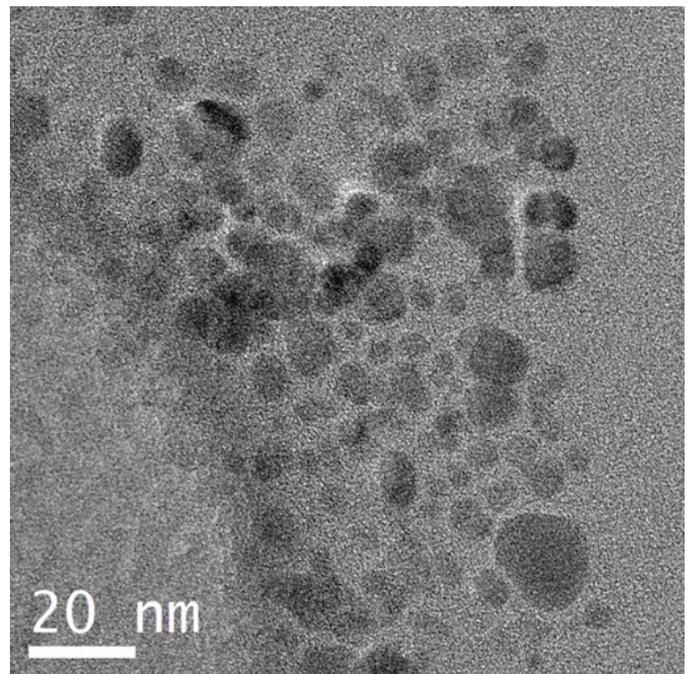


Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita.

imágenes MET de nanopartículas ferrimagnéticas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, y nanofibras con estas nanopartículas incrustadas axialmente.

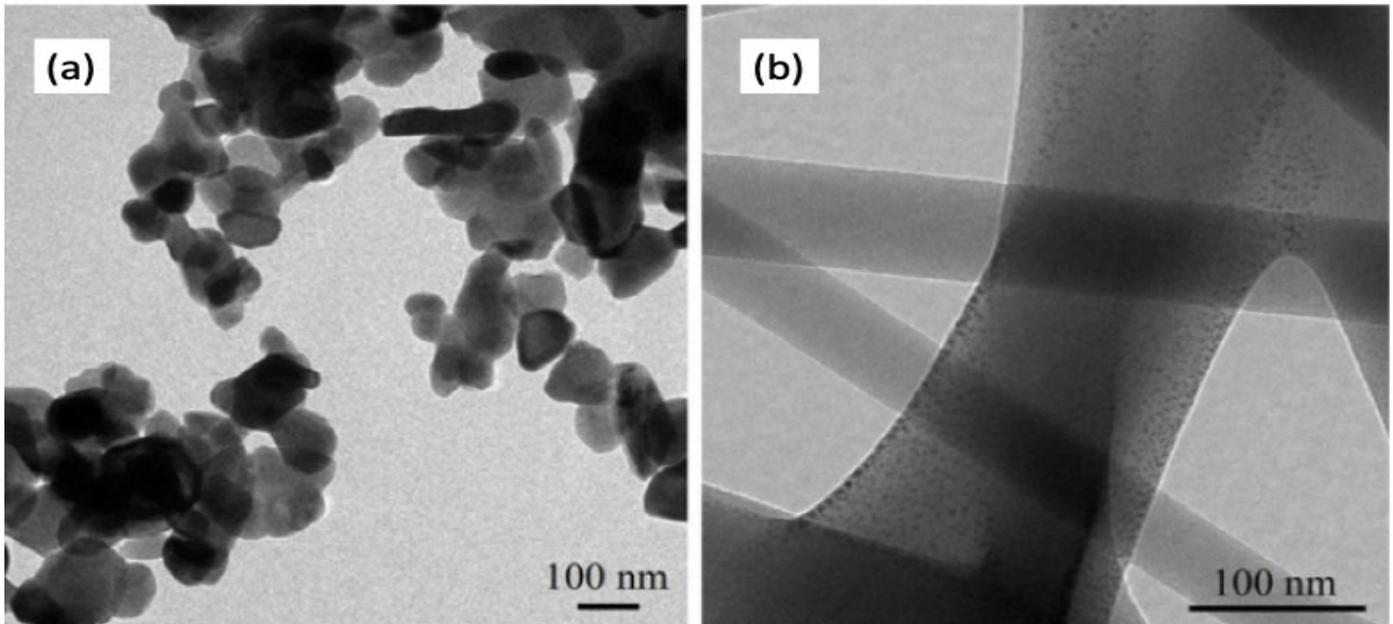


Figura 6. a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas ferrimagnéticas en polvo. b) Nanopartículas incrustadas axialmente a lo largo de las nanofibras. Reimpreso con permiso de Elsevier B.V. de la referencia Murillo-Ortiz, R. et al (2019) ^[7]. Derechos de autor Elsevier B.V. (2019).

Remoción de contaminantes orgánicos usando nanopartículas magnéticas

Los contaminantes orgánicos en aguas residuales y potable, como colorantes, pesticidas y productos farmacéuticos, son compuestos orgánicos estables que pueden permanecer en el ambiente por periodos muy largos y afectar el proceso de fotosíntesis. En esta subsección mencionaremos algunas aplicaciones de nanopartículas magnéticas en la remoción de contaminantes orgánicos.

La eliminación de pesticidas utilizados en la agricultura ha sido un problema crítico en todo el mundo. En un estudio reciente se reporta la eliminación de diazinón del agua ^[8], utilizando una nanolamina de CuO y un nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}$, sintetizados mediante el método de combustión. Los autores indican que se puede usar el nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ con éxito para eliminar más del 94 % de diazinón. Además, los autores evaluaron

la recuperación del absorbente en tres repeticiones, siendo esta significativamente elevada (del 97.6 %).

También la remediación de aguas contaminadas con colorantes es un problema crítico, ya que estos compuestos pueden permanecer en el ambiente por periodos muy largos. Samrot y colaboradores lograron la eliminación del colorante textil cristal violeta usando nanopartículas magnéticas de óxido de hierro ^[9]. Para ello sintetizaron por el método de coprecipitación química 3 tipos diferentes de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro, SPIONs por sus siglas en inglés. Las SPIONs de tamaño inferior a 50 nm presentaron una eficiencia de adsorción optimizada para la concentración de adsorbato-adsorbente de 8 g/L, con un pH igual a 9 y 2 h de tiempo de contacto. En este estudio se aplicaron modelos matemáticos como los estudios de isotermas de Langmuir, Freundlich y Temis. La capacidad máxima de eliminación fue del 94.7 %.

En otro estudio se informó de la degradación del colorante azul de metileno a través de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro modificadas con bentonita ^[10]. Estas nanopartículas exhibieron excelentes propiedades superparamagnéticas y una capacidad de reutilización de aproximadamente el 73 % en 5 ciclos. La capacidad máxima de adsorción del colorante azul de metileno fue de 136 mg/g a temperatura ambiente, y los datos de adsorción se ajustaron estrechamente con el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir-Liu y colaboradores ^[11], logrando preparar un nuevo material adsorbente que contiene hierro de valencia cero a partir de cenizas volantes para remover simultáneamente los tintes de cristal violeta (CV) y azul de metileno (MB). Se encontró que la capacidad máxima de eliminación para CV y MB fue de 172.41 mg/g y 151.52 mg/g, respectivamente. Por lo tanto, es un material eficaz, de bajo costo y reciclable para la eliminación de tintes.

Muy recientemente, Kosik y Japes han sintetizado un compuesto de quitosano-carbón activado con nanopartículas de hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM-AC-CS) para la eliminación de azul de metileno ^[12]. Las nanopartículas (BaM) fueron sintetizadas por el método de coprecipitación y el compuesto (BaM-AC-CS) se sintetizó mediante el método de microemulsión. El compuesto mostró una magnetización de saturación, M_s , de 26.8 emu g^{-1} , y una capacidad máxima de adsorción de 254.6 mg/g a una temperatura de 323 K. Los datos de adsorción se describieron con el modelo cinético de pseudosegundo orden y se ajustaron las isotermas de adsorción Redlich-Peterson. El compuesto también mostró una buena capacidad de adsorción en 5 ciclos de regeneración consecutivos.

Recientemente, se ha detectado también un aumento de contaminación de aguas con productos farmacéuticos. Rocha y colaboradores ^[13] han producido carbono activado funcionalizado con óxido de hierro para evaluar simultáneamente la eliminación de los fármacos diclofenaco y venlafaxina. Además, comparan la eficiencia de remoción obteniendo este material compuesto mediante dos métodos convencionales, pirolisis y tratamientos con microondas. Concluyen que, para ambos métodos, se tuvo un alto rendimiento de adsorción y una eficiente recuperación magnética del material adsorbente, con capacidades máximas de adsorción que oscilan entre 97 ± 2 y $215 \pm 4 \mu\text{mol/g}$ para el método de pirolisis y entre 80 ± 2 y $172 \pm 3 \mu\text{mol/g}$ para el método de microondas.

En el estudio llevado a cabo por Mohammadi y colaboradores ^[14], se sintetizaron nanopartículas de hierro metálico mediante un método de reducción de cloruro de hierro en presencia de borohidruro de sodio (NaBH_4) para la eliminación de amoxicilina de medios acuosos. Usando el proceso de sonólisis lograron una eficiencia de eliminación de amoxicilina del 99.7 % en 120 min. Por otra parte, en un estudio reciente, Zhao y colaboradores [15] han reportado la síntesis de Zr-MOF ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MOF-525) funcionalizado magnéticamente con nanopartículas para obtener un adsorbente reciclable que permite separar los antibióticos tetraciclina (TC) y diclofenaco sódico (DF) del agua. Los autores informaron que las capacidades máximas de adsorción de los antibióticos TC y DF fueron calculadas por el modelo Sips, alcanzando valores de 745 y 277 mg/g, respectivamente. El material adsorbente puede ser recuperado y reutilizado en varios ciclos (con una eficiencia del 80 % en 4 ciclos).

Remoción de contaminantes inorgánicos usando nanopartículas magnéticas

El uso de las nanopartículas magnéticas no solo se limita a la remoción de contaminantes orgánicos. Actualmente, varios metales pesados como el arsénico, cobre, mercurio, cromo, etc. (que están presentes en aguas residuales industriales) también se pueden eliminar de manera eficiente. A continuación, mencionaremos algunos resultados destacados recientes. Los autores Kulpa-Koterwa y colaboradores ^[16] sintetizaron un nuevo adsorbente basado en nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ para la eliminación de metales pesados. La capacidad máxima de adsorción para los iones Cd^{2+} y Cu^{2+} fue del 83 % al 89 %, respectivamente, y para los iones Pb^{2+} del 73 %. También los autores Rahmani et al. ^[17] reportan la síntesis de un nuevo adsorbente por el método hidrotérmal, basado en kappa-carragenina, puntos de carbono dopados con nitrógeno (N-CD) y nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . La eficiencia máxima de remoción para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} fue comprendida entre 88 % y 98 %, siguiendo la cinética de adsorción representada por el modelo de isoterma de Langmuir. De igual manera, los autores Abdollahia et al. ^[18] sintetizaron estructuras magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ para la eliminación de arseniato de aguas superficiales y subterráneas. La adsorción máxima fue de 70.1 mg/g. El proceso de adsorción obedeció al modelo de pseudo-segundo orden y los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Langmuir. En otro estudio ^[19], Morales y colaboradores sintetizaron nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 y MnFe_2O_4 para eliminar arsénico (As) del agua. Las capacidades máximas de

adsorción alcanzadas fueron de 250 mg/g para CoFe_2O_4 y para MnFe_2O_4 de 230 mg/g. Estos valores se determinaron a través de experimentos cinéticos y de equilibrio del modelo de Freundlich. Sheverin et al. ^[20], sintetizaron nanocompositos a base de zeolita natural y magnetita para posteriormente modificarlos superficialmente con cationes de aluminio y calcio, para la eliminación de fluoruros en aguas subterráneas. Los nanocompuestos de superficie modificada mostraron una alta eficiencia de remoción de flúor, alcanzando (~ 90 %). Destacaremos también el estudio de Khamkure y colaboradores ^[21], en el que se prepararon compuestos de xerogel con nanopartículas de Fe_3O_4 a través del proceso de sol-gel, para la eliminación de arsénico y fluoruro. Las nanopartículas se obtuvieron por coprecipitación química, oxidación de sales, y procesos solvotérmicos. Los compuestos de xerogel con las nanopartículas magnéticas, sintetizadas por el método de coprecipitación química, tuvieron una alta eficiencia, del 100 % en la eliminación de arsénico, mientras que para el flúor fue entre 72.4 y 77.4 %. Los autores concluyen que la incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 mejoró la adsorción de arsénico y fluoruro. También los autores Murillo-Ortiz, R. et al. ^[7] han reportado el uso de nanopartículas de hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) incrustadas a lo largo de las nanofibras poliméricas para remover arsénico (V). Reportaron que las nanopartículas promovieron una fuerte interacción con la matriz alcanzando una alta eficiencia de remoción de arsénico del agua y un aumento en las propiedades magnéticas.

Avances y retos

Los nanomateriales basados en nanoestructuras magnéticas se han empleado cada vez más con fines de remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales y potable. En los últimos tiempos, debido a sus notables características, se han presentado una gama muy variada de estos nanomateriales como excelentes candidatos que presentan ventajas comparado con otros materiales empleados convencionalmente, entre las que destacan su capacidad de adsorción, la facilidad y sencillez de ser decantados con un imán y su reutilización. Sin embargo, a pesar del potencial de estos materiales, aún existen desafíos que resolver, entre ellos: a) La evaluación del rendimiento de las nanoestructuras en plantas industriales a gran escala, y b) evaluación de su impacto en diferentes ecosistemas. Actualmente, la investigación de nuevas soluciones a estos desafíos es un área de la ciencia de frontera de gran interés y es objeto de investigación de los autores del presente artículo de divulgación.

Conclusiones

El desarrollo de nanopartículas magnéticas como adsorbentes eficaces para la eliminación de agentes contaminantes se ha estudiado de manera significativa debido a su alta eficiencia de adsorción y estabilidad química, buena reciclabilidad y separación conveniente. Además, los diferentes métodos de síntesis de obtención en cada uno de los estudios demostraron ser ecológicos y sostenibles con el medio ambiente. En una gran cantidad de estudios se ha logrado eliminar casi el 100 % de diversos tipos de contaminantes, como productos farmacéuticos, colorantes, pesticidas y metales pesados, a través del uso de nanopartículas o nanocompuestos magnéticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) su apoyo dentro del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT). R. Murillo-Ortiz agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México su apoyo con una beca postdoctoral dentro del programa Estancias Posdoctorales por México 2022.

Referencias

- 1 Cullity, B. D. and Graham, C. D. (2010). *Introduction to Magnetic Materials (English Edition)* (2nd ed.). Wiley IEEE Press. ISBN: 978-0471477419.
- 2 Mohn, P. (2005). *Magnetism in the Solid State: An Introduction*: 134 (1er ed. 2003. Corr. 2a impresión 2005). Springer. ISBN: 978-3-540-29384-2.
- 3 Luna, C., del Puerto Morales, M., Serna, C. J., Vázquez, M. (2003). Multidomain to single-domain transition for uniform Co₈₀Ni₂₀ nanoparticles. *Nanotechnology*, 14(2), 268. DOI: 10.1088/0957-4484/14/2/332.
- 4 Néel, L. (1949). Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. géophys.* 5, 99-136.
- 5 Chernaout, D. (2018). Magnetic field generation in the water treatment perspectives: An overview. *Int. J. Advances Appl. Sci.* 5(1), 193-203. <https://doi.org/10.21833/ijaas.2018.01.025>.
- 6 Tang, S. C., Lo, I. M. (2013). Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water research*, 47(8), 2613-2632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>.
- 7 Murillo-Ortiz, R., Mirabal-García, M., Cruz-Rivera, J. J., Valdez-Perez, D., Martínez, J. R., Perez-Moreno, F., Lobo-Guerrero, A. (2019). Properties and arsenic removal evaluation of polyvinyl alcohol nanofibers with embedded strontium hexaferrite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.043>.
- 8 Yeganeh, A. and Kadkhodaei, M. (2022). A new combustion method for the synthesis of copper oxide nano sheet and Fe₃O₄/CuO magnetic nanocomposite and its application in removal of diazinon pesticide. *J. & Books : Results in Engineer.* 16 (100599). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100599>.
- 9 Samrot, A.V., Hawwa, H. A. Selvarani A. J., Faradjeva, E., P.R. P.P. y Kumar S.S. (2021). Adsorption efficiency of chemically synthesized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) on crystal violet dye. *J. & Books: Curr. Res. Green Sustainable Chem.* 4, 100066. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100066>.
- 10 Wang, Y., López-Valdivieso, A., Zhang, T., Mwamulima, T., Zhang, X. and Song, S. (2017). Preparation of Microscale Zero-Valent Iron-Fly Ash-Bentonite Composite and Evaluation of its Adsorption Performance of crystal Violet and Methylene Blue Dyes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 20050-20062. DOI:10.1007/s11356-017-9426-2.

- 11** Liu, J., Wang, Y., Fang, Y., Mwamulima, T., Song, X., (2018). Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions using the fly ash-based adsorbent material-supported zero-valent iron. *J. & Books, J. Mol. Liq.* 250, 468-476. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.003>.
- 12** Kousik, P., Japes, B. (2022). Adsorptive removal of methylene blue dye through magnetically retrievable BaFe₂O₇-activated charcoal-chitosan composite powder: kinetics, isotherms and thermodynamics studies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* DOI: 10.1080/03067319.2022.2128790.
- 13** Rocha, L., Sousa, E., Pereira, D., Gil, M.V., Gonzalo Otero, G., J.M., Gallo, H., Otero, M., Valdemar I. Esteves, V.I and Calisto, V. (2021). Sustainable and recoverable waste-based magnetic nanocomposites used for the removal of pharmaceuticals from wastewater. *Chem. Eng. J.* 426, 129974. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129974>.
- 14** Mohammadi, L., Hossein Kamani, H., Asghari, H., Mohammadpour, H., Mohammad, G., Rahdar, A. and Kyzas, G. (2022). Removal of Amoxicillin from Aqueous Media by Fenton-like Sonolysis/H₂O₂ Process Using Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Molecules*, 27 (19). 6308. <https://doi.org/10.3390/molecules27196308>.
- 15** Zhao, F., Fang, S., Gao, Y., Bi, J. (2022). Removal of aqueous pharmaceuticals by magnetically functionalized Zr-MOFs: Adsorption Kinetics, Isotherms, and regeneration. *J. Colloid interface Sci.* 615, 876-886. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.018>.
- 16** Kulpa-Koterwa, M., Ryl, J., Górnicka, K. Niedziałkowski, P. (2022). New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain (Fe₃O₄@SiO₂-cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺. *J. Mol. Liq.* 368 parr B, 120710. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120710>.
- 17** Rahmani, Z., Ghaemy, M and Olad, A. (2022). Removal of heavy metals from polluted water using magnetic adsorbent based on κ-carrageenan and N-doped carbon dots. *Hydrometallurgy*, 213 (105915). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105915>.
- 18** Abdollahi, a., Salari, D., and Zarei, M. (2022). Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄@SiO₂-MIL-53(Fe) metal-organic framework and its application for efficient removal of arsenate from surface and groundwater. *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2), 107144. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107144>.
- 19** Morales, CG, Alarcón, MT, Astudillo, PD, Lozano, SA, Licea, L., Reynoso, L. (2021). Ferrous Magnetic Nanoparticles for Arsenic Removal from Groundwater. *Water* 13(18), 2511. <https://doi.org/10.3390/w13182511>.
- 20** Scheverin, V. N., Russo, A. V., Horst, M. F., Jacobo, S., Lassalle, V. L. (2021) Design of magnetic nanotechnological devices for the removal of fluoride from groundwater. *Cleaner Eng. Technol.* 3, 100097. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100097>.
- 21** Khamkure, S., Bustos-Terrones, V., Benitez-Avila, N. J., Cabello-Lugo, Ma. F., Camero-Melo, P., Garrido-Hoyos, S. E., Esparza-Schulz, J. M. (2022). Effect of Fe₃O₄ nanoparticles on magnetic xerogel composites for enhanced removal of fluoride and arsenic from aqueous solution. *Water Sci. Eng.* 15 (4), 305-317. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2022.07.001>.