

**PROGRAMA CONJUNTO DOCTORADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE VALPARAÍSO
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**

TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de un material híbrido basado en
óxido de grafeno y polímeros impresos
iónicamente para la extracción selectiva de
Cu(II) desde soluciones acuosas**

Por

Pablo Carmona Vicencio

Tutor

Dra. María Gabriela Lobos Valenzuela

Co-Tutor

Dr. Gonzalo Riveros Patroni

Valparaíso, 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☐ Memoria o trabajo de título ☒ Tesis de Postgrado

Título del trabajo:

“DESARROLLO DE UN MATERIAL HÍBRIDO BASADO EN ÓXIDO DE GRAFENO Y POLÍMEROS IMPRESOS IÓNICAMENTE PARA LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE CU(II) DESDE SOLUCIONES ACUOSAS”

Nombre del candidato(a): **PABLO ANDRÉS CARMONA VICENCIO**

Carrera / Grado: **DOCTORADO EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**

Campus: **VALPARAÍSO**

Departamento: **QUÍMICA**

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, **MARÍA GABRIELA LOBOS VALENZUELA**, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

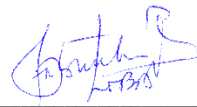
☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

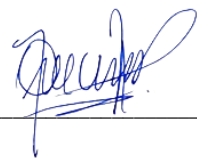
Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 10 de agosto de 2026

Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 10 de agosto de 2026

Firma: 

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN15

1.1	Metales y medioambiente	15
1.2	Metal de interés científico: El cobre	17
1.3	Análisis químico de iones metálicos	19
1.4	Métodos de tratamiento de muestras basados en extracción y preconcentración.....	22
1.5	Extracción en fase sólida (SPE).....	23
1.5.1	Teoría y principios.....	23
1.5.2	Proceso de adsorción	23
1.5.3	Etapas de la Adsorción.....	25
1.5.4	Procedimiento Adsorción/Desorción en SPE	27
1.5.5	Evolución tecnológica de SPE	29
1.5.6	Objetivos y ventajas del uso de SPE.....	30
1.6	Adsorbentes utilizados en SPE: características principales	31
1.7	Evaluación de adsorbentes utilizados en SPE.....	32
1.7.1	Área superficial y porosidad de adsorbentes	32
1.7.2	Mecanismos de retención de iones metálicos	35
1.7.2.1	Adsorción física	35
1.7.2.2	Intercambio Iónico.....	36
1.7.2.3	Enlaces de coordinación: Ligandos y Quelación.....	38
1.8	Tipos de adsorbentes utilizados en SPE	40
1.8.1	Adsorbentes de óxidos inorgánicos	41
1.8.2	Adsorbentes de baja especificidad	42
1.8.3	Adsorbentes específicos de compuestos y clases	44
1.9	Materiales nanoestructurados utilizados como adsorbentes	46
1.9.1	Grafeno y óxido de grafeno	46
1.9.2	Obtención del GO.....	49
1.9.3	Grafeno y GO como adsorbentes en SPE.....	50
1.10	Materiales de reconocimiento utilizados como adsorbentes.....	53
1.10.1	Polímeros de Impresión	53
1.10.2	Polímeros de impresión iónica (IIPs)	54

1.10.3	Evolución de la tecnología de polímeros de impresión	55
1.10.4	Componentes químicos en la elaboración de IIPs.....	57
1.10.4.1	Monómeros	57
1.10.4.2	Agente entrecruzador/Reticulador	59
1.10.4.3	Iniciador radicalario	61
1.10.4.4	Solvente o porogen.....	61
1.10.5	Síntesis de IIPs: Tipos de polimerización tradicional.....	62
1.10.6	Síntesis de IIPs: Estrategias de impresión de plantilla	65
1.10.7	Polimerización de Superficie: Estrategias de Síntesis.....	68
1.10.7.1	Injerto químico	70
1.10.8	Evolución e integración de estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico	72
1.10.8.1	Estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico.....	73
1.10.8.2	Polímero funcional previamente injertado y post- reticulación/impresión de la plantilla	74
1.10.8.3	Polimerización por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla	77
1.10.8.4	Impresión sincronizada con reticulación de la plantilla	80
1.11	Propuesta Científica	84

CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....87

2.1	Hipótesis.....	87
2.2	Objetivo General	88
2.3	Objetivos Específicos	88
2.3.1	Sintetizar un polímero de impresión de iones utilizando una plantilla de cobre.....	88
2.3.1.1	Sintetizar un polímero no impreso	88
2.3.2	Sintetizar GO mediante el método de Hummers modificado.	89

2.3.2.1	Modificar estructuralmente el GO como material de partida ..	89
2.3.3	Síntesis del material adsorbente híbrido a partir de GO y polímeros de impresión iónica mediante la técnica de impresión de superficies.....	90
2.3.3.1	Sintetizar un material adsorbente híbrido sin impresión	90
2.3.4	Caracterización de los materiales adsorbentes impresos y no impresos	90
2.3.5	Evaluación del desempeño de los materiales sintetizados como adsorbentes eficientes en el proceso de extracción de iones cobre	91
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		92
3.1	Síntesis y preparación de materiales adsorbentes	92
3.1.1	Síntesis de polímero impreso con iones de cobre (IIPs-Cu)	92
3.1.2	Procedimiento elución de plantilla de Cobre.....	93
3.1.3	Síntesis de GO.....	94
3.1.4	Síntesis de GO modificado con grupos vinil mediante MPS (GO/MPS)	95
3.1.5	Síntesis material adsorbente híbrido: GO/MPS@IIPs-Cu	96
3.2	Evaluación de la eficiencia de extracción de iones cobre.....	97
3.2.1	Determinación del pH óptimo en la adsorción de iones Cu (II) sobre IIPs-Cu y GO/MPS@IIPs-Cu.....	97
3.2.2	Estudio de la cinética de adsorción de iones Cu (II) en solución acuosa	98
3.2.3	Estudio equilibrio de adsorción	98
3.2.4	Estudio de selectividad frente a iones competidores.....	99
3.2.5	Estudio de reutilización de material adsorbentes	100
3.3	Caracterización de materiales adsorbentes	101
3.3.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)...	101
3.3.2	Espectroscopia Raman	102
3.3.3	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)	103
3.4	Instrumentación Analítica	103
3.4.1	Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES).....	103
3.5	Evaluación de la eficiencia de adsorción	104

3.5.1	Estudio del pH óptimo en la extracción de iones Cu(II).....	105
3.5.2	Rendimiento de la extracción	105
3.5.3	Estudio de la Cinética de Adsorción	106
3.5.4	Modelización de la Cinética de Adsorción.....	107
3.5.4.1	Modelo de Pseudo-Primer Orden	107
3.5.4.2	Modelo de Pseudo-Segundo Orden	108
3.5.4.3	Modelo de Elovich	109
3.5.5	Estudio del equilibrio de adsorción	111
3.5.5.1	Principales tipos de isothermas de adsorción.....	111
3.5.5.2	Clasificación isothermas - Brunauer <i>et al.</i> (1943).....	111
3.5.5.3	Clasificación isothermas - Giles <i>et al.</i> (1974)	113
3.5.6	Modelización de las isothermas de adsorción	115
3.5.6.1	Isoterma de Langmuir	116
3.5.6.2	Isoterma de Freundlich.....	117
3.5.6.3	Isoterma Sips	118
3.5.6.4	Isoterma de Dubinin–Radushkevich (D–R).....	118
3.5.6.5	Isoterma de Temkin.....	119
3.5.7	Validación de las isothermas (cálculo de errores)	120
3.6	Estudio de selectividad frente a iones competidores	121
3.7	Estudios de Reutilizabilidad	122

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN123

4.1	Caracterizaciones materiales adsorbentes por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	124
4.1.1	Análisis espectroscópico por FTIR para polímeros de impresión con iones de cobre.....	124
4.1.2	Análisis espectroscópico por FTIR para GO	128
4.1.3	Análisis espectroscópico por FTIR para funcionalización de GO .	132

4.2	Análisis mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).....	136
4.2.1	Imágenes FESEM para GO	136
4.2.2	Imágenes FESEM para polímeros de impresión de iones (IIPs-Cu) 137	
4.2.2.1	Análisis porosidad mediante imágenes FESEM: IIPs-Cu	138
4.2.3	Imágenes FESEM para material híbrido: (GO/MPS@IIPs-Cu)	140
4.2.3.1	Análisis porosidad mediante imágenes FESEM: GO/MPS@IIPs-Cu	141
4.3	Análisis Raman	144
4.4	Estudio de pH	148
4.5	Estudios de cinética de adsorción	153
4.5.1	Polímeros de impresión iónica – IIPs-Cu(II).....	153
4.5.2	Material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II).....	155
4.5.3	Comparación cinética entre IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II)	158
4.6	Isotermas de adsorción	159
4.6.1	Polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu).....	161
4.6.2	GO/MPS@IIPs-Cu (5 mg GO)	163
4.6.3	GO/MPS@IIPs-Cu (10 mg GO)	166
4.6.4	GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO)	168
4.6.5	GO/MPS@IIPs-Cu (100 mg GO).....	170
4.6.6	Estudios de Selectividad frente a iones competidores.....	173
4.6.7	Estudios de desorción y reutilización	177
4.6.8	Análisis comparativo de materiales impresos iónicamente y adsorbentes híbridos reportados en la literatura.....	179

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES186

5.1	Proyecciones futuras	190
-----	----------------------------	-----

CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA.....192

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema general de un procedimiento Químico Analítico.....	20
Figura 2: Esquema de interacción entre adsorbato y adsorbente (adaptación Worch E., 2012).	24
Figura 3: Etapas del proceso de Adsorción (adaptación Wang J. y Guo X. 2020).	26
<i>Figura 4: Pasos del proceso de extracción y preconcentración en cartuchos de SPE.....</i>	<i>28</i>
Figura 5: Sección transversal de un sólido poroso.....	33
Figura 6: Proceso de adsorción en poros de distinto tamaño.....	35
Figura 7: Formación de quelatos (oxinatos metálicos) con 8-hidroxiquinolina.....	36
Figura 8: Principales quelantes utilizados en la extracción de metales iónicos en soluciones acuosas.	39
Figura 9: Estructura molecular de resinas: a) gel de sílice; b) Florisil; c) alúmina.	41
Figura 10: Modificación de la resina Amberlite XAD-4: (A) Amberlite XAD-4 sin modificar; (B) Amberlite XAD-4 funcionalizada con m-fenilendiamina.....	44
Figura 11: Clasificación de adsorbentes específicos de compuestos y clase. ..	46
Figura 12: Estructura química de una lámina de grafeno.....	47
Figura 13: Esquema representativo de la obtención de GO a partir de grafito.	49
Figura 14: Proceso de obtención de GO a partir del método de Hummers.	50
Figura 15: Esquema general de la síntesis de polímeros de impresión de iones.	55
Figura 16: Evolución histórica del desarrollo de polímeros impresos y polímeros de impresión iónica.	56
Figura 17: Monómeros más utilizados en la elaboración de IIPs.	59
Figura 18: Entrecruzadores más utilizados en la elaboración de polímeros de impresión iónica.....	60
Figura 19: Representación esquemática de la síntesis de polímeros impresos iónicamente y sus principales métodos de polimerización.....	63
Figura 20: Representación esquemática de los métodos de imprinting convencionales en la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIPs).	68
Figura 21: Representación esquemática de la técnica de impresión superficial en la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIPs).....	70
Figura 22: Representación esquemática de los métodos de injerto: (1) grafting to; (2) grafting from; (3) grafting through.	72
Figura 23: Diagrama esquemático del método de polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla	77
Figura 24: Diagrama esquemático del método de polimerización por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla	79
Figura 25: Diagrama esquemático del método de impresión sincronizada con reticulación de la plantilla	82

Figura 26: Proceso de síntesis y el mecanismo de funcionamiento del material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II).....	86
Figura 27: Tipos de Isotermas según Brunauer et al (1943)	113
Figura 28: Clasificación de las principales isotermas de adsorción según Limousin G., et al (2007)	114
Figura 29: Esquema general de la síntesis del polímero impreso diseñado. .	124
Figura 30. Espectro ATR-FTIR para (a) Polímero luego de la elución de la plantilla (b) Polímero no impreso (NIP) (c) Polímero con impresión de iones de cobre (IIPs-Cu)	125
Figura 31: Ampliación espectro ATR-FTIR para polímero de impresión	126
Figura 32: Propuesta de la estructura química del GO	129
Figura 33: Espectro FTIR obtenido para el GO.....	129
Figura 34: Esquema reacción química entre GO y silanizantes (MPS).	132
Figura 35: (a) Espectro FTIR GO modificado con MPS (b) Ampliación del espectro intervalo 1400 - 750 cm ⁻¹	133
Figura 36: Comparación espectros FTIR para GO y GO/MPS@IIPs-Cu	135
<i>Figura 37: Imagen FESEM GO a distintos aumentos: A)10 µm, B)5 µm, C) 3 µm D)1 µm</i>	<i>137</i>
<i>Figura 38: Imagen FESEM polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu) a distintos aumentos: A)10 µm, B)5 µm, C) 3 µm D)1 µm</i>	<i>138</i>
<i>Figura 39: Histograma del tamaño de poro para polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu)</i>	<i>139</i>
<i>Figura 40: Imagen FESEM material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu a distintos aumentos: A)10 µm, B)5 µm, C) 3 µm D)1 µm</i>	<i>140</i>
<i>Figura 41: Histograma del tamaño de poro para material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO).....</i>	<i>142</i>
Figura 42: Espectro Raman para el GO	145
Figura 43: Espectro Raman para GO modificado con MPS (GO/MPS).....	146
Figura 44: Espectro Raman comparación GO y GO/MPS.....	148
Figura 45: Efecto del pH sobre la adsorción de Cu(II) utilizando los adsorbentes sintetizados: (A) cantidad adsorbida en equilibrio (Q _e) en función del pH y (B) porcentaje de extracción (%E) a diferentes valores de pH.....	149
Figura 46: Distribución de especies de Cu(II) en función del pH en solución acuosa (adaptado de Weng C. et al., 2007).	152
Figura 47: Ajustes no lineales de los modelos cinéticos aplicados al adsorbente IIPs-Cu(II): (A) modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO); (B) modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO); (C) modelo de Elovich; y (D) modelo de difusión intraparticular.	153
Figura 48: Ajustes no lineales de los modelos cinéticos aplicados al adsorbente GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO/MPS): (A) modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO); (B) modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO); (C) modelo de Elovich; y (D) modelo de difusión intraparticular.	156
Figura 49: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material IIPs-Cu(II): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.	162

Figura 50: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips....	164
Figura 51: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips....	166
Figura 52: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips....	169
Figura 53: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips....	171
Figura 54: Porcentaje de extracción de Cu(II) en función de los ciclos de reutilización para: (A) IIPs-Cu(II) y (B) GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO/MPS). Los resultados se expresan como porcentaje de extracción (%E) y corresponden al promedio $\pm$ desviación estándar (n = 4).....	177

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Características comparativas de los mecanismos de fisisorción y quimisorción	25
Tabla 2: Propiedades de algunas resinas Amberlite XAD.	43
Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del grafeno.	48
Tabla 4. Bandas características y asignaciones FTIR correspondientes a grupos funcionales de interés presentes en los materiales sintetizados, incluyendo señales típicas asociadas a estructuras aromáticas, grupos éster y anillos piridínicos	127
Tabla 5: Principales señales FTIR obtenidas experimentalmente para el GO y sus respectivas asignaciones	130
Tabla 6. Bandas características de absorción infrarroja reportadas para compuestos oxigenados utilizados como referencia para la interpretación del espectro FTIR.	130
Tabla 7: Señales FTIR obtenidas para GO/MPS.....	134
Tabla 8: Cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) y porcentaje de extracción (%E) de Cu(II) obtenidos para los adsorbentes IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) a diferentes valores de pH.....	149
Tabla 9: Ecuaciones y constantes de equilibrio para el ion cobre extraídas de Smith and Martell (1976).	152
Tabla 10: Parámetros cinéticos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre IIPs-Cu(II).	154
Tabla 11: Parámetros cinéticos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre GO/MPS@IIPs-Cu(II).	157

Tabla 12: Parámetros isotérmicos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre los materiales IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) con diferentes contenidos de GO/MPS (5, 10, 50 y 100 mg).....	160
Tabla 13: Coeficiente de distribución (K_d), coeficiente de selectividad (k) y coeficiente de selectividad relativa (k') para la adsorción selectiva de Cu(II) frente a iones competidores utilizando IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II)..	176
Tabla 14: Comparación de polímeros impresos iónicamente no soportados reportados en la literatura para la adsorción selectiva de Cu(II), incluyendo monómero funcional o ligando utilizado, capacidad de adsorción (Q_{max}), pH óptimo, tiempo de equilibrio y estabilidad de reutilización.	180
Tabla 15: Comparación de adsorbentes híbridos basados en GO reportados en la literatura para la adsorción selectiva de Cu(II), incluyendo estrategia de modificación, capacidad de adsorción (Q_{max}), pH óptimo, tiempo de equilibrio y reutilización.	182
Tabla 16: Comparación de coeficientes de selectividad (k), coeficientes de selectividad para polímeros no impresos (k_{NIP}) y coeficientes de selectividad relativa (k') reportados para polímeros impresos iónicamente (IIPs) utilizados en la adsorción selectiva de Cu(II).	183
Tabla 17: Comparación de coeficientes de selectividad (k), coeficientes de selectividad para materiales no impresos (k_{NIP}) y coeficientes de selectividad relativa (k') reportados para adsorbentes híbridos basados en GO utilizados en la adsorción selectiva de Cu(II).	184

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	105
Ecuación 2	106
Ecuación 3	107
Ecuación 4	108
Ecuación 5	108
Ecuación 6	108
Ecuación 7	109
Ecuación 8	109
Ecuación 9	109
Ecuación 10	110
Ecuación 11	110
Ecuación 12	110
Ecuación 13	116
Ecuación 14	116
Ecuación 15	117
Ecuación 16	118

Ecuación 17	119
Ecuación 18	119
Ecuación 19	119
Ecuación 20	120
Ecuación 21	121
Ecuación 22	122
Ecuación 23	122

RESUMEN

La expansión de tecnologías asociadas a la transición energética ha incrementado de manera significativa la demanda global de cobre (Cu), metal esencial en infraestructuras eléctricas, sistemas electrónicos y fuentes de energía renovable. No obstante, su extracción, procesamiento y uso intensivo han favorecido la liberación de este elemento en sistemas acuáticos, generando una problemática ambiental de gran relevancia. En dichos medios, la especiación del Cu(II), determinada por el pH y su interacción con ligandos orgánicos e inorgánicos, dificulta su remoción eficiente, especialmente en matrices de alta complejidad.

La adsorción se ha consolidado como una alternativa versátil para la extracción y preconcentración de metales pesados. Entre los materiales desarrollados, los polímeros impresos iónicamente (IIPs) emplean iones plantilla durante la síntesis, generando cavidades con geometría y entorno químico complementarios al ion objetivo. Estas cavidades permiten un reconocimiento selectivo en procesos sucesivos de adsorción-desorción. Sin embargo, los IIPs obtenidos mediante métodos convencionales suelen presentar estructuras altamente reticuladas y compactas, lo que dificulta la transferencia de masa durante el proceso de adsorción. En consecuencia, aunque estos materiales pueden exhibir una elevada selectividad hacia el ion plantilla, la limitada accesibilidad de las cavidades impresas puede comprometer su capacidad de adsorción, especialmente cuando estas se encuentran parcialmente ocluidas o distribuidas irregularmente dentro de la estructura del polímero.

Para superar estas limitaciones, se han desarrollado estrategias de impresión superficial orientadas a localizar los sitios activos en regiones más expuestas del material. No obstante, muchos de estos enfoques requieren rutas multietapa que pueden generar recubrimientos heterogéneos y un control limitado sobre el crecimiento de la fase impresa, comprometiendo la reproducibilidad y la accesibilidad efectiva de las cavidades impresas. En este contexto, los métodos de síntesis en una sola etapa han emergido como alternativas prometedoras al

permitir un crecimiento más uniforme y orientado de la red polimérica sobre materiales soporte. Entre los distintos materiales evaluados para este propósito, el óxido de grafeno (GO) resulta particularmente atractivo debido a su estructura bidimensional, elevada área superficial y abundancia de grupos funcionales oxigenados, que favorecen procesos posteriores de funcionalización y anclaje químico.

En este trabajo doctoral se desarrolla un material híbrido constituido por GO funcionalizado con 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (GO/MPS), integrado con polímeros impresos iónicamente selectivos hacia Cu(II) mediante una estrategia de síntesis tipo *grafting-imprinting-polymerisation* (SGPI). Esta metodología posibilita, en un solo paso, el anclaje del complejo metal-monómero y la formación simultánea de la red polimérica sobre la superficie del GO, favoreciendo la generación de cavidades de reconocimiento con mayor accesibilidad. Asimismo, la funcionalización del GO con MPS introduce grupos vinilo capaces de actuar como sitios de anclaje para el crecimiento de la fase polimérica, promoviendo una distribución más controlada de la arquitectura híbrida. Por su parte, el empleo de 4-vinilpiridina (4VP) incorpora grupos piridínicos capaces de coordinar selectivamente con Cu(II), favoreciendo la formación de complejos estables durante el proceso de impresión iónica.

El material híbrido obtenido (GO/MPS@IIPs-Cu(II)) mostró una alta capacidad de adsorción ($Q_{\max} = 256 \text{ mg g}^{-1}$), junto con una cinética de adsorción significativamente más rápida en comparación con el polímero base IIPs-Cu(II). El proceso fue descrito adecuadamente mediante el modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo que sugiere una fuerte interacción entre el ion metálico y los sitios activos del adsorbente. Además, el material evidenció una elevada selectividad hacia Cu(II) y una notable estabilidad operacional, manteniendo eficiencias de adsorción superiores al 98 % tras ocho ciclos consecutivos de reutilización.

En conjunto, los resultados demuestran que la integración de un soporte bidimensional funcionalizado con una estrategia de síntesis tipo SGPI permite

superar las restricciones estructurales de los IIPs convencionales, mejorando la accesibilidad y disponibilidad efectiva de los sitios de unión y, en consecuencia, el desempeño adsorptivo y la selectividad del material. Este enfoque posibilita un control más preciso de la arquitectura de materiales híbridos basados en *imprinting*, con potencial aplicación en la remoción selectiva de Cu(II) en matrices acuosas complejas.

Asimismo, la versatilidad estructural de este método abre perspectivas para el diseño de nuevas fases adsorbentes orientadas a técnicas de extracción en fase sólida (SPE), sistemas de muestreo ambiental *in situ* y futuras estrategias de captura selectiva de otros iones metálicos de relevancia ambiental. Los resultados obtenidos demuestran que la integración de nanomateriales basados en grafeno con polímeros impresos iónicamente constituye una ruta efectiva para la generación de adsorbentes altamente selectivos, abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de tecnologías capaces de responder a los crecientes desafíos asociados a la contaminación por metales en sistemas acuáticos.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Metales y medioambiente

Los metales pesados representan un desafío ambiental considerable a nivel global debido a su presencia en distintas matrices ambientales como el agua, aire y suelo. Estos elementos pueden tener múltiples orígenes, tanto naturales como antropogénicos. Entre las fuentes naturales se encuentran el desgaste geológico y la lixiviación de suelos, sedimentos u organismos en descomposición [1]. No obstante, las actividades humanas, como la industria, la combustión de combustibles fósiles, la agricultura, la minería y las emisiones atmosféricas, son responsables de una gran parte de la contaminación por metales pesados [2].

Si bien algunos metales son esenciales para la vida en pequeñas cantidades, otros son altamente tóxicos y pueden presentar serios riesgos para la salud humana y el medio ambiente [3]. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables, lo que significa que tienden a acumularse en los organismos vivos, aumentando el riesgo de toxicidad y efectos carcinogénicos a lo largo del tiempo [4]. Por esta razón, la contaminación por metales pesados es un problema persistente que requiere atención y manejo adecuado para proteger tanto a los seres humanos como a los ecosistemas.

Metales pesados como el plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cromo (Cr), níquel (Ni) y cobre (Cu) representan graves riesgos para la salud humana debido a su toxicidad y capacidad de bioacumulación. La exposición a estos elementos puede generar diversas alteraciones fisiológicas y efectos adversos en el organismo. Por ejemplo, el Pb se asocia con trastornos en el desarrollo neurológico infantil, un mayor riesgo de enfermedades cardiovasculares y accidentes cerebrovasculares, además de alteraciones en la fertilidad, la función renal y el comportamiento [5].

El As inorgánico, reconocido por sus propiedades carcinogénicas, interfiere en procesos metabólicos esenciales al competir con el fósforo durante la fosforilación oxidativa e inhibir rutas metabólicas asociadas al piruvato y

succinato. De manera similar, el Cd constituye un importante agente carcinógeno y puede ocasionar daño renal, deformaciones óseas y trastornos gastrointestinales, incluyendo náuseas y vómitos [6].

El Hg destaca por su elevada toxicidad. Aunque su forma elemental presenta baja absorción, sus vapores son altamente tóxicos y pueden provocar daños severos en el sistema nervioso, así como alteraciones en la sangre, hígado, riñones y órganos reproductivos. Entre sus diferentes especies químicas, el metilmercurio es considerado una de las formas más peligrosas debido a su capacidad para afectar múltiples sistemas orgánicos [5,7].

Por otra parte, el Cr, especialmente en su estado hexavalente (Cr(VI)), puede resultar letal incluso a bajas concentraciones. El Ni, particularmente en forma de sulfato, se relaciona con cáncer pulmonar y de cavidad nasal tras exposición prolongada por inhalación. En cuanto al Cu, aunque es un elemento esencial en pequeñas cantidades, concentraciones elevadas pueden provocar anemia, daño hepático y renal, además de efectos negativos sobre el sistema inmunológico y el desarrollo corporal [5].

El crecimiento industrial y la gestión inadecuada de residuos han incrementado significativamente la liberación de metales pesados al medio ambiente, generando una creciente preocupación por sus efectos, especialmente en países en desarrollo [8]. En respuesta a esta problemática, la mayor rigurosidad de las normativas ambientales ha llevado a clasificar estos elementos como contaminantes prioritarios, resaltando la necesidad de desarrollar estrategias eficientes para su monitoreo y control [9].

Para enfrentar estos desafíos, se han establecido regulaciones nacionales e internacionales que fijan límites estrictos para las concentraciones permitidas de metales tóxicos en agua potable, alimentos y otros productos [6]. En consecuencia, resulta indispensable contar con métodos analíticos rápidos, precisos y altamente sensibles, capaces de detectar estos contaminantes incluso

a niveles traza. Estas medidas son fundamentales para proteger la salud pública y mitigar los riesgos asociados a la contaminación por metales pesados [6,9].

1.2 Metal de interés científico: El cobre

El cobre es un elemento presente de forma natural en la corteza terrestre, donde se encuentra principalmente asociado a minerales sulfurados, óxidos y otras especies minerales presentes en las rocas, con una concentración promedio cercana a 60 mg/kg [10]. Sin embargo, las aguas residuales municipales e industriales contribuyen significativamente a la contaminación de ríos y embalses con este metal. Este elemento está presente en diversos tipos de agua, aunque su concentración varía considerablemente según la fuente y las condiciones ambientales [11].

En los últimos años, el cobre ha adquirido una relevancia estratégica debido a su papel en la transición energética global. La creciente implementación de tecnologías basadas en energías renovables, sistemas de almacenamiento energético y procesos de electrificación ha incrementado significativamente la demanda mundial de este metal [12]. Su elevada conductividad eléctrica y térmica, junto con su estabilidad química y eficiencia en la transferencia de energía, lo convierten en un componente esencial en infraestructuras eléctricas, paneles solares, turbinas eólicas, baterías y vehículos eléctricos [13]. De hecho, se ha señalado que el cobre constituye uno de los recursos minerales más importantes para sostener los objetivos de descarbonización y expansión de tecnologías limpias durante las próximas décadas [14]. Asimismo, diversos estudios advierten que la creciente dependencia tecnológica del cobre podría generar desafíos relacionados con el abastecimiento, la volatilidad del mercado y la sostenibilidad de su extracción y procesamiento [12,14].

El aumento proyectado en el consumo de cobre no solo está asociado al crecimiento industrial y urbano, sino también a la expansión acelerada de tecnologías energéticas de baja emisión de carbono. Se estima que los vehículos eléctricos contienen cantidades considerablemente mayores de cobre en

comparación con los vehículos convencionales, mientras que las redes de transmisión eléctrica, sistemas fotovoltaicos y parques eólicos requieren grandes volúmenes de este metal para su funcionamiento eficiente [13].

El cobre es un elemento nutricional esencial. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la ingesta diaria recomendada para un adulto promedio (50–70 kg) oscila entre 1.0 y 1.4 mg/día, existiendo una mayor demanda en mujeres embarazadas, niños y adultos mayores [15]. Entre las principales fuentes dietéticas se encuentran el hígado animal, mariscos, frutas secas, nueces y chocolate. Asimismo, en determinadas condiciones, el agua potable puede representar una fuente significativa de este metal [15]. La OMS establece un límite máximo de 1.3 mg/dm³ en agua potable, mientras que la concentración ideal no debería superar los 0.05 mg/dm³. Estas regulaciones buscan prevenir los efectos adversos asociados a la exposición excesiva a este elemento en la salud humana [16].

En el organismo humano, el cobre participa en diversos procesos de oxidación-reducción, contribuye a la actividad de la hemoglobina y está involucrado en el endurecimiento del colágeno, la queratinización del cabello y la síntesis de melanina. Asimismo, influye en el metabolismo lipídico y en las propiedades de la vaina de mielina de las fibras nerviosas [17]. A nivel celular, este elemento se localiza principalmente en las mitocondrias, así como en estructuras asociadas al material genético, incluyendo el ADN, el ARN y el núcleo celular. Además, presenta una elevada afinidad por diversas proteínas, especialmente aquellas que contienen azufre [18].

No obstante, concentraciones elevadas de cobre pueden generar efectos tóxicos y diversas alteraciones fisiológicas. La exposición excesiva a este elemento se ha asociado con daños hepáticos y trastornos gastrointestinales. Su metabolismo se encuentra estrechamente relacionado con el de otros microminerales, y se ha demostrado que su deficiencia afecta la movilización del hierro, provocando una deficiencia secundaria de este metal [19]. Enfermedades como la enfermedad de Wilson y la cirrosis infantil india se caracterizan por la

acumulación de cobre en las células hepáticas [20]. Asimismo, la ingestión de altas concentraciones de sales de cobre puede ocasionar alteraciones gastrointestinales, mientras que la inhalación de sus compuestos puede provocar congestión nasal, gastritis, diarrea y otros efectos tóxicos, incluyendo daño pulmonar crónico. Además, la exposición a compuestos de cobre puede generar afecciones cutáneas como prurito e inflamación y, en casos severos, conjuntivitis, ulceración y opacidad corneal [17].

Considerando el creciente uso industrial y tecnológico del cobre, así como su potencial impacto ambiental y toxicológico, el monitoreo y control de este metal en sistemas acuosos se ha convertido en un desafío relevante tanto desde el punto de vista analítico como ambiental. La extracción y preconcentración de metales en niveles traza, como el cobre, desempeñan un papel fundamental en los procesos analíticos, ya que permiten mejorar la sensibilidad de los métodos empleados y minimizar las interferencias asociadas a matrices complejas, tales como agua, suelo y tejidos biológicos. La optimización de las etapas de separación y preconcentración favorece la obtención de resultados precisos y confiables, consolidándose como una base esencial para el desarrollo de metodologías analíticas estructuradas y eficientes. En este contexto, estos procesos contribuyen tanto a la protección de la salud humana como a la preservación del medio ambiente.

1.3 Análisis químico de iones metálicos

Un proceso analítico comprende una secuencia de etapas que comienza con la definición del problema, en la cual se establecen el analito, la matriz y la escala de trabajo. Posteriormente, se selecciona el método apropiado y se realiza el muestreo, asegurando la adecuada conservación de las muestras. A continuación, se llevan a cabo operaciones de tratamiento de muestra, tales como la extracción y preconcentración del analito, con el propósito de acondicionar la muestra para su posterior análisis. En esta etapa, se incorporan procedimientos de control de calidad, incluyendo el uso de blancos, muestras fortificadas y patrones analíticos. Finalmente, los datos obtenidos son

procesados, evaluados y verificados, con el fin de asegurar que los resultados cumplan con los objetivos establecidos antes de su reporte [21]. La Figura 1 presenta un esquema general de un procedimiento analítico típico.



Figura 1: Esquema general de un procedimiento Químico Analítico.

La preparación de muestras constituye una etapa crítica en cualquier proceso analítico, dado que influye directamente en la exactitud y precisión de los resultados. No obstante, una ejecución deficiente o la elección inadecuada de la metodología pueden introducir errores significativos (sistemáticos y/o aleatorios), afectando la calidad y la confiabilidad del análisis.

El objetivo principal de la preparación de muestras es lograr la separación selectiva de los analitos de interés respecto de los componentes de la matriz que interfieren en su determinación. Este proceso contribuye directamente a mejorar la selectividad y sensibilidad del método analítico. En función de la naturaleza de la muestra y los analitos, los procedimientos pueden variar desde técnicas simples (dilución, filtración o precipitación) hasta estrategias más selectivas, como la extracción en fase sólida (SPE), y metodologías más sofisticadas, como la microextracción (SPME, DLLME) y los métodos acoplados (SPE-LC-MS) [22].

El análisis químico de metales en niveles traza es fundamental para comprender su comportamiento y distribución en diversas matrices ambientales, como agua, suelo, sedimentos y partículas atmosféricas; así como en alimentos y productos farmacéuticos [21]. Para ello, se emplean diversas técnicas instrumentales, entre las que destacan la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [23,24].

Las técnicas de preparación de muestra no solo ayudan a superar los desafíos asociados con las bajas concentraciones de metales, sino que también permiten la preconcentración de los analitos objetivo, mejorando así la exactitud y precisión del análisis. La integración de técnicas de separación, preconcentración y análisis instrumental es fundamental para obtener resultados fiables en la determinación de metales en niveles de traza o ultratrazas en matrices ambientales y otras matrices complejas [25].

Las técnicas de preparación de muestras comúnmente se enfocan en tres objetivos principales:

- 1) Preconcentración de los analitos: Elevar la concentración de los analitos a un nivel superior al límite de detección del instrumento analítico, permitiendo su identificación y cuantificación precisa.
- 2) Aislamiento de los analitos: Separar los analitos de la matriz de muestra original o simplificar la matriz para facilitar su análisis.
- 3) Eliminación de interferencias: Remover componentes de la muestra que pueden interferir en la detección, incluyendo la eliminación de constituyentes que se absorben fuertemente en la columna cromatográfica.

Estos aspectos son fundamentales para mejorar la sensibilidad y precisión de las técnicas analíticas, asegurando resultados fiables en la determinación de estos iones. Abordar este desafío requiere el desarrollo de metodologías que, además de ser eficientes, permitan el aislamiento selectivo y la preconcentración de los analitos.

1.4 Métodos de tratamiento de muestras basados en extracción y preconcentración

La tendencia actual en el trabajo de laboratorio es el empleo de procedimientos de preparación de muestra donde se minimice el uso de disolventes, requieran menor tiempo de ejecución y que permitan la automatización) [26,27]. Algunas de las técnicas que reúnen estas características son:

- Microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction SPME)
- Extracción en fase sólida (Solid Phase Extraction SPE)
- Extracción en fase sólida dispersiva (método QuEChERS) (Dispersive Solid Phase Extraction dSPE)
- Extracción Acelerada con Disolventes (Accelerated Sorbent Extraction ASE)
- Extracción Asistida por Microondas (Microwave Assisted Extraction MAE)

Entre estas, la extracción en fase sólida (SPE) se destaca como el método analítico más común y efectivo debido a su alto factor de enriquecimiento, simplicidad, bajo costo, ahorro de tiempo, amplia variedad de adsorbentes disponibles y su compatibilidad con modernas técnicas de detección [28].

1.5 Extracción en fase sólida (SPE)

1.5.1 Teoría y principios

La extracción en fase sólida (SPE), también conocida como extracción sólido-líquido, se basa en la adsorción de analitos sobre la superficie de una fase sólida. Este fenómeno superficial involucra la transferencia de masa de los analitos desde la solución (o fase móvil) hacia los sitios activos de la fase sólida donde, por algún tipo de interacción, quedan retenidos. Posteriormente, los analitos se recuperan mediante elución con solventes adecuados o mediante desorción térmica en fase gaseosa [28,29].

1.5.2 Proceso de adsorción

La adsorción se define como el proceso mediante el cual iones, átomos o moléculas presentes en una fase líquida o gaseosa (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido, formando una película que recubre dicho material. Los componentes que se adhieren a la superficie se denominan adsorbatos, mientras que el material sólido sobre el cual se produce la adsorción se conoce como adsorbente [30]. Este fenómeno se manifiesta como una variación simultánea en la concentración del adsorbato en solución y en la superficie del sólido. Al modificar las propiedades de la fase líquida (por ejemplo, la concentración, la temperatura y el pH), las especies adsorbidas pueden ser liberadas y transferidas de nuevo a la fase líquida. Este proceso inverso se denomina desorción [30].

En general, la adsorción se basa en tres conjuntos de datos experimentales [31]:

- Las cantidades adsorbidas en equilibrio, formalizadas mediante las isothermas de adsorción.
- Las velocidades de adsorción obtenidas a partir de estudios cinéticos.
- Las propiedades de las moléculas adsorbidas en relación con su estructura química y su capacidad para regresar a la solución (su desorción).

Este fenómeno ocurre debido a la presencia de fuerzas moleculares no saturadas en la superficie del sólido. Al entrar en contacto con un líquido o gas, estas fuerzas generan una interacción entre el campo de fuerza de la superficie sólida y las partículas presentes en la fase líquida o gaseosa. La superficie sólida tiende a neutralizar estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención de las partículas del adsorbato, lo que resulta en una mayor concentración de estas sobre la superficie del adsorbente [31]. La Figura 2 presenta una imagen que muestra la interacción existente entre el adsorbato/adsorbente en el proceso de adsorción.

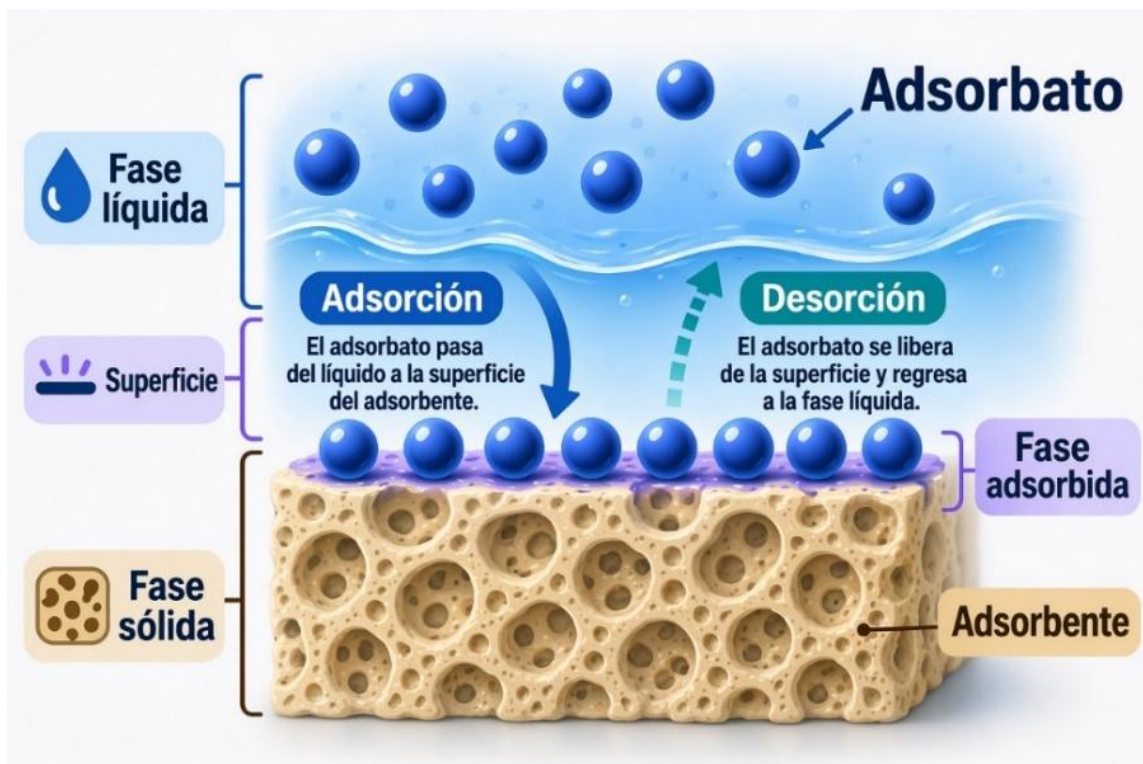


Figura 2: Esquema de interacción entre adsorbato y adsorbente (adaptación Worch E., 2012).

Dependiendo de la fuerza de interacción entre el adsorbato/adsorbente se describen dos tipos de adsorción principales: física y química. En la adsorción física (fisisorción) predominan fuerzas débiles como las de London, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals [32]. En contraste, la adsorción química (quimisorción), involucra interacciones más fuertes, ya que el adsorbato y el adsorbente se unen mediante enlaces covalentes o iónicos, a través de la transferencia de electrones y reacciones químicas [33]. En la quimisorción, el adsorbato forma una monocapa sobre el adsorbente, mientras que en la fisisorción pueden formarse múltiples capas de adsorbato. En la Tabla 1 se presentan las diferencias más significativas entre ambos comportamientos de adsorción.

Tabla 1: Características comparativas de los mecanismos de fisisorción y quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
• Entalpía de adsorción similar al calor de licuefacción: 10-20 KJ/mol • Inespecífica: Tiene lugar en cualquier sistema sólido-gas • Exotérmica • Proceso reversible: el adsorbato mantiene su identidad	• La adsorción se produce en monocapa • Entalpía de adsorción característica de una reacción química: 40-400 KJ/mol • Específica • Exotérmica o endotérmica • Proceso reversible o irreversible: el adsorbato puede modificar su estructura química

1.5.3 Etapas de la Adsorción

El proceso de adsorción de analitos sobre un adsorbente poroso incluye tres etapas principales [34]. La primera etapa corresponde a la difusión externa, en

donde el adsorbato se transfiere a través de la película líquida superficial que rodea las partículas del adsorbente. La segunda etapa es la difusión interna, la cual describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente, siendo influenciada por la estructura y el tamaño de los poros del adsorbente. La tercera etapa corresponde a la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente. Esta etapa representa el proceso efectivo de adsorción y puede ser la fase más lenta del mecanismo.

Finalmente, se alcanza un estado de equilibrio en el que la cantidad de soluto adsorbido en el sólido es igual a la cantidad de soluto en la fase líquida. En este punto, las tasas de adsorción y desorción se igualan.

La Figura 3 ilustra las etapas principales del proceso de adsorción: difusión externa (etapa 1); difusión interna (etapa 2); y adsorción en los sitios activos (etapa 3).

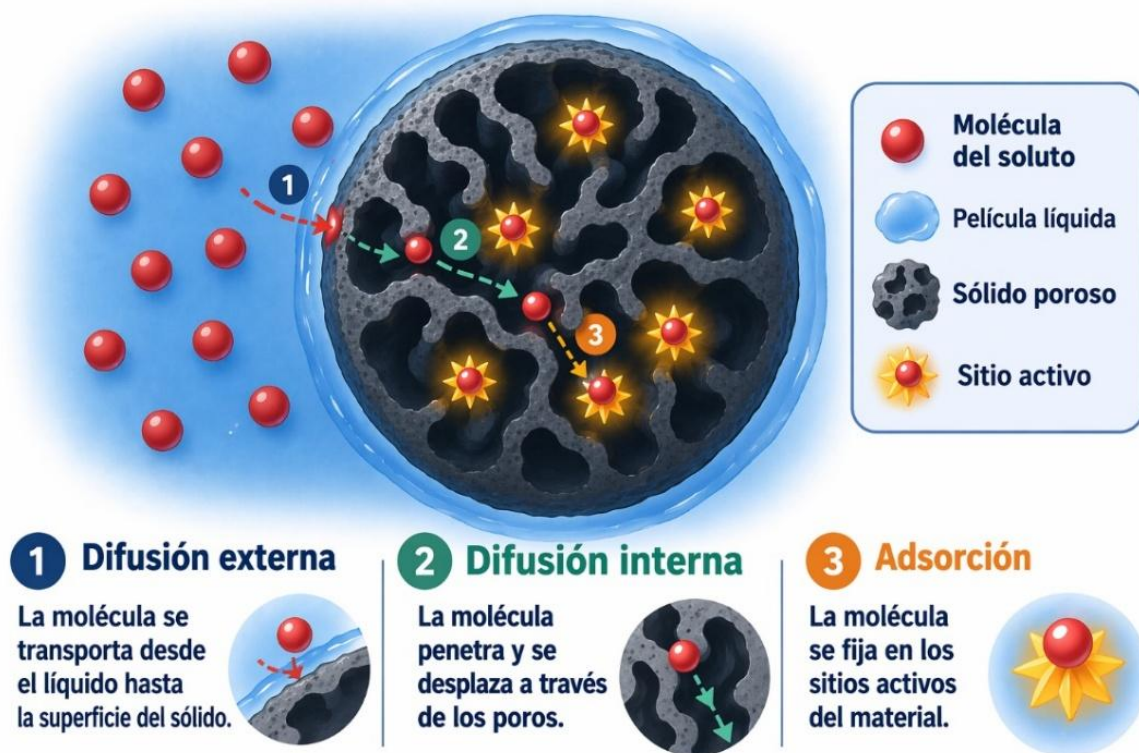


Figura 3: Etapas del proceso de Adsorción (adaptación Wang J. y Guo X. 2020).

1.5.4 Procedimiento Adsorción/Desorción en SPE

El método de extracción en fase sólida (SPE) es una técnica ampliamente utilizada para la extracción, purificación y preconcentración de analitos presentes en distintas matrices. Este procedimiento se compone generalmente de tres o cuatro etapas fundamentales [29], las cuales permiten aislar selectivamente los analitos de interés mediante su interacción con un adsorbente sólido.

En primer lugar, se lleva a cabo el acondicionamiento del adsorbente, empleando un disolvente adecuado seguido por el mismo medio que se utilizará para la muestra. Esta etapa permite humedecer el material, activar los grupos funcionales del adsorbente y eliminar posibles impurezas o aire presentes en la columna, asegurando condiciones reproducibles para la retención de los analitos. La elección del disolvente depende del tipo de fase utilizada; por ejemplo, en adsorbentes de fase inversa, como sílice funcionalizada con grupos octadecilo, se emplea comúnmente metanol seguido de agua o un tampón acuoso con pH y fuerza iónica similares a los de la muestra. Es importante evitar el secado del adsorbente entre etapas, ya que esto puede disminuir la eficiencia de retención y afectar la recuperación de los analitos [35].

A continuación, se realiza la percolación de la muestra a través del adsorbente. Durante esta etapa, la muestra se hace pasar por la columna mediante diferentes mecanismos, como flujo por gravedad, vacío o bombeo controlado. El caudal debe ajustarse adecuadamente para favorecer la interacción entre los analitos y el adsorbente, permitiendo su retención, mientras que otros componentes de la matriz son eliminados, contribuyendo a la purificación de la muestra [35].

Posteriormente, puede incluirse una etapa de lavado, en la cual se utiliza un disolvente de bajo poder de elución para eliminar interferentes retenidos sin afectar los analitos de interés. En sistemas acuosos, también puede incorporarse

una etapa de secado del adsorbente, con el fin de remover residuos de agua y mejorar la eficiencia de la elución posterior [36].

Finalmente, los analitos retenidos son recuperados mediante un proceso de elución, empleando un disolvente adecuado capaz de romper las interacciones entre los analitos y el adsorbente. En esta etapa, es fundamental optimizar el volumen y las condiciones del disolvente para asegurar una recuperación completa con la menor dilución posible [36]

La Figura 4 presenta un esquema general del procedimiento de extracción y preconcentración de analitos mediante SPE, ilustrando de manera secuencial las etapas descritas.



Figura 4: Pasos del proceso de extracción y preconcentración en cartuchos de SPE.

1.5.5 Evolución tecnológica de SPE

La extracción en fase sólida (SPE) comenzó a desarrollarse en la década de 1940 y ha experimentado un notable crecimiento desde la década de 1970. En sus primeras etapas, el carbón animal fue utilizado como adsorbente en columnas, principalmente para la eliminación de pigmentos en mezclas de reacción. Sin embargo, fue en los años 70 cuando la SPE comenzó a consolidarse como una técnica analítica relevante, impulsada por la introducción de cartuchos precargados con sílice, lo que facilitó su uso y marcó el inicio de una nueva etapa en su desarrollo. En 1978, la tecnología SPE adquirió mayor visibilidad con la publicación de uno de los primeros trabajos que empleaba sílice para la purificación de histamina en vino, evidenciando su potencial en aplicaciones analíticas [37].

Desde su introducción en 1968, la SPE ha evolucionado a través de distintas etapas de desarrollo: 1968–1977, 1977–1989 y desde 1989 hasta la actualidad. Durante este periodo, la diversidad de materiales adsorbentes y formatos ha aumentado considerablemente, acompañado de importantes avances tecnológicos. En 1989, la introducción de discos de SPE representó un avance significativo, al permitir configuraciones más compactas y eficientes que optimizan el proceso de extracción [38].

Posteriormente, en la década de 1990, se incorporaron materiales poliméricos, como el poli(estireno-co-divinilbenceno) (PS-DVB), los cuales presentaron mejoras en la retención de compuestos no polares debido a su carácter hidrofóbico [37,38]. Los monolitos poliméricos, caracterizados por una estructura altamente porosa e interconectada, ofrecieron ventajas significativas en términos de transferencia de masa y permeabilidad, mejorando el rendimiento de la técnica. No obstante, su limitada afinidad por analitos polares impulsó el desarrollo de adsorbentes multifuncionales, diseñados para favorecer interacciones hidrofílicas y ampliar el rango de compuestos retenidos.

En la actualidad, los materiales de SPE se presentan en diversos formatos, como cartuchos, columnas y discos, adaptándose a las necesidades específicas de diferentes aplicaciones analíticas [38].

Con el tiempo, la SPE se ha consolidado como una de las principales técnicas de tratamiento de muestra en química analítica, con aplicaciones en áreas como la química ambiental, farmacéutica, clínica, alimentaria e industrial. Su continua evolución ha permitido mejorar la eficiencia en la separación y preconcentración de analitos, incluso a niveles traza, consolidando su relevancia en el análisis de sistemas complejos.

1.5.6 Objetivos y ventajas del uso de SPE

Los objetivos principales de la SPE son el enriquecimiento de trazas (concentración), la simplificación de la matriz (*clean-up* de la muestra) y el intercambio de medio (transferencia de la matriz de la muestra a un solvente diferente o a la fase gaseosa). La efectividad del proceso de SPE depende de la selección cuidadosa de las condiciones óptimas, dentro de un sistema que involucra tres elementos fundamentales: la fase líquida, el adsorbato y el adsorbente [39].

La extracción en fase sólida presenta diversas ventajas, incluyendo costos intrínsecos bajos, tiempos de procesamiento más cortos, bajo consumo de solvente y procedimientos de procesamiento más simples, si se compara con otras técnicas comunes de laboratorio, como la extracción líquido – líquido (LLE). Además, los métodos de extracción en fase sólida tienen propiedades favorables para el muestreo en campo, al eliminar la necesidad de transportar y almacenar muestras a granel para su procesamiento en el laboratorio [40]. También son fácilmente automatizables, lo que permite realizar el procesamiento de muestras de manera secuencial o paralela. Esto facilita la extracción y preparación simultánea de muestras para su posterior separación [41].

La versatilidad de la extracción en fase sólida (SPE) se debe a la amplia gama de dispositivos y adsorbentes disponibles, lo que la hace altamente adaptable a

diversas aplicaciones. Los formatos de SPE abarcan las tradicionales columnas de extracción desechables, discos de membrana y configuraciones de puntas de pipeta. En cuanto a las fases sólidas, los adsorbentes van desde materiales basados en sílice, nanomateriales o polímeros con distintas funcionalidades [42], como veremos más adelante.

1.6 Adsorbentes utilizados en SPE: características principales

La selección del adsorbente adecuado es esencial para el éxito del proceso, especialmente en la retención efectiva de analitos de interés, como elementos traza o especies metálicas. Para evaluar la eficiencia de un adsorbente en la extracción en fase sólida, es importante tener en cuenta diversos parámetros que influyen en su rendimiento durante la separación y concentración. Factores como la capacidad de adsorción, el área superficial y las propiedades químicas del adsorbente son determinantes para asegurar una metodología SPE eficiente [43].

En primer lugar, es fundamental que el adsorbente posea una alta capacidad de adsorción, es decir, la capacidad de retener una cantidad significativa de analitos por unidad de masa o volumen. Esta propiedad permite que el adsorbente capture eficientemente grandes cantidades de analitos en soluciones acuosas, incluso bajo un amplio intervalo de pH [39,44]. La capacidad de adsorción está directamente influenciada por la estructura de los poros, el tamaño de las partículas y, especialmente, el área superficial del adsorbente. Un área superficial mayor proporciona más sitios activos para la adsorción, incrementando así la eficiencia del proceso [44].

Por otro lado, la selectividad del adsorbente es fundamental; debe retener preferentemente los analitos objetivo mientras minimiza la adsorción de interferentes. Las propiedades químicas del adsorbente, como el tipo y la distribución de los grupos funcionales en su superficie, desempeñan un papel fundamental en la efectividad de las interacciones adsorbentes, que pueden

incluir interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas [45].

Otro aspecto para considerar es la cinética de adsorción/desorción. Un adsorbente eficiente debe permitir una adsorción rápida y una desorción completa de los analitos, facilitando su posterior análisis y asegurando tiempos de extracción cortos, lo que optimiza la eficiencia operativa. Además, el adsorbente debe ser adaptable a las condiciones específicas del análisis de muestras reales, como pH y fuerza iónica, y debe ser regenerable para permitir su reutilización, lo que contribuye a la sostenibilidad y accesibilidad del proceso [45].

Dado el impacto crítico que tienen estas propiedades en el rendimiento de los adsorbentes, la investigación científica se ha volcado hacia el desarrollo y la síntesis de nuevos materiales. Este enfoque busca no solo optimizar la capacidad de adsorción, la selectividad y la cinética del proceso, sino también adaptar los adsorbentes a condiciones específicas y garantizar su reutilización. Estas mejoras no solo fortalecen la eficacia del proceso de adsorción, sino que también abren nuevas posibilidades para su aplicación en análisis químicos complejos y en la resolución de desafíos ambientales y tecnológicos emergentes [46].

1.7 Evaluación de adsorbentes utilizados en SPE

El tipo de adsorción que tiene lugar en un determinado sistema adsorbato-adsorbente depende de varios factores, tales como la naturaleza del adsorbato, la naturaleza del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área específica y la porosidad del adsorbente. Algunos de ellos serán discutidos a continuación.

1.7.1 Área superficial y porosidad de adsorbentes

La porosidad se define como la fracción de espacios vacíos presentes en un material, originados por la disposición y separación de sus partículas, moléculas o átomos. En este sentido, cualquier material que contenga cavidades, canales o estructuras interconectadas puede considerarse un material poroso. Desde el

punto de vista de su accesibilidad, los poros se clasifican en poros cerrados y poros abiertos. Los poros cerrados se encuentran completamente aislados del entorno externo, sin conexión con otros poros o con la superficie del material, lo que limita su participación en procesos de adsorción (Figura 5A). En contraste, los poros abiertos presentan canales que se conectan con la superficie externa, permitiendo la difusión de fluidos y facilitando la interacción con los sitios activos (Figura 5B–F).

La Figura 5 muestra de manera esquemática los distintos tipos de poros y su grado de accesibilidad, destacando la relevancia de la estructura porosa en el desempeño de materiales utilizados en procesos de adsorción.

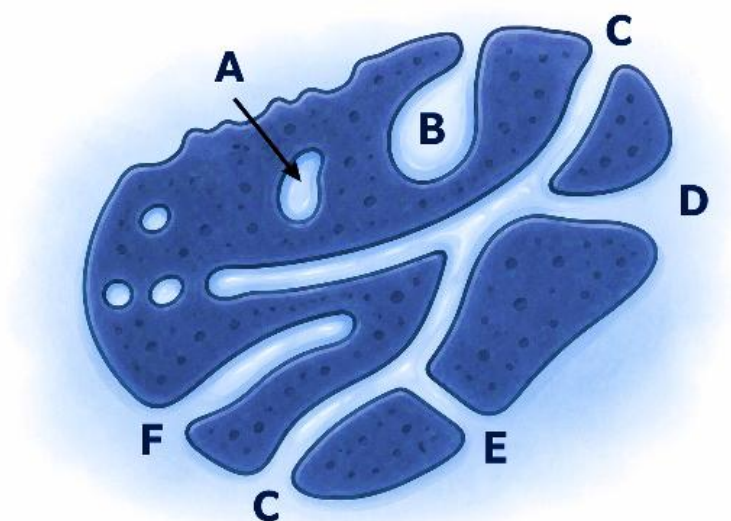


Figura 5: Sección transversal de un sólido poroso.

En adsorbentes con alta área superficial, es importante distinguir entre la superficie interna y la externa. La superficie externa se refiere a la capa que rodea las partículas discretas o aglomerados, y por convención, incluye todas las prominencias y grietas que son más anchas que profundas [47]. La superficie interna, por otro lado, abarca las paredes de grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas y que son accesibles al adsorbato. En la práctica, la

distinción entre estas superficies depende del tamaño de los poros y su distribución [48]. En el contexto de la fisisorción, los poros se clasifican según sus tamaños de la siguiente manera:

- Poros con anchos mayores a 50 nm se les llama macroporos.
- Poros con anchos entre 2 y 50 nm se les llama mesoporos.
- Poros con anchos que no exceden los 2 nm se les llama microporos

Los límites de adsorción dependen de los mecanismos de llenado de los poros y de la geometría de estos, y están influenciados por las propiedades de interacción entre el adsorbente y el adsorbato [49]. En el caso de los microporos, todo el volumen accesible dentro de ellos actúa como espacio de adsorción, en contraste con lo que ocurre en las paredes de los macroporos y mesoporos abiertos, donde la fisisorción se lleva a cabo en dos etapas: primero, la formación de una monocapa y una multicapa, y luego la condensación capilar.

En la adsorción de monocapa, todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con la superficie del adsorbente. En la adsorción en multicapas, el espacio de adsorción permite la formación de varias capas de moléculas, de modo que no todas están en contacto directo con la superficie del adsorbente [47,50]. En la condensación capilar, el espacio de poro residual que queda después de la adsorción en multicapas se llena con condensado, que está separado de la fase gaseosa por meniscos. La condensación capilar suele ir acompañada de histéresis de adsorción [50,51].

El mecanismo de adsorción depende de la naturaleza de la fase sólida y del tipo de especie retenida, así como de las interacciones que se establecen entre ellas. Durante este proceso, se establece un equilibrio entre las especies adsorbidas en la superficie del adsorbente y aquellas que permanecen en la solución, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción [51]. Es importante considerar que estos procesos están influenciados por las condiciones experimentales, como el pH, la temperatura y las concentraciones de iones metálicos [52]. La Figura 6 muestra como ocurre el proceso de adsorción en poros de distinto tamaño.

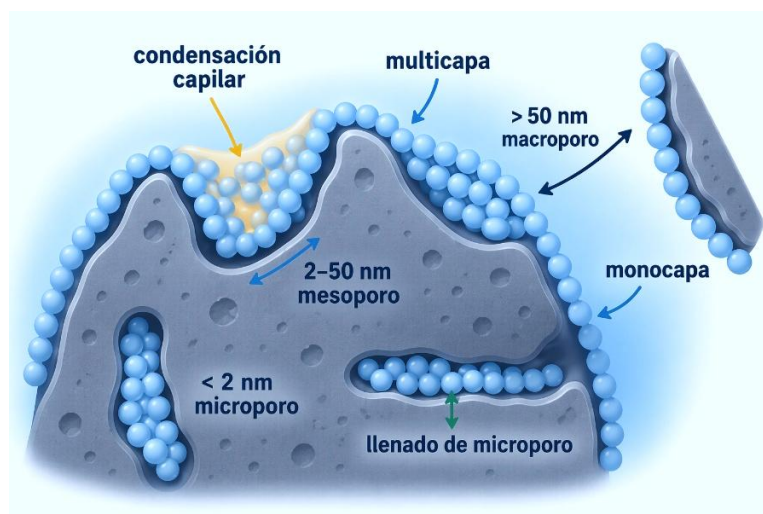


Figura 6: Proceso de adsorción en poros de distinto tamaño.

1.7.2 Mecanismos de retención de iones metálicos

La adsorción de metales en un adsorbente sólido es un paso crucial para su preconcentración en el análisis químico. El mecanismo de retención de estos analitos varía según la naturaleza del adsorbente utilizado y puede involucrar procesos como la adsorción física simple, intercambio iónico, enlaces de coordinación y complejos quelantes [39,53].

1.7.2.1 Adsorción física

La adsorción de especies polares y apolares en materiales como carbón activo, gel de sílice o alúmina está ampliamente documentada en la literatura. Las moléculas suelen adsorberse en fases sólidas mediante fuerzas de van der Waals o interacciones hidrofóbicas, siendo estas últimas especialmente relevantes cuando el adsorbente es altamente apolar, como en las fases reversas [54]. El adsorbente más comúnmente utilizado en este contexto es la sílice modificada con grupos octadecílicos (sílice C18) [55]. No obstante, en los últimos años, nuevas fases poliméricas como el copolímero de estireno-divinilbenceno, han ganado popularidad [56].

En general, la adsorción física depende de las propiedades superficiales y la estructura porosa de los materiales adsorbentes, así como de la naturaleza de los metales pesados. Aunque es un mecanismo común, la adsorción física rara vez es el método predominante para la captura de metales pesados [57]. Por esta razón, es necesario llevar a cabo una etapa previa de derivatización para las especies inorgánicas [58]. Este proceso implica la complejación de los metales traza con un reactivo quelante orgánico, que debe formar complejos metálicos sin carga, permitiendo así su interacción adecuada con el material adsorbente [59]. Por ejemplo, la 8-hidroxiquinolina forma quelatos (oxinatos metálicos) sin carga con al menos 60 elementos, además ofrece como ventaja su falta de afinidad por los metales alcalinos y alcalinotérreos.

En la Figura 7 se ilustra la formación de complejos metálicos (oxinatos) para los iones de cobre y aluminio, así como la adsorción física de estos iones sobre una fase estacionaria de octadecilsilano (C-18).

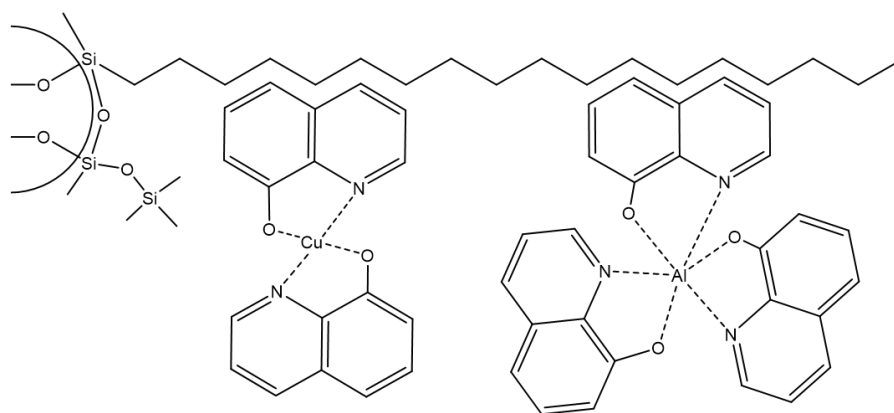


Figura 7: Formación de quelatos (oxinatos metálicos) con 8-hidroxiquinolina.

1.7.2.2 Intercambio Iónico

El intercambio iónico es una técnica ampliamente utilizada en extracción en fase sólida, basada en la capacidad de ciertos sorbentes para retener iones mediante el intercambio de contraiones asociados a su estructura. Estos materiales contienen grupos funcionales de naturaleza catiónica o aniónica, capaces de

interactuar con las especies iónicas presentes en solución. Según su comportamiento frente al pH, los grupos funcionales se clasifican en sitios de intercambio fuertes o débiles [58].

Los sitios fuertes, como los grupos ácido sulfónico (intercambio catiónico) y las aminas cuaternarias (intercambio aniónico), mantienen su capacidad de intercambio en un amplio rango de pH. En contraste, los sitios débiles, tales como los grupos ácido carboxílico y las aminas primarias, secundarias y terciarias, presentan una actividad dependiente del pH, actuando como sitios de intercambio únicamente cuando se encuentran en su estado ionizado, determinado por su valor de pKa. Estos grupos funcionales pueden incorporarse a matrices de sílice o polímeros, como el copolímero estireno-divinilbenceno, el cual proporciona mayor estabilidad química y operacional en un rango más amplio de pH [60].

La eficiencia de un intercambiador iónico se evalúa a partir de su capacidad de intercambio, la cual está determinada por la cantidad de grupos funcionales activos presentes por unidad de masa del adsorbente [61]. No obstante, la capacidad operativa suele ser menor que la capacidad teórica debido a la influencia de variables experimentales como la velocidad de flujo, la temperatura, el tamaño de partícula y la concentración de la solución de alimentación [62]. La retención de los iones depende de diversos factores, entre ellos su distribución dentro de la resina, la estabilidad de los complejos en solución, la cinética del proceso de intercambio y la competencia con otras especies iónicas presentes en el medio [63]. Aunque estos materiales presentan una buena capacidad para recuperar iones hidratados, complejos cargados y especies coordinadas con ligandos lábiles, su aplicación en procesos de preconcentración puede verse limitada por su baja selectividad y la tendencia a retener preferentemente iones de mayor tamaño [61,63].

1.7.2.3 Enlaces de coordinación: Ligandos y Quelación

Los grupos funcionales de las resinas quelantes están compuestos por uno o más átomos donantes de electrones (bases de Lewis) que actúan como ligandos en la presencia de ciertos tipos de cationes (ácidos de Lewis) formando complejos estables [64]. Los ligandos de la resina quelante donan sus pares de electrones libres a estos iones metálicos y se forman enlaces covalentes conocidos como enlaces de coordinación [65]. Dependiendo del número de electrones disponibles en los átomos de un grupo funcional se generan ligandos quelantes diferentes conocidos como bidentados, tridentados o tetradentados.

Los átomos donantes más comunes involucrados en este proceso son el nitrógeno (N) en aminas, grupos azo y nitrilos; el oxígeno (O) en grupos carboxílicos, hidroxilo y fosforilo; y el azufre (S) en tioles y tioéteres. La selectividad del ligando por un metal específico depende de la naturaleza de los átomos donantes del ligando, así como de la clasificación del metal como duro o blando [66,67].

Los cationes inorgánicos pueden clasificarse en tres grupos según su afinidad por los ligandos:

- Grupo I: Cationes "duros", como Ca^{+2} , Mg^{+2} y Na^{+} , que forman complejos a través de interacciones electrostáticas y se asocian preferentemente con ligandos que contienen oxígeno.
- Grupo II: Cationes "borderline", como Fe^{+2} , Co^{+2} , y Cu^{+2} , que tienen afinidad tanto por ligandos duros como blandos, interactuando con nitrógeno, oxígeno o azufre.
- Grupo III: Cationes "blandos", como Cd^{+2} y Hg^{+2} , que tienden a formar enlaces covalentes con ligandos que contienen azufre o nitrógeno.

El comportamiento de los metales en relación con los ligandos sigue un patrón: para metales blandos, la afinidad de los átomos donantes sigue el orden $\text{O} < \text{N} < \text{S}$, mientras que, para los metales duros, este orden se invierte. Este conocimiento es fundamental al diseñar agentes quelantes específicos para la

preconcentración y separación de iones metálicos [67]. Los ligandos inmovilizados en matrices sólidas han sido ampliamente utilizados para la preconcentración y separación de iones metálicos traza. La efectividad de estos adsorbentes depende de la naturaleza del ion metálico, la estructura del ligando, las condiciones de pH, y las propiedades físicas del adsorbente, como el grado de reticulación y el tamaño de los poros [68]. Además, la presencia del adsorbente sólido puede alterar la estequiometría de los complejos formados en comparación con reacciones homogéneas, influenciando así la eficiencia del proceso de separación [69].

La cinética de adsorción, capacidades y otras propiedades operacionales son altamente dependientes de la elección del polímero, el soporte, el tamaño de partícula y el grupo funcional ligado a la estructura del polímero. Por lo tanto, las resinas quelantes pueden favorecer mayores velocidades de adsorción y una mayor selectividad en comparación con las resinas de intercambio iónico convencionales, debido a la presencia de grupos funcionales capaces de formar complejos estables con determinados iones metálicos [70]. La Figura 8 muestra los principales agentes quelantes utilizados en la extracción de metales iónicos desde soluciones acuosas.

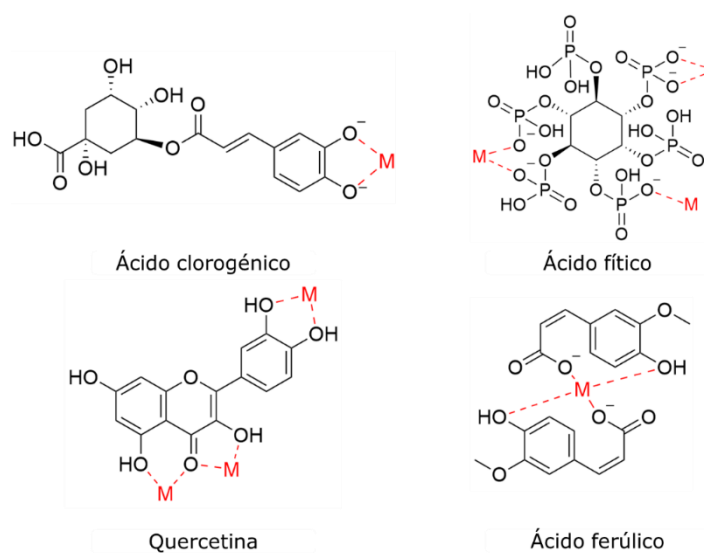


Figura 8: Principales quelantes utilizados en la extracción de metales iónicos en soluciones acuosas.

1.8 Tipos de adsorbentes utilizados en SPE

El avance en los métodos de separación y preconcentración ha llevado al desarrollo de una variedad de adsorbentes, tanto naturales como sintéticos, que mejoran la eficiencia en la remoción de metales pesados. En términos generales, la extracción en fase sólida (SPE) se lleva a cabo utilizando adsorbentes que pueden ser a base de sílice o de polímeros. La fase adsorbente en SPE suele compartir similitudes con las utilizadas en las columnas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), dado que ambas técnicas se basan en principios cromatográficos fundamentales [71].

Estos adsorbentes incluyen materiales como zeolitas, carbón activado, resinas funcionalizadas y nanomateriales. La elección del adsorbente y las condiciones experimentales, como el pH y la concentración de iones metálicos, son determinantes para la eficacia del proceso de preconcentración [72].

La elección del adsorbente en SPE puede variar considerablemente según factores como los mecanismos de retención, el analito objetivo, las condiciones de la muestra y el disolvente utilizado. La amplia variedad de adsorbentes disponibles contribuye a la versatilidad y eficacia de la SPE. No obstante, la extracción selectiva de un analito traza en presencia de otros iones interferentes sigue siendo un desafío significativo. Seleccionar un adsorbente con la afinidad adecuada para un ion metálico específico requiere una elección meticulosa del material adecuado.

Según Poole C., *et al* (2012) [73], los adsorbentes utilizados en extracción en fase sólida pueden agruparse en distintas categorías de acuerdo con la naturaleza de su superficie y el tipo de interacción que establecen con los analitos. Entre ellos se encuentran: los adsorbentes de óxidos inorgánicos, los adsorbentes de baja especificidad y aquellos diseñados para el reconocimiento específico de compuestos o clases de compuestos. Cada uno presenta propiedades fisicoquímicas particulares que determinan su comportamiento adsorbente, selectividad y aplicación en procedimientos de separación y preconcentración.

1.8.1 Adsorbentes de óxidos inorgánicos

Los principales adsorbentes inorgánicos utilizados en la extracción en fase sólida incluyen el gel de sílice, la alúmina, el Florisil, la tierra de diatomeas, la titania y la circonia [74].

El gel de sílice, comúnmente empleado en SPE, presenta áreas superficiales que oscilan entre 300 y 800 m² g⁻¹, con tamaños de poro que varían de 4 a 10 nm. Por otro lado, la alúmina utilizada en SPE tiene una superficie de aproximadamente 150 m² g⁻¹ y un tamaño de poro de 6 nm, mientras que el Florisil, un silicato de magnesio, posee una superficie de aproximadamente 250 a 300 m² g⁻¹ [75].

La tierra de diatomeas, una sílice calcinada con baja área superficial, se utiliza principalmente como auxiliar de filtración y dispersante para la extracción de solventes mediante la técnica de dispersión en matriz. La titania y la circonia, con sitios ácidos de Lewis intensos, se emplean principalmente para el aislamiento selectivo de compuestos con grupos fosfato o fosfonato altamente electronegativos, como los fosfopéptidos [74,76].

La Figura 9 muestra la estructura molecular de diversas resinas utilizadas como adsorbentes de óxidos inorgánicos.

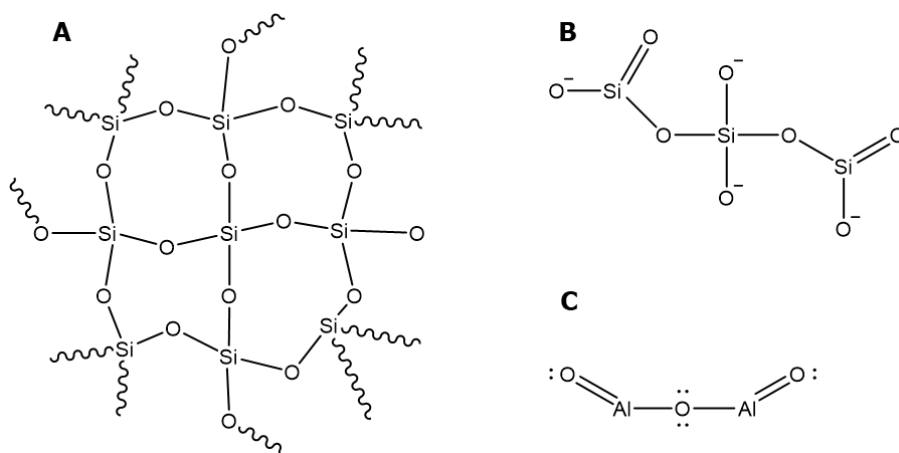


Figura 9: Estructura molecular de resinas: a) gel de sílice; b) Florisil; c) alúmina.

1.8.2 Adsorbentes de baja especificidad

En esta categoría se encuentran principalmente adsorbentes basados en sílice modificada, monolitos de sílice y polímeros porosos, como las resinas de poli(estireno-divinilbenceno). Los geles de sílice con grandes áreas superficiales ($500\text{--}600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y largas cadenas alquílicas se utilizan principalmente para aislar moléculas pequeñas. Los adsorbentes poliméricos porosos modernos, generalmente copolímeros de estireno y divinilbenceno (similares a los utilizados en cromatografía líquida de alta resolución) poseen áreas superficiales moderadas ($<600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) [77]. Además, esta familia de polímeros puede ser biporosos y altamente reticulados, con áreas superficiales que oscilan entre los 700 y $1200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. En términos generales, los polímeros altamente reticulados y con áreas superficiales más grandes dan como resultado en una mayor retención [78].

Dentro de la categoría de adsorbentes de baja especificidad, la serie Amberlite XAD sobresale por su alta porosidad y disponibilidad comercial. Estas resinas poliméricas, diseñadas con una estructura esférica, se basan en diferentes tipos de polímeros, como poliestireno altamente reticulado, polímeros alifáticos, o condensados de fenol-formaldehído. Según la matriz polimérica utilizada, los adsorbentes Amberlite XAD se clasifican en dos grupos principales: el primero incluye resinas basadas en poli(estireno-divinilbenceno), como XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000 y XAD-2010; el segundo grupo está compuesto por resinas basadas en éster de ácido poliacrílico, entre las que se encuentran XAD-7, XAD-8 y XAD-11 [79].

En la Tabla 2, se presentan algunas de las propiedades más relevantes de las resinas Amberlite XAD [80], ampliamente utilizadas en la extracción de iones metálicos, según lo reportado en bibliografía.

Tabla 2: Propiedades de algunas resinas Amberlite XAD.

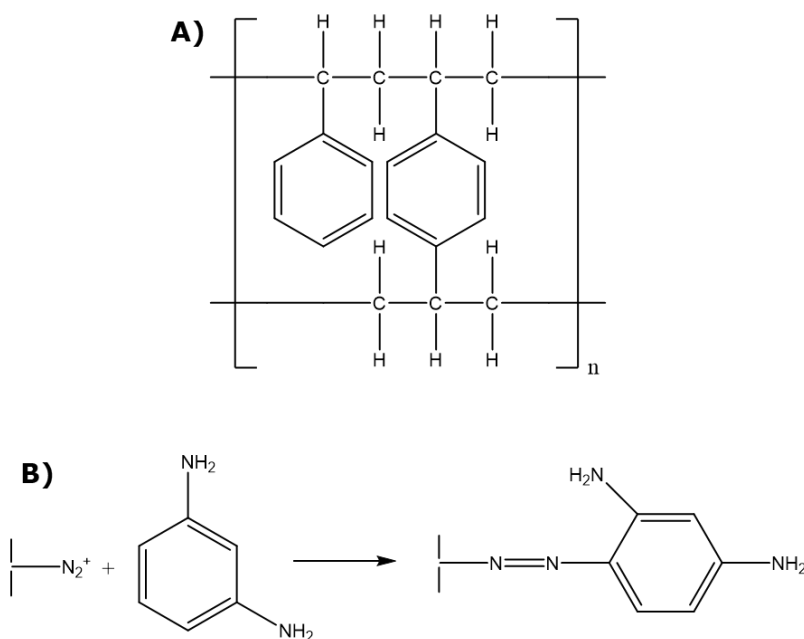
Amberlite	Matriz	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamaño partícula (mesh)	Tamaño poro (Å)
XAD-2	Estireno-divinilbenceno	300	20-60	90
XAD-4	Estireno-divinilbenceno	750	20-60	100
XAD-7	Ester alifático	500	20-60	450
XAD-8	Ester acrílico	140	20-60	250
XAD-16	Estireno-divinilbenceno	800	20-60	200
XAD-1180	Estireno-divinilbenceno	500	20-60	400
XAD-2000	Estireno-divinilbenceno	600	20-60	45
XAD-2010	Estireno-divinilbenceno	660	20-60	280

Una aplicación destacada de las resinas Amberlite XAD, especialmente tras ser modificadas químicamente, es la adsorción de iones metálicos. La funcionalización de estas resinas con ligandos orgánicos que contienen grupos donadores específicos, como -N, -P, -O y -S, permite la formación de complejos estables con los iones metálicos. Grupos funcionales como hidroxilo, carboxílico, sulfónico, fosfónico, azo y amina desempeñan un papel esencial en este proceso, al donar pares de electrones que promueven la formación de enlaces con los metales [80,81].

A pesar de sus propiedades favorables, las resinas Amberlite XAD tienen limitaciones en cuanto a la selectividad para iones metálicos específicos. La variabilidad en la interacción entre diferentes metales y los ligandos

funcionalizados en estas resinas dificulta la predicción precisa de las propiedades de los complejos metálicos que se forman [82]. Esta limitación ha generado un creciente interés en el desarrollo de nuevos adsorbentes que ofrezcan una mayor selectividad y capacidad de adsorción para iones metálicos específicos, con el fin de mejorar la eficiencia en los procesos de separación y concentración.

La Figura 10 muestra el proceso de modificación de la resina Amberlite XAD-4, ilustrando tanto el material original como su posterior funcionalización con *m*-fenilendiamina. Esta modificación introduce grupos funcionales activos sobre la superficie del adsorbente, lo que permite mejorar su afinidad y capacidad de interacción con diferentes analitos.



*Figura 10: Modificación de la resina Amberlite XAD-4: (A) Amberlite XAD-4 sin modificar; (B) Amberlite XAD-4 funcionalizada con *m*-fenilendiamina.*

1.8.3 Adsorbentes específicos de compuestos y clases

Este tipo de adsorbentes están diseñados para aislar y concentrar moléculas particulares o grupos de moléculas con características similares dentro de mezclas complejas. Estos adsorbentes son fundamentales en aplicaciones donde

la selectividad es de vital importancia, como en el análisis de trazas de iones metálicos y moléculas presente en muestras ambientales, alimentarias o biológicas. Entre los adsorbentes más destacados en esta categoría se incluyen los materiales nanoestructurados, los adsorbentes de reconocimiento molecular e iónico, las estructuras metal-orgánicas (MOFs) y los materiales de acceso restringido (RAM) [83].

En los últimos años, ha crecido el interés en el desarrollo y estudio de nuevos materiales adsorbentes, ampliamente discutidos en diversas revisiones bibliográficas [84–87]. Estos han sido diseñados para optimizar propiedades clave, como la capacidad de adsorción y desorción, la selectividad frente a interferencias, así como la eficiencia operativa de los métodos de extracción en fase sólida (SPE). Estas mejoras han impulsado su aplicación en el análisis de muestras ambientales, donde las concentraciones de los analitos suelen ser extremadamente bajas.

El avance en química analítica está estrechamente ligado al desarrollo de materiales orientados al tratamiento de muestras, particularmente en procesos de extracción y preconcentración de analitos en matrices acuosas. En este contexto, se requieren adsorbentes con alta capacidad de adsorción, estabilidad en un amplio rango de pH, selectividad hacia especies objetivo y capacidad de reutilización, esta última particularmente relevante en el marco de una química más sostenible [88]. Asimismo, su aplicabilidad en diversas matrices refuerza su versatilidad en entornos analíticos complejos.

La Figura 11 muestra un esquema general que ilustra la clasificación de los adsorbentes específicos para compuestos y clases, basado en diversas propuestas realizadas por distintos autores [73,83].

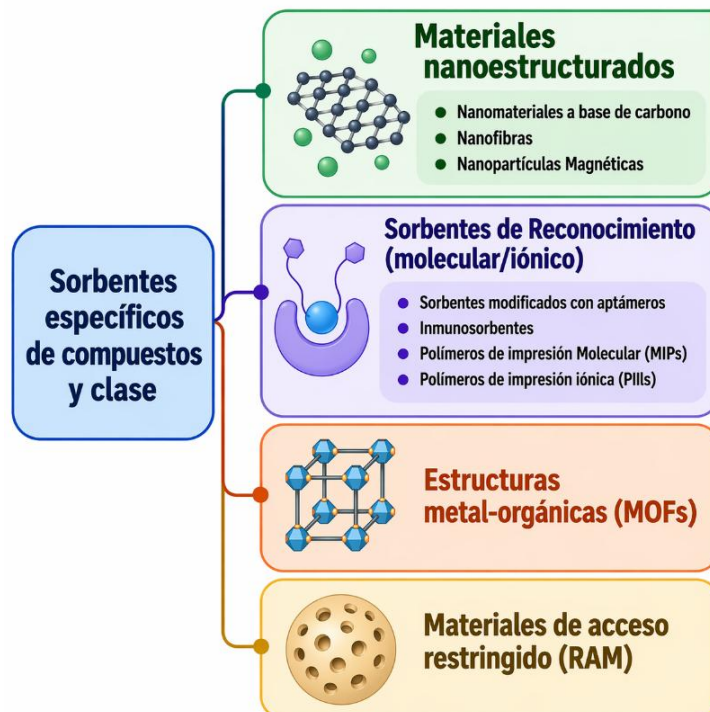


Figura 11: Clasificación de adsorbentes específicos de compuestos y clase.

1.9 Materiales nanoestructurados utilizados como adsorbentes

1.9.1 Grafeno y óxido de grafeno

El término grafeno (G) fue propuesto en 1986 para referirse a cada una de las capas individuales que componen el grafito. No obstante, no fue hasta 2004 cuando los científicos Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar estas láminas individuales de grafeno utilizando un método simple pero innovador: la cinta adhesiva [89].

El grafeno es un material bidimensional, formado por una lámina de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 , dispuestos en una estructura hexagonal que se extiende a lo largo de toda la superficie con un espesor de un solo átomo [99]. La estructura del grafeno varía dependiendo del número de capas que lo componen. Muchas de las propiedades únicas de este material derivan de efectos

cuánticos significativos que ocurren cuando solo hay una capa atómica, y en menor medida, cuando existen pocas capas [91].

Una sola capa de grafeno se define como una lámina bidimensional (2D) de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal. Cuando se habla de una bicapa (o pocas capas de grafeno) se refiere a estructuras que contienen entre 2 y 10 láminas de G. El grafeno está compuesto exclusivamente de átomos de carbono, los cuales están enlazados covalentemente en el mismo plano. En el caso de las multicapas de grafeno, las láminas individuales están unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals [91]. En la Figura 12, se encuentra la estructura química correspondiente a una lámina de grafeno.

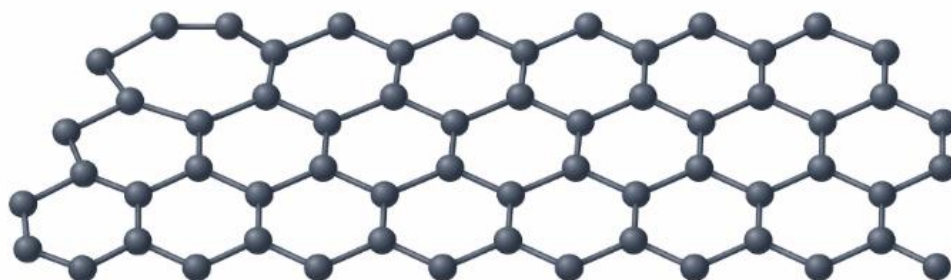


Figura 12: Estructura química de una lámina de grafeno.

El aspecto más estudiado del grafeno es probablemente, sus propiedades electrónicas. Sin embargo, el grafeno posee otras características fisicoquímicas únicas, como su gran área superficial, resistencia mecánica y conductividad térmica, entre otras. Estas propiedades han desencadenado la utilización del grafeno en varios campos tecnológicos, los cuales van desde sistemas electrónicos hasta dispositivos biomédicos [92]. Algunas de estas propiedades se encuentran agrupadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del grafeno.

Propiedades	Valor	Referencia
Módulo de Young	~1.100 GPa	[93]
Resistencia a la fractura	125 GPa	[93]
Conductividad térmica	~5.000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	[91]
Movilidad eléctrica	200.000 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[94]
Área superficial específica	2.630 m ² g ⁻¹	[95]

Uno de los enfoques más utilizados en el desarrollo de nanomateriales basados en grafeno es el empleo de GO, debido a sus menores costos de producción [92]. El GO corresponde a una lámina de grafeno decorada con diversos grupos oxigenados, y se obtiene a partir de grafito mediante un proceso en dos etapas: (1) oxidación química en medio ácido para formar óxido de grafito y (2) exfoliación del óxido de grafito [96].

La Figura 13 presenta el proceso de oxidación del grafito, desde su transformación a óxido de grafito hasta la obtención de GO, destacando los cambios estructurales y químicos asociados a cada etapa.

Como se observa, el óxido de grafito conserva una estructura laminar similar a la del grafito, aunque con un mayor espaciamiento entre capas. En este material, los átomos de carbono del plano basal se encuentran funcionalizados con grupos oxigenados, los cuales incrementan la distancia interlaminar y confieren carácter hidrofílico al sistema.

Posteriormente, estas capas oxidadas pueden ser exfoliadas en medio acuoso mediante procesos como sonicación o agitación, lo que favorece su separación en láminas individuales o de pocas capas, dando lugar a la formación de GO [97].

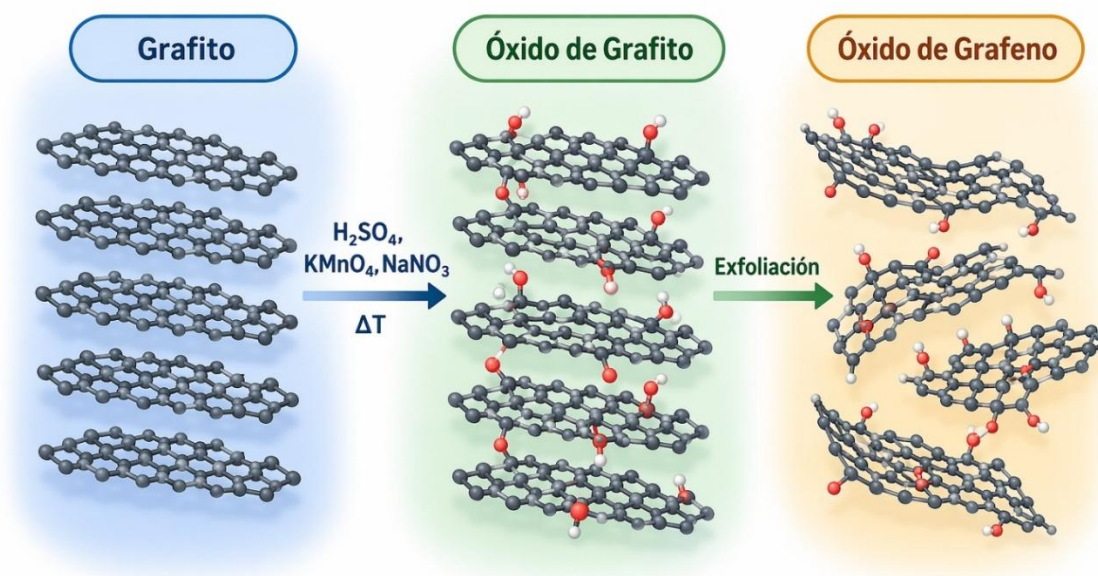


Figura 13: Esquema representativo de la obtención de GO a partir de grafito.

1.9.2 Obtención del GO

En términos generales, el GO se obtiene a partir del grafito mediante un proceso de oxidación en medio ácido que emplea ácidos fuertes y agentes oxidantes. Este procedimiento se basa en los métodos desarrollados por Brodie y Hummers, ampliamente reconocidos en la preparación de GO [98].

Actualmente, los métodos de oxidación química del grafito han evolucionado, incorporando diversas modificaciones respecto a los procedimientos originales. En particular, el método de Hummers, el más utilizado, suele aplicarse en versiones modificadas que optimizan su eficiencia y seguridad [99].

La Figura 14 ilustra la transformación estructural desde grafeno (Figura 14A) hasta GO (Figura 14B) mediante el método de Hummers [100].

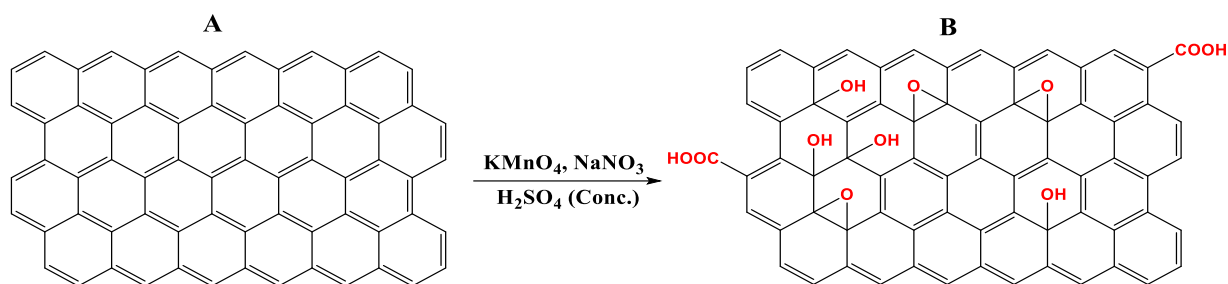


Figura 14: Proceso de obtención de GO a partir del método de Hummers.

El proceso se inicia con la oxidación del grafito en presencia de NaNO_3 y H_2SO_4 , seguida de la adición de KMnO_4 como agente oxidante. Posteriormente, se incorpora agua desionizada y, para eliminar el exceso de oxidante, se añade H_2O_2 . El material obtenido se somete a un tratamiento mecánico, como sonicación, que favorece la exfoliación de las capas y la interacción de los grupos funcionales con el medio acuoso. Finalmente, el GO se separa de impurezas y restos de grafito mediante centrifugación [101].

En el GO, los átomos de oxígeno se encuentran formando grupos funcionales como epóxidos, hidroxilos y carboxilos, distribuidos tanto en el plano basal como en los bordes de la lámina. La presencia de estos grupos confiere carácter hidrofílico al material y permite su posterior modificación o funcionalización, ampliando sus aplicaciones en distintos campos [102].

1.9.3 Grafeno y GO como adsorbentes en SPE

En la última década, el G y el GO han atraído un notable interés como adsorbentes en la extracción en fase sólida (SPE) debido a sus propiedades excepcionales. Ambos materiales carbonosos bidimensionales se destacan por su estructura única y sus características fisicoquímicas, tales como una gran área superficial y la capacidad de funcionalizar sus superficies, lo que les confiere una flexibilidad considerable y los convierte en opciones altamente efectivas para procesos de adsorción [103].

El grafeno, formado por una o varias capas de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal, ofrece una superficie específica extremadamente alta [104]. Esta estructura no solo mejora su capacidad de adsorción, sino que también le proporciona una rápida movilidad de portadores de carga y excelente conductividad térmica, haciéndolo prometedor para aplicaciones en análisis químico, especialmente en SPE [105].

El GO también facilita su funcionalización y ensamblaje con otros componentes orgánicos o inorgánicos. Gracias a sus funcionalidades, el GO exhibe una mayor capacidad de adsorción a través de diversas interacciones, como enlaces de hidrógeno, coordinaciones e interacciones electrostáticas [102]. En términos prácticos, el GO se destaca por su naturaleza hidrófila y su alta afinidad por iones metálicos y compuestos orgánicos con grupos polares, lo que lo convierte en un adsorbente más eficaz y versátil en la SPE en comparación con el grafeno [106].

Los recientes avances en el desarrollo y aplicación de materiales compuestos basados en GO para la remediación de iones metálicos en soluciones acuosas han resaltado aspectos fundamentales de su diseño y desempeño [85]. La funcionalización de grupos químicos en la superficie del GO incrementa notablemente su capacidad y selectividad de adsorción, gracias a la afinidad de grupos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno hacia los metales iónicos [107]. Además, la modificación de la morfología del GO, mediante la creación de pliegues, reducción de tamaño y generación de poros, ayuda a prevenir el apilamiento del material.

Estas modificaciones aumentan el grado de oxidación y la cantidad de sitios activos disponibles, lo que mejora significativamente la eficiencia de adsorción. Dentro de los mecanismos de adsorción de iones metálicos en la superficie del GO abarcan fenómenos como: la adsorción física, atracción electrostática, intercambio iónico y complejación superficial. No obstante, en aplicaciones prácticas, estos mecanismos suelen actuar de manera combinada, potenciando el desempeño del material [107].

A pesar de los avances significativos en la síntesis y aplicación de materiales basados en GO, aún persisten varios desafíos que resolver [108]:

- Es necesario mejorar la especificidad y selectividad de los grupos funcionales para optimizar la eficiencia de adsorción.
- La estructura laminar bidimensional del GO facilita su apilamiento en soluciones acuosas, lo que reduce la exposición de los sitios activos.
- Es necesario incrementar la eficiencia del tratamiento frente a una mayor variedad de contaminantes, ampliando su uso a otras especies.
- Mejorar la recuperación de los materiales durante el proceso de tratamiento.
- Fortalecer la capacidad de reutilización de los materiales para garantizar un desempeño sostenible a largo plazo.

A pesar de que el grafeno y el GO presentan propiedades excepcionales que los posicionan como adsorbentes prometedores, especialmente en procesos como la extracción en fase sólida (SPE), también enfrentan limitaciones prácticas [106]. Entre estos, se encuentran la tendencia a la agregación de las láminas, el aumento de la presión en las columnas y la dificultad para su reutilización [108,109]. Estos retos requieren soluciones innovadoras para mejorar su desempeño en aplicaciones reales.

Para abordar estos desafíos, se han desarrollado materiales híbridos que combinan el grafeno con componentes funcionales adicionales, como polímeros, sílice, TiO_2 , nanopartículas magnéticas, entre otras [110]. La incorporación de estos elementos no solo incrementa la capacidad de adsorción, sino que también mejora la eficiencia en aplicaciones analíticas, especialmente en matrices complejas [85,107].

Estos materiales híbridos integran las ventajas del grafeno con funcionalidades complementarias, logrando superar las limitaciones de los materiales individuales [109,111]. Gracias al efecto sinérgico entre el grafeno y los componentes adicionales, se obtienen propiedades mejoradas y soluciones

adaptadas a distintas necesidades, lo que amplía significativamente su aplicabilidad en el ámbito de la química analítica.

1.10 Materiales de reconocimiento utilizados como adsorbentes

1.10.1 Polímeros de Impresión

Los polímeros impresos son materiales sintéticos diseñados con cavidades selectivas capaces de interactuar de manera específica con un analito determinado. Esta selectividad se logra mediante la formación de sitios de reconocimiento durante el proceso de polimerización, en el que el analito actúa como plantilla. Esta característica los convierte en materiales adecuados para su uso como adsorbentes en procesos de extracción en fase sólida (SPE), limpieza selectiva de muestras y preconcentración de analitos [112]

La preparación de estos materiales comienza con la interacción del analito (molécula o ion plantilla) con un monómero funcional que presenta grupos complementarios en un disolvente adecuado, formando un complejo de prepolimerización estable. Posteriormente, se lleva a cabo la polimerización en presencia de un agente entrecruzante. Una vez formado el polímero, la eliminación de la plantilla mediante lavado permite generar cavidades complementarias en la matriz, capaces de reconocer selectivamente el analito [113,114].

El procedimiento general para la elaboración de polímeros impresos incluye las siguientes etapas [115]:

1. Formación de un complejo entre la especie plantilla y monómeros funcionales.
2. Polimerización en presencia de un agente reticulante e iniciador.
3. Eliminación de la plantilla, generando sitios de unión complementarios en tamaño y forma.

Dentro de esta familia de materiales, los polímeros de impresión iónica (IIPs) representan una extensión específica orientada al reconocimiento selectivo de especies iónicas, particularmente relevante en aplicaciones analíticas y ambientales.

1.10.2 Polímeros de impresión iónica (IIPs)

Los polímeros de impresión iónica (IIPs) han sido desarrollados a partir de los polímeros de impresión molecular (MIPs) [116], los cuales imitan el comportamiento específico entre una enzima y un sustrato, permitiendo el reconocimiento selectivo de una molécula particular [117]. La principal diferencia entre ambos radica en el tipo de analito: mientras los MIPs están diseñados para moléculas, los IIPs se enfocan en el reconocimiento de iones.

En los IIPs, la interacción entre el ion plantilla y los monómeros funcionales se basa principalmente en interacciones coordinativas y electrostáticas, lo que confiere mayor estabilidad al complejo en medios acuosos. Durante la síntesis, los monómeros forman un complejo con la plantilla, el cual queda fijado tras la polimerización mediante entrecruzamiento. Posteriormente, la eliminación del ion plantilla deja cavidades tridimensionales con geometría, tamaño y distribución de grupos funcionales complementarios al ion objetivo [112,115].

Estas cavidades actúan como sitios activos capaces de reconocer y unirse selectivamente al ion, otorgando al material una "memoria iónica". Como resultado, los IIPs presentan alta selectividad, afinidad y capacidad de reconocimiento incluso en presencia de iones competidores.

En la Figura 15 se presenta un esquema general del proceso de impresión iónica.

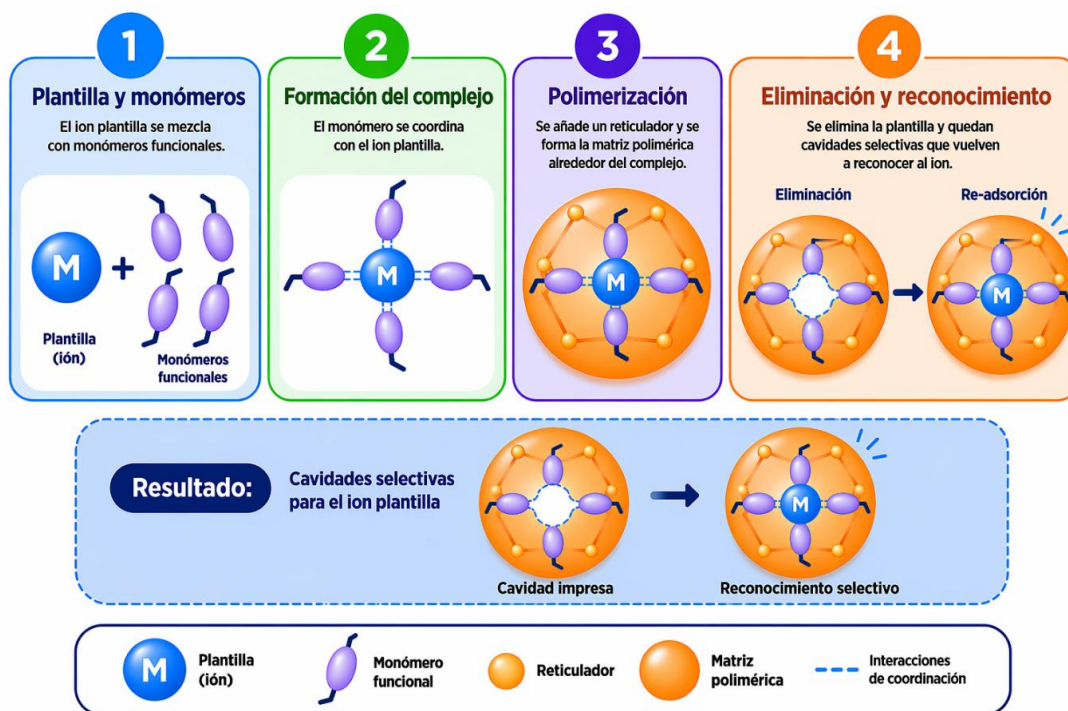


Figura 15: Esquema general de la síntesis de polímeros de impresión de iones.

1.10.3 Evolución de la tecnología de polímeros de impresión

El desarrollo de la tecnología de polímeros impresos tiene su origen en observaciones tempranas sobre fenómenos de selectividad en materiales inorgánicos. En 1931, Polyakov *et al.* observaron que partículas de sílice presentaban una aparente “memoria” hacia ciertos compuestos orgánicos utilizados durante su síntesis, evidenciando una mayor capacidad de adsorción hacia dichas moléculas en etapas posteriores [117]. Este comportamiento fue posteriormente interpretado como un efecto de plantilla, en el cual la presencia de una molécula induce cambios estructurales en la matriz del material, generando sitios con afinidad específica [118].

Posteriormente, en 1949, Frank Dickey profundizó en este concepto mediante la incorporación intencional de moléculas plantilla durante la síntesis de geles de sílice [119]. Tras la eliminación de estas moléculas, los materiales obtenidos presentaban cavidades capaces de reconocer selectivamente a los compuestos

originales, demostrando de manera más clara la relación entre la plantilla y la formación de sitios activos específicos.

Un avance significativo se produjo en 1972, cuando Wulff *et al.* y Takagishi *et al.* extendieron este enfoque a sistemas poliméricos orgánicos, dando origen a los polímeros impresos molecularmente (MIPs) [120,121]. Este concepto fue posteriormente ampliado al reconocimiento de especies iónicas, dando lugar a los polímeros de impresión iónica (IIPs). En 1976, Nishide *et al.* reportaron la síntesis de estos materiales utilizando iones metálicos como plantillas, lo que permitió generar sitios selectivos para el reconocimiento de especies iónicas específicas [122,123]. En la actualidad, la investigación en este campo se orienta hacia estrategias avanzadas de diseño, incluyendo el uso de soportes funcionales, polimerización en superficie y el desarrollo de materiales híbridos, lo que ha permitido mejorar la accesibilidad de los sitios activos y optimizar el reconocimiento selectivo. Este avance ha impulsado la transición desde sistemas conceptuales hacia materiales diseñados, donde la arquitectura y funcionalidad pueden ser controladas en función de la aplicación.

En la Figura 16 se presenta la evolución histórica del desarrollo de los polímeros impresos hasta la actualidad.

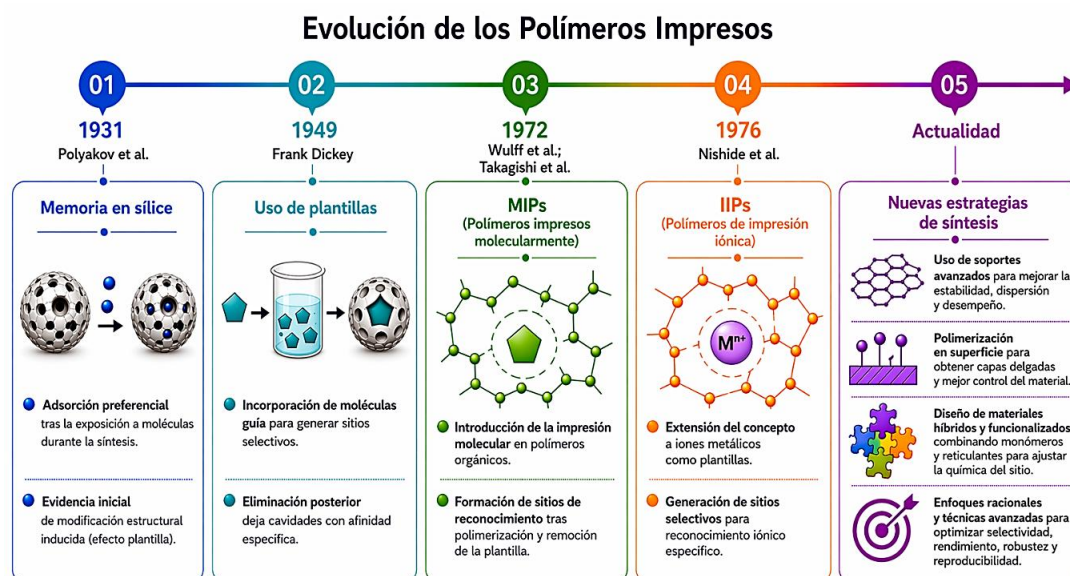


Figura 16: Evolución histórica del desarrollo de polímeros impresos y polímeros de impresión iónica.

1.10.4 Componentes químicos en la elaboración de IIPs

El diseño de los IIPs requiere una cuidadosa selección de los componentes químicos utilizados en el proceso de polimerización. Estos componentes incluyen el ligando, los monómeros (incluido el reticulador), el iniciador y el solvente (también conocido como porógeno). Es importante considerar que las proporciones en las que se utilizan estos componentes también influyen en las capacidades de unión y en la selectividad de los IIPs obtenidos [114]. A continuación, se describen algunas características generales de los componentes químicos utilizados en la elaboración de polímeros de impresión iónica.

1.10.4.1 Monómeros

Dado que las plantillas en los IIPs son iones, estos interactúan a través de sus orbitales desocupados, lo que implica que las interacciones principales con la matriz polimérica ocurren mediante heteroátomos donadores de electrones. Cuantos más grupos donadores tenga la matriz polimérica, mayor será la posibilidad de formar enlaces coordinados con los iones, siendo la quelación un factor clave en el proceso de reconocimiento selectivo.

En el caso de los monómeros, su función principal es proporcionar grupos funcionales capaces de formar un complejo con la plantilla, ya sea a través de interacciones covalentes o no covalentes. En los IIPs, estas interacciones suelen ser de tipo covalente coordinado con los iones. La fuerza de la interacción entre la plantilla y el monómero influye directamente en la afinidad de los polímeros impresos, determinando la precisión y selectividad de los sitios de reconocimiento [117]. Cuanto más fuerte sea la interacción, más estable será el complejo, lo que se traduce en una mayor capacidad de unión del polímero impreso. Por lo tanto, la correcta selección del monómero funcional es un paso clave en la elaboración de los IIPs.

En la síntesis de los IIPs se debe tener presente que algunos monómeros presentan una dualidad estructural. Por un lado, poseen la función vinil

(monómeros monovinilados) la cual dará origen a la polimerización y por otro tienen grupos funcionales capaces de formar un complejo con la plantilla[124]. Algunos ejemplos de monómeros monovinilados comerciales más utilizados son: ácido metacrílico (MAA), ácido acrílico (AA), 2- o 4-vinilpiridina (2- o 4VP), acrilamida, ácido trifluorometacrílico y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), entre otros [114].

Dependiendo de la estrategia de síntesis, es posible realizar diversas variaciones. La impresión con un único tipo de monómero funcional es el caso más sencillo y también el más habitual, aunque pueden combinarse distintos monómeros funcionales para incrementar el número de puntos de interacción y mejorar la complementariedad con la molécula plantilla proporcionando así mayor selectividad al polímero. No obstante, agregar más componentes a la reacción incrementa la complejidad del proceso. Algunos estudios sugieren simplificar el método empleando un monómero que cumpla ambas funciones, es decir, que actúe tanto como agente de polimerización como agente complejante, lo que facilita la preparación de los IIPs [125].

La Figura 17 presenta los monómeros más comunes empleados en la síntesis de polímeros de impresión de iones [112].

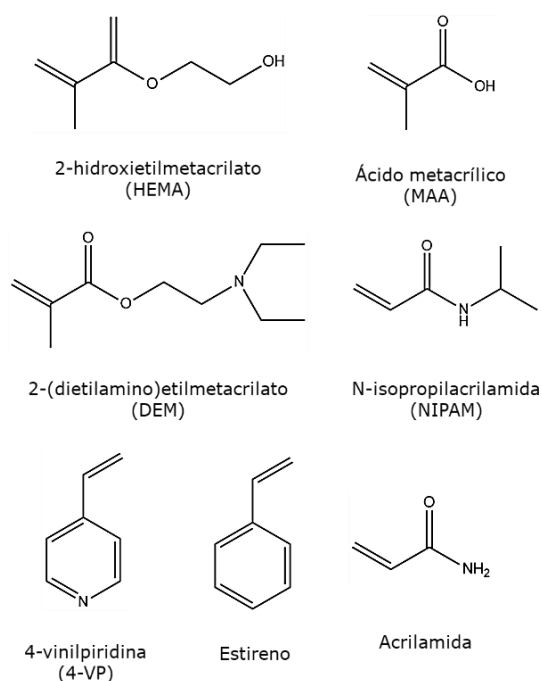


Figura 17: Monómeros más utilizados en la elaboración de IIPs.

1.10.4.2 Agente entrecruzador/Reticulador

La principal labor del agente entrecruzante es la formación de la red polimérica, cuyas características están directamente relacionadas con el proceso de impresión. La red polimérica ejerce influencia sobre la morfología del polímero impreso, afectando al diámetro y al volumen del poro al tiempo que estabiliza los sitios de unión selectivos formados y confiere estabilidad mecánica al material sintetizado.

La cantidad de agente entrecruzante es determinante de la rigidez del polímero, al tiempo que afecta a la cinética de difusión del analito hacia los sitios de unión, además, debe existir un compromiso en la proporción entre el agente entrecruzante y el resto de componentes de la mezcla de prepolimerización, puesto que un defecto del mismo conduciría a un polímero con una baja capacidad de reconocimiento y baja selectividad, mientras que un exceso importante generaría un polímero muy rígido, carente de flexibilidad que podría impedir la accesibilidad de la molécula a las cavidades [113].

Como norma general, el agente entrecruzante (R) se introduce en la ruta de síntesis de IIPs en exceso respecto a la plantilla (P) y al monómero funcional (M), siendo habitual la relación P:M:R 1:4:20 para asegurar un grado de entrecruzamiento mayor del 80% y lograr una buena impresión molecular [114]. Algunos de los agentes entrecruzantes más utilizados son el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) o el divinilbenceno (DVB). En la mayoría de las formulaciones publicadas predominan los agentes entrecruzantes bifuncionales como el EGDMA (tiene dos grupos metacrilato) aunque los trifuncionales como el TRIM (con tres grupos metacrilato) y multifuncionales en general, demostraron en algunos casos generar sitios de reconocimiento mejor definidos y robustos [126].

La Figura 18 incluye las estructuras químicas de los entrecruzadores más frecuentes en la fabricación de polímeros impresos con iones [112].

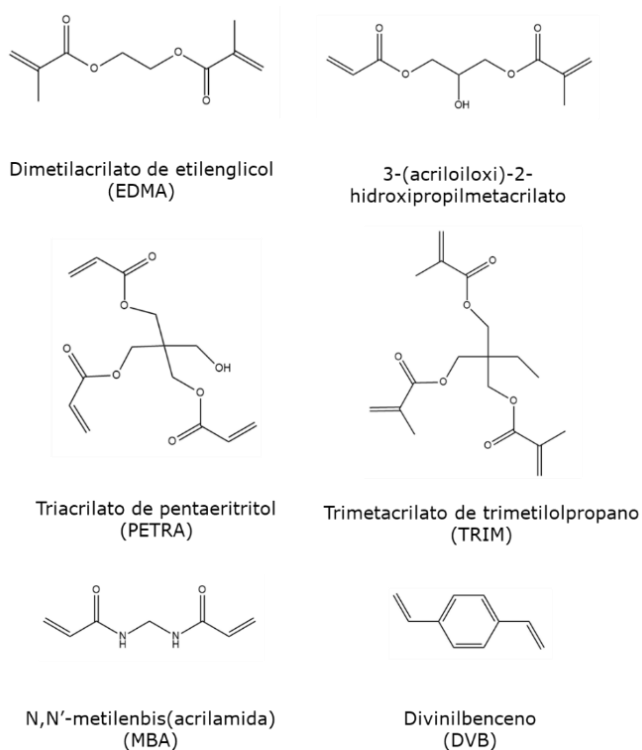


Figura 18: Entrecruzadores más utilizados en la elaboración de polímeros de impresión iónica.

1.10.4.3 Iniciador radicalario

El papel del iniciador en la polimerización por radicales libres es fundamental, ya que es responsable de generar monómeros radicales que propagan la formación de polímeros. El iniciador se activa mediante escisión homolítica, que puede ser inducida por descomposición térmica, fotólisis o radiación ionizante. Sin embargo, la fotólisis y la radiación ionizante se utilizan raramente en la preparación de polímeros con impresión iónica [112].

Los más empleados son los de tipo azo, en concreto el 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), con el que se logra una velocidad de descomposición apropiada con un calentamiento de la mezcla de reacción entre 50 y 60 °C.

1.10.4.4 Solvente o porogen

Durante la síntesis de los polímeros con impresión iónica (IIPs), el disolvente orgánico no solo actúa como medio de reacción, sino que desempeña un rol estructural crítico en la formación de la matriz polimérica. Para garantizar un proceso de polimerización homogéneo y controlado, es imprescindible que todos los componentes del sistema —incluyendo los monómeros funcionales, el agente reticulante, el iniciador y la plantilla iónica— presenten adecuada solubilidad en el medio seleccionado, ya sea que la plantilla se encuentre en su forma libre o formando parte de un complejo previo [113].

Más allá de su función como fase continua, el disolvente influye directamente en los procesos de nucleación y crecimiento de la red polimérica, condicionando de manera determinante la morfología final del material. En particular, regula parámetros estructurales clave como el área superficial específica, el volumen de poro, así como el tamaño y la distribución de los poros. Estos factores resultan fundamentales para el desempeño de los IIPs, dado que la eficiencia del reconocimiento iónico depende en gran medida de la accesibilidad de los sitios de unión. En este contexto, una reducción en el tamaño de poro puede generar limitaciones difusionales, dificultando el transporte de los analitos hacia las

cavidades de reconocimiento y afectando la cinética de adsorción. Debido a esta función estructurante, el disolvente de polimerización es comúnmente denominado agente porógeno (*porogen*) [127].

Los porógenos utilizados en la síntesis de IIPs abarcan una amplia gama de disolventes orgánicos con diferentes propiedades fisicoquímicas, cuya selección depende tanto de su capacidad de solvatación como de su influencia sobre la microestructura del polímero. Entre los más empleados se encuentran disolventes no polares, como el tolueno y el cloroformo; disolventes polares apróticos, tales como el acetonitrilo, el tetrahidrofurano (THF), el 1,2-dicloroetano, la dimetilformamida (DMF) y el dimetilsulfóxido (DMSO); así como alcoholes, incluyendo metanol, etanol, isopropanol, ciclohexanol y 2-metoxietanol [128]. La adecuada selección del porógeno resulta, por tanto, un factor determinante en el diseño racional de IIPs, ya que permite modular simultáneamente la estabilidad estructural del polímero y la eficiencia de los procesos de reconocimiento y transporte de masa.

1.10.5 Síntesis de IIPs: Tipos de polimerización tradicional

Los polímeros con impresión iónica (IIPs) se sintetizan principalmente mediante cuatro métodos de polimerización: polimerización en masa, polimerización por precipitación, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Cada uno de estos enfoques presenta características particulares que influyen en la morfología, el tamaño de partícula y la accesibilidad de los sitios de reconocimiento del material obtenido [114].

La Figura 19 muestra de forma esquemática el proceso de síntesis de polímeros impresos iónicamente y los principales métodos de polimerización empleados. Se ilustra la formación del complejo ion-ligando, su polimerización y la posterior eliminación del ion plantilla, así como los enfoques en masa, por precipitación, en suspensión y en emulsión, que dan lugar a materiales con distintas características estructurales.

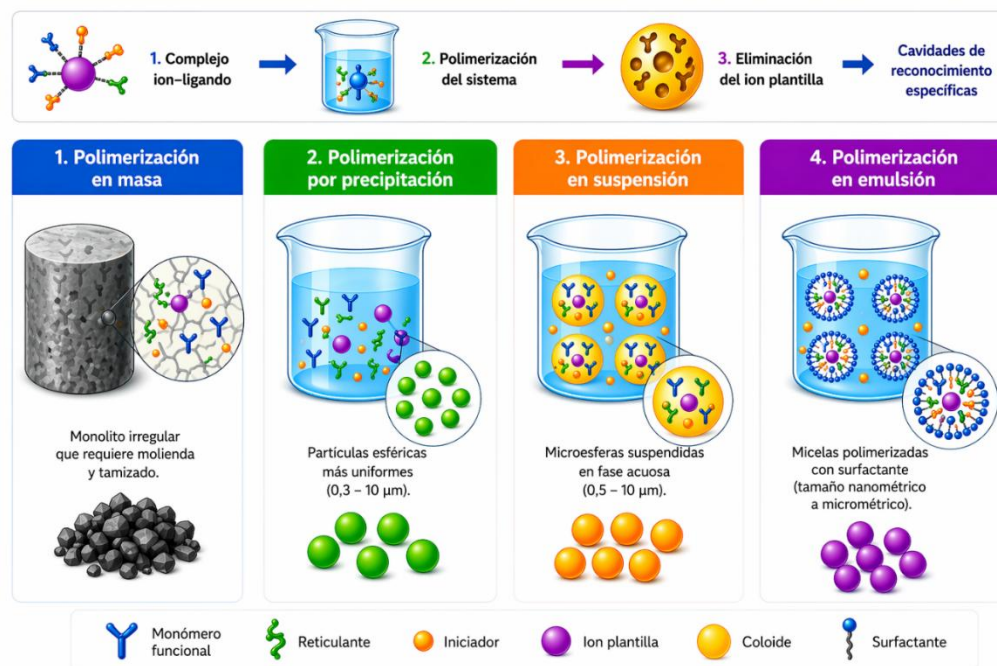


Figura 19: Representación esquemática de la síntesis de polímeros impresos iónicamente y sus principales métodos de polimerización.

La polimerización en masa es el método más simple y ampliamente utilizado en la preparación de IIPs. Este procedimiento consiste en la mezcla directa de todos los componentes del sistema, incluyendo monómeros funcionales, agente reticulante, iniciador y la plantilla, en un único recipiente de reacción. Como resultado, se obtiene un material polimérico de estructura monolítica e irregular, que posteriormente requiere procesos de molienda y tamizado para alcanzar el tamaño de partícula deseado. Sin embargo, estas etapas adicionales pueden resultar laboriosas, incrementar el riesgo de contaminación y, en algunos casos,

provocar la destrucción parcial de los sitios de reconocimiento generados durante la polimerización.

Por otro lado, la polimerización por precipitación se considera un método homogéneo, en el cual todos los componentes se encuentran inicialmente disueltos en el solvente de reacción. A diferencia de la polimerización en masa, este método emplea una mayor cantidad de disolvente, lo que permite un mejor control sobre la nucleación y el crecimiento de las partículas. Como resultado, se obtienen partículas con morfología más uniforme y tamaños típicamente en el rango de 0,3 a 10 μm . Debido a estas ventajas, este método es uno de los más utilizados después de la polimerización en masa para la síntesis de IIPs.

La polimerización en suspensión corresponde a un sistema heterogéneo compuesto por dos fases inmiscibles: una fase continua, generalmente acuosa, y una fase dispersa que contiene los monómeros, el agente reticulante, el iniciador y la plantilla. Durante el proceso, la fase dispersa se fragmenta en gotículas que permanecen suspendidas en la fase continua con ayuda de estabilizadores, tales como gelatina, hidroxietilcelulosa o alcohol polivinílico. Este método permite la obtención de microesferas con tamaños controlados en el rango de 0,5 a 10 μm , siendo especialmente útil cuando se requiere uniformidad en la forma y tamaño de las partículas.

Finalmente, la polimerización en emulsión es otro método heterogéneo en el cual los monómeros, en presencia de surfactantes, se dispersan en una fase continua formando una emulsión. La polimerización se inicia en el medio continuo y progresa dentro de las micelas formadas. Este enfoque facilita la eliminación de la plantilla, mejora las cinéticas de adsorción y desorción, y permite la obtención de polímeros de alto peso molecular. No obstante, una de sus principales limitaciones es el bajo rendimiento del proceso.

A pesar de las ventajas que ofrecen estos métodos de polimerización, una limitación común es la formación de sitios de reconocimiento en el interior de la matriz polimérica altamente reticulada, lo que puede restringir su accesibilidad

y ralentizar los procesos de transferencia de masa. Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de estrategias más avanzadas orientadas no solo a controlar la morfología del material, sino también a optimizar la distribución y accesibilidad de los sitios activos.

1.10.6 Síntesis de IIPs: Estrategias de impresión de plantilla

Más allá del método de polimerización empleado, la eficiencia de los polímeros de impresión iónica depende en gran medida de la estrategia utilizada para generar y organizar los sitios de reconocimiento dentro de la matriz polimérica. En este contexto, en la literatura se han descrito diversos enfoques para la síntesis de IIPs, los cuales difieren principalmente en la forma en que el complejo ion–ligando se incorpora y se organiza en la estructura del polímero. Estos enfoques fueron sistematizados por Rao *et al.* (2006) [129] y pueden agruparse en cuatro categorías principales: captura (trapping), cadenas lineales, inmovilización química e impresión de superficie.

La selección del enfoque de impresión depende de la naturaleza del monómero funcional, del ligando empleado y del tipo de interacción que se desea establecer con el ion plantilla. En consecuencia, cada estrategia presenta diferencias en la distribución, accesibilidad y estabilidad de los sitios de reconocimiento. A continuación se describen los principales enfoques utilizados en la síntesis de IIPs [114].

El enfoque de captura (trapping) se basa en el uso de ligandos no funcionalizados que no se encuentran químicamente anclados a la matriz polimérica. Por esta razón, es necesario incorporar monómeros funcionalizados que permitan la retención del complejo dentro de la red polimérica. El complejo ion–ligando puede formarse *in situ* o prepararse previamente antes de su incorporación al sistema de reacción. Este método es relativamente sencillo, aunque puede presentar limitaciones en la estabilidad de los sitios de reconocimiento.

El enfoque basado en cadenas lineales utiliza polímeros preformados que contienen ligandos capaces de coordinar iones metálicos, los cuales

posteriormente se reticulan para formar la estructura tridimensional del polímero impreso. Este método permite una adecuada incorporación de los sitios de unión, aunque su distribución depende de la eficiencia del proceso de reticulación.

Por otro lado, la inmovilización química implica la fijación covalente del ligando funcionalizado dentro de la matriz polimérica. Este enfoque puede desarrollarse mediante un procedimiento en dos etapas o en una sola etapa, permitiendo una mayor estabilidad de los sitios de reconocimiento debido a la unión química del ligando a la red polimérica.

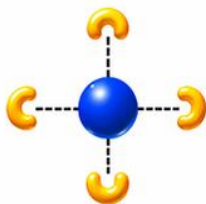
Finalmente, la impresión de superficie se basa en la formación de complejos entre el ion plantilla y los monómeros funcionales en la interfase de un sistema. Durante la polimerización, los sitios de reconocimiento se generan preferentemente en la superficie del material, lo que mejora significativamente su accesibilidad y favorece las cinéticas de adsorción y desorción.

Para validar la formación de sitios de reconocimiento específicos, es necesario comparar el comportamiento del polímero impreso (PII) con un polímero no impreso (NIP), evaluando ambos bajo las mismas condiciones experimentales [129].

En la Figura 20 se muestran los principales tipos de polimerización empleados en la síntesis de IIPs, incluyendo captura, cadenas lineales e inmovilización química e impresión superficial.

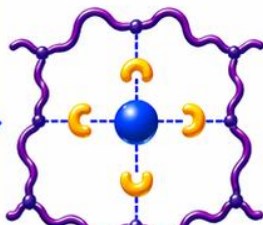
1 CAPTURA (TRAPPING)

1. Complejo ion-ligando (ligandos no funcionalizados)



El ion metálico (plantilla) se coordina con ligandos no funcionalizados mediante interacciones ion-ligando

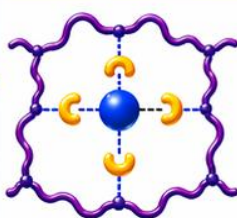
2. Complejo atrapado en la matriz polimérica



El complejo ion-ligando queda atrapado en la matriz polimérica mediante interacciones de los ligandos no funcionalizados con la matriz.

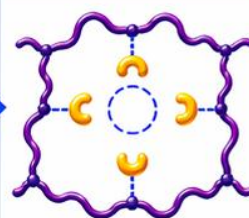
3. Elución de la plantilla y formación del sitio de reconocimiento

3a. Complejo atrapado en la matriz



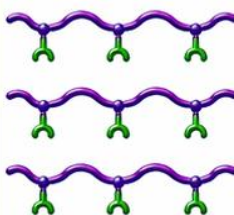
El ion metálico (plantilla) se eluye, dejando los ligandos no funcionalizados en la matriz y generando el **sitio de reconocimiento complementario**.

3b. Elución de la plantilla (ion metálico)



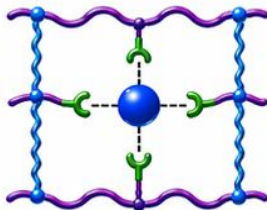
2 CADENAS LINEALES

1. Cadenas lineales con ligandos



Cadenas poliméricas lineales con ligandos funcionalizados.

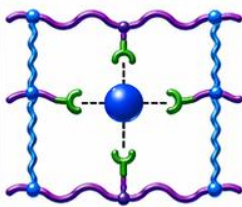
2. Interacción de los ligandos con el ion plantilla y reticulación de cadenas



Los ligandos coordinan al ion metálico (plantilla) y las cadenas son reticuladas formando una red polimérica.

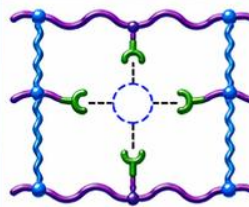
3. Elución de la plantilla y formación del sitio de reconocimiento

3a. Red con complejo ion-ligando



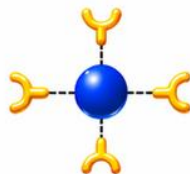
El ion metálico (plantilla) se eluye, dejando los ligandos funcionalizados anclados en la red polimérica y generando el **sitio de reconocimiento complementario**.

3b. Elución de la plantilla (ion metálico)

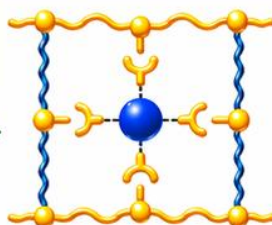


3 INMOVILIZACIÓN QUÍMICA

1. Complejo ion-ligando (monómeros funcionalizados)



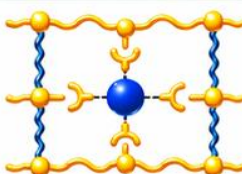
2. Polimerización y reticulación (complejo ion-ligando en la red)



Los ligandos coordinan al ion metálico (plantilla) y las cadenas son reticuladas formando una red polimérica.

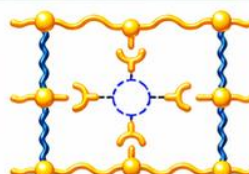
3 Elución de la plantilla y formación del sitio de reconocimiento

3a. Red con complejo ion-ligando



El ion metálico (plantilla) se eluye, dejando los ligandos funcionalizados anclados en la red polimérica y generando el **sitio de reconocimiento complementario**.

3b. Elución de la plantilla (ion metálico)



Se genera el sitio de reconocimiento complementario tras la elución de la plantilla (ion metálico).

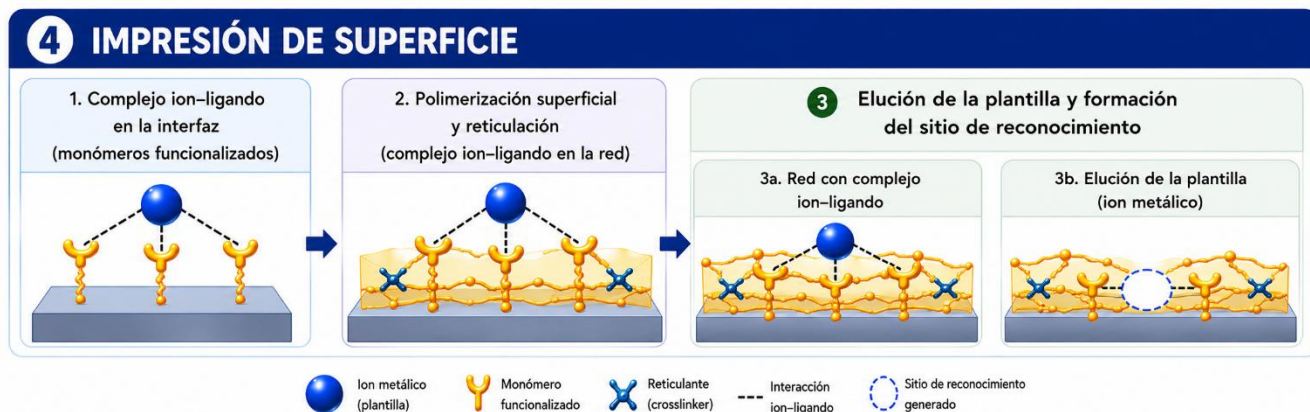


Figura 20: Representación esquemática de los métodos de imprinting convencionales en la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIPs).

En este contexto, y con el objetivo de mejorar aún más el desempeño de estos materiales, en los últimos años se ha impulsado el desarrollo de adsorbentes híbridos mediante la incorporación de nanomateriales, tales como GO, sílice o nanopartículas magnéticas. Estos materiales aportan mayor área superficial, estabilidad estructural y funcionalidad específica [130], ampliando las aplicaciones de los IIPs en procesos de preconcentración, separación y análisis de iones metálicos [127,131].

1.10.7 Polimerización de Superficie: Estrategias de Síntesis

La preparación de polímeros de impresión iónica mediante métodos tradicionales presenta limitaciones inherentes asociadas a la formación de matrices poliméricas densas y altamente reticuladas, en las cuales los sitios de reconocimiento quedan embebidos en el interior del material. Esta configuración estructural genera importantes barreras difusionales, dificultando tanto la eliminación completa de la plantilla como el acceso de los analitos a los sitios activos, lo que se traduce en cinéticas de adsorción lentas y menor eficiencia global del proceso.

Con el objetivo de superar estas limitaciones, se ha desarrollado la técnica de impresión en superficie, en la cual los sitios de reconocimiento se generan en una capa polimérica delgada localizada en la superficie del material soporte. Esta disposición permite reducir significativamente las resistencias a la transferencia de masa, facilitando tanto la elución de la plantilla como el acceso a los sitios activos, lo que resulta en mejoras sustanciales en la capacidad de adsorción, selectividad y cinética del sistema [132–134]

El proceso general de preparación mediante impresión superficial comprende tres etapas principales [135]:

- Formación del complejo entre la plantilla y los monómeros funcionales, mediante interacciones covalentes, no covalentes o semicovalentes.
- Polimerización en la superficie del sustrato sólido en presencia de iniciadores y agentes reticulantes, formando una capa polimérica que contiene la plantilla.
- Eliminación de la plantilla mediante métodos físicos o químicos, generando cavidades tridimensionales complementarias en la superficie del material [148].

En este contexto, la evolución de la impresión superficial no solo ha estado asociada al uso de nuevos materiales soporte, como grafeno, GO, sílice o nanopartículas magnéticas, sino también al desarrollo de estrategias sintéticas más avanzadas que permiten un mayor control sobre la formación de los sitios de reconocimiento y la arquitectura del material [136].

Dentro de estas estrategias, se han desarrollado diversos métodos de síntesis orientados a la modificación superficial de materiales, tales como el uso de portadores sacrificiales, la electropolimerización, la polimerización radical controlada y el injerto químico. Entre ellos, el injerto químico destaca como una de las aproximaciones más versátiles, ya que permite la formación controlada de capas poliméricas funcionales directamente sobre la superficie del soporte,

constituyendo una plataforma eficaz para la generación de materiales con propiedades de reconocimiento mejoradas [137].

En la Figura 21 se presenta un esquema general de las principales estrategias de polimerización empleadas en la impresión superficial, destacando las diferentes rutas sintéticas orientadas a la formación de capas poliméricas funcionales sobre la superficie de materiales soporte.

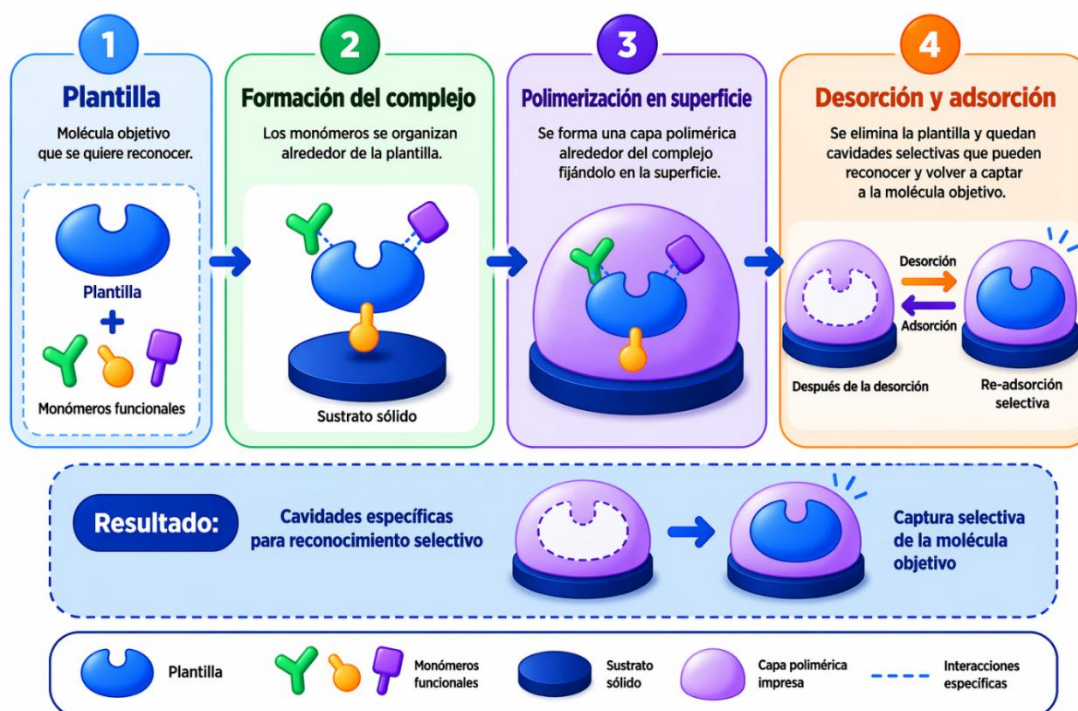


Figura 21: Representación esquemática de la técnica de impresión superficial en la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIPs).

1.10.7.1 Injerto químico

La polimerización por injerto de monómeros funcionales sobre partículas sólidas constituye una estrategia eficaz para la obtención de materiales con arquitectura tipo núcleo–capa, en los cuales se generan capas poliméricas funcionales directamente ancladas sobre la superficie del material soporte [138]. Este enfoque no solo permite conferir nuevas propiedades al sistema, sino que resulta

especialmente relevante en el contexto de la impresión superficial, ya que facilita la formación de sitios de reconocimiento accesibles y reduce las limitaciones difusionales características de los métodos tradicionales. [134,139–141]

Para que el proceso de injerto sea eficiente, es necesario activar previamente la superficie del material, generando sitios reactivos que actúen como puntos de iniciación para la copolimerización. Posteriormente, la reticulación contribuye a la estabilidad estructural del sistema y favorece una distribución homogénea de los grupos funcionales [142–145].

Desde un punto de vista mecanístico, la polimerización por injerto puede llevarse a cabo mediante tres rutas principales: *grafting to*, *grafting from* y *grafting through*, las cuales difieren en la forma en que las cadenas poliméricas se incorporan a la superficie del materia [146].

El método *grafting to* implica la unión de cadenas poliméricas previamente sintetizadas a la superficie del material. Aunque es un enfoque sencillo, presenta limitaciones en la densidad de injerto debido a impedimentos estéricos. Por otro lado, el método *grafting from* se basa en la generación de sitios iniciadores sobre la superficie, desde los cuales crecen las cadenas poliméricas, permitiendo alcanzar mayores densidades de injerto. Finalmente, el método *grafting through* consiste en la copolimerización de macromonómeros que se incorporan directamente a la matriz polimérica en crecimiento, favoreciendo una integración más uniforme.

En la Figura 22 se muestra un diagrama comparativo de los métodos de injerto más utilizados en la literatura.

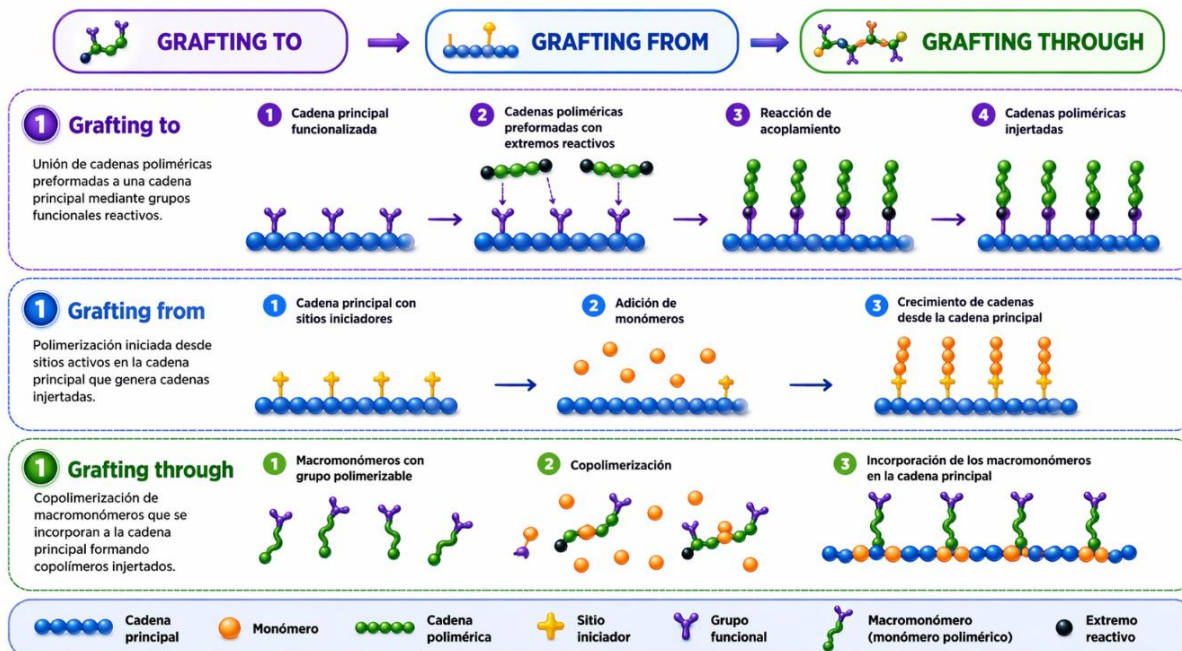


Figura 22: Representación esquemática de los métodos de injerto: (1) grafting to; (2) grafting from; (3) grafting through.

1.10.8 Evolución e integración de estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico

El desarrollo de las técnicas de impresión superficial ha experimentado una evolución significativa en las últimas décadas, impulsada por la necesidad de superar las limitaciones asociadas a los métodos tradicionales de impresión en volumen, tales como la baja accesibilidad de los sitios activos y las restricciones difusionales. En este escenario, el injerto químico ha emergido como una herramienta fundamental para la formación de capas poliméricas funcionales sobre superficies sólidas, permitiendo la localización de los sitios de reconocimiento en regiones accesibles del material.

Sobre esta base, la investigación en el área ha avanzado hacia el diseño de estrategias sintéticas más integradas, en las cuales los procesos de injerto, reticulación e impresión del ion plantilla dejan de considerarse etapas independientes y pasan a abordarse como fenómenos interrelacionados, que pueden desarrollarse de manera secuencial o simultánea. Este enfoque ha

permitido mejorar la eficiencia de impresión, optimizar la distribución de los sitios activos y aumentar la selectividad de los materiales obtenidos.

1.10.8.1 Estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico

En este marco, el desarrollo de estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico ha permitido establecer una diferenciación clara entre los distintos enfoques sintéticos en función del grado de integración de sus etapas. Mientras que en los métodos más convencionales los procesos de injerto, interacción con la plantilla y reticulación se llevan a cabo de manera secuencial, las estrategias más recientes tienden a integrar estas etapas, favoreciendo una organización estructural más homogénea de la fase polimérica impresa.

En términos generales, estas metodologías pueden agruparse en dos grandes enfoques: estrategias multietapa y estrategias de síntesis integrada. En las primeras, el injerto del polímero funcional, la interacción con la plantilla y la reticulación se desarrollan en etapas independientes, lo que permite un control específico de cada proceso, aunque incrementa la complejidad sintética y puede introducir heterogeneidades en la estructura final. Por el contrario, en los enfoques integrados, estos procesos ocurren de forma acoplada o simultánea, lo que simplifica la ruta de síntesis y favorece la formación de capas poliméricas más uniformes, con una distribución más homogénea y accesible de los sitios de reconocimiento.

Esta distinción no solo responde a diferencias en la secuencia de síntesis, sino que tiene un impacto directo en la arquitectura del material, la eficiencia de impresión y el comportamiento adsorbente.

Estos enfoques pueden organizarse en tres categorías principales:

- Polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión
- Polimerización superficial por injerto sincronizada con reticulación/impresión

- Impresión sincronizada con reticulación de la plantilla

La evolución desde metodologías secuenciales hacia esquemas más integrados ha permitido obtener materiales con mejores propiedades de reconocimiento y desempeño adsorbente, debido a la formación de cavidades impresas más homogéneas en capas poliméricas delgadas y a la mejora en la accesibilidad de los sitios activos.

No obstante, cada uno de estos enfoques presenta limitaciones inherentes asociadas a su mecanismo de síntesis. En los métodos multietapa, la separación de las etapas de injerto, interacción con la plantilla y reticulación puede generar heterogeneidades en la formación de la red polimérica, afectando la eficiencia de impresión y la uniformidad de los sitios activos. Por otro lado, en los enfoques integrados, aunque se favorece una mayor coherencia estructural, la presencia simultánea del ion plantilla durante la polimerización puede influir en el desarrollo del proceso de polimerización, afectando la eficiencia del injerto o promoviendo la formación de fases poliméricas no deseadas. En este sentido, el desarrollo de estrategias sintéticas más avanzadas ha buscado equilibrar estos efectos, optimizando simultáneamente la accesibilidad, la uniformidad estructural y la eficiencia de reconocimiento del material.

A continuación, se describen en detalle las principales estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico, abordando de manera individual sus fundamentos, etapas de síntesis, ventajas y limitaciones.

1.10.8.2 Polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla

La estrategia de polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla corresponde a uno de los enfoques secuenciales utilizados en la técnica de impresión superficial [147]. En este método, la formación de la capa polimérica funcional ocurre previamente al proceso de impresión molecular, por lo que la generación de cavidades de reconocimiento se desarrolla posteriormente sobre una superficie ya

funcionalizada. Esta metodología fue descrita inicialmente por Gao *et al.* [148] y posteriormente discutida en revisiones relacionadas con técnicas de impresión superficial [137,149].

El procedimiento general se desarrolla en tres etapas principales:

1. Preinjerto del polímero funcional

El polímero funcional, capaz de interactuar con la plantilla, es injertado previamente sobre la superficie del soporte sólido mediante estrategias de “injerto a” (*grafting-to*) o “injerto desde” (*grafting-from*). En esta etapa, se genera una capa funcional superficial que posteriormente participará en el reconocimiento molecular o iónico.

En el método de “injerto a” (*grafting-to*), las cadenas poliméricas o grupos funcionales son inmovilizados previamente sobre la superficie del soporte antes de su exposición a la solución que contiene la plantilla y los reactivos de reticulación. En contraste, el método de “injerto desde” (*grafting-from*) implica la inmovilización previa de grupos iniciadores sobre el sustrato sólido, permitiendo posteriormente el crecimiento de las cadenas poliméricas directamente desde la superficie durante la reacción de polimerización [150].

2. Adsorción de la plantilla

Posteriormente, la plantilla interactúa con los grupos funcionales presentes en la capa polimérica previamente injertada mediante interacciones específicas, estableciendo la disposición espacial que posteriormente será estabilizada durante la etapa de reticulación. En este enfoque, la plantilla es adsorbida sobre el polímero funcional previamente formado antes de la incorporación del agente reticulante.

3. Post-impresión y reticulación

Una vez establecidas las interacciones entre la plantilla y la capa polimérica funcional previamente injertada, el sistema se somete a una etapa de

reticulación en presencia de agentes entrecruzadores. El agente reticulante tiene como función principal conectar las cadenas poliméricas entre sí y estabilizar la conformación estructural generada alrededor de la plantilla.

En este enfoque, la reticulación posterior depende de la presencia de grupos funcionales o sitios reactivos remanentes en la capa polimérica previamente injertada, permitiendo estabilizar estructuralmente la arquitectura formada alrededor de la plantilla. No obstante, debido a que la capa polimérica funcional se encuentra previamente formada antes de la incorporación de la plantilla, la reorganización local de los grupos funcionales disponibles puede verse limitada, lo que puede conducir a una mayor heterogeneidad estructural y una menor uniformidad de las cavidades impresas en comparación con las estrategias de impresión sincronizada. Finalmente, tras la remoción de la plantilla, se generan cavidades impresas superficiales complementarias en tamaño, geometría y grupos funcionales respecto al analito objetivo.

Además, este enfoque permite combinar las propiedades de reconocimiento molecular del polímero funcional con las características fisicoquímicas del soporte sólido, tales como elevada área superficial, estabilidad mecánica y accesibilidad de los sitios activos. Esto favorece la formación de capas poliméricas delgadas con cavidades impresas más expuestas y accesibles para el analito objetivo.

Sin embargo, la naturaleza secuencial del proceso puede favorecer la aparición de heterogeneidades estructurales durante la formación de la red polimérica, afectando la uniformidad de las cavidades impresas y disminuyendo la eficiencia global del reconocimiento selectivo [156].

La Figura 23 presenta un diagrama esquemático del método de polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla.

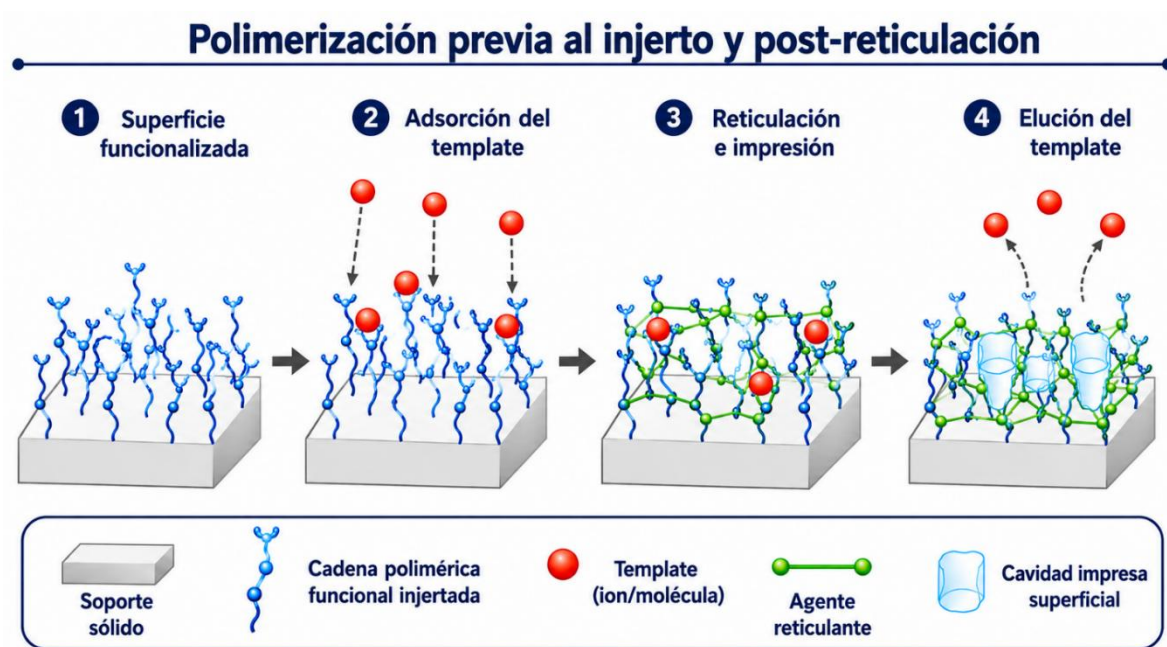


Figura 23: Diagrama esquemático del método de polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla

1.10.8.3 Polimerización por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla

Según las investigaciones de Du R. *et al.* (2020) [149], se ha desarrollado un enfoque más integrado para la preparación de polímeros impresos en superficie, denominado polimerización superficial por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla (*synchronously graft polymerizing and imprinting*). Este método se basa en la combinación simultánea de la polimerización por injerto superficial y del proceso de impresión molecular, favoreciendo la formación controlada de una capa polimérica impresa directamente sobre la superficie del soporte.

A diferencia de los métodos secuenciales, en esta estrategia la plantilla participa desde el inicio del proceso de formación de la red polimérica. El procedimiento general se desarrolla en tres etapas principales:

1. Formación del complejo monómero–plantilla

Los monómeros funcionales interactúan previamente con la plantilla, formando complejos capaces de orientar espacialmente los grupos funcionales antes de la polimerización.

2. Polimerización superficial por injerto sincronizada con impresión/reticulación

El complejo monómero–plantilla se somete a una polimerización por injerto sobre la superficie del soporte en presencia de iniciadores y agentes reticulantes. En esta etapa ocurren simultáneamente:

- el crecimiento de las cadenas poliméricas desde la superficie del soporte,
- la reticulación de la red polimérica,
- y el proceso de impresión molecular o iónica.

El agente reticulante tiene como función principal conectar las cadenas poliméricas entre sí y estabilizar la estructura tridimensional formada alrededor de la plantilla. Sin embargo, el reconocimiento molecular ocurre exclusivamente mediante las interacciones entre la plantilla y los monómeros funcionales, mientras que el agente reticulante no participa directamente en el reconocimiento selectivo.

3. Eliminación de la plantilla y generación de cavidades impresas

Posteriormente, la plantilla es removida mediante procesos físicos o químicos, dejando cavidades superficiales complementarias en tamaño, geometría y grupos funcionales respecto al analito objetivo.

Una de las principales características de este enfoque es el uso de sistemas de iniciación superficial capaces de generar radicales directamente sobre la superficie del soporte, promoviendo un crecimiento controlado de la fase polimérica desde el material sólido [149]. Esto permite disminuir la formación

de polímeros masivos no deseados y mejorar la accesibilidad de los sitios de reconocimiento.

Asimismo, la sincronización entre la polimerización por injerto superficial, la reticulación y el proceso de impresión molecular contribuye a reducir la heterogeneidad estructural de la red polimérica, favoreciendo una distribución más uniforme de las cavidades impresas y una mayor eficiencia de reconocimiento selectivo.

No obstante, debido a que la plantilla se encuentra presente durante la formación de la red polimérica, las condiciones de polimerización deben ser cuidadosamente controladas, ya que variaciones en la velocidad de injerto o en el proceso de reticulación pueden afectar la uniformidad estructural de la capa impresa.

La Figura 24 presenta un diagrama esquemático del método de polimerización superficial por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla.

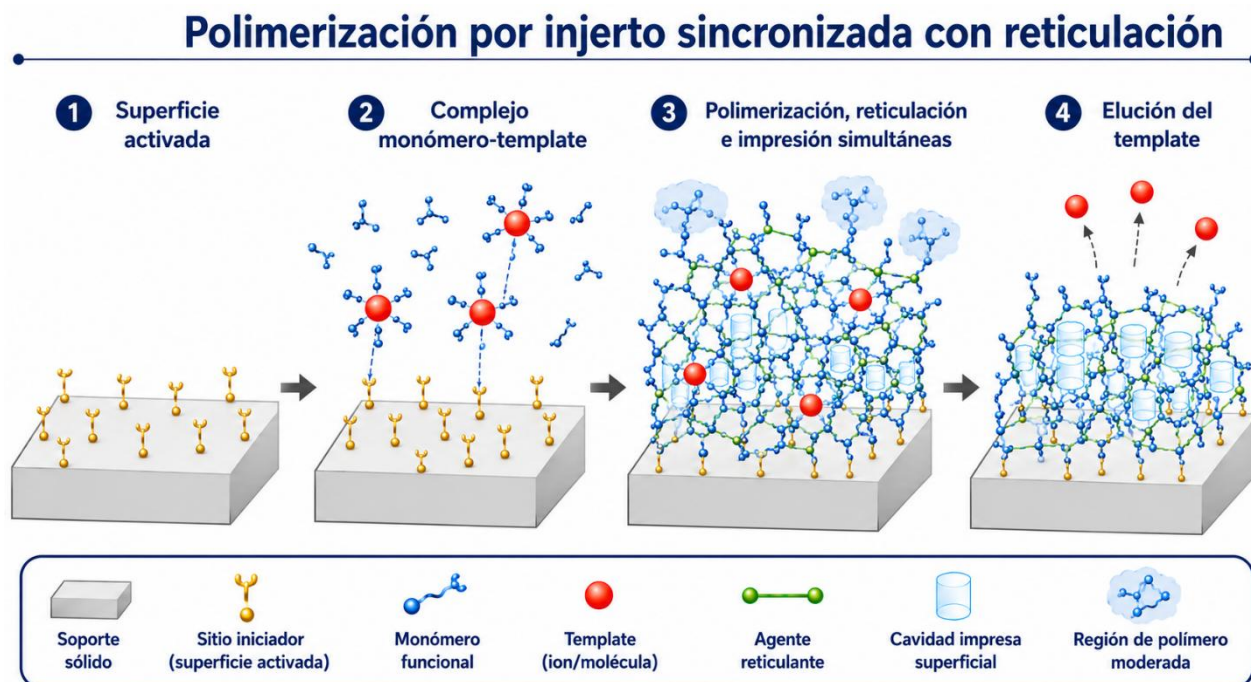


Figura 24: Diagrama esquemático del método de polimerización por injerto sincronizada con impresión/reticulación de la plantilla

1.10.8.4 Impresión sincronizada con reticulación de la plantilla

Otra estrategia integrada dentro de las técnicas de impresión superficial corresponde al enfoque de impresión sincronizada con reticulación de la plantilla. Esta metodología fue propuesta por An *et al.* [151] con el objetivo de superar algunas limitaciones asociadas a los procesos de polimerización e impresión simultáneas descritos en enfoques anteriores [137,149].

La principal característica de esta estrategia es que no ocurre una nueva polimerización durante el proceso de impresión molecular. En este caso, el polímero funcional ya se encuentra previamente injertado sobre la superficie del soporte antes del proceso de *imprinting*. Por consiguiente, la formación de las cavidades impresas se basa en las interacciones específicas establecidas entre la plantilla y especies capaces de participar posteriormente en el proceso de reticulación, cuya disposición espacial es posteriormente estabilizada mediante la formación de enlaces de reticulación entre las cadenas poliméricas previamente injertadas. El procedimiento general se desarrolla en tres etapas principales:

1. Formación de un ensamblaje plantilla-agente reticulante

En una primera etapa, la plantilla interactúa con moléculas capaces de participar posteriormente en el proceso de reticulación. Estas interacciones promueven una disposición espacial definida entre la plantilla y el agente reticulante, generando un ensamblaje supramolecular que actuará como guía durante la formación de las cavidades impresas.

2. Impresión y reticulación sincronizadas

Posteriormente, el ensamblaje plantilla-agente reticulante interactúa con las cadenas poliméricas previamente injertadas sobre la superficie del soporte. Durante esta etapa, la impresión molecular y la reticulación ocurren simultáneamente, permitiendo que la disposición espacial generada por las

interacciones entre la plantilla y el agente reticulante sea estabilizada de manera inmediata mediante la formación de enlaces de reticulación.

A diferencia de los enfoques basados en polimerización radicalaria simultánea, en esta estrategia las cadenas poliméricas previamente injertadas conservan grupos reactivos capaces de participar posteriormente en el proceso de reticulación. En el sistema desarrollado por An *et al.* [151], los grupos epóxido presentes en las cadenas de poli(glicidil metacrilato) injertadas reaccionan con la diamina utilizada como agente reticulante, generando una red tridimensional estabilizada alrededor de la plantilla.

3. Eliminación de la plantilla y formación de cavidades impresas

Finalmente, la plantilla es removida mediante procesos físicos o químicos, dejando cavidades superficiales complementarias en tamaño, geometría y distribución de grupos funcionales respecto al analito objetivo. Estas cavidades quedan estabilizadas dentro de la red reticulada previamente formada, permitiendo el reconocimiento selectivo del analito objetivo durante etapas posteriores de adsorción.

Entre las principales ventajas de este enfoque se encuentran la reducción de la heterogeneidad estructural de la red polimérica, una mejor distribución y accesibilidad de los sitios de reconocimiento superficiales y una mayor precisión estructural de las cavidades impresas [150,162].

Asimismo, la integración simultánea entre impresión molecular y reticulación contribuye a disminuir la formación de polímeros masivos no deseados y favorece una mayor eficiencia del reconocimiento selectivo.

No obstante, debido a la elevada sincronización entre la organización espacial inducida por la plantilla y el proceso de reticulación, las condiciones experimentales deben ser cuidadosamente controladas, particularmente la velocidad de reticulación y la estabilidad conformacional del sistema, ya que

variaciones en estos parámetros pueden afectar la formación de las cavidades impresas y la eficiencia del reconocimiento molecular.

La Figura 25 presenta un diagrama esquemático del método de impresión sincronizada con reticulación de la plantilla.

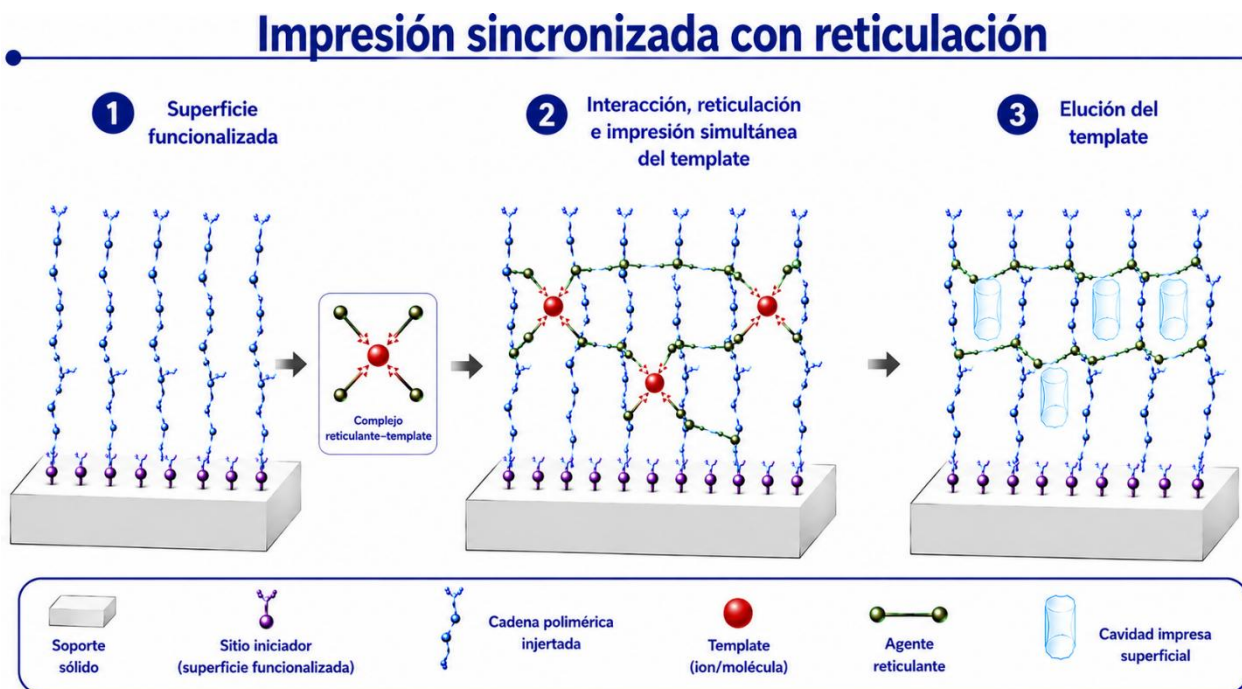


Figura 25: Diagrama esquemático del método de impresión sincronizada con reticulación de la plantilla

En conjunto, la evolución de las estrategias de impresión superficial basadas en injerto polimérico ha permitido avanzar desde enfoques secuenciales hacia metodologías cada vez más integradas, mejorando progresivamente la accesibilidad, uniformidad y eficiencia de los sitios de reconocimiento superficiales.

En los primeros enfoques, representados por la estrategia de polímero funcional previamente injertado y post-reticulación/impresión de la plantilla, el reconocimiento molecular se establecía sobre una capa funcional previamente formada y la estabilización estructural ocurría posteriormente mediante una etapa independiente de reticulación. Aunque esta metodología permitió obtener

cavidades impresas accesibles sobre la superficie del soporte, la naturaleza secuencial del proceso podía generar una mayor heterogeneidad estructural en la red polimérica.

Posteriormente, la estrategia de polimerización superficial por injerto sincronizada con impresión/reticulación incorporó la plantilla desde las etapas iniciales de síntesis mediante la formación de complejos monómero–plantilla. De esta manera, la polimerización por injerto, la reticulación y la formación de las cavidades impresas ocurren simultáneamente, favoreciendo una distribución más homogénea de los sitios de reconocimiento y una mayor eficiencia de impresión.

Más recientemente, la estrategia de impresión sincronizada con reticulación de la plantilla eliminó la necesidad de una nueva etapa de polimerización durante el proceso de *imprinting*. En este enfoque, el polímero funcional ya se encuentra previamente injertado sobre la superficie y la formación de las cavidades impresas se basa en la estabilización de ensamblajes generados entre la plantilla y especies capaces de participar posteriormente en la reticulación de la red polimérica. Como resultado, la generación de la cavidad y la estabilización estructural ocurren de manera simultánea, permitiendo un control más preciso sobre la arquitectura de los sitios de reconocimiento superficiales.

A pesar de los importantes avances alcanzados, aún persisten desafíos relacionados con el control de la arquitectura de los materiales, la distribución homogénea de las cavidades impresas, la estabilidad de los sitios de reconocimiento y la optimización simultánea de la selectividad y la capacidad adsorbente. En este contexto, resulta necesario el desarrollo de nuevas estrategias que permitan combinar las ventajas de los enfoques actuales con materiales de elevada área superficial y abundantes grupos funcionales, capaces de mejorar la accesibilidad de los sitios impresos y potenciar la eficiencia del reconocimiento selectivo.

1.11 Propuesta Científica

El análisis desarrollado en el marco teórico evidencia que, a pesar de los avances alcanzados en el diseño de adsorbentes selectivos, aún persisten limitaciones relacionadas con la accesibilidad de los sitios de reconocimiento y la eficiencia de la interacción adsorbente-ion metálico en matrices acuosas complejas. Esta problemática es especialmente relevante para el ion Cu(II), donde se requiere una combinación adecuada de selectividad, eficiencia de adsorción y estabilidad operativa.

En este contexto, aunque los polímeros impresos iónicamente (IIPs) presentan elevada selectividad debido a la presencia de cavidades de reconocimiento específicas, su desempeño puede verse limitado por la baja accesibilidad de los sitios activos y por restricciones difusionales asociadas a estructuras altamente reticuladas. Con el fin de superar estas limitaciones, se han desarrollado diferentes estrategias de impresión superficial orientadas a ubicar los sitios de reconocimiento en regiones más accesibles del material adsorbente. La evolución de estas estrategias ha permitido avanzar desde enfoques secuenciales de post-reticulación e impresión hacia metodologías integradas capaces de sincronizar la formación de la capa polimérica, la reticulación y la generación de las cavidades de reconocimiento, mejorando la uniformidad y accesibilidad de los sitios impresos.

Dentro de este contexto, el uso de soportes bidimensionales como el GO resulta especialmente atractivo debido a su elevada área superficial, abundancia de grupos funcionales y capacidad de modificación química. Estas características permiten controlar el crecimiento de la fase polimérica sobre su superficie y favorecer una mayor accesibilidad de los sitios de reconocimiento, mejorando la interacción entre el adsorbente y los iones metálicos presentes en solución.

Sobre esta base, se propone el desarrollo de un material adsorbente híbrido que combine la elevada exposición superficial del GO con la selectividad inherente de los polímeros impresos iónicamente, mediante la generación de cavidades selectivas para Cu(II) sobre la superficie del material. Para ello, el GO será

funcionalizado con 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS), permitiendo incorporar grupos vinilo capaces de participar directamente en el proceso de polimerización superficial.

Posteriormente, se implementará una estrategia de síntesis integrada tipo ***single-step grafting-imprinting-polymerisation (SGPI)***, en la cual el injerto superficial sobre el GO funcionalizado, la formación de la capa polimérica impresa y la generación de las cavidades de reconocimiento ocurren en una única etapa de síntesis. Esta aproximación busca aprovechar las ventajas asociadas a los enfoques más avanzados de impresión superficial, favoreciendo la formación de sitios de reconocimiento más accesibles y homogéneos, así como una disminución de las limitaciones difusionales comúnmente observadas en los polímeros impresos convencionales.

En el diseño propuesto, la 4-vinilpiridina (4VP) será utilizada como monómero funcional debido a la presencia de átomos de nitrógeno con capacidad de coordinación hacia Cu(II), promoviendo la formación de complejos prepoliméricos estables durante la etapa de impresión. La posterior polimerización y reticulación permitirán fijar espacialmente dichas interacciones, originando cavidades de reconocimiento complementarias al ion objetivo en términos de tamaño, geometría y distribución de grupos funcionales. Esta estrategia favorece la obtención de sitios de reconocimiento químicamente definidos sin necesidad de incorporar ligandos auxiliares susceptibles a redistribución o pérdida durante las etapas de síntesis y elución.

En consecuencia, el objetivo de esta tesis es desarrollar un adsorbente híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) con elevada accesibilidad de sitios activos, alta afinidad hacia Cu(II) y adecuada estabilidad operativa, orientado a mejorar la eficiencia en los procesos de remoción y preconcentración de este ion en matrices acuosas complejas.

Adicionalmente, el material desarrollado presenta potencial aplicación como fase adsorbente en procedimientos de extracción en fase sólida (SPE) y en procesos

de remoción selectiva de metales contaminantes presentes en matrices acuosas. Del mismo modo, la metodología de síntesis propuesta puede adaptarse al desarrollo de materiales impresos dirigidos hacia otros iones metálicos de interés ambiental, ampliando el alcance de esta estrategia hacia sistemas de tratamiento, recuperación y reutilización de recursos metálicos. En conjunto, estas perspectivas posicionan a los materiales híbridos basados en impresión iónica como una plataforma versátil para futuras aplicaciones analíticas y ambientales orientadas al control y gestión sostenible de contaminantes metálicos.

La Figura 26 ilustra el proceso de síntesis y el mecanismo de funcionamiento del material propuesto, incluyendo la formación de las cavidades de reconocimiento y su comportamiento durante los procesos de adsorción y elución.

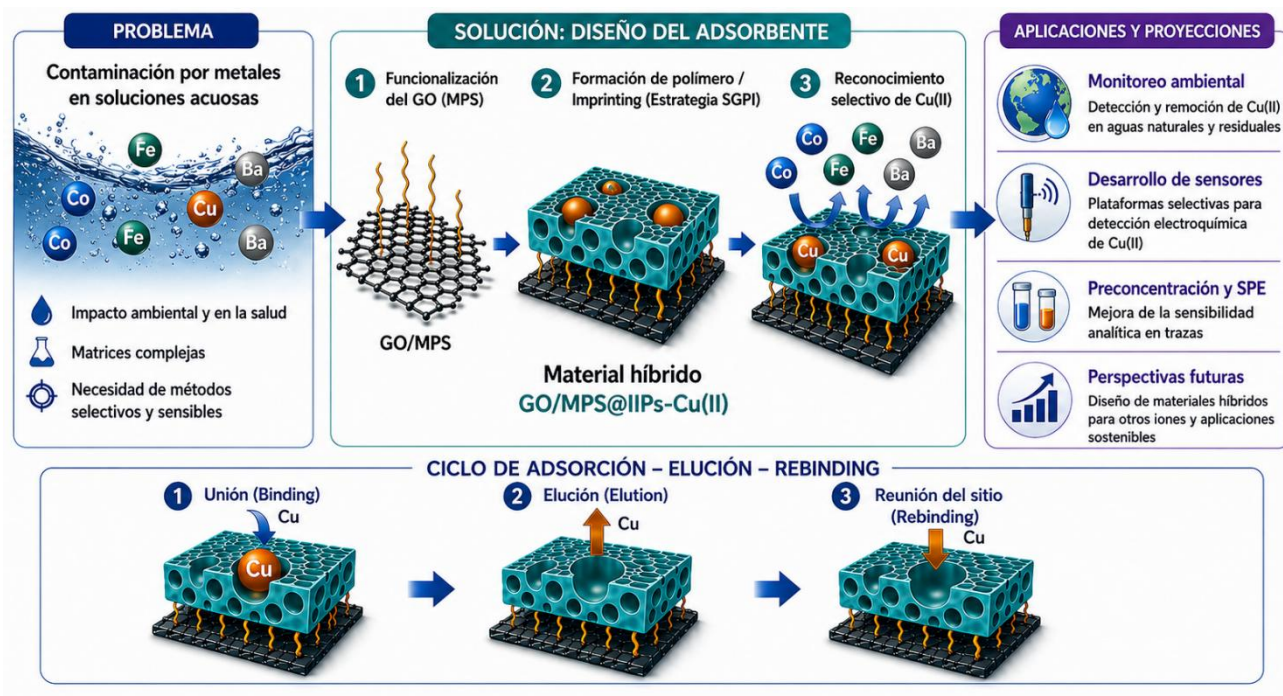


Figura 26: Proceso de síntesis y el mecanismo de funcionamiento del material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II)

CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

1. La síntesis de polímeros impresos iónicamente selectivos hacia Cu(II) (IIPs-Cu(II)), utilizando 4-vinilpiridina (4VP) como monómero funcional y etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante, favorece la generación de sitios de reconocimiento con propiedades estructurales y químicas complementarias al ion Cu(II). En consecuencia, el material obtenido presenta una mayor afinidad, capacidad de adsorción y selectividad hacia Cu(II) en comparación con polímeros no impresos iónicamente (NIPs).
2. La síntesis de un material adsorbente híbrido basado en GO funcionalizado con 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (GO/MPS) e integrado con polímeros impresos iónicamente selectivos hacia Cu(II) (GO/MPS@IIPs-Cu(II)), mediante una estrategia de impresión superficial tipo grafting-imprinting-polymerisation (SGPI), permite mejorar el desempeño adsorptivo del material en comparación con los IIPs obtenidos mediante polimerización convencional. La integración sinérgica entre el soporte bidimensional funcionalizado y la red polimérica impresa favorece una mayor accesibilidad y distribución de las cavidades de reconocimiento, incrementa la disponibilidad de los sitios selectivos y facilita la transferencia de masa hacia las regiones activas del adsorbente. Como consecuencia, el material presenta una mayor capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad operacional hacia Cu(II), ampliando su potencial aplicación en procesos de separación selectiva y tratamiento de muestras ambientales y analíticas.

2.2 Objetivo General

Desarrollar un material híbrido basado en GO modificado y polímeros de impresión iónica, y evaluar su eficiencia como adsorbente en la extracción selectiva de iones de cobre.

2.3 Objetivos Específicos

2.3.1 Sintetizar un polímero de impresión de iones utilizando una plantilla de cobre

En primer lugar, se procederá con la síntesis del polímero impreso iónicamente utilizando iones de cobre (II) como plantilla. Este proceso tiene como objetivo crear sitios de reconocimiento para el cobre en la matriz polimérica. Se utilizará 4-vinilpiridina (4VP) como monómero funcional debido a su alta capacidad de interacción con los iones de cobre, mientras que el etilenglicol dimetacrilato (EDGMA) actuará como entrecruzador para garantizar una estructura polimérica estable y altamente reticulada. La polimerización iniciada de forma radicalaria permitirá formar una red tridimensional con cavidades selectivas moldeadas alrededor de los iones de cobre, resultando en un polímero con alta selectividad hacia el metal objetivo.

2.3.1.1 Sintetizar un polímero no impreso

Para evaluar el impacto de la impresión iónica, se sintetizará un polímero no impreso (NIP). A diferencia del polímero impreso, este material no incorporará la plantilla de iones de cobre durante la polimerización, actuando como un control esencial. El NIP proporcionará una referencia para comparar y contrastar las propiedades de adsorción y selectividad con las del polímero impreso, permitiendo una evaluación precisa del efecto de la impresión iónica en la formación de sitios de reconocimiento.

2.3.2 Sintetizar GO mediante el método de Hummers modificado.

El primer paso en el desarrollo del material híbrido es la síntesis del GO. Utilizando el método de Hummers, se obtendrán láminas de grafeno que contienen grupos funcionales oxigenados. Este método es ampliamente reconocido por su eficacia en la generación de GO con una alta densidad de grupos funcionales, lo que aumenta significativamente la reactividad del material. Las láminas de GO sintetizadas presentan una estructura rica en oxígeno, lo que las hace adecuadas para la posterior funcionalización y modificación química. Este proceso inicial es fundamental para preparar el GO para su integración en el material híbrido, asegurando que posea las propiedades necesarias para su aplicación en técnicas de extracción en fase sólida (SPE).

2.3.2.1 Modificar estructuralmente el GO como material de partida

Una vez sintetizado el GO, se lleva a cabo su modificación para preparar el material y facilitar su integración con el polímero impreso. La funcionalización se realiza mediante la incorporación de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS). Esta modificación introduce grupos vinílicos en la superficie del GO, esenciales para permitir la polimerización en superficie[152]. La funcionalización con MPS mejora la capacidad del GO para interactuar con el polímero impreso, facilitando una integración más efectiva y mejorando la dispersión y estabilidad del material en el medio de reacción. El resultado de este proceso es el material GO/MPS@IIPs-Cu, un material adsorbente híbrido, que combina la alta área superficial y la reactividad del GO con la selectividad del polímero impreso, optimizando así sus propiedades para aplicaciones en SPE.

2.3.3 Síntesis del material adsorbente híbrido a partir de GO y polímeros de impresión iónica mediante la técnica de impresión de superficies

Para la formación del material híbrido, se investigará la cantidad óptima de GO necesaria. Se partirá del polímero impreso iónicamente con iones de cobre y se evaluarán distintas cantidades de GO (5, 10, 50 y 100 mg) para determinar su influencia en las propiedades del material híbrido. Este estudio permitirá identificar la proporción ideal de GO para maximizar las propiedades sinérgicas del material, mejorando su capacidad de adsorción y selectividad hacia los iones objetivo. Además, se analizará cómo varía la cantidad de GO afecta la estabilidad, distribución de sitios de reconocimiento y eficiencia del proceso de adsorción, proporcionando datos clave para optimizar el material en aplicaciones de SPE.

2.3.3.1 Sintetizar un material adsorbente híbrido sin impresión

Finalmente, se sintetizará un material no impreso híbrido (NIP-híbrido) para servir como control experimental. Este material permitirá evaluar el impacto de la impresión iónica en la estructura y rendimiento del material híbrido. Comparar el NIP-híbrido con los materiales impresos proporcionará una visión más clara del efecto de la plantilla en la formación de sitios de reconocimiento, asegurando evaluaciones precisas y significativas del material híbrido en pruebas de adsorción.

2.3.4 Caracterización de los materiales adsorbentes impresos y no impresos

Para asegurar la eficacia del polímero híbrido en aplicaciones de SPE, se llevará a cabo una rigurosa caracterización y evaluación. La espectroscopía FTIR se utilizará para identificar y confirmar los grupos funcionales del polímero, proporcionando detalles sobre su estructura química. La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) permitirá examinar la morfología y

estructura superficial del polímero, entregando información sobre la distribución y tamaño de las cavidades, así como la textura general del material. Además, se empleará la espectroscopía Raman para investigar las vibraciones moleculares del GO. Esta técnica complementará la información obtenida por FTIR y FESEM, ofreciendo una visión adicional sobre la estructura del material a nivel molecular y cómo las modificaciones en la estructura química influyen en sus propiedades funcionales.

2.3.5 Evaluación del desempeño de los materiales sintetizados como adsorbentes eficientes en el proceso de extracción de iones cobre

La evaluación del desempeño será aplicada a todos los materiales adsorbentes sintetizados en este estudio, incluidos tanto los polímeros impresos iónicamente como sus correspondientes controles (blancos de impresión) y el material adsorbente híbrido propuesto. Este análisis abarcará varios aspectos clave para tener una comprensión de las propiedades y capacidades de los materiales. Se abordarán los siguientes aspectos en la evaluación:

- **Estudio del pH:** Se determinará el rango óptimo de pH para la estabilidad y eficacia de los materiales sintetizados.
- **Estudio equilibrio de adsorción:** Se estudiará el equilibrio en el proceso de adsorción empleando modelos de isoterma como los de Langmuir y Freundlich, entre otros. Estos modelos permiten caracterizar el comportamiento del polímero en relación con la adsorción de iones.
- **Estudio Cinética de adsorción:** Se analizará la rapidez con la que el polímero adsorbe los analitos.
- **Estudio selectividad frente a iones interferentes:** Se evaluará la capacidad del polímero para distinguir entre iones objetivo y otros iones presentes en la muestra.
- **Estudio reutilización del adsorbente:** Se investigará cómo el rendimiento del polímero se mantiene a lo largo de múltiples ciclos de uso

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis y preparación de materiales adsorbentes

Todas las disoluciones se preparan con agua fresca grado milli Q, obtenida del desionizador a Synergy® (Merck). Todos los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente (20 °C).

Los reactivos utilizados en esta tesis se describen a continuación:

3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MPS) sigma aldrich (98%), Dimetilacrilato de etilenglicol (EDGMA) sigma aldrich (98%), Azobis(isobutironitrilo) (AIBN) sigma aldrich (0.2 M en tolueno), 4-vinilpiridina (4VP) sigma aldrich (95%), peróxido de hidrógeno (30%) Emsure® Merck, nitrato de cobre trihidratado Emsure® Merck, Grafito 325 mesh (99%) Sigma Aldrich, Metanol LiChrosolv® Merck, Ácido acético glacial (100%) Emsure® Supelco, Ácido Nítrico (65%) Emsure® Supelco, Ácido sulfúrico (98%) Emsure® Supelco, Nitrato de sodio (NaNO_3) Merck, permanganato de sodio de potasio Merck, K_2HPO_4 y KH_2PO_4 Emsure® Merck.

3.1.1 Síntesis de polímero impreso con iones de cobre (IIPs-Cu)

El procedimiento descrito a continuación detalla los pasos para la síntesis de polímeros de impresión iónica (IIPs), diseñados para generar cavidades selectivas que faciliten la adsorción de iones metálicos objetivo.

1. En un vial de reacción de 30 mL, se agregan 431 μL de 4-vinilpiridina (4VP) y 1 mL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 M en 10 mL de metanol. La mezcla de pre-polimerización se agita durante aproximadamente 1 hora para coordinar el monómero con la plantilla seleccionada.
2. A continuación, se añaden 3.77 mL de etilenglicol dimetacrilato (EDGMA) como agente entrecruzante y 1 mL de azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador a la mezcla. La solución se mantiene en agitación durante 30 minutos para asegurar una adecuada dispersión de los reactivos.

3. Después del tiempo de agitación, se sella el vial de reacción con un crimp-top y se burbujea argón a través de la mezcla durante 15 - 20 minutos para crear una atmosfera inerte. Posteriormente, el vial se coloca en un baño de silicona a 65 °C durante 24 horas para llevar a cabo la polimerización.
4. Una vez completada la reacción, el material polimérico se recoge mediante filtración y se lava exhaustivamente con abundante agua desionizada para eliminar el resto de los reactivos que no han reaccionado.
5. Los polímeros impresos se secan en un horno a 60 °C durante 24 horas. Finalmente, se procede a su molienda y tamizado para obtener partículas de tamaño uniforme, adecuado para su uso posterior. El material adsorbente obtenido se identifica como IIPs-Cu.
6. La síntesis de los materiales no impresos (NIP), empleados como blancos, debe llevarse a cabo siguiendo el mismo procedimiento detallado anteriormente, con la única diferencia que en este caso no se incorpora la plantilla de cobre, lo que permite obtener materiales sin sitios de reconocimiento artificiales.

3.1.2 Procedimiento elución de plantilla de Cobre

Para remover la plantilla y revelar el sitio de unión en el polímero impreso iónicamente (IIPs-Cu), se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se pesa 1 g del polímero obtenido en el procedimiento anterior en un tubo centrífuga de 50 mL. El IIPs-Cu se agita durante 30 minutos en 20 mL de una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10%.
2. Luego de la agitación, la mezcla se centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos. Este proceso permite que el polímero sedimente en el fondo del tubo centrífuga, facilitando la recolección del sobrenadante que contiene la plantilla.

3. El sobrenadante recuperado se reserva para la posterior cuantificación del contenido de la plantilla, garantizando la efectividad del proceso de eliminación de plantilla de cobre.
4. El procedimiento se repite varias veces hasta que el sobrenadante no presente trazas de cobre, lo que indica que la plantilla ha sido completamente eludida.

3.1.3 Síntesis de GO

El GO es una forma de grafeno modificada con grupos funcionales oxigenados distribuidos sobre su superficie. Para obtener GO a partir del grafito, un material económico y ampliamente disponible, es necesario realizar un proceso de oxidación utilizando agentes oxidantes fuertes. En este caso, se utilizó el método modificado de Hummers, que se describe a continuación:

1. Se colocan 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) en un vaso de precipitado grande (600 mL) y se ubica en un baño de agua/hielo a 0 °C. A continuación, se añade 1 g de grafito (Sigma Aldrich, malla 325). Una vez mezclado, se incorporan 0.5 g de nitrato de sodio (NaNO_3) y la mezcla se agita durante 30 minutos.
2. Transcurrido este tiempo, se agregan lentamente 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4). La adición debe realizarse de manera progresiva, utilizando una punta de espátula cada 15-25 minutos. La adición total de KMnO_4 debe durar alrededor de 4 horas, manteniendo la mezcla en el baño de agua/hielo. Al concluir la adición, la temperatura de la reacción se eleva a aproximadamente 30 °C.
3. Posteriormente, se añaden 50 mL de agua desionizada caliente gota a gota. En este punto, la temperatura de la mezcla se aumenta a 90 °C y se mantiene durante 1 hora.
4. Para eliminar el exceso de KMnO_4 no reaccionado, se agregan gradualmente 20 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%. Después de la adición, la solución se deja reposar durante 24 horas.

5. Finalmente, se realizan lavados sucesivos con agua desionizada hasta que el pH de la solución se encuentre entre 2 y 3, asegurando la eliminación de cualquier residuo de ácido o sales presente.

3.1.4 Síntesis de GO modificado con grupos vinil mediante MPS (GO/MPS)

Para incorporar grupos vinilo en la superficie del GO utilizando 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MPS) como agente silanizante, se siguió una metodología adaptada de procedimientos descritos en la literatura, con modificaciones para optimizar la ruta de funcionalización.

1. Se preparan 100 mL de una solución de metanol y agua (MeOH/H₂O) en una proporción 80:20 (v/v), y se ajusta el pH a un valor entre 3.5 y 4.5 utilizando ácido acético glacial.
2. De acuerdo con la cantidad de GO a funcionalizar, se utiliza la misma cantidad de MPS respecto al GO, en una relación 1:1 (p/p). Se añaden 100 µL de MPS a la solución de (MeOH/H₂O) y se agita magnéticamente durante 2 horas a 800 rpm y en condiciones ambientales.
3. En un vaso precipitado, se añaden 30 mL de agua desionizada y se dispersa la cantidad necesaria de GO utilizando ultrasonidos durante 10-20 minutos.
4. Se coloca el vaso con el GO dispersado en un baño de silicona sobre una placa calefactora, manteniendo la temperatura a 65 °C. Se añade gota a gota la solución de MPS preparada en el paso 2. Al finalizar el goteo, se mantiene agitando la mezcla a 65 °C durante 2 horas.
5. Transcurrido este tiempo, la solución se coloca en un horno a 120 °C durante 2 horas para favorecer la reticulación de las moléculas de silano. El GO funcionalizado se lava exhaustivamente primero con una mezcla de metanol y agua, y luego con agua desionizada, con el fin de eliminar cualquier residuo de MPS que no haya reaccionado.
6. Finalmente, se deja secar el material sintetizado en un horno a 60 °C durante 24 horas. El grafeno modificado resultante se denomina GO/MPS.

3.1.5 Síntesis material adsorbente híbrido: GO/MPS@IIPs-Cu

Para la síntesis del material adsorbente híbrido GO/MPS@IIPs-Cu, se siguió el siguiente procedimiento:

1. En un vial de reacción de 30 mL, se agregan 431 μL de 4-vinilpiridina (4VP) y 1 mL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 M en 5 mL de metanol. La mezcla de pre-polimerización se agita durante aproximadamente 1 hora para coordinar el monómero con la plantilla seleccionada.
2. Se selecciona la cantidad de GO/MPS a utilizar en función del material adsorbente que se deseaba sintetizar, manteniendo la proporción de polímero constante. En este estudio, se sintetizaron materiales adsorbentes híbridos utilizando 5, 10, 50 y 100 mg de GO/MPS, adaptando las cantidades según las necesidades de cada tipo de adsorbente.
3. La cantidad necesaria de GO modificado con MPS (GO/MPS), obtenido anteriormente, se agrega a 5 mL de metanol y se lleva a ultrasonidos durante 30 minutos para exfoliar las láminas de grafeno modificado y favorecer su dispersión en la solución.
4. A continuación, se añade a la mezcla de pre-polimerización los 5 mL de GO/MPS, 3.77 mL de etilenglicol dimetacrilato (EDGMA) como agente entrecruzante y 1 mL de azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador. La solución se mantiene en agitación durante 30 minutos para asegurar una adecuada dispersión de todos los reactivos.
5. Transcurrido el tiempo de agitación, se sella el vial de reacción con un crimp-top y se burbujea argón a través de la mezcla durante 15 - 20 minutos para crear una atmosfera inerte. Posteriormente, el vial se coloca en un baño de silicona a 65 °C durante 24 horas para llevar a cabo la polimerización.
6. Una vez completada la reacción, el material polimérico se recoge mediante filtración y se lava exhaustivamente con abundante agua desionizada para eliminar el resto de los reactivos que no han reaccionado.

7. Los polímeros impresos se secan en un horno a 60 °C durante 24 horas. Finalmente, se procede a su molienda y tamizado para obtener partículas de tamaño uniforme, adecuado para su uso posterior. Los materiales adsorbentes resultantes se rotulan como: GO/MPS@IIPs-Cu (5 mg GO), GO/MPS@IIPs-Cu (10 mg GO), GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO), GO/MPS@IIPs-Cu (100 mg GO).
8. La síntesis de los materiales no impresos (NIP), empleados como blancos, debe llevarse a cabo siguiendo el mismo procedimiento detallado anteriormente, con la única diferencia que en este caso no se incorpora la plantilla de cobre, lo que permite obtener materiales sin sitios de reconocimiento artificiales.

3.2 Evaluación de la eficiencia de extracción de iones cobre

3.2.1 Determinación del pH óptimo en la adsorción de iones Cu (II) sobre IIPs-Cu y GO/MPS@IIPs-Cu

Para determinar el efecto del pH en la etapa de adsorción de iones de Cu (II) sobre el polímero de impresión (IIPs – Cu) y el material híbrido (GO/MPS@IIPs – Cu) se realizaron los siguientes experimentos en lotes a una temperatura de 20°C. El procedimiento se describe a continuación:

1. Se pesan 30 mg del material adsorbente correspondiente y se colocaron en un tubo centrifuga de 50 mL. Luego se agregan 5 mL de agua desionizada y se somete la mezcla a ultrasonidos durante aproximadamente 5 minutos para dispersar el material adsorbente.
2. Se incorpora al tubo la cantidad adecuada de buffer para ajustar el pH al valor deseado. El intervalo de pH estudiado fue de 2 a 8.
3. Posteriormente, se añade una alícuota de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de 1000 ppm para obtener una concentración final de 20 ppm de Cu(II) en un volumen total de 20 mL. Se corrobora el pH con ayuda de un pH-metro.

4. La mezcla en el tubo centrifuga se agita a 400 rpm a temperatura ambiente durante 1 hora en un agitador orbital. Luego, se centrifuga la solución para precipitar el adsorbente.
5. Finalmente, el sobrenadante se filtra mediante una membrana Millipore de nylon de 0.45 μm . Las concentraciones de Cu(II) en los sobrenadantes obtenidos son determinadas mediante ICP-OES.

3.2.2 Estudio de la cinética de adsorción de iones Cu (II) en solución acuosa

La cinética de adsorción de iones Cu (II) sobre los materiales estudiados fue evaluada mediante experimentos en lote. Se optimizó el tiempo de adsorción adecuado para cada material. El procedimiento seguido para cada ensayo fue el siguiente:

1. Se masan 30 mg del material adsorbente correspondiente y se colocaron en un tubo de centrífuga de 50 mL. Posteriormente, se dispersaron en 5 mL de agua desionizada utilizando ultrasonido durante 5 minutos.
2. Se agregan 400 μL de una solución madre de Cu(II) con concentración de 1000 ppm, completando el volumen final de 20 mL (20 ppm Cu) con la solución tampón óptima previamente definida en el experimento de pH.
3. La mezcla resultante se agita en un agitador orbital a 400 rpm durante diferentes tiempos de contacto: 5, 10, 15, 30, 60 y 120 minutos.
4. Al finalizar cada intervalo de tiempo, la solución fue filtrada utilizando una membrana de nylon Millipore de 0.45 μm .
5. Las concentraciones de Cu(II) en los sobrenadantes filtrados son determinadas mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

3.2.3 Estudio equilibrio de adsorción

El estudio del equilibrio de adsorción de los iones Cu(II) sobre los materiales adsorbentes se realizó mediante experimentos en lote, con el propósito de identificar la concentración en la que los adsorbentes alcanzan su máxima

capacidad o saturación, proporcionando información clave sobre su eficacia y la capacidad de retención de los iones metálicos. A continuación, se describen los pasos seguidos en la realización de los experimentos.

1. Se pesan 30 mg del material adsorbente correspondiente y se colocaron en un tubo de centrifuga de 50 mL. Posteriormente, se dispersaron en 5 mL de agua desionizada utilizando ultrasonido durante 5 minutos.
2. Se agrega la alícuota correspondiente a una solución madre de Cu(II) con concentración de 1000 ppm, completando el volumen final de 20 mL con la solución tampón óptima.
3. La mezcla resultante es llevada a un agitador orbital a 400 rpm durante el tiempo de contacto óptimo, previamente definido en el experimento de cinética de adsorción.
4. Al finalizar el periodo de agitación, las soluciones son filtradas utilizando una membrana de nylon Millipore de 0.45 μm .
5. Las concentraciones de Cu(II) en los sobrenadantes filtrados son determinadas mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

3.2.4 Estudio de selectividad frente a iones competidores

En este experimento, se evaluó la selectividad del adsorbente híbrido y los polímeros impresos (IIPs) para el ion Cu(II) en presencia de iones metálicos (M) competidores, tales como Fe(II), Co(II) y Ba(II). La capacidad de reconocimiento selectivo es esencial para el diseño de adsorbentes especializados que puedan discriminar eficazmente entre diferentes metales en mezclas complejas. Para llevar a cabo esta evaluación, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron 30 mg del material sintetizado en un tubo de centrifuga de 50 mL, y luego se dispersaron en 5 mL de agua desionizada mediante ultrasonido durante 5 minutos.

2. Posteriormente, se añadió una alícuota de cada uno de los iones metálicos (M) completando un volumen final de 20 mL con la solución tampón óptima, determinada en experimentos previos. La concentración evaluada de cada ion metálico fue es de 20 ppm en soluciones binarias.
3. Cada mezcla fue agitada de manera constante a 400 rpm durante el tiempo óptimo establecido en experimentos anteriores, a temperatura ambiente (25°C).
4. Al finalizar el proceso de agitación, las soluciones fueron filtradas mediante una membrana de nylon de 0.45 μm (Millipore). Las concentraciones de los iones en la mezcla se determinaron mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

3.2.5 Estudio de reutilización de material adsorbentes

En este experimento, se evaluó la capacidad de reutilización de los materiales adsorbentes elaborados para la adsorción de iones Cu(II), mediante un protocolo de regeneración. Para ello, cada adsorbente fue sometido a ciclos consecutivos de adsorción y regeneración utilizando HNO_3 al 10% para desorber los iones de cobre retenidos.

Se llevaron a cabo un total de 8 ciclos, evaluando la capacidad de adsorción y eficiencia de regeneración en cada etapa, con el objetivo de determinar la estabilidad y rendimiento del adsorbente a lo largo de su uso repetido.

1. Se pesan 30 mg del material adsorbente correspondiente y se colocaron en un tubo de centrífuga de 50 mL. Posteriormente, se dispersaron en 5 mL de agua desionizada utilizando ultrasonido durante 5 minutos.
2. Se agrega la alícuota correspondiente a una solución madre de Cu(II) con concentración de 1000 ppm, completando el volumen final de 20 mL con la solución tampón óptima.

3. La mezcla resultante es llevada a un agitador orbital a 400 rpm durante el tiempo de contacto óptimo, previamente definido en el experimento de cinética de adsorción.
4. Al finalizar el periodo de agitación, las soluciones son filtradas utilizando una membrana de nylon Millipore de 0.45 μm .
5. Las concentraciones de Cu(II) en los sobrenadantes filtrados son determinadas mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
6. El adsorbente se regeneró con HNO_3 al 10% para eluir completamente los iones de cobre a 25 °C. Finalmente, el adsorbente regenerado se reutilizó para adsorber iones de cobre durante 8 ciclos de adsorción y regeneración, evaluando su eficiencia en cada ciclo.

3.3 Caracterización de materiales adsorbentes

3.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica ampliamente utilizada para la identificación cualitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos, que estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. La identificación de especies químicas ocurre debido a que esta técnica es sensible a la presencia de grupos funcionales presentes en las moléculas, los cuales tienen bandas de absorción características en el espectro IR. Mediante ella, se obtiene un espectro infrarrojo de absorción o emisión de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, a partir de la recolección simultánea de datos de alta resolución que son transformados matemáticamente.

La manera más común y sencilla de medir estos espectros es mediante el fenómeno de transmisión de la radiación infrarroja, sin embargo, a veces la muestra dispersa o absorbe dicha radiación, por lo tanto, se deben aplicar metodologías de reflectancia externa, tales como la de Reflexión Total Atenuada (ATR), que permitan llevar a cabo el análisis tanto de muestras sólidas como líquidas, y que no requieran gran énfasis en la preparación de la muestra. Este método de medida utiliza un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de

material transparente al infrarrojo (AgCl, Ge, haluros de talio, diamante, silicio, etc.) sobre el cual el haz incide en un extremo con un ángulo menor al ángulo crítico de modo que sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo. A pesar de la reflexión interna parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, este absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada.

Los espectros infrarrojos, tanto de los adsorbentes poliméricos, como del GO sintetizado, fueron obtenidos empleando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR) marca Thermo Scientific modelo Nicolet IS10. Para el análisis de las muestras se utilizó específicamente un accesorio de reflectancia total atenuada modelo Smart iRT, que permite observar el comportamiento de los sólidos en el infrarrojo registrando el espectro entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis basada en la dispersión inelástica de la luz, que permite obtener información detallada sobre la estructura molecular y las interacciones de los materiales. Cuando una muestra es irradiada con luz láser, la mayoría de los fotones se dispersan de manera elástica (efecto Rayleigh), pero una pequeña fracción de ellos experimenta cambios en su energía debido a interacciones con las vibraciones moleculares, rotacionales o de baja frecuencia de la muestra. Estos cambios de energía se manifiestan como desplazamientos en la longitud de onda de la luz dispersada, conocidos como desplazamientos Raman.

La espectroscopía Raman es especialmente valiosa en la caracterización de materiales debido a su capacidad para proporcionar información estructural a nivel molecular sin necesidad de un pretratamiento extenso de la muestra. Puede identificar fases cristalinas, evaluar tensiones internas, y detectar defectos o impurezas en materiales sólidos, líquidos y gaseosos. Además, es una técnica no destructiva y puede realizarse con alta resolución espacial, lo que la convierte en una herramienta fundamental para la investigación en ciencia de materiales, nanotecnología, y otras disciplinas relacionadas. Su capacidad para

estudiar interacciones moleculares en tiempo real también la hace indispensable en el desarrollo de nuevos materiales y en la monitorización de procesos industriales.

La caracterización de muestras y sustratos se realizó utilizando un equipo Renishaw modelo inVia con un láser de 532 nm.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy), es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra mediante las interacciones electrón-materia. A diferencia de la microscopía óptica convencional, esta técnica utiliza un haz de electrones para formar imágenes, permitiendo obtener información detallada sobre la morfología y topografía superficial de distintos materiales.

La técnica FESEM se utilizó para observar los cambios en la microestructura del material bajo diferentes condiciones experimentales y evaluar características superficiales como la morfología, disgregación, aglomeración y distribución de partículas. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo FESEM Thermo Scientific™, modelo Quattro S.

3.4 Instrumentación Analítica

3.4.1 Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES)

La técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) es un método analítico instrumental ampliamente utilizado para la detección y cuantificación de elementos en una variedad de muestras. En ICP-OES, la muestra es introducida en un plasma de argón altamente ionizado, que se genera mediante la aplicación de un campo electromagnético de alta frecuencia. Este plasma alcanza temperaturas extremadamente altas, provocando la excitación de los átomos y iones presentes en la muestra.

A medida que los átomos excitados regresan a su estado basal, emiten luz en longitudes de onda específicas, que son características de cada elemento. El espectro emitido es analizado por un detector, permitiendo identificar y cuantificar múltiples elementos simultáneamente, incluso en concentraciones muy bajas.

La ICP-OES es de gran importancia en la caracterización de materiales debido a su alta sensibilidad, precisión y capacidad para analizar una amplia gama de elementos, desde metales pesados hasta trazas de elementos en diversas matrices. Además, su capacidad para manejar grandes volúmenes de muestras y su velocidad de análisis la convierten en una herramienta esencial en campos como la geología, la metalurgia, el control ambiental, la industria farmacéutica y la investigación en materiales. Esta técnica es crucial para el control de calidad, la certificación de materiales, y el estudio de la composición elemental en procesos industriales y de investigación. Para este estudio, los análisis se realizaron utilizando un equipo ICP-OES Thermo Scientific iCAP PRO.

3.5 Evaluación de la eficiencia de adsorción

La eficiencia de un material adsorbente se define como su capacidad para retener una cantidad significativa del analito objetivo, como iones metálicos, en relación con su disponibilidad en la muestra, mientras se optimiza el uso de material y tiempo. Este parámetro resulta fundamental para evaluar el desempeño de diferentes adsorbentes en aplicaciones como la extracción en fase sólida (SPE), donde se busca maximizar la adsorción con un uso eficiente de recursos.

Por ejemplo, la eficiencia de un adsorbente en SPE puede evaluarse en términos de dos parámetros; la capacidad de adsorción (Q_e), que representa la cantidad de iones de cobre adsorbidos por unidad de masa del adsorbente, y el porcentaje de extracción, que indica la proporción de iones extraídos de la solución en relación con la cantidad total presente. Un adsorbente altamente eficiente no solo presenta una alta capacidad de adsorción y un elevado porcentaje de extracción, sino que también optimiza el uso de recursos, reduciendo el consumo de reactivos y energía, y favoreciendo un proceso más sostenible.

3.5.1 Estudio del pH óptimo en la extracción de iones Cu(II)

El pH es un factor determinante en la eficiencia de los materiales adsorbentes, ya que influye tanto en la ionización de los analitos presentes en la solución como en la naturaleza de las interacciones entre estos y el adsorbente. En el caso de los iones metálicos, como el cobre, el pH de la solución afecta directamente su estado de ionización, solubilidad y afinidad por los sitios activos del material adsorbente.

Estudiar el efecto del pH permite identificar el rango óptimo en el que el adsorbente exhibe su mayor capacidad de retención, optimizando así el proceso de adsorción. Este conocimiento es esencial para garantizar un uso eficiente de los recursos y mejorar el desempeño en aplicaciones específicas como la extracción en fase sólida (SPE). Determinar el pH óptimo no solo asegura un mayor aprovechamiento del adsorbente, sino que también permite diseñar procesos más efectivos y sostenibles, facilitando su implementación práctica.

La cantidad adsorbida (Q_e) se calculó utilizando la ecuación 1 [153]:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{w} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_o (mg L^{-1}) y C_e (mg L^{-1}) son las concentraciones iniciales y al equilibrio de ion metálico en la solución, respectivamente. V (L) es el volumen final de la solución acuosa y W (g) es la masa del adsorbente utilizado en el experimento.

3.5.2 Rendimiento de la extracción

En el contexto de la extracción en fase sólida (SPE), el rendimiento de la extracción se refiere a la cantidad o porcentaje de un analito que es efectivamente recuperado o extraído de una muestra mediante el proceso de adsorción sobre un material específico, en relación con la cantidad total del analito presente en la muestra original.

Por ejemplo, si se aplica un adsorbente para extraer iones de cobre de una solución y se logra recuperar un alto porcentaje de estos iones en la fase final del proceso, el rendimiento de la extracción sería considerado alto. Un rendimiento de extracción del 100% indicaría que todos los iones de cobre presentes en la muestra fueron capturados y recuperados por el adsorbente. Este término es crucial cuando se evalúa la eficacia de un nuevo material adsorbente, ya que un buen rendimiento indica que el material es capaz de capturar y liberar los analitos de manera eficiente y completa.

El rendimiento de extracción se cuantificó a través del porcentaje de extracción (%E), calculado mediante la ecuación 2 [153]:

$$\%E = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C_o (mg L^{-1}) y C_e (mg L^{-1}) son las concentraciones iniciales y al equilibrio de ion metálico en la solución, respectivamente.

3.5.3 Estudio de la Cinética de Adsorción

La comprensión de la cinética de adsorción es esencial para la optimización de adsorbentes en diversos procesos analíticos, así como para el desarrollo de nuevos adsorbentes que permitan alcanzar la mayor velocidad de adsorción posible. Dado que este proceso está influenciado por el tiempo, conocer su velocidad es clave para diseñar y evaluar adsorbentes eficaces. El estudio cinético permite determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción, considerando el material utilizado y las condiciones específicas de operación. Además, ofrece información sobre los desplazamientos moleculares y las interacciones que ocurren en la superficie del adsorbente[154].

En general, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, el modelo de Ho de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich se utilizan comúnmente como aproximaciones simplificadas en el estudio de la dinámica de adsorción.

La capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto (Q_t) se calculó empleando la siguiente ecuación [153]:

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{w} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde C_o (mg L^{-1}) y C_t (mg L^{-1}) son las concentraciones iniciales y al tiempo de equilibrio del ion metálico en la solución, respectivamente. V (L) es el volumen final de la solución acuosa y W (g) es la masa del adsorbente utilizado en el experimento.

3.5.4 Modelización de la Cinética de Adsorción

Para predecir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción y entender el mecanismo de la reacción, es fundamental utilizar ecuaciones de velocidad que describan el sistema de adsorción. Diversos modelos cinéticos se aplican para caracterizar el transporte del adsorbato dentro de las partículas del adsorbente. Estos modelos permiten determinar parámetros cinéticos como la constante de velocidad y la cantidad máxima adsorbida en equilibrio, los cuales dependen en gran medida del tipo de material adsorbente utilizado.

En el caso de materiales adsorbentes porosos, las superficies adsorbentes no son uniformemente accesibles. La velocidad de adsorción en estos materiales está influenciada tanto por el proceso de adsorción como por la velocidad de difusión del adsorbato a través de los poros [154].

A continuación, se detallan las características de tres modelos cinéticos ampliamente reconocidos en la literatura: el modelo de pseudo-primer orden, el modelo de pseudo-segundo orden y el modelo de Elovich.

3.5.4.1 Modelo de Pseudo-Primer Orden

El modelo de pseudo-primer orden (PFO), también conocido como modelo de Lagergren, se ha desarrollado para describir la adsorción en fase líquida. Este modelo es aplicable a diversos sistemas líquido-sólido y propone que la velocidad

de adsorción en un tiempo t es proporcional a la diferencia entre la cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) y la cantidad adsorbida en ese momento (Q_t) [155].

El modelo es aplicable principalmente durante los primeros minutos del proceso de adsorción y sugiere que la adsorción es un proceso reversible. Según este modelo, la velocidad de adsorción es mayor cuando el sistema está lejos del equilibrio. La expresión diferencial del modelo se describe mediante la siguiente ecuación[156]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- k_1 es la constante de velocidad para la cinética de pseudo-primer orden (min^{-1}).
- Q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg g^{-1}).
- Q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo t (mg g^{-1}).

La integración de la ecuación bajo las condiciones de contorno $t=0$ con $q_t=0$ y $t=t$ con $q_t=q_t$ dan lugar a la ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación 5}$$

La forma linealizada del modelo de PFO es la siguiente:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 6}$$

3.5.4.2 Modelo de Pseudo-Segundo Orden

El modelo de pseudo-segundo orden (PSO) es frecuentemente utilizado en estudios de adsorción. Este modelo se ha aplicado a la adsorción en carbón activado, arcillas y otros adsorbentes. Según Ho Y., *et al* (2005) [156] el modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- La adsorción ocurre en sitios localizados y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La velocidad de desorción es despreciable en comparación con la velocidad de adsorción.
- El máximo de adsorción corresponde a la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

En este caso, la cinética de la quimisorción de pseudo-segundo orden se puede expresar como sigue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

- k_2 es la constante de velocidad para la cinética de pseudo-segundo orden (g/min·mg).
- Q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg g⁻¹).
- Q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo t (mg g⁻¹).

Integrando la ecuación entre los momentos iniciales (t=0, q_t=0) y finales, se obtiene la siguiente relación[155]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Ecuación 8}$$

En su forma linealizada

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 9}$$

3.5.4.3 Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich se utiliza para describir la adsorción química en adsorbentes que presentan heterogeneidad[33]. Este modelo es particularmente

útil para sistemas en los que los sitios de adsorción no son homogéneos. La ecuación de Elovich se expresa generalmente de la siguiente manera[157]:

$$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-bq_t} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

- q_t es la capacidad de adsorción en el instante t (mg g^{-1}).
- a es la tasa de adsorción inicial (mg/g/min).
- b es la constante de desorción (g mg^{-1}), relacionada con la extensión de la cobertura de superficie y con la energía de activación para la quimisorción.

Integrando la ecuación anterior, considerando $q_0 = 0$, se obtiene [155]:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad \text{Ecuación 11}$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(abt) = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad \text{Ecuación 12}$$

En la última década, el modelo de Elovich se ha utilizado para representar la adsorción en sistemas líquido-sólido. La Ecuación (11) es la forma más comúnmente aplicada del modelo de Elovich y ha sido utilizada con éxito para modelar la adsorción de iones metálicos y contaminantes orgánicos en adsorbentes.

3.5.5 Estudio del equilibrio de adsorción

La cantidad de analito adsorbido se evalúa utilizando isothermas de equilibrio experimentales. A una temperatura específica, se establece un equilibrio entre la cantidad de analito adsorbido por el adsorbente y la concentración final del analito en la solución. Esta relación, descrita por la isoterma de adsorción, explica los fenómenos e interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

En estudios experimentales de adsorción, se suele correlacionar la cantidad de analito adsorbido por el sólido en equilibrio (Q_e , expresado en mg L^{-1}) con la concentración de soluto en equilibrio en la fase líquida (C_e , en mg L^{-1}). Posteriormente, estos datos experimentales se ajustan a modelos matemáticos que buscan representar adecuadamente las isothermas de adsorción. Este modelado permite predecir el rendimiento del proceso de adsorción, ofreciendo información sobre la capacidad del adsorbente, el mecanismo de adsorción y la evaluación general del proceso.

3.5.5.1 Principales tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la fase líquida a temperatura constante. Según Brunauer S., *et al* (1943) [158], las isothermas se pueden clasificar en cinco tipos (de tipo I a tipo V), que describen diferentes comportamientos de adsorción, desde la adsorción en monomodal (tipo I) hasta la adsorción en superficies más complejas con interacciones más significativas (tipo V). Por otro lado, Giles C., *et al* (1974) [159] propusieron una clasificación similar basada en la forma de las curvas de adsorción, clasificando las isothermas en distintas categorías según su forma y características.

3.5.5.2 Clasificación isothermas - Brunauer *et al.* (1943)

Según Brunauer S., *et al* (1943) [158] la mayoría de las isothermas de adsorción observadas pueden clasificarse en cinco tipos:

- **Las isothermas de tipo I** son típicas de una adsorción en monocapa o corresponden al llenado de microporos con saturación cuando el volumen disponible está completamente lleno. Este tipo de isothermas es característico de la adsorción en carbones microporosos y zeolitas.
- **Las isothermas de tipo II** corresponden generalmente a la adsorción en multicapas sobre superficies no microporosas o a una combinación de una isoterma de tipo I y una de tipo II (llenado de microporos seguido de una adsorción en multicapas sobre una superficie externa).
- **Las isothermas de tipo III** indican la formación de capas polimoleculares desde el inicio de la adsorción. Reflejan una falta de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, y unas interacciones adsorbato-adsorbato relativamente fuertes.
- **La isoterma de tipo IV** puede resultar de la formación de dos capas sucesivas de adsorbato en la superficie del sólido cuando las interacciones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del sólido son más fuertes que las interacciones entre las moléculas adsorbidas. En este caso, los sitios de adsorción de la segunda capa comienzan a llenarse solo cuando la primera capa está casi completa.
- **La isoterma de tipo V** refleja la existencia de interacciones intermoleculares importantes (fuerte interacción entre los adsorbatos), mientras que la interacción entre las moléculas de adsorbato y el sólido es débil.

En la Figura 27 se muestra la clasificación de isothermas de adsorción según Brunauer, que abarca cinco tipos principales (Tipo I a V). Estos tipos describen diferentes comportamientos de adsorción dependiendo de las características del adsorbente y la interacción con el adsorbato.

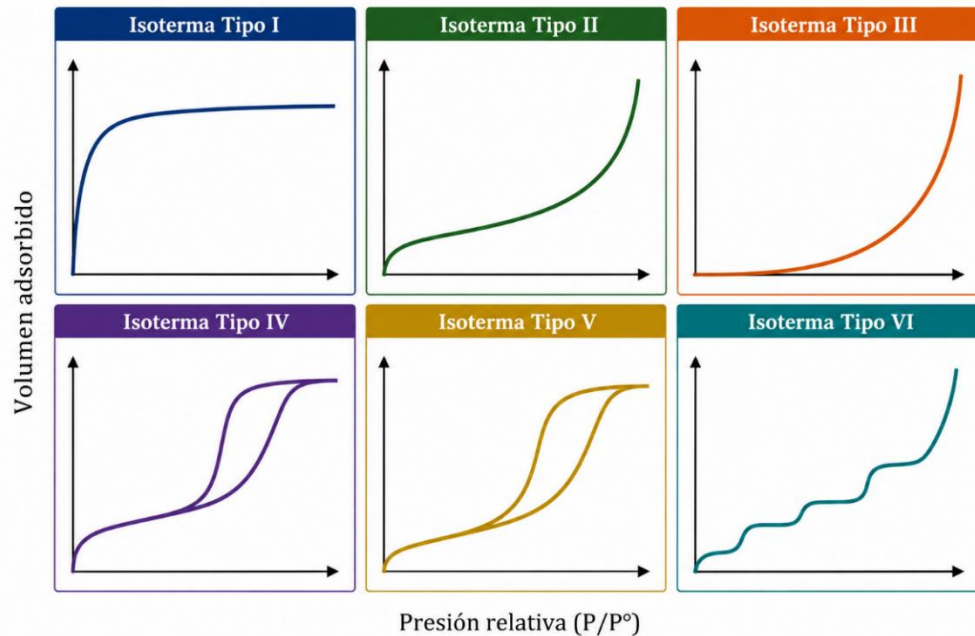


Figura 27: Tipos de Isotermas según Brunauer et al (1943)

3.5.5.3 Clasificación isotermas - Giles et al. (1974)

Giles C., et al (1974) [159] propusieron una clasificación de las isotermas de adsorción basada en la forma y la pendiente inicial de la curva de adsorción. Limousin G., et al (2007) [160] presentaron una síntesis más detallada de esta clasificación en la cual se describen cuatro casos particulares como las principales formas de isotermas observadas con más frecuencia: la forma H (alta afinidad), la forma L (Langmuir), la forma C (partición constante) y la forma S (sigmoidea). Estas formas describen distintos comportamientos de adsorción según las características del sistema.

En la Figura 28, se observan las principales isotermas de adsorción que describen el comportamiento de los adsorbentes frente a diferentes concentraciones del adsorbato. Estas isotermas reflejan cómo la cantidad adsorbida varía en función de la concentración del soluto a temperatura constante, mostrando distintos tipos de interacción entre el adsorbato y el adsorbente [161].

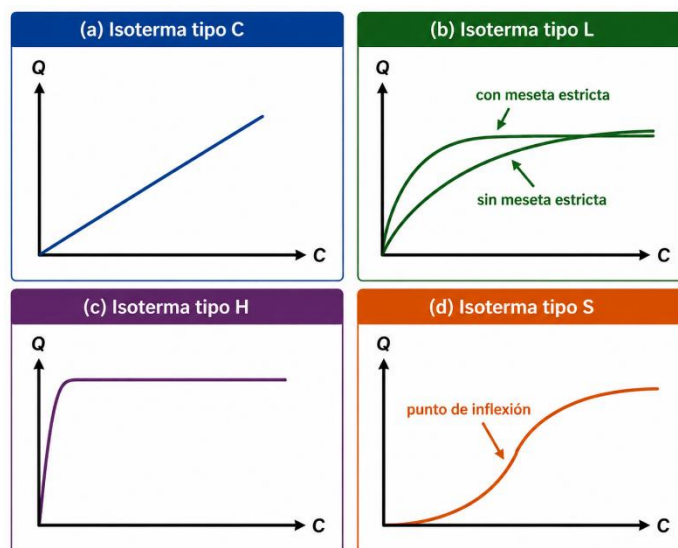


Figura 28: Clasificación de las principales isothermas de adsorción según Limousin G., et al (2007)

A continuación, se describen las principales características de cada una de estas isothermas, detallando el comportamiento y las interacciones del adsorbato con el adsorbente en función de la concentración del soluto[159].

- **Las formas L y H** son las más comunes, especialmente en el caso de la adsorción de compuestos orgánicos en solución acuosa sobre carbones activados. La forma H es un caso particular de la forma L, donde la pendiente inicial es muy elevada. Esto ocurre cuando el soluto exhibe una fuerte afinidad por el sólido.
- **La forma L** correspondería más bien a bajas concentraciones de soluto en agua. La isoterma tiene una forma convexa, lo que sugiere una saturación progresiva del sólido. Cuando C_e tiende a cero, la pendiente de la isoterma es constante.
- **La forma S** presenta un punto de inflexión que revela al menos dos mecanismos de adsorción. Este es el caso, por ejemplo, cuando primero se adsorbe una capa de soluto y luego la adsorción de una o más capas adicionales se vuelve favorecida.

- **La forma C** es una línea recta que pasa por cero, lo que significa que la relación q_e/C_e (llamado coeficiente de distribución K_d) es constante. A bajas concentraciones, muchos sistemas se comportan de esta manera, especialmente cuando la ecuación de Langmuir es un modelo adecuado para los procesos de sorción.

3.5.6 Modelización de las isothermas de adsorción

Se han desarrollado diversos modelos matemáticos para estudiar el equilibrio de la adsorción, los cuales se basan en isothermas que describen la distribución del adsorbato entre la fase líquida y sólida en equilibrio. Estas isothermas proporcionan una relación matemática que correlaciona la concentración del adsorbato en la fase líquida con la cantidad adsorbida en la fase sólida, bajo diversas condiciones experimentales como pH, temperatura y concentración.

Los modelos permiten evaluar el rendimiento del adsorbente y determinar la capacidad de adsorción, proporcionando información sobre la idoneidad de un adsorbato específico para un adsorbente determinado.

Entre los modelos más comunes se incluyen:

- Modelos de dos parámetros, como los de Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin-Radushkevich.
- Modelos de tres parámetros, como Langmuir-Freundlich, Langmuir generalizado, Toth y Redlich-Peterson.

En términos generales, el modelo de Langmuir es ideal para la adsorción en monocapa, mientras que la isoterma de Freundlich describe la adsorción en multicapa con predominancia de interacciones físicas[86]. Por otro lado, la isoterma BET es más adecuada para describir la adsorción en multicapas, y la isoterma Dubinin-Radushkevich se emplea para evaluar la energía libre aparente y estudiar la especificidad de la adsorción en función de la porosidad.

A continuación, se detallan las características principales de cada uno de estos modelos, incluyendo los modelos matemáticos no lineales, los coeficientes asociados a cada uno y la descripción del mecanismo de adsorción.

3.5.6.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir define que la capacidad del adsorbente ocurre debido a la presencia de una sola capa (monocapa) de adsorbato en la superficie del adsorbente. Este tipo de isoterma se basa en cuatro suposiciones[162]:

1. Las moléculas se adsorben en un sitio fijo (el sitio de reacción en la superficie del adsorbente).
2. Cada sitio puede "retener" una molécula de adsorbato.
3. Todos los sitios tienen la misma energía.
4. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas y los sitios circundantes. El proceso de adsorción forma una monocapa.

El modelo de isoterma de Langmuir está representado por la ecuación 13 [162,163]:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{Ecuación 13}$$

Dónde: Q_e es la cantidad de moléculas de adsorbato adsorbidas por gramo de adsorbente (mg g^{-1}), Q_{max} es la capacidad de la monocapa del adsorbente (mg g^{-1}), C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}), y K_L es la constante de adsorción de Langmuir.

El factor importante en el isoterma de Langmuir es la constante adimensional o factor de separación (R_L) que se expresa mediante la ecuación 14:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 14}$$

Según el valor obtenido para el factor de separación se realiza la siguiente interpretación[86]:

- $RL > 1$, proceso de adsorción desfavorable (permite que ocurra el proceso de adsorción, la mayoría de los procesos de desorción ocurren).
- $RL = 1$, proceso de adsorción lineal (dependiendo de la cantidad adsorbida y la concentración de adsorbato).
- $RL = 0$, proceso de adsorción irreversible (adsorción fuerte).
- $0 < RL < 1$, proceso de adsorción favorable (adsorción normal).

3.5.6.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe un tipo de adsorción física en el que la adsorción ocurre en varias capas y los enlaces no son fuertes (multicapa). La isoterma de Freundlich también asume que los sitios de adsorción son heterogéneos. La relación empírica para expresar el isoterma de Freundlich se da en la ecuación 15 [162,163]:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde K_f es la constante de Freundlich, C_e es la concentración de adsorbato en condiciones de equilibrio (mg L^{-1}), Q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de adsorbente (mg g^{-1}), y n es el valor que indica el grado de linealidad entre la solución de adsorbato y el proceso de adsorción.

El valor de n se describe de la siguiente manera:

- $n = 1$, adsorción lineal.
- $n < 1$, proceso de adsorción con interacción química.
- $n > 1$, proceso de adsorción con interacción física.
- $0 < 1/n < 1$ proceso de adsorción favorable
- $1/n > 1$ proceso de adsorción cooperativa.

3.5.6.3 Isoterma Sips

La isoterma de Sips es un modelo híbrido que combina los principios de los modelos de Langmuir y Freundlich, desarrollado para predecir la adsorción en sistemas heterogéneos y superar las limitaciones que presenta la isoterma de Freundlich a concentraciones crecientes de adsorbato. A bajas concentraciones, la isoterma de Sips se comporta como la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones predice la formación de una monocapa, similar a la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, la isoterma de Sips se utiliza específicamente para describir la adsorción en sistemas de monocapa [164].

La ecuación del isoterma Sips se presenta en la ecuación 16[155]:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_s \cdot C_e^m}{(1 + K_s \cdot C_e^m)} \quad \text{Ecuación 16}$$

Dónde: Q_{max} es la capacidad de la monocapa del adsorbente (mg g^{-1}), C_e es la concentración de adsorbato en condiciones de equilibrio (mg L^{-1}), Q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de adsorbente (mg g^{-1}), K_s es la constante de equilibrio de adsorción y m está relacionado como parámetro de disociación.

3.5.6.4 Isoterma de Dubinin–Radushkevich (D–R)

El isoterma Dubinin-Radushkevich describe el proceso de adsorción en adsorbentes que presentan una estructura de poros o una superficie heterogénea, y se utiliza para expresar la energía libre de adsorción [164]. La hipótesis de llenado de microporos se basa en el hecho de que el potencial de adsorción es variable y que la entalpía libre de adsorción depende del grado de saturación de los poros [165].

La ecuación del isoterma Dubinin-Radushkevich se presenta en la ecuación 17[155]:

$$Q_e = Q_{max} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{Ecuación 17}$$

Dónde: Q_e (mg g^{-1}) es la cantidad adsorbida en equilibrio, y Q_{max} es la capacidad teórica de saturación (mg g^{-1}). β (mol^2/kJ^2) es una constante relacionada con la energía de adsorción, y ε es el potencial de Polanyi (J/mol) dado por:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

Dónde: R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), y T (K) es la temperatura absoluta.

Para conocer la energía libre de adsorción por molécula de adsorbato, se calcula E . “ E ” es la energía libre media de adsorción por molécula del adsorbato durante su transferencia a la superficie del sólido, y se puede determinar mediante la ecuación 19[165]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Ecuación 19}$$

La energía media de adsorción (E) calculada utilizando la isoterma D–R proporciona información importante sobre las propiedades del proceso de adsorción. Según el valor de E , se puede distinguir:

- $E < 8 \text{ kJ/mol}$: el proceso de adsorción es de naturaleza física.
- E entre 8 y 16 kJ/mol : el intercambio iónico es el factor dominante (adsorción química).
- $E > 16 \text{ kJ/mol}$: la adsorción está dominada por la difusión intraparticular.

3.5.6.5 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin se basa en la hipótesis de que el calor de adsorción debido a las interacciones con el adsorbato disminuye linealmente con el grado de cobertura durante la adsorción en fase gaseosa [165].

El isoterma de Temkin se basa en tres postulados:

- El calor de adsorción disminuye linealmente con el aumento de la cobertura superficial del adsorbente.
- El proceso de adsorción asume una distribución uniforme de la energía de enlace en la superficie del adsorbente.
- La interacción de adsorción involucra la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Este modelo ha sido utilizado en fase líquida, representando por la ecuación 20[155,165]:

$$Q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde: B_T es la constante de calor de adsorción (si $B_T < 8$ kJ/mol, el proceso de adsorción ocurre de manera física), A_T es la constante de equilibrio de enlace, y T es la temperatura absoluta.

3.5.7 Validación de las isotermas (cálculo de errores)

El ajuste de los modelos de isotermas y el análisis de las cinéticas de adsorción en los datos experimentales suelen realizarse mediante regresión lineal, una herramienta práctica y ampliamente empleada para establecer la relación de mejor ajuste, cuantificar la distribución de los materiales adsorbidos, validar la precisión de las predicciones del modelo y analizar cuantitativamente el sistema de adsorción. Sin embargo, el uso de enfoques más avanzados, como la estimación de parámetros y la minimización de errores mediante mínimos cuadrados, ofrece mayor robustez. Un error elevado indica discrepancias significativas entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo, mientras que un error bajo refleja una mayor concordancia.

Para determinar el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales, se utilizaron el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba estadística de chi-cuadrado (χ^2). Esta prueba se define como la suma de los cuadrados de las

diferencias entre los valores experimentales y los calculados por el modelo, dividida por los valores calculados. La correspondiente ecuación a χ^2 se expresa como sigue [156]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(y_e - y_c)^2}{y_c} \quad \text{Ecuación 21}$$

Dónde: y_e es el valor experimental y y_c el valor calculado mediante la ecuación matemática.

En esta tesis, el ajuste de los modelos se realizó mediante regresión no lineal, en la minimización de chi-cuadrado. La selección del modelo más adecuado se basa en criterios de mejor ajuste y menor error registrado. Para el procesamiento de los datos, se utilizó el software OriginPro 2024.

3.6 Estudio de selectividad frente a iones competidores

La selectividad de un material adsorbente es clave para evaluar su desempeño en la retención de un analito específico en medio de otros iones que puedan competir por los mismos sitios activos. En sistemas complejos, como aguas naturales o muestras industriales, múltiples iones metálicos suelen estar presentes, lo que puede interferir en la capacidad del material para adsorber de forma selectiva el ion de interés.

Un análisis de selectividad frente a iones competidores permite comprender cómo se comporta el adsorbente cuando diferentes especies compiten por los mismos sitios de adsorción. Este estudio es esencial para determinar la eficiencia del material en discriminar entre los iones presentes, favoreciendo la adsorción del analito objetivo, como los iones de cobre. Mantener un rendimiento elevado en estas condiciones es fundamental para su aplicación en procesos como la extracción en fase sólida (SPE), donde la alta selectividad mejora la pureza del analito recuperado y reduce la interferencia de otras especies [166].

Los coeficientes de distribución (K_d) y el coeficiente de selectividad (k), se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones [166]:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)V}{C_e \cdot W} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$k = \frac{K_d(\text{Cu(II)})}{K_d(\text{M(II)})} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Dónde: C_o (mg L^{-1}) y C_e (mg L^{-1}) representan las concentraciones iniciales y al equilibrio de iones metálicos dadas en solución, respectivamente. K_{d1} y K_{d2} son los coeficientes de distribución de los iones de Cu(II) y los iones metálicos competitivos M(II) , respectivamente.

3.7 Estudios de Reutilizabilidad

La reutilización de un material adsorbente es un factor esencial para evaluar su eficiencia y sostenibilidad a largo plazo. Un adsorbente que puede ser reutilizado en múltiples ciclos de adsorción y desorción sin perder significativamente su capacidad o selectividad contribuye a la reducción de costos operativos y al menor impacto ambiental. Este aspecto resulta especialmente relevante en procesos como la extracción en fase sólida (SPE), donde la reutilización del material optimiza los recursos y disminuye el desperdicio.

El análisis de la reutilización implica someter al adsorbente a varios ciclos de uso para determinar si su estructura y rendimiento permanecen estables con el tiempo. Un material que conserve su capacidad de adsorción tras múltiples ciclos de regeneración es más adecuado para aplicaciones prácticas. La capacidad de reutilización es un indicio de la durabilidad del material, y su optimización es fundamental para desarrollar procesos de adsorción más rentables y ambientalmente sostenibles.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los principales resultados y discusiones obtenidas a lo largo de esta tesis doctoral. Inicialmente, se abordará la caracterización de los materiales adsorbentes sintetizados, IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II), utilizando técnicas avanzadas como FTIR, Raman y FESEM para evaluar sus propiedades estructurales y superficiales.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos al evaluar la eficiencia de estos materiales como adsorbentes en extracción en fase sólida (SPE). Se realizará un análisis de la cinética utilizando modelos como el de primer orden, segundo orden y Elovich para estudiar la dinámica de adsorción. Además, se discutirán las isothermas de adsorción correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, con énfasis en su aplicabilidad en sistemas de adsorción monocapa y multicapa. También se incluye un análisis del comportamiento del material frente a iones competidores, evaluando su selectividad y su capacidad de reutilización tras varios períodos de uso.

4.1 Caracterizaciones materiales adsorbentes por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

4.1.1 Análisis espectroscópico por FTIR para polímeros de impresión con iones de cobre

El monómero de 4-vinilpiridina se utilizó como monómero complejante debido a la presencia del grupo piridina, que tiene una alta afinidad por los iones metálicos. El monómero 4VP se coordina con el ion de cobre (II), entrecruzando sus cadenas con EGDMA mediante polimerización radicalaria. La fórmula molecular del polímero impreso con Cu (II) se presenta esquemáticamente en la Figura 29.

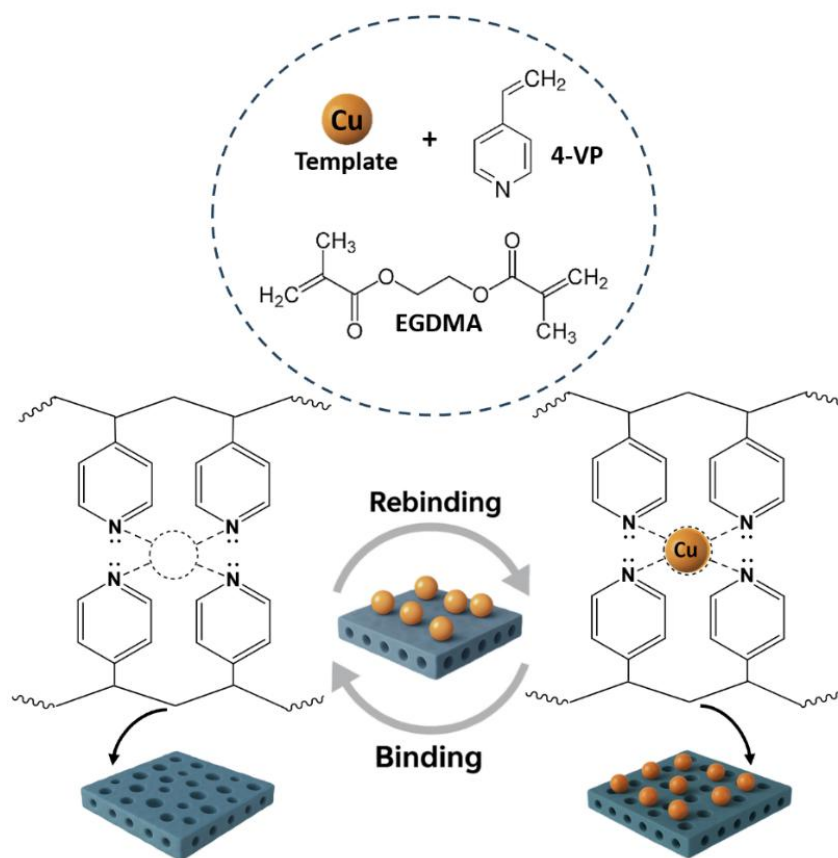


Figura 29: Esquema general de la síntesis del polímero impreso diseñado.

Para confirmar la formación del polímero impreso con iones de cobre, se realizó una espectroscopia ATR-FTIR, la cual se presenta en la Figura 30.

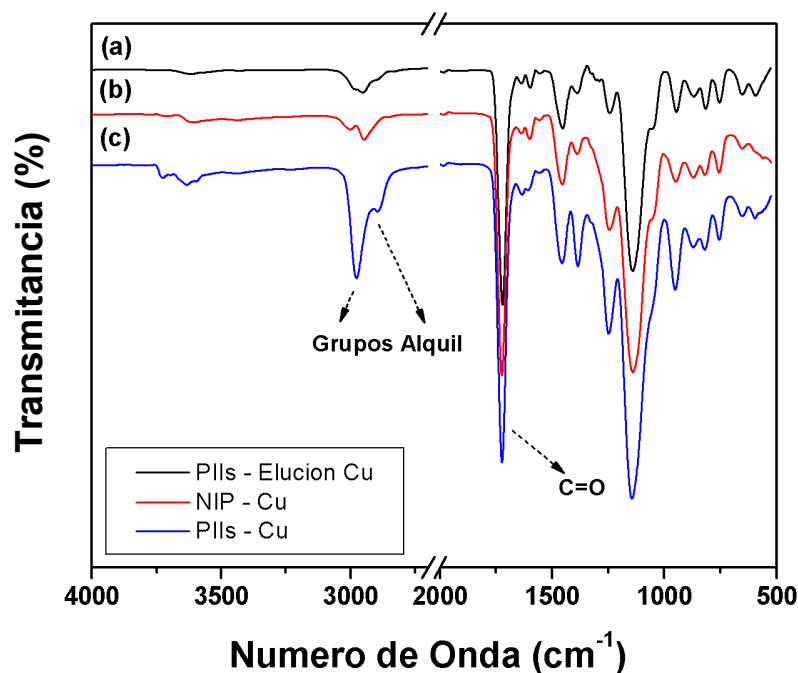


Figura 30. Espectro ATR-FTIR para (a) Polímero luego de la elución de la plantilla (b) Polímero no impreso (NIP) (c) Polímero con impresión de iones de cobre (IIPs-Cu)

El análisis del espectro ATR-FTIR de los materiales muestra importantes diferencias y características específicas que permiten identificar los grupos funcionales clave presentes en el polímero impreso iónicamente (IIPs), el polímero no impreso (NIP) y el IIPs tras la elución con ácido nítrico al 10%.

Los picos a 2924 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo metileno y el enlace carbonilo (C=O), respectivamente, característicos de la configuración éster presente en el entrecruzante EGDMA, en línea con estudios previos,[160,167,168].

Por otro lado, las vibraciones características del anillo de piridina se observan en la región $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. En particular, los picos a 1556 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} se

atribuyen al estiramiento C=N, mientras que los picos en 1415 cm^{-1} y 1458 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo de piridina. Estos picos son consistentes con la formación de interacciones específicas entre los iones Cu(II) y los sitios activos del polímeros [169,170].

Las vibraciones de estiramiento C-N, presentes en la región $1266\text{--}1382\text{ cm}^{-1}$, se observan a 1250 cm^{-1} , la cual disminuye su intensidad en ausencia de iones de cobre, lo que concuerda con literatura relevante [171,172].

En la Figura 31, se entrega una ampliación del espectro FTIR para IIPs-Cu entre los 1650 y 850 cm^{-1} .

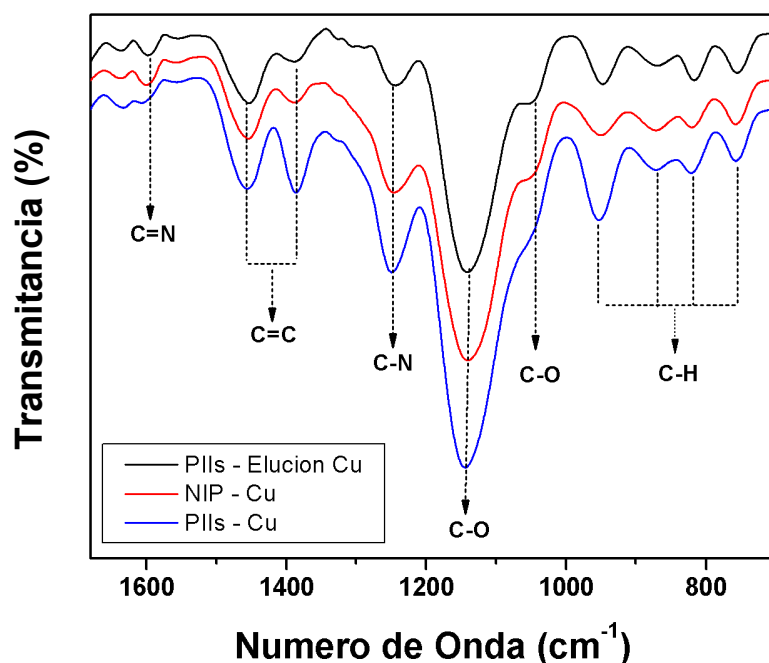


Figura 31: Ampliación espectro ATR-FTIR para polímero de impresión

La interpretación del espectro ATR-FTIR confirma que los enlaces C=N y C=C asociados al anillo de piridina presentan intensificaciones al interactuar con iones Cu(II), indicando la formación de complejos de coordinación entre el polímero impreso (IIPs) y el ion metálico [173]. En particular, la banda localizada alrededor de 1622 cm^{-1} , ausente en el espectro del polímero no impreso (NIP),

se atribuye a la interacción Cu(II)-piridina, como se ha reportado en otros estudios que asocian este pico a enlaces específicos Cu(II)-piridina [174].

Las bandas correspondientes al enlace C-O, observadas típicamente en la región de 1200-1000 cm^{-1} , reflejan las vibraciones de estiramiento del enlace éter (-C-O-) en la estructura química. Esta señal aparece a los 1145 cm^{-1} lo que confirma la presencia de EGDMA (etilenglicol dimetacrilato) en el material analizado. Las deformaciones fuera del plano del enlace C-H se detectan en la región 950-800 cm^{-1} , con bandas específicas en 950 cm^{-1} , 874 cm^{-1} y 814 cm^{-1} , representativas de la flexión C-H del anillo aromático [157].

El análisis del espectro tras la elución con ácido nítrico al 10 % evidencia la estabilidad estructural del polímero impreso. No se observaron perturbaciones significativas ni alteraciones relevantes en las bandas características del FTIR, lo que sugiere que el proceso de extracción no afecta de manera importante la integridad de la red polimérica [125]. Este comportamiento resulta favorable para aplicaciones prácticas, ya que permite la reutilización del adsorbente sin comprometer significativamente su capacidad de retención. La Figura 34 presenta una propuesta de la estructura química del polímero de impresión iónica, destacando las posibles interacciones responsables de la selectividad hacia los iones metálicos, mientras que la Tabla 4 resume las principales bandas características y asignaciones FTIR asociadas a los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados [175].

Tabla 4. Bandas características y asignaciones FTIR correspondientes a grupos funcionales de interés presentes en los materiales sintetizados, incluyendo señales típicas asociadas a estructuras aromáticas, grupos éster y anillos piridínicos .

Compuestos Aromáticos	
Número de onda (cm^{-1})	Asignaciones
3100 – 3000	C–H stretching (anillo); –C–H alifáticos
1750 – 1730	Vibración de estiramiento C=O (éster)

1600 – 1500	Vibración de estiramiento C=N
1500 – 1400	Vibraciones de estiramiento C-C (anillo piridinico)
1382 – 1266	C-N (anillo piridinico)
1210 – 1160	Tensión C-C(O)-O (éster saturado)
1100 – 1030	Tensión O-C-C (éster saturado)

Numero de Onda (cm ⁻¹)	Asignación
------------------------------------	------------

Aromáticos

3100 – 3000	C-H stretching
1600 – 1430	C=C stretching
1275 – 1000	C-H bending (en el plano)
900 – 690	C-H bending (fuera del plano)

Éster

1750 – 1730	Alifático C=O stretching
1210 – 1160	Alifático C-C-O stretching
1100 – 1030	Alifático O-C-C stretching

Piridina

1615 – 1565	C=N stretching, C=C stretching
1360 – 1250	C-N stretching

4.1.2 Análisis espectroscópico por FTIR para GO

La espectroscopía FTIR es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización del GO. De acuerdo con la literatura, los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del GO incluyen grupos hidroxilo (-OH), carbonilo (C=O) y epoxi (C-O-C) [176]. La Figura 32 presenta una propuesta

de la estructura química del GO, mientras que la Figura 33 muestra el espectro FTIR obtenido para este material.

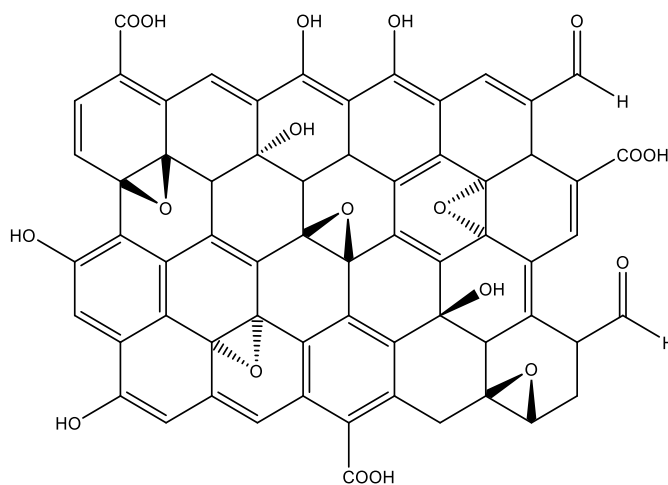


Figura 32: Propuesta de la estructura química del GO

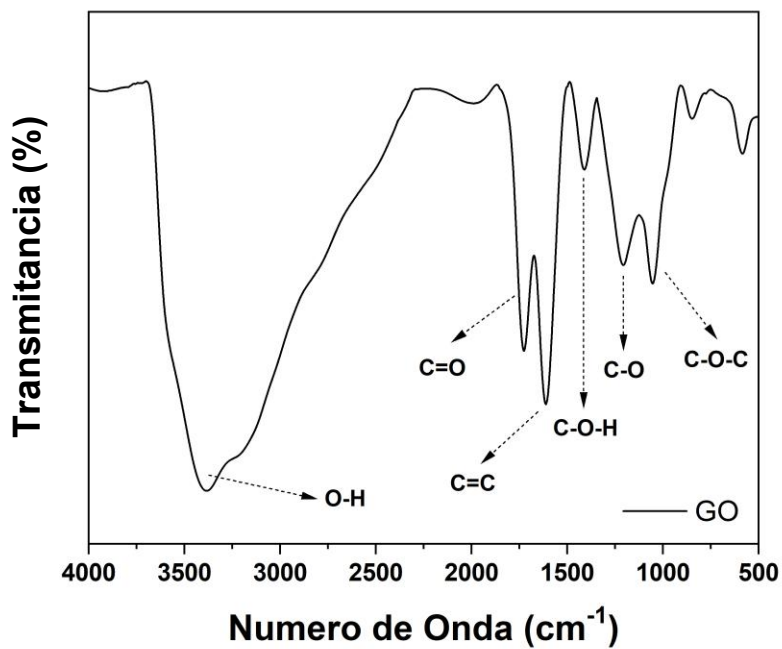


Figura 33: Espectro FTIR obtenido para el GO

En el espectro FTIR correspondiente al GO se observa una banda de absorción a 3376 cm^{-1} , atribuida a grupos hidroxilo y al agua adsorbida sobre la superficie del material. La banda observada a 1734 cm^{-1} fue asignada a grupos carbonilo, mientras que la señal ubicada en 1598 cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlaces C=C asociadas a estructuras aromáticas [177]. Asimismo, la señal a 1211 cm^{-1} fue atribuida a enlaces C-O de grupos epoxi, mientras que la banda observada a 1051 cm^{-1} fue asociada a enlaces C-O-C, sugiriendo la presencia de grupos de tipo alcoxi en la estructura del GO [178,179]. La Tabla 5 resume las principales señales FTIR obtenidas experimentalmente para el GO y sus respectivas asignaciones, mientras que la Tabla 6 presenta bandas características reportadas en la literatura para compuestos oxigenados de interés utilizados como referencia para la interpretación espectral.

Tabla 5: Principales señales FTIR obtenidas experimentalmente para el GO y sus respectivas asignaciones

Número de onda (cm^{-1})	Asignaciones
3376	Stretching O-H
1734	Stretching C=O
1598	Stretching C=C
1409	Bending C-O-H (en el plano)
1211	Stretching C-O
1051	Stretching C-O-C

Tabla 6. Bandas características de absorción infrarroja reportadas para compuestos oxigenados utilizados como referencia para la interpretación del espectro FTIR.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación
Alcoholes y fenoles	
3600	Alcohol O-H stretching
3550 – 3500	Fenol O-H stretching
1300 – 1000	C-O stretching
Éter	
1100	C-O-C stretching

Cetonas

1730 – 1700	Cetona alifática C=O stretching
1700 – 1680	Cetona aromática C=O stretching

Éster

1750 – 1730	Alifático C=O stretching
1730 – 1705	Aromático C=O stretching
1310 – 1250	Aromático C–O stretching
1300 – 1100	Alifático C–O stretching

Ácidos carboxílicos

3300 – 2500	O–H stretching
1700	C=O stretching
1430	C–O–H bending (en el plano)
1240	C–O stretching
930	C–O–H bending (fuera del plano)

4.1.3 Análisis espectroscópico por FTIR para funcionalización de GO

En la Figura 34 se muestra un esquema general del proceso de funcionalización al cual es sometido el GO con 3-trimetoxisililpropilmetacrilato (MPS).

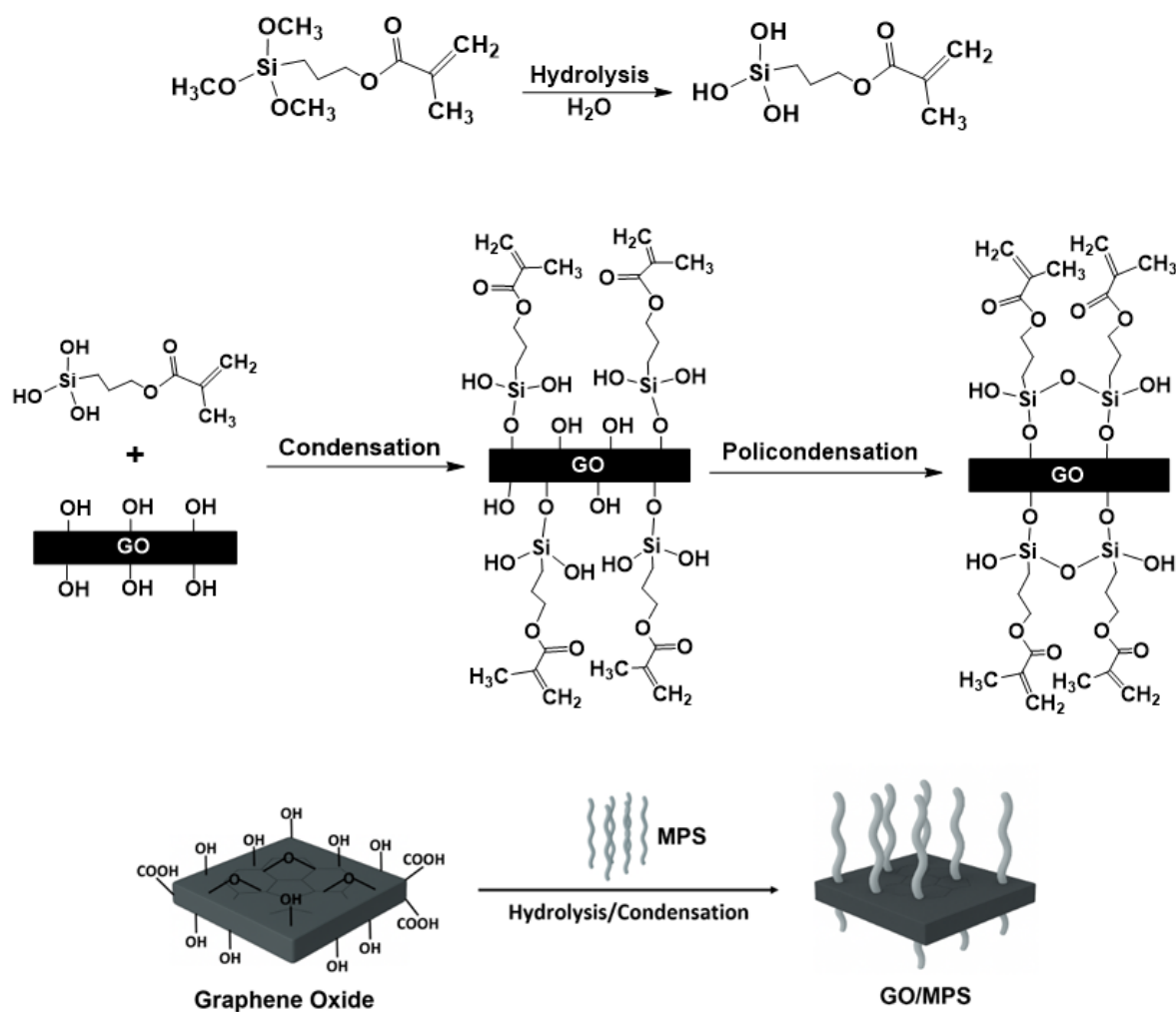


Figura 34: Esquema reacción química entre GO y silanizantes (MPS).

La figura anterior muestra el proceso de silanización del GO utilizando MPS en donde se destacan tres etapas fundamentales: hidrólisis, condensación y policondensación [180]. Durante la hidrólisis, los grupos metoxi del MPS reaccionan con agua, convirtiéndose en grupos silanol (-Si-OH), lo que activa el compuesto químico para la funcionalización. Posteriormente, en la etapa de condensación (a 65 °C) los grupos silanol interactúan con los grupos hidroxilo (-

OH) de la superficie del GO, formando enlaces covalentes Si-O-GO y anclando el MPS a la estructura del grafeno. Finalmente, en la etapa de policondensación, el material se somete a un secado a 120 °C, promoviendo la policondensación entre los grupos silanol remanentes, lo que resulta en una red reticulada estable [181,182].

La Figura 35 muestra el espectro FTIR para el GO modificado con 3-trimetoxisililpropilmetacrilato (GO/MPS).

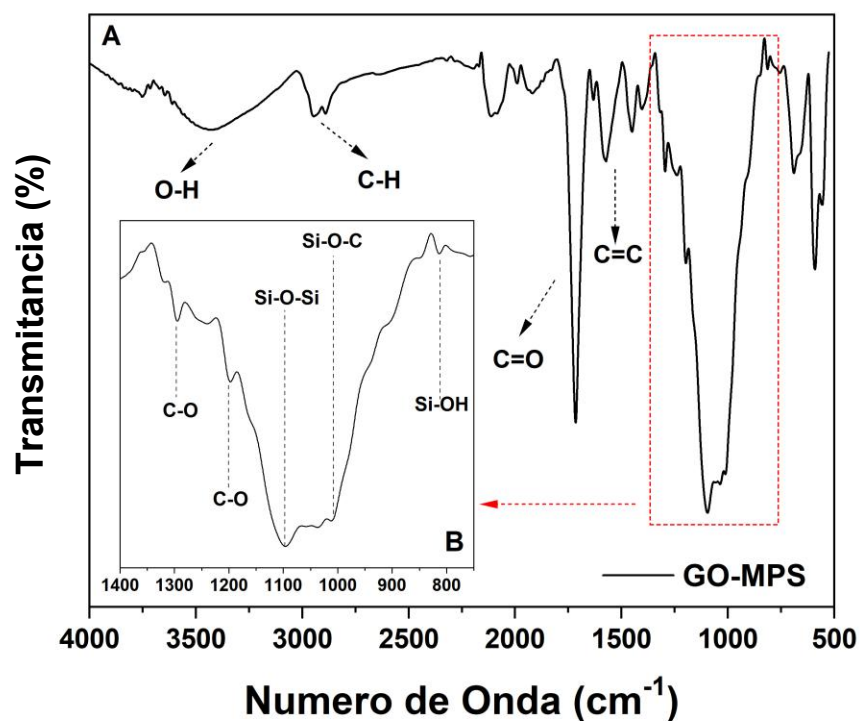


Figura 35: (a) Espectro FTIR GO modificado con MPS (b) Ampliación del espectro intervalo 1400 - 750 cm⁻¹

En la tabla 7, se encuentran las longitudes de onda más representativas del espectro FTIR para GO/MPS, junto con sus asignaciones.

Tabla 7: Señales FTIR obtenidas para GO/MPS

Número de onda (cm-1)	Asignaciones
3433	Stretching O-H
2926	Stretching C-H (alquil)
1717	Stretching C=O
1586	Stretching C=C
1099	Si-O-C
1031	Si-O-Si
811	Si-OH

En el espectro del GO modificado con MPS se pueden identificar señales correspondientes a la incorporación de grupos silano en la estructura del GO. En la imagen ampliada (B) se observan señales en 1099 cm^{-1} y a 1031 cm^{-1} , las cuales pueden ser atribuibles a la presencia de enlaces Si-O-C y Si-O-Si, respectivamente [183,184]. Estas señales son indicativas que el proceso de funcionalización (silanización) se realizó correctamente. Por un lado, las bandas asociadas a Si-O-Si sugieren que el entrecruzamiento entre las moléculas de MPS, durante del proceso de condensación fue exitoso [181,185]. Además, la presencia de la banda Si-O-C confirma que la silanización se efectuó de forma adecuada sobre la superficie del GO [185,186].

Al comparar los espectros de GO y GO/MPS se observa un desplazamiento de la banda de absorción asignado a los enlaces C=C de 1609 cm^{-1} a 1566 cm^{-1} además de una disminución en la intensidad de la banda correspondiente al grupo hidroxilo (-OH) en comparación con el GO, lo que se puede atribuir a la reacción de estos grupos con los silanos durante la funcionalización [187,188], además se observa un aumento de las bandas en la región comprendida entre 2958 cm^{-1} y 2885 cm^{-1} las cuales fueron asignadas al estiramiento simétrico/asimétrico de los grupos metileno del terminal alquilsilano, lo que refuerza la evidencia de la incorporación de MPS en la estructura [189,190].

En la Figura 36 muestra una comparación entre los espectros FTIR obtenidos para GO y GO/MPS, permitiendo identificar las principales modificaciones estructurales asociadas al proceso de funcionalización y la incorporación de grupos organosilano sobre la superficie del GO.

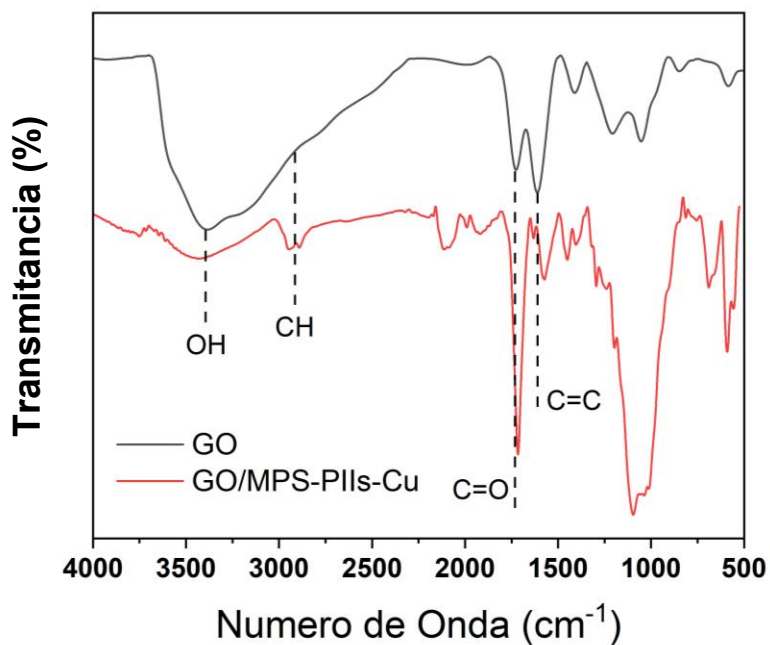


Figura 36: Comparación espectros FTIR para GO y GO/MPS@IIPs-Cu

4.2 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) ofrecen una visión detallada de la morfología y estructura superficial de los materiales adsorbentes sintetizados. Estas micrografías permiten identificar características como la porosidad, la disgregación o la aglomeración de las partículas, factores fundamentales para comprender su desempeño como adsorbentes.

4.2.1 Imágenes FESEM para GO

La imagen FESEM del GO revela su estructura laminar característica en distintos niveles de aumento. La Figura 37 muestra una serie de imágenes FESEM del GO tomadas con diferentes aumentos, que van desde 10 μm (A) hasta 1 μm (D), permitiendo observar con mayor detalle las características morfológicas y estructurales de las láminas.

A partir de estas imágenes, se puede observar que el GO posee una estructura laminada, con una disposición irregular y zonas de rugosidad superficial, características de su exfoliación parcial. Además, se aprecian pliegues, bordes definidos y áreas fragmentadas. Estas películas pueden estar plegadas o ser continuas en ciertos puntos, y es posible distinguir los bordes de las láminas individuales, incluyendo áreas con dobleces y arrugas.

Estas características son resultado directo de su estructura química, en la que grupos funcionales oxigenados (hidroxilos, epóxidos y carboxilos) contribuyen a su exfoliación parcial y rugosidad superficial. Según la literatura, las láminas de GO suelen presentarse como estructuras flexibles con dobleces y arrugas, lo que puede atribuirse a interacciones van der Waals entre capas y al estrés mecánico durante la exfoliación [86, 87].

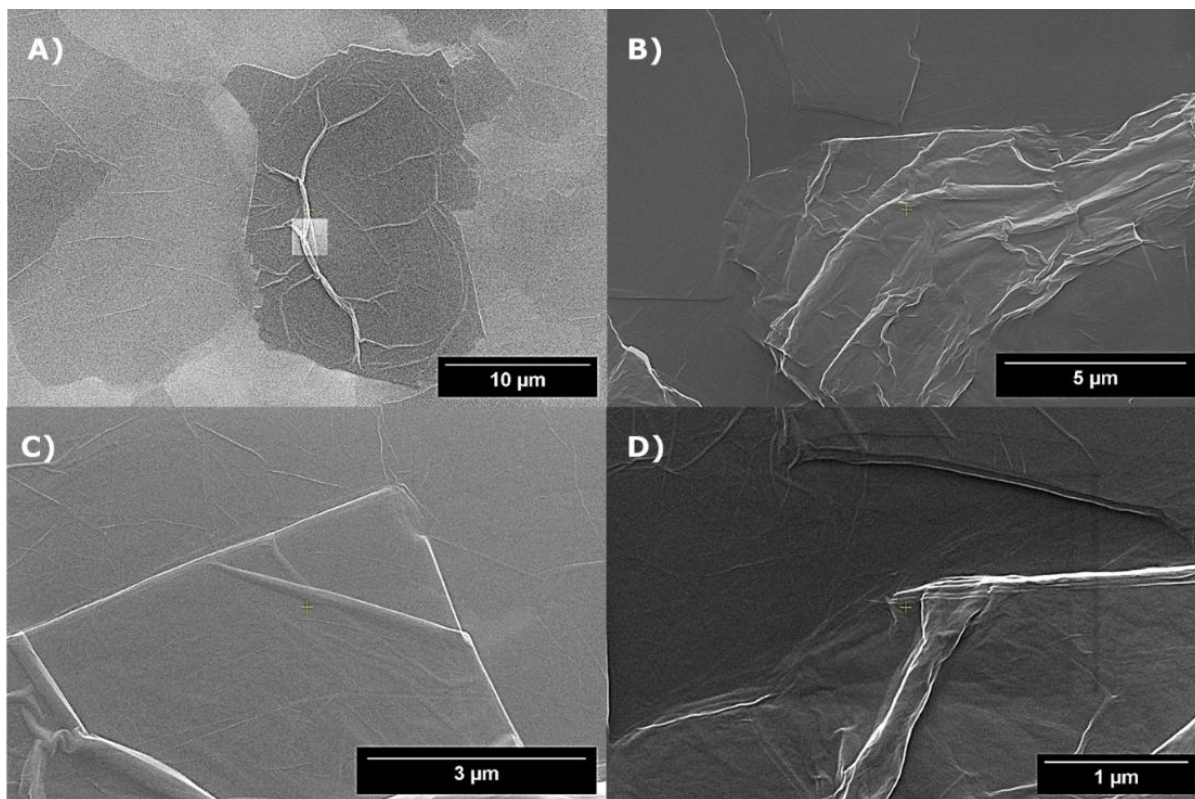


Figura 37: Imagen FESEM GO a distintos aumentos: A) 10 μm , B) 5 μm , C) 3 μm D) 1 μm

4.2.2 Imágenes FESEM para polímeros de impresión de iones (IIPs-Cu)

La imagen FESEM del polímero de impresión iónica sintetizado, empleando 4-vinilpiridina como monómero funcional, revela una estructura heterogénea y altamente porosa. Las imágenes, presentadas en la Figura 38, abarcan distintos niveles de aumento, desde 10 μm (A) hasta 1 μm (D), lo que permite observar detalles tanto de la macroestructura como de las características superficiales del material.

La micrografía FESEM del polímero de impresión iónica revela una estructura con partículas disgregadas y una superficie marcadamente rugosa y porosa, características comunes en este tipo de materiales [86,87]. Se observa una notable dispersión de los racimos poliméricos, lo cual sugiere una menor compactación en la matriz polimérica [88]. La morfología irregular del material,

evidenciada en las imágenes, muestra poros de diversos tamaños distribuidos a lo largo de toda la superficie. Esta característica es especialmente ventajosa para aplicaciones de adsorción, ya que dichos poros actúan como canales que facilitan la difusión de los iones hacia los sitios activos del material[195]. Asimismo, la rugosidad superficial incrementa significativamente el área disponible para la interacción con los analitos, potenciando la eficiencia del proceso de adsorción.

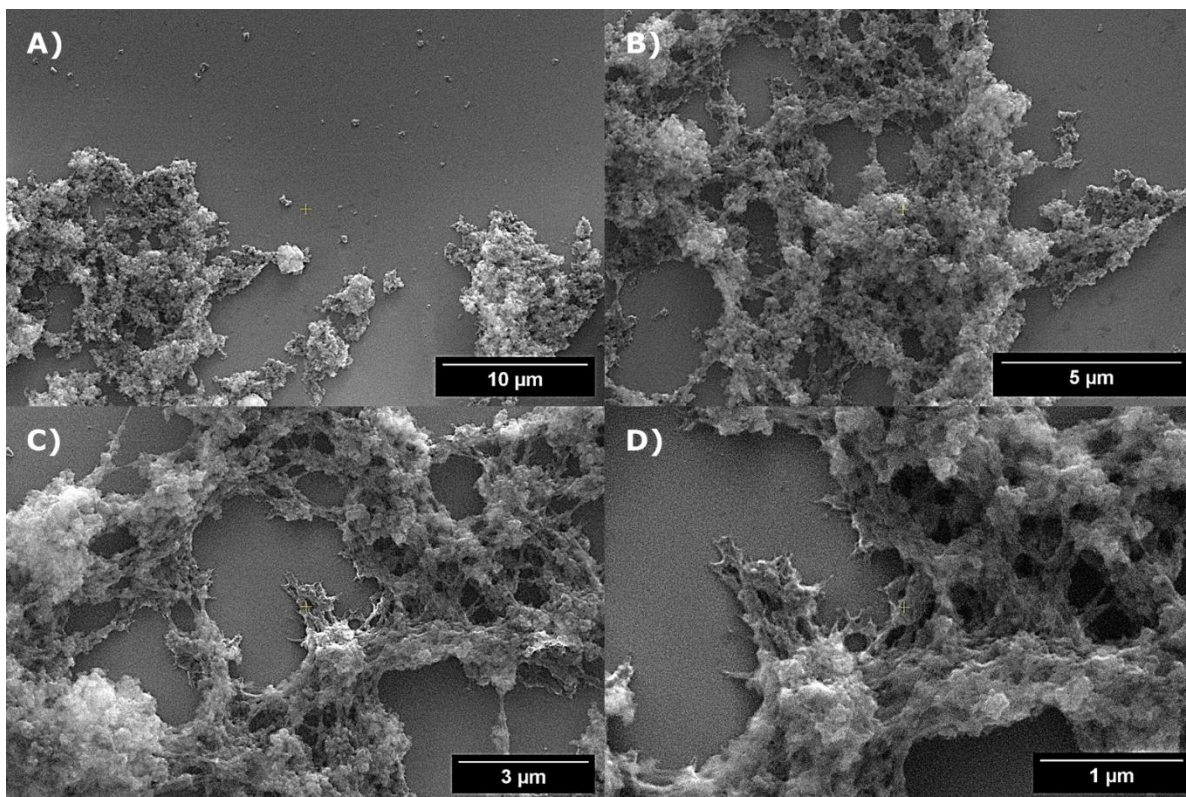


Figura 38: Imagen FESEM polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu) a distintos aumentos: A)10 μm , B)5 μm , C) 3 μm D)1 μm

4.2.2.1 Análisis porosidad mediante imágenes FESEM: IIPs-Cu

Para comprender mejor la estructura de los poros del polímero de impresión iónica sintetizado para el ion Cu(II), se realizó un análisis de porosidad a partir de imágenes FESEM. Este análisis permitió identificar y medir los poros presentes en el material, cuyos datos se representaron gráficamente en un histograma que muestra la distribución del tamaño de los poros en función de su frecuencia.

En la Figura 39, se presenta el histograma correspondiente a IIPs-Cu, en el cual se observa la distribución del tamaño de poro en un rango de 0 a 500 nm.

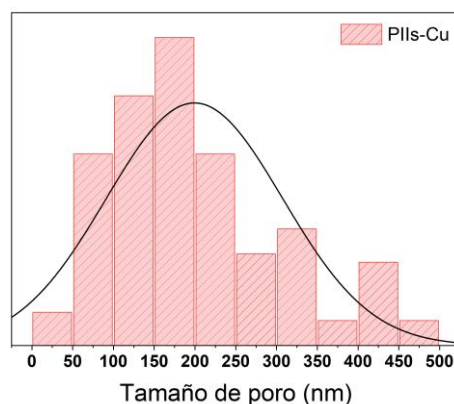


Figura 39: Histograma del tamaño de poro para polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu)

El histograma del tamaño de poro del polímero de impresión iónica (IIPs-Cu) evidencia una distribución centrada en el rango de 150 a 200 nm, con una tendencia hacia tamaños más pequeños y una dispersión moderada. La mayoría de los poros observados se clasifican como macroporos (mayores a 50 nm), siendo el rango predominante entre 150 y 200 nm, correspondiente al pico más alto del histograma, tal como muestra la distribución normal. Esta predominancia de macroporos sugiere una estructura altamente accesible para el transporte de iones metálicos hacia los sitios de interacción específicos [196].

Este comportamiento sugiere que el polímero posee una estructura predominantemente compacta y homogénea, caracterizada por una red de poros finos formados durante el proceso de polimerización y reticulación. La presencia de una distribución relativamente uniforme indica un control adecuado durante la síntesis, favoreciendo la formación de cavidades específicas que corresponden al ion plantilla [197].

El predominio de tamaños de poro más pequeños podría estar relacionado con la alta densidad de enlaces cruzados en la matriz polimérica, lo que genera una estructura rígida con una menor expansión de la red porosa. Este tipo de

estructura es característico de materiales diseñados para alta selectividad, ya que los poros actúan como cavidades complementarias al tamaño y forma del ion Cu(II) , mejorando la interacción específica entre los sitios activos y el analito objetivo [196].

4.2.3 Imágenes FESEM para material híbrido: (GO/MPS@IIPs-Cu)

La imagen FESEM del material híbrido, muestra una estructura heterogénea y altamente porosa. Las imágenes, presentadas en la Figura 40, abarcan distintos niveles de aumento, desde $10\ \mu\text{m}$ (A) hasta $1\ \mu\text{m}$ (D), lo que permite observar detalles tanto de la macroestructura como de las características superficiales del material.

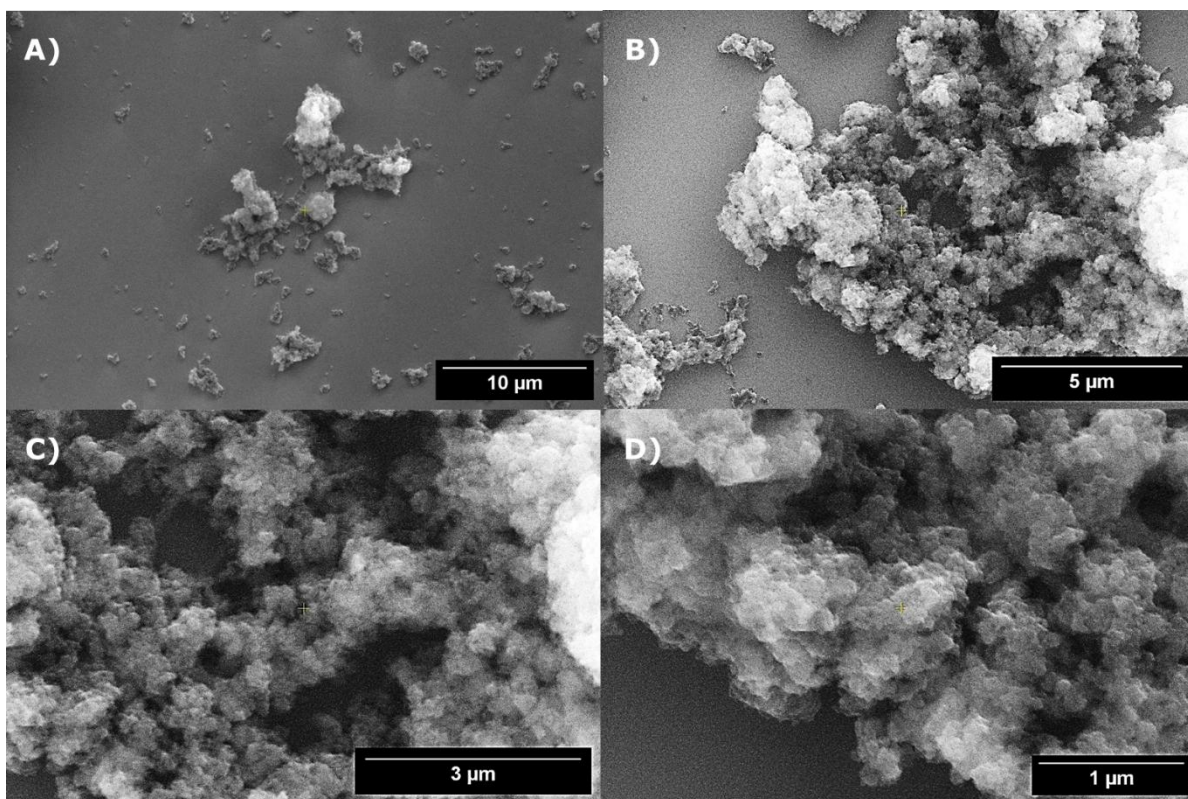


Figura 40: Imagen FESEM material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu a distintos aumentos: A) $10\ \mu\text{m}$, B) $5\ \mu\text{m}$, C) $3\ \mu\text{m}$ D) $1\ \mu\text{m}$

La imagen FESEM correspondiente al material adsorbente híbrido de GO modificado y polímeros de impresión iónica muestra una superficie rugosa, caracterizada por una notable disposición aglomerada. A simple vista, se puede

observar que los racimos de polímeros están mucho más compactos y unidos, formando estructuras densas y cohesionadas[198]. Esta disposición contrasta con la morfología previamente observada en los polímeros impresos individuales, cuya superficie era más dispersa y menos agrupada, como se discutió anteriormente.

Además, la presencia de GO en el híbrido parece influir en la formación de estas aglomeraciones, probablemente debido a la interacción entre las láminas de grafeno y los sitios funcionales del polímero. Este efecto podría atribuirse a la capacidad del GO/MPS para actuar como un puente estructural, promoviendo la cohesión entre las partículas poliméricas y generando una mayor densidad en la morfología. Estas diferencias en la microestructura son cruciales, ya que podrían influir directamente en las propiedades de adsorción del material híbrido, especialmente en términos de su capacidad y selectividad para retener.

La observación detallada en diferentes escalas (10, 5, 3 y 1 μm) refuerza esta apreciación, mostrando que la aglomeración ocurre de manera consistente en todo el material, lo que sugiere una distribución homogénea del GO dentro de la matriz polimérica. Esto no solo resalta la interacción sinérgica entre ambos componentes, sino que también podría tener implicaciones significativas en la estabilidad mecánica y en el comportamiento del material durante su aplicación en procesos de extracción. Estos resultados son similares a los reportados por otros autores [152].

4.2.3.1 Análisis porosidad mediante imágenes FESEM: GO/MPS@IIPs-Cu

Para comprender mejor la estructura de los poros del material híbrido (GO/MPS@IIPs-Cu), se realizó un análisis de porosidad a partir de imágenes FESEM. Este análisis permitió identificar y medir los poros presentes en el material, cuyos datos se representan gráficamente en un histograma que muestra la distribución del tamaño de los poros en función de su frecuencia.

En la Figura 41, se presenta el histograma correspondiente a GO/MPS@IIPs-Cu, en el cual se observa la distribución del tamaño de poro en un rango de 0 a 500 nm.

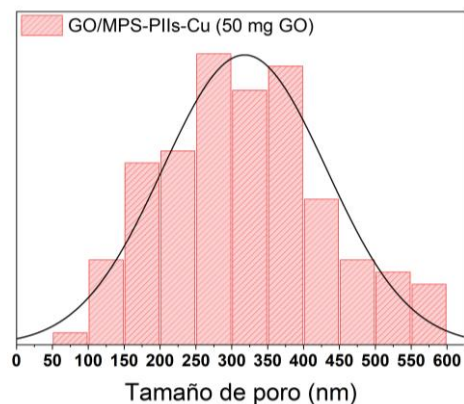


Figura 41: Histograma del tamaño de poro para material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO)

El histograma correspondiente al tamaño de poro del material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO) muestra una distribución unimodal centrada en un rango de aproximadamente 250-350 nm, indicando que la mayoría de los poros en el material tienen dimensiones dentro de este intervalo. Esto sugiere que los poros predominantes en el adsorbente pertenecen a la categoría de macroporos, dado que su tamaño excede los 50 nm, según la clasificación de porosidad.

La presencia de macroporos es consistente con la estructura esperada de un material híbrido en el que el GO y los polímeros impresos iónicamente (IIPs) interactúan, formando redes porosas que facilitan la accesibilidad de iones metálicos hacia los sitios de adsorción. Este rango de tamaño de poro es particularmente favorable para aplicaciones de extracción de iones metálicos, ya que permite una difusión eficiente de las moléculas adsorbidas a través de la matriz porosa, al tiempo que evita limitaciones cinéticas significativas[197].

El ligero ensanchamiento de la distribución hacia tamaños de poro mayores (hasta aproximadamente 550 nm) podría deberse a la formación de aglomerados o áreas menos densamente empaquetadas dentro del material, lo

cual puede estar relacionado con la naturaleza del GO como componente estructural y su capacidad para generar heterogeneidades morfológicas. Por otro lado, el rango inferior de poros, aunque reducido en frecuencia, abarca tamaños de aproximadamente 100-200 nm, lo cual podría estar asociado con la interacción de las partículas poliméricas y los agregados de GO en menor escala. Esta distribución porosa podría ser óptima para procesos de adsorción de iones metálicos, ya que combina macroporosidad para la difusión con la posibilidad de albergar mesoporos en las zonas más compactas del material.

Al comparar los histogramas del tamaño de poro del polímero de impresión iónica (IIPs-Cu) y el polímero híbrido (GO/MPS@IIPs-Cu), se observa una clara diferencia tanto en la distribución como en el tamaño promedio de los poros. El IIPs-Cu presenta un diámetro promedio de poros que bordea los 200 nm, mientras que en el material híbrido este promedio aumenta hasta los 300 nm. Este cambio en el tamaño de poro podría contribuir a las diferencias estructurales y al grado de ordenamiento en cada material:

- El IIPs-Cu muestra una estructura más disgregada, con una menor tendencia a la aglomeración, lo cual es evidente en las imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM). Esto sugiere que la ausencia de GO en la matriz polimérica permite una disposición más dispersa de las cadenas poliméricas durante la síntesis, lo que limita el crecimiento de poros más grandes. Además, esta estructura podría estar influenciada por la alta densidad de reticulación en el polímero, que favorece la formación de una red compacta con cavidades específicas diseñadas para el ion Cu(II).
- En contraste, el material híbrido (GO/MPS@IIPs-Cu) exhibe una mayor aglomeración en su estructura, lo que genera poros más grandes y una distribución de tamaños que se centra en los 300 nm. Este comportamiento podría explicarse por la presencia de GO, el cual actúa como un soporte que promueve la cohesión de la matriz polimérica. El GO tiene una estructura bidimensional que puede facilitar la formación de una

red más organizada y densa, lo que aumenta el diámetro promedio de los poros.

La diferencia en el tamaño de poros entre ambos materiales puede estar relacionada con el grado de ordenamiento en la matriz. Según reportes en la literatura, los materiales híbridos que incluyen GO tienden a tener un mejor ordenamiento debido a la capacidad del GO para actuar como plantilla estructural, favoreciendo la formación de redes porosas más uniformes y con mayor tamaño de poro. En cambio, los polímeros de impresión iónica sin modificadores suelen depender únicamente del proceso de polimerización para definir su red porosa, lo que puede dar lugar a una mayor dispersión y tamaños de poros más pequeños [199].

4.3 Análisis Raman

El análisis mediante espectroscopía Raman es ampliamente reconocido como una herramienta versátil y no destructiva para la caracterización de materiales de carbono y sus derivados. Su alta sensibilidad a defectos estructurales y modificaciones químicas ha permitido su empleo extensivo en el estudio de materiales como grafito, grafeno y GO. Esta técnica ofrece información crucial sobre la calidad estructural, los dominios de hibridación sp^2 y los defectos presentes en la red cristalina de estos materiales.

En el caso del grafito, el espectro Raman se caracteriza por la presencia de una banda G prominente alrededor de 1590 cm^{-1} , que corresponde al modo vibratorio de estiramiento de los átomos de carbono sp^2 en la red hexagonal. Además, se observa una banda D más débil en torno a 1350 cm^{-1} , asociada a la presencia de defectos o desorden estructural [200]. Durante los procesos de oxidación y exfoliación del grafito para la obtención de GO, estas características sufren modificaciones significativas debido al aumento en los defectos estructurales y las alteraciones de los dominios cristalinos.

Para el GO, los espectros Raman muestran dos picos predominantes: la banda G, que aparece en el rango de $1550\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ y está asociada con los dominios de carbono sp^2 remanentes, y la banda D, localizada entre $1320\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$, que indica un incremento en el desorden estructural, atribuible a defectos generados durante el proceso de oxidación [201]. Estos cambios reflejan las alteraciones de la estructura gráfica inicial y proporcionan una herramienta valiosa para evaluar la calidad y los cambios estructurales inducidos en el material [202]. En el espectro Raman obtenido para el GO se identifican las bandas características D y G ubicadas en 1351 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} , respectivamente. La banda G se atribuye al modo vibracional E_{2g} , asociado con los átomos de carbono en una configuración sp^2 , mientras que la banda D corresponde a la presencia de defectos estructurales o desorden en la red hexagonal [203]. El valor calculado de la razón ID/IG para el GO es de 0.86, lo cual indica un aumento en los defectos estructurales del material debido al proceso de oxidación. Este valor se encuentra en línea con reportes previos en la literatura, donde los valores de ID/IG para óxidos de grafeno generalmente oscilan entre 0.8 y 1.0 dependiendo del grado de oxidación y del tamaño de los dominios gráficos. En la Figura 42 se presenta el espectro Raman obtenido para GO luego de la oxidación de grafito.

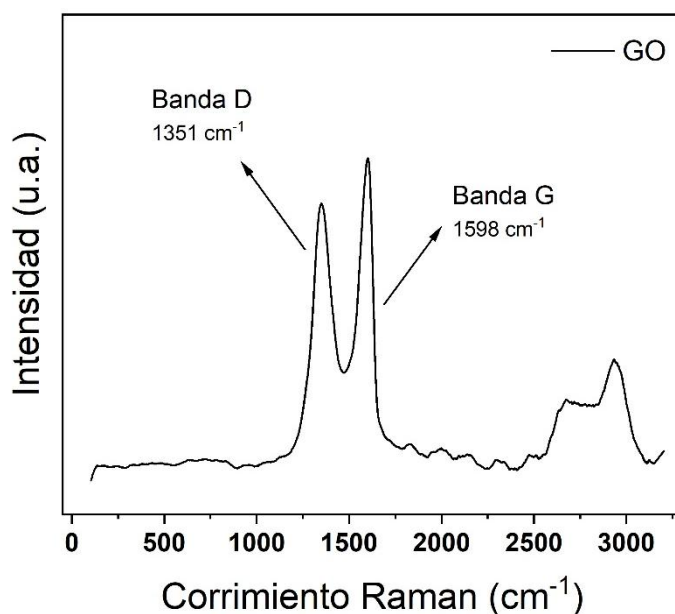


Figura 42: Espectro Raman para el GO

El espectro de GO modificado con metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS) presenta las mismas bandas características D y G, con un desplazamiento hacia posiciones similares 1350 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} , respectivamente. La funcionalización con MPS no genera un corrimiento apreciable en las bandas principales, lo que sugiere que el proceso químico afecta predominantemente las superficies activas del material, sin alterar significativamente la estructura del esqueleto grafénico [204]. El valor de ID/IG calculado para GO/MPS es de 0.98, ligeramente mayor al observado en GO. Este incremento puede ser explicado por un aumento en los defectos inducidos durante la incorporación de los grupos silano, lo que genera un desorden adicional en la red estructural del material [201]. En la literatura, valores de ID/IG superiores a 0.9 son características de materiales funcionalizados con agentes químicos que introducen defectos puntuales o disrupciones en las regiones sp^2 , reforzando los resultados experimentales observados [205]. En la Figura 43 se presenta el espectro Raman obtenido luego de la funcionalización de GO con MPS (GO/MPS).

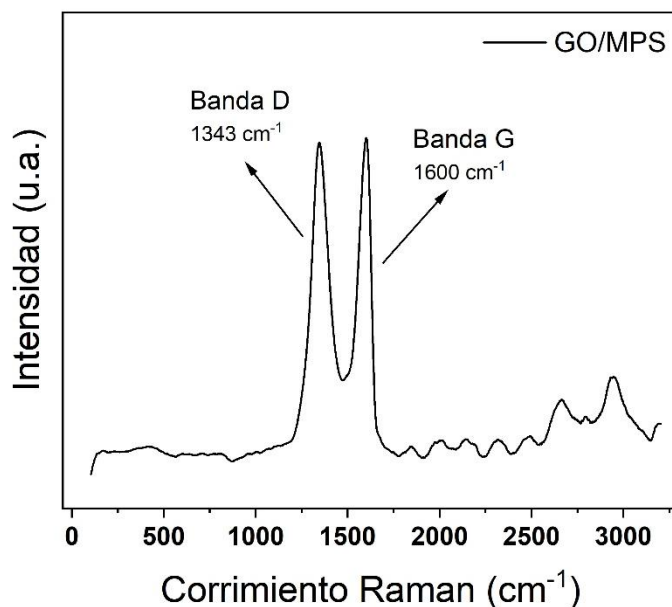


Figura 43: Espectro Raman para GO modificado con MPS (GO/MPS)

En la gráfica comparativa (Fig. 48), se observa una diferencia en la intensidad relativa de las bandas D y G entre GO y GO/MPS. Este cambio refleja un aumento en los defectos estructurales tras la funcionalización del GO. Además, la aparición de una banda 2D en $\sim 2657\text{ cm}^{-1}$, más pronunciada en el espectro de GO/MPS, sugiere la formación de nuevas interacciones π - π o un posible reordenamiento parcial de las capas gráficas inducidas por los grupos funcionales [206].

El cociente ID/IG es una medida directa del grado de defectos estructurales en materiales basados en carbono. Valores bajos de ID/IG son indicativos de una estructura altamente ordenada con dominios extensos de carbono sp^2 , mientras que valores altos reflejan un aumento en defectos, como bordes, vacancias y grupos funcionales oxigenados. En el caso del GO, este parámetro proporciona una indicación del grado de oxidación y desorden introducido durante su síntesis, mientras que en el GO/MPS, su incremento confirma la modificación estructural y química del material.

El aumento del cociente ID/IG tras la funcionalización es consistente con informes anteriores, que describen este comportamiento como una indicación del éxito en la incorporación de grupos funcionales. Este incremento en GO indica una reducción en el tamaño y la cristalinidad de los materiales gráficos durante el proceso de conversión química, acompañado de un aumento en dominios de grafeno aislados. Estos resultados coinciden con los reportados por Zhang Z., *et al* (2019) [207] y Marcano D., *et al* (2010) [208].

La Figura 44 muestra un espectro Raman comparativo entre el GO y el GO modificado con MPS, destacando las diferencias generadas por la modificación química.

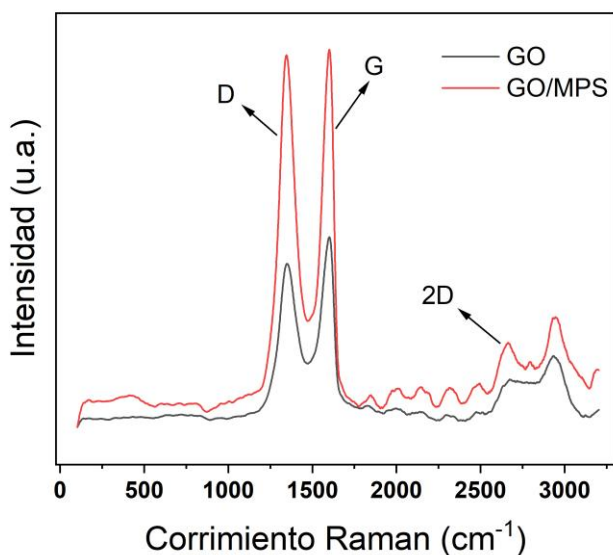


Figura 44: Espectro Raman comparación GO y GO/MPS

4.4 Estudio de pH

La influencia del pH sobre la cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) y el porcentaje de extracción (%E) de Cu(II) fue evaluada para los adsorbentes sintetizados IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) en el rango de pH 2–8. El pH constituye uno de los parámetros más importantes en los procesos de adsorción de iones metálicos, debido a su efecto sobre la protonación de los grupos funcionales presentes en el adsorbente y sobre la especiación química del metal en solución.

Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Tabla 8, mientras que la Figura 45 muestra la variación de la cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) y del porcentaje de extracción (%E) en función del pH para ambos materiales adsorbentes sintetizados.

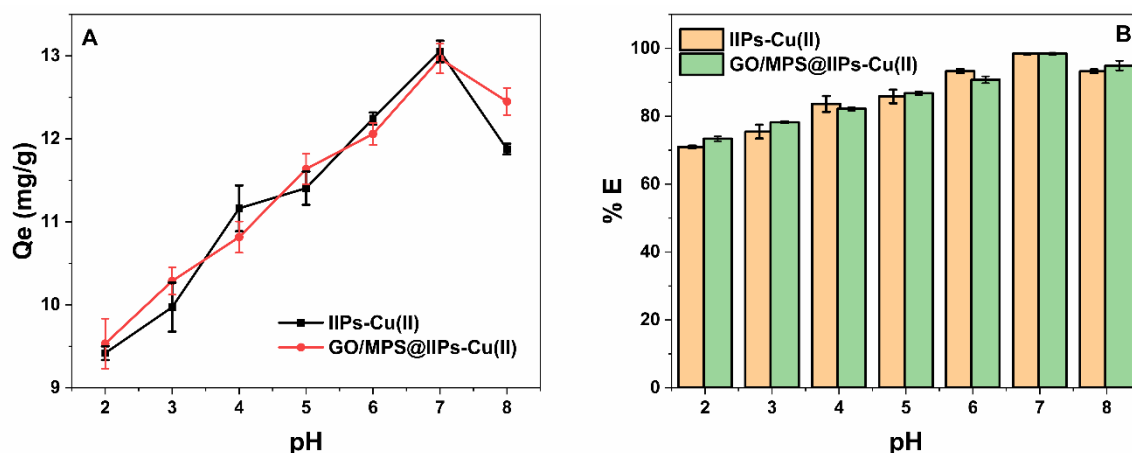


Figura 45: Efecto del pH sobre la adsorción de Cu(II) utilizando los adsorbentes sintetizados: (A) cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) en función del pH y (B) porcentaje de extracción (%E) a diferentes valores de pH.

Tabla 8: Cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) y porcentaje de extracción (%E) de Cu(II) obtenidos para los adsorbentes IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) a diferentes valores de pH.

pH	IIPs-Cu		GO/MPS@IIPs-Cu	
	Q_e (mg g ⁻¹)	%E	Q_e (mg g ⁻¹)	%E
2	9.4 ± 0.1	71	9.5 ± 0.3	73
3	10.0 ± 0.3	76	10.3 ± 0.2	78
4	11.2 ± 0.3	84	10.8 ± 0.2	82
5	11.4 ± 0.2	86	11.6 ± 0.2	87
6	12.2 ± 0.1	93	12.1 ± 0.1	91
7	13.1 ± 0.1	98	13.0 ± 0.2	98
8	11.9 ± 0.1	93	12.5 ± 0.2	95

Ambos adsorbentes presentaron un comportamiento fuertemente dependiente del pH, observándose un incremento progresivo tanto de la cantidad adsorbida en equilibrio como del porcentaje de extracción al aumentar el pH desde 2 hasta 7. En el caso de IIPs-Cu(II), la cantidad adsorbida en equilibrio aumentó desde 9.4 ± 0.1 mg g⁻¹ a pH 2 hasta alcanzar un máximo de 13.1 ± 0.1 mg g⁻¹ a pH 7. De manera similar, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) presentó un

incremento desde $9.5 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1}$ hasta $13.0 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ en el mismo intervalo de pH.

El porcentaje de extracción siguió la misma tendencia, aumentando desde aproximadamente 71–73 % a pH 2 hasta alcanzar valores cercanos al 98 % a pH 7 para ambos materiales. Estos resultados indican una elevada eficiencia de remoción de Cu(II) en condiciones cercanas a la neutralidad.

A valores de pH bajos, la disminución de la cantidad adsorbida puede atribuirse principalmente a la protonación de los grupos funcionales presentes en los adsorbentes, particularmente de los sitios nitrogenados derivados de la 4-vinilpiridina, los cuales participan en la coordinación de los iones Cu(II). Bajo estas condiciones, los protones (H^+) compiten con los iones Cu(II) por los sitios activos disponibles, disminuyendo la interacción entre el metal y la superficie del adsorbente [209].

A medida que el pH aumenta, ocurre una desprotonación progresiva de los grupos funcionales superficiales, favoreciendo la disponibilidad de pares electrónicos libres capaces de coordinar con los iones Cu(II) mediante mecanismos de coordinación. Como consecuencia, la interacción de coordinación entre el adsorbente y los iones Cu(II) se fortalece, incrementando tanto la cantidad adsorbida en equilibrio como la eficiencia de extracción [209].

Si bien ambos materiales presentaron comportamientos de adsorción similares en el rango de pH estudiado, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) mostró valores de Q_e y %E comparables y, en determinadas condiciones experimentales, ligeramente superiores al IIPs-Cu(II). Este comportamiento podría asociarse a la presencia de grupos oxigenados provenientes del GO, tales como grupos carboxilo, hidroxilo y epóxido, además de la distribución superficial de los sitios impresos generados mediante la estrategia SGPI. Estas características podrían favorecer una mayor accesibilidad de los iones Cu(II) hacia los sitios de reconocimiento del material adsorbente [210].

En pH 8 se observó una ligera disminución de la cantidad adsorbida para ambos materiales, siendo más pronunciada para el polímero IIPs-Cu(II). En este caso, la cantidad adsorbida en equilibrio disminuyó desde $13.1 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$ hasta $11.9 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$, mientras que para GO/MPS@IIPs-Cu(II) la disminución fue desde $13.0 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ hasta $12.5 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$.

Este comportamiento puede atribuirse a la formación progresiva de especies hidroxiladas de Cu(II) en solución, las cuales reducen la fracción de Cu(II) libre disponible para interactuar con los sitios activos del adsorbente [211]. No obstante, la disminución relativamente moderada observada, particularmente en el material híbrido, sugiere que el proceso de adsorción continúa siendo predominante bajo las condiciones evaluadas.

Durante los experimentos no se observaron evidencias visuales de turbidez o precipitación en las soluciones después del equilibrio, lo que sugiere que la remoción de Cu(II) estuvo dominada principalmente por procesos de adsorción dentro del rango de pH estudiado.

La Figura 46 presenta el diagrama de distribución de especies de cobre en función del pH, mostrando la evolución de las especies predominantes de Cu(II) en solución acuosa. A valores de pH ácidos, la especie predominante corresponde al ion Cu^{2+} libre. Sin embargo, al aumentar el pH y la concentración de iones hidroxilo (OH^-), comienzan a formarse progresivamente especies hidroxiladas tales como $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

La formación de estas especies se vuelve más significativa en el intervalo de pH 6–10, afectando la disponibilidad del ion Cu(II) libre en solución y, por consiguiente, las interacciones de coordinación con los sitios activos presentes en los adsorbentes. Este comportamiento explica la ligera disminución observada en la cantidad adsorbida a valores de pH superiores a 7.

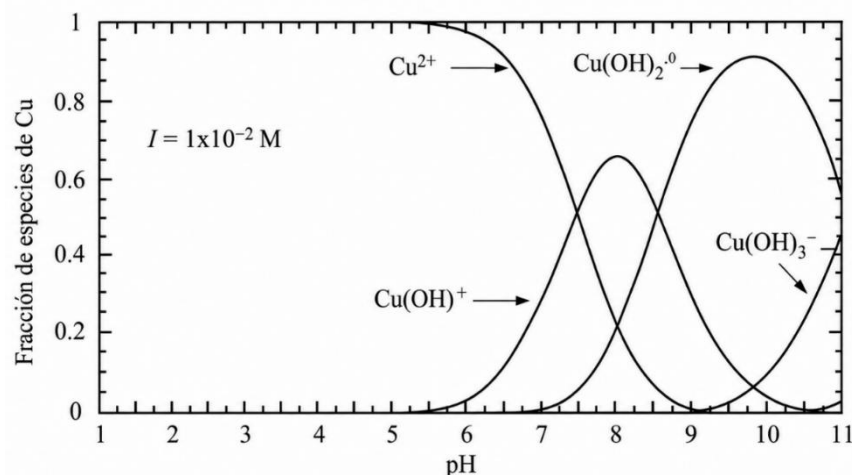


Figura 46: Distribución de especies de Cu(II) en función del pH en solución acuosa (adaptado de Weng C. et al., 2007).

Las reacciones de equilibrio asociadas a la formación de especies hidroxiladas de cobre, junto con sus respectivas constantes de equilibrio (Log K), se presentan en la Tabla 9. Los valores de Log K indican que la formación de complejos hidroxilados se favorece progresivamente a medida que aumenta el número de ligandos OH⁻ coordinados al ion metálico [212].

Tabla 9: Ecuaciones y constantes de equilibrio para el ion cobre extraídas de Smith and Martell (1976).

Equilibrio	LogK
$Cu^{+2} + OH^{-} \rightarrow Cu(OH)^{+}$	6.3
$Cu^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2^0$	11.8
$Cu^{+2} + 3OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_3^{-}$	14.7
$Cu^{+2} + 4OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_4^{-2}$	16.4

En términos generales, los resultados obtenidos demuestran que el pH 7 constituye la condición óptima para la adsorción de Cu(II) utilizando ambos adsorbentes sintetizados, debido a que en estas condiciones se alcanzaron los mayores valores de cantidad adsorbida en equilibrio y porcentaje de extracción. Por esta razón, este valor de pH fue seleccionado para los posteriores estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción.

4.5 Estudios de cinética de adsorción

4.5.1 Polímeros de impresión iónica – IIPs-Cu(II)

La cinética de adsorción de Cu(II) sobre el polímero de impresión iónica IIPs-Cu(II) fue evaluada mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (PFO), pseudo-segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular. La aplicación de estos modelos permitió analizar el comportamiento cinético del adsorbente y evaluar el grado de ajuste de los diferentes modelos matemáticos a los datos experimentales obtenidos. La Figura 47 presenta las regresiones no lineales correspondientes a los modelos cinéticos aplicados al adsorbente IIPs-Cu(II), mientras que la Tabla 10 resume los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos para cada modelo evaluado.

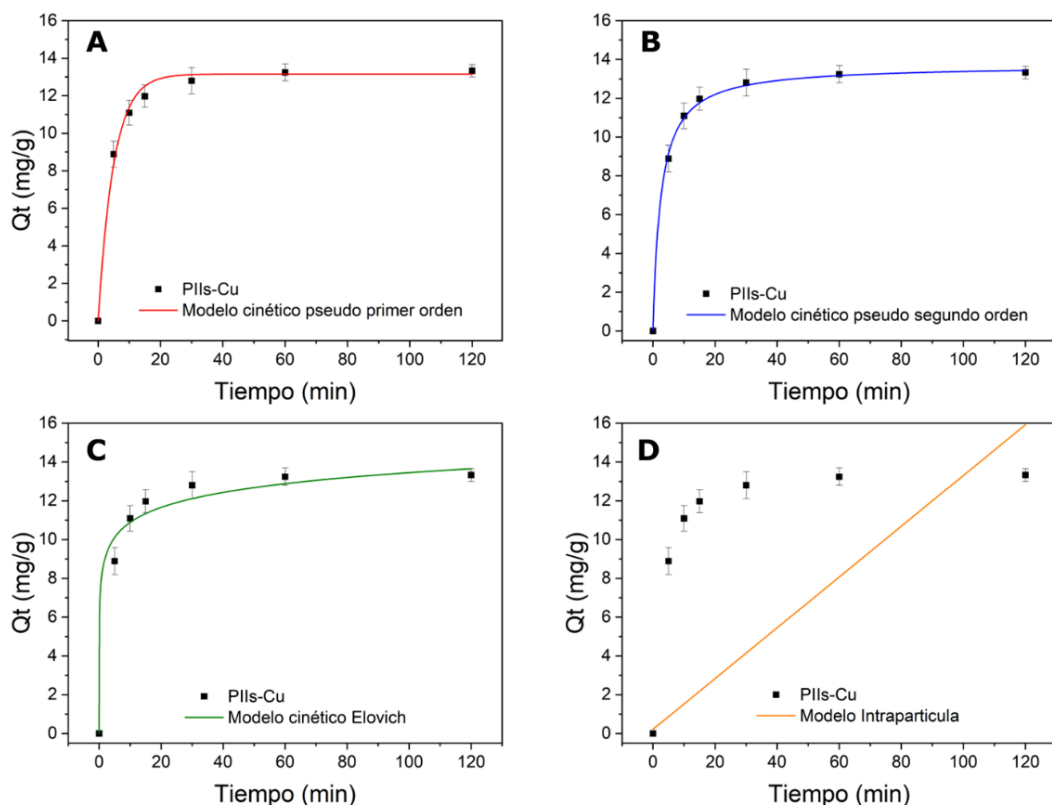


Figura 47: Ajustes no lineales de los modelos cinéticos aplicados al adsorbente IIPs-Cu(II): (A) modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO); (B) modelo

cinético de pseudo-segundo orden (PSO); (C) modelo de Elovich; y (D) modelo de difusión intraparticular.

Tabla 10: Parámetros cinéticos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre IIPs-Cu(II).

IIPs-Cu(II)						
Primer Orden	K ₁	Q _e	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.21 ± 0.02	12.4 ± 0.2	1.48	0.9993	4233	<0.0001
Segundo Orden	K ₂	Q _e	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.027 ± 0.002	13.27 ± 0.09	0.22	0.9999	28287	<0.0001
Elovich	A	B	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	174 ± 217	0.69 ± 0.12	4.14	0.9979	1512	<0.0001
Intra-particula	K _{ip}	C	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.26 ± 0.07	0.2 ± 0.7	196	0.6611	13	0.0162

El modelo cinético de pseudo-primer orden presentó una constante cinética k₁ de 0.21 ± 0.02 min⁻¹ y una cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) calculada de 12.4 ± 0.2 mg g⁻¹. El modelo mostró un coeficiente de determinación elevado (R² = 0.9993), indicando un buen ajuste de los datos experimentales. Asimismo, el valor de χ² obtenido (1.48) sugiere una diferencia relativamente baja entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo. El análisis estadístico mostró un valor F de 4233 y una probabilidad estadística inferior a 0.0001, indicando que el modelo resulta estadísticamente significativo.

Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden presentó una constante cinética k_2 de $0.027 \pm 0.002 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y una Q_e calculada de $13.27 \pm 0.09 \text{ mg g}^{-1}$. Este modelo presentó el menor valor de χ^2 (0.22) y el mayor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9999$) entre los modelos evaluados, indicando un ajuste más cercano a los datos experimentales. Adicionalmente, el valor F obtenido (28287) fue considerablemente superior al observado para los otros modelos cinéticos, manteniendo una probabilidad estadística menor a 0.0001.

El modelo de Elovich presentó parámetros A y B de $174 \pm 217 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $0.69 \pm 0.12 \text{ g mg}^{-1}$, respectivamente. Aunque este modelo mostró un coeficiente de determinación elevado ($R^2 = 0.9979$), el valor de χ^2 (4.14) fue superior al obtenido para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, indicando un ajuste menos preciso respecto a los datos experimentales. Del mismo modo, el valor F obtenido (1512) fue menor en comparación con los modelos cinéticos anteriores, aunque la probabilidad estadística continuó siendo significativa ($\text{Prob} > F < 0.0001$).

Finalmente, el modelo de difusión intraparticular fue aplicado con el objetivo de evaluar la posible contribución de procesos difusionales durante la adsorción de Cu(II) [231]. Los parámetros obtenidos para este modelo fueron $K_{ip} = 0.26 \pm 0.07 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ y $C = 0.2 \pm 0.7$. Sin embargo, este modelo presentó el valor más elevado de χ^2 (196) y el menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.6611$), evidenciando un ajuste considerablemente inferior respecto a los demás modelos evaluados. Aunque el modelo mostró significancia estadística ($\text{Prob} > F = 0.0162$), los resultados sugieren que la difusión intraparticular no representa adecuadamente el comportamiento cinético observado experimentalmente para el adsorbente IIPs-Cu(II).

4.5.2 Material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II)

La cinética de adsorción de Cu(II) sobre el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) fue evaluada mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (PFO), pseudo-segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular. La aplicación de

estos modelos permitió analizar el comportamiento cinético del adsorbente híbrido y evaluar el grado de ajuste de los diferentes modelos matemáticos a los datos experimentales obtenidos. La Figura 48 presenta las regresiones no lineales correspondientes a los modelos cinéticos aplicados al adsorbente GO/MPS@IIPs-Cu(II), mientras que la Tabla 11 resume los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos para cada modelo evaluado.

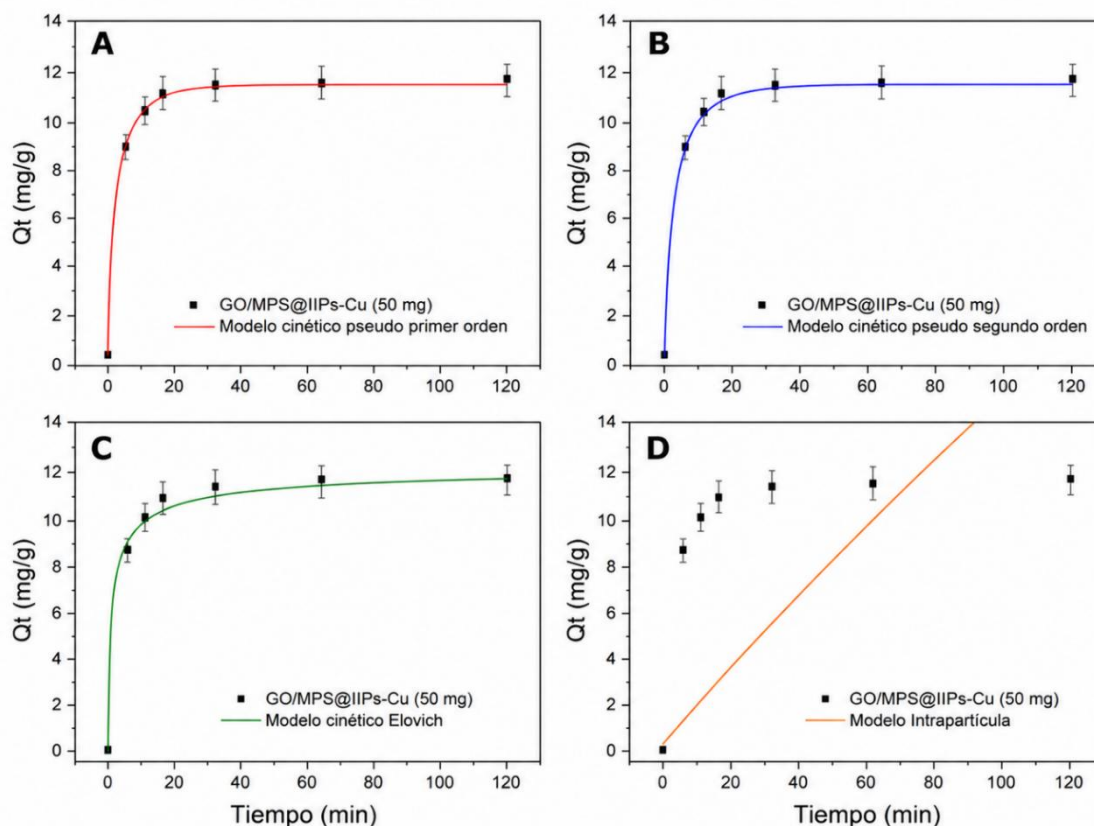


Figura 48: Ajustes no lineales de los modelos cinéticos aplicados al adsorbente GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO/MPS): (A) modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO); (B) modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO); (C) modelo de Elovich; y (D) modelo de difusión intraparticular.

Tabla 11: Parámetros cinéticos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre GO/MPS@IIPs-Cu(II).

GO/MPS @IIPs-Cu(II)						
Primer Orden	K ₁	Q _e	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.26 ± 0.02	12.5 ± 0.1	1.89	0.9995	6482	<0.0001
Segundo Orden	K ₂	Q _e	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.038 ± 0.004	13.3 ± 0.1	0.91	0.9998	13515	<0.0001
Elovich	A	B	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	1376 ± 2993	0.9± 0.2	7.32	0.9981	1669	<0.0001
Intra-particula	Kip	C	χ ²	R ²	Valor F	Prob>F
	0.4 ± 0.2	0.2± 0.7	222	0.4428	5.7	0.0614

El modelo cinético de pseudo-primer orden presentó una constante cinética k₁ de 0.26 ± 0.02 min⁻¹ y una cantidad adsorbida en equilibrio (Q_e) calculada de 12.5 ± 0.1 mg g⁻¹. El modelo mostró un coeficiente de determinación elevado (R² = 0.9995), indicando un buen ajuste de los datos experimentales. Asimismo, el valor de χ² obtenido (1.89) sugiere una diferencia relativamente baja entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo. El análisis estadístico presentó un valor F de 6482 y una probabilidad estadística inferior a 0.0001, indicando que el modelo resulta estadísticamente significativo.

Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden presentó una constante cinética k₂ de 0.038 ± 0.004 g mg⁻¹ min⁻¹ y una Q_e calculada de 13.3 ± 0.1 mg g⁻¹. Este modelo presentó el menor valor de χ² (0.91) y un coeficiente de

determinación elevado ($R^2 = 0.9998$), indicando un ajuste más cercano a los datos experimentales respecto a los demás modelos evaluados. Adicionalmente, el valor F obtenido (13515) fue considerablemente superior al observado para los otros modelos cinéticos, manteniendo una probabilidad estadística menor a 0.0001.

El modelo de Elovich presentó parámetros A y B de $1376 \pm 2993 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $0.9 \pm 0.2 \text{ g mg}^{-1}$, respectivamente. Aunque este modelo presentó un coeficiente de determinación relativamente alto ($R^2 = 0.9981$), el valor de χ^2 (7.32) fue superior al obtenido para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, indicando un ajuste menos preciso respecto a los datos experimentales. Del mismo modo, el valor F obtenido (1669) fue menor en comparación con los modelos cinéticos anteriores, aunque la probabilidad estadística continuó siendo significativa ($\text{Prob} > F < 0.0001$).

Finalmente, el modelo de difusión intraparticular fue aplicado con el objetivo de evaluar la posible contribución de procesos difusionales durante la adsorción de Cu(II) [213]. Los parámetros obtenidos para este modelo fueron $K_{ip} = 0.4 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ y $C = 0.2 \pm 0.7$. Sin embargo, este modelo presentó el valor más elevado de χ^2 (222) y el menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.4428$), evidenciando un ajuste considerablemente inferior respecto a los demás modelos evaluados. Asimismo, el valor de $\text{Prob} > F$ obtenido (0.0614) indica que el modelo no presentó significancia estadística al 95% de confianza. En conjunto, estos resultados sugieren que el modelo de difusión intraparticular no representa adecuadamente el comportamiento cinético observado experimentalmente para el adsorbente GO/MPS@IIPs-Cu(II).

4.5.3 Comparación cinética entre IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II)

En conjunto, ambos adsorbentes presentaron un comportamiento cinético similar, caracterizado por una rápida etapa inicial de adsorción seguida de una aproximación progresiva al equilibrio. Durante los primeros minutos de contacto se observó una rápida adsorción de Cu(II) para ambos adsorbentes, atribuida a

la disponibilidad inicial de sitios activos sobre la superficie de los materiales. Posteriormente, la velocidad de adsorción disminuyó progresivamente hasta alcanzar condiciones cercanas al equilibrio. En el caso del material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II), se observó una estabilización ligeramente más rápida respecto al polímero IIPs-Cu(II), alcanzando una región cercana al equilibrio aproximadamente a los 30 min, mientras que el polímero presentó una estabilización más gradual cercana a los 60 min.

Aunque estas diferencias fueron relativamente moderadas y deben interpretarse dentro de la variabilidad experimental, los resultados sugieren una ligera mejora en la respuesta cinética inicial del material híbrido. Este comportamiento podría estar asociado a la presencia del soporte GO/MPS y a la distribución superficial de los sitios impresos generados mediante la estrategia SGPI, lo que favorecería una mayor accesibilidad de los iones Cu(II) hacia los sitios de reconocimiento del adsorbente [148,151]

En términos generales, los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden presentaron los mejores desempeños estadísticos para ambos materiales adsorbentes, mostrando elevados coeficientes de determinación ($R^2 > 0.999$) y menores valores de χ^2 respecto a los demás modelos evaluados. No obstante, el modelo de pseudo-segundo orden presentó los menores valores de χ^2 y los mayores valores de R^2 tanto para IIPs-Cu(II) como para GO/MPS@IIPs-Cu(II), indicando una mejor descripción del comportamiento cinético observado.

4.6 Isotermas de adsorción

La evaluación isotérmica del proceso de adsorción permite describir la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente bajo condiciones de equilibrio, proporcionando información relevante sobre la capacidad de adsorción, la naturaleza de los sitios activos y el comportamiento superficial de los materiales sintetizados. En este estudio, el comportamiento de adsorción de Cu(II) sobre los materiales IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) fue analizado mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips.

La Tabla 12 resume los parámetros isotérmicos y los principales indicadores estadísticos obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados a los distintos materiales adsorbentes evaluados.

Tabla 12: Parámetros isotérmicos y análisis estadísticos obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados a la adsorción de Cu(II) sobre los materiales IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) con diferentes contenidos de GO/MPS (5, 10, 50 y 100 mg).

Adsorbente	Modelo	Parámetro 1	Parámetro 2	X ²	R ²	Valor -F	Prob > F
IIPs-Cu(II)	Langmuir	$Q_{\max} = 97 \pm 2$	$K_L = 0.047 \pm 0.004$	0.6	0.9944	1490	<0.0001
	Freundlich	$K_F = 14 \pm 3$ $Q_{\max} = 95 \pm 4$	$n = 2.9 \pm 0.4$	7.6	0.9334	122	<0.0001
	Sips	$K_{LF} = 0.04 \pm 0.01$	$n_{LF} = 1.1 \pm 0.1$	0.7	0.9938	910	<0.0001
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO)	Langmuir	$Q_{\max} = 79 \pm 3$	$K_L = 0.10 \pm 0.01$	2.1	0.9947	846	<0.0001
	Freundlich	$K_F = 6 \pm 3$ $Q_{\max} = 77 \pm 3$	$n = 2.2 \pm 0.4$	99	0.7455	14	0.0025
	Sips	$K_{LF} = 0.08 \pm 0.03$	$n_{LF} = 1.2 \pm 0.2$	1.9	0.9952	633	<0.0001
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO)	Langmuir	$Q_{\max} = 94 \pm 3$	$K_L = 0.07 \pm 0.01$	2.1	0.9920	796	<0.0001
	Freundlich	$K_F = 17 \pm 3$ $Q_{\max} = 105 \pm 6$	$n = 3.3 \pm 0.4$	10	0.9606	160	<0.0001
	Sips	$K_{LF} = 0.11 \pm 0.02$	$n_{LF} = 0.71 \pm 0.08$	0.9	0.9961	1110	<0.0001
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO)	Langmuir	$Q_{\max} = 275 \pm 13$	$K_L = 0.038 \pm 0.004$	2.2	0.9931	728	<0.0001
	Freundlich	$K_F = 24 \pm 5$ $Q_{\max} = 256 \pm 15$	$n = 2.2 \pm 0.3$	24	0.9259	64	<0.0001
	Sips	$K_{LF} = 0.029 \pm 0.006$	$n_{LF} = 1.2 \pm 0.1$	1.9	0.9940	562	<0.0001
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO)	Langmuir	$Q_{\max} = 221 \pm 9$	$K_L = 0.048 \pm 0.006$	2.6	0.9903	515	<0.0001
	Freundlich	$K_F = 16 \pm 4$ $Q_{\max} = 228 \pm 17$	$n = 2.1 \pm 0.2$	23	0.9125	54	<0.0001
	Sips	$K_{LF} = 0.050 \pm 0.008$	$n_{LF} = 0.95 \pm 0.09$	2.8	0.9894	315	<0.0001

El modelo de Langmuir asume una adsorción en monocapa sobre una superficie homogénea con sitios energéticamente equivalentes, mientras que el modelo de Freundlich describe procesos de adsorción sobre superficies heterogéneas. Por su parte, el modelo de Sips corresponde a una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo frecuentemente utilizado para describir sistemas que presentan heterogeneidad superficial moderada.

4.6.1 Polímeros de impresión iónica (IIPs-Cu)

La adsorción de Cu(II) sobre el material IIPs-Cu(II) fue evaluada mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips, con el objetivo de describir el comportamiento de adsorción en condiciones de equilibrio y caracterizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

El material IIPs-Cu(II) presentó una capacidad de adsorción experimental de 91.9 mg g^{-1} , valor significativamente superior al obtenido para el polímero no impreso (NIP), el cual registró una capacidad de adsorción de 50.6 mg g^{-1} . Esta diferencia evidencia el efecto positivo del proceso de impresión iónica sobre la generación de cavidades selectivas y sitios de reconocimiento específicos para Cu(II), favoreciendo una mayor interacción entre el adsorbente y el ion metálico objetivo [215].

La Figura 49 presenta las isotermas de adsorción experimentales y las regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al material IIPs-Cu(II).

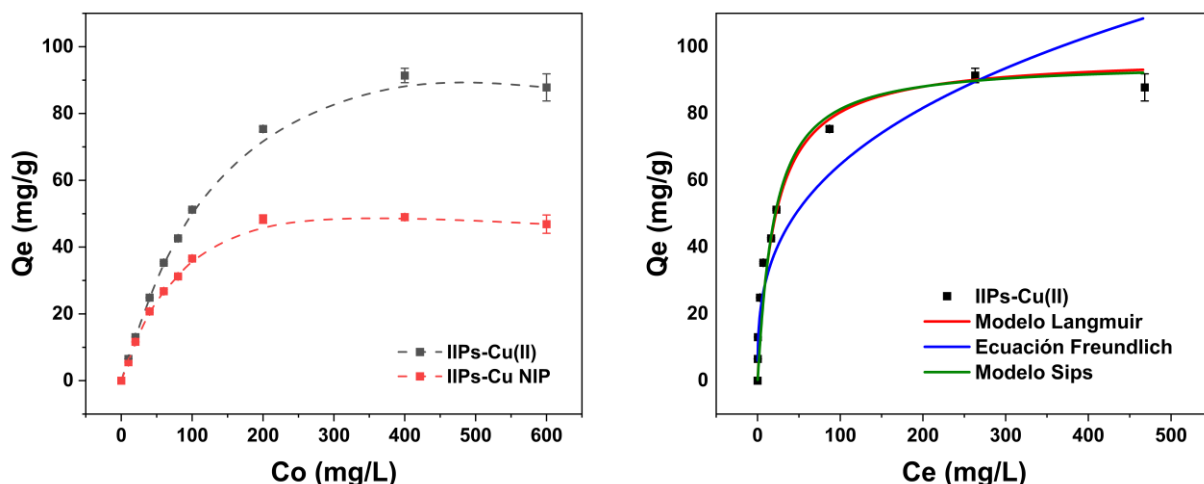


Figura 49: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material IIPs-Cu(II): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir, el cual asume una adsorción en monocapa sobre una superficie relativamente homogénea con sitios energéticamente equivalentes, presentó un ajuste adecuado para describir el comportamiento de adsorción del material IIPs-Cu(II). El valor de capacidad de adsorción (Q_{max}) obtenido mediante este modelo fue de $97 \pm 2 \text{ mg g}^{-1}$, cercano al valor experimental determinado para el material (91.9 mg g^{-1}). Asimismo, el elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9944$) y el bajo valor de χ^2 (0.6) indican una buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

Estos resultados sugieren que la adsorción de Cu(II) sobre el material IIPs-Cu(II) ocurre predominantemente sobre sitios de reconocimiento relativamente homogéneos, consistentes con la formación de cavidades impresas específicas generadas durante el proceso de impresión iónica. Además, el elevado valor F (1490) y la significancia estadística obtenida ($P < 0.0001$) respaldan la representatividad estadística del modelo para describir el sistema de adsorción evaluado.

Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich, utilizado habitualmente para describir procesos de adsorción sobre superficies heterogéneas, presentó un

ajuste inferior respecto a los modelos de Langmuir y Sips. El modelo mostró un valor de K_F de $14 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ y un parámetro de intensidad de adsorción n de 2.9 ± 0.4 , indicando que el proceso de adsorción continúa siendo favorable para el sistema estudiado.

Sin embargo, el menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9334$) y el mayor valor de χ^2 (7.6) evidencian una menor capacidad del modelo para representar adecuadamente los datos experimentales. Aunque el modelo presentó significancia estadística ($P < 0.0001$), los resultados sugieren que la adsorción de Cu(II) sobre IIPs-Cu(II) no se encuentra dominada principalmente por una distribución altamente heterogénea de energías superficiales.

Modelo de Sips: El modelo de Sips, considerado una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, también presentó un ajuste adecuado para describir el comportamiento isotérmico del sistema. El modelo entregó un valor de Q_{max} de $95 \pm 4 \text{ mg g}^{-1}$, cercano tanto al valor experimental como al estimado mediante el modelo de Langmuir. Asimismo, presentó un elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9938$) y un bajo valor de χ^2 (0.7), confirmando un buen ajuste estadístico.

El parámetro de heterogeneidad n_{LF} obtenido para el modelo de Sips fue de 1.1 ± 0.1 . Valores cercanos a la unidad indican que el comportamiento del modelo tiende hacia el modelo de Langmuir, sugiriendo una superficie relativamente homogénea y una distribución energética de sitios de adsorción menos heterogénea de lo esperado para sistemas altamente desordenados. Este comportamiento resulta consistente con la presencia de cavidades impresas específicas generadas durante la síntesis del polímero IIPs-Cu(II).

4.6.2 GO/MPS@IIPs-Cu (5 mg GO)

La adsorción de Cu(II) sobre el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) sintetizado utilizando 5 mg de GO fue evaluada mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips, con el objetivo de describir el comportamiento de

adsorción en condiciones de equilibrio y caracterizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

El material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO) presentó una cantidad adsorbida experimental de 81 mg g^{-1} , valor superior al obtenido para el polímero no impreso (NIP), cuya cantidad adsorbida experimental fue de 58 mg g^{-1} .

La Figura 50 presenta las isothermas de adsorción experimentales y las regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO).

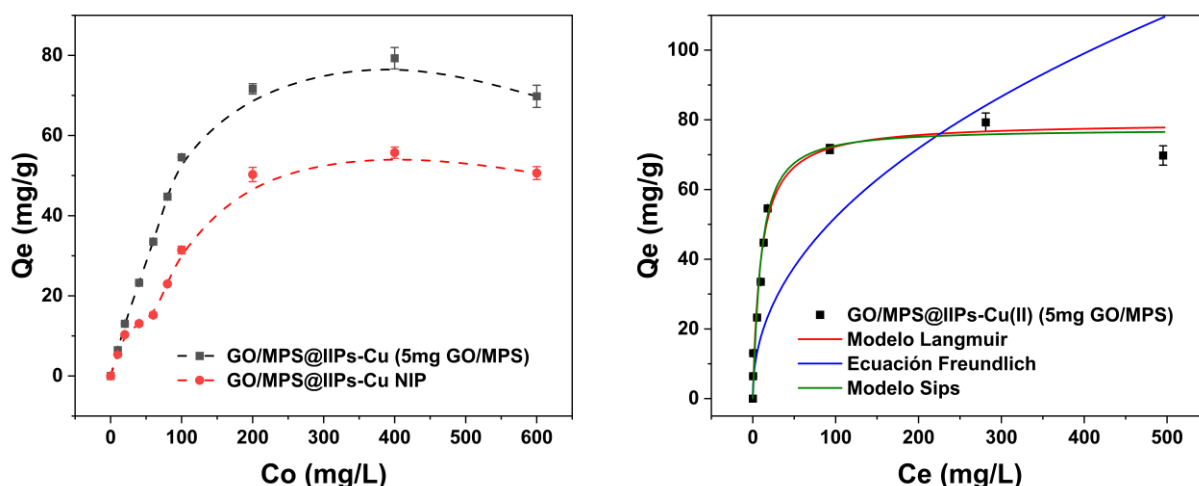


Figura 50: Isothermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir presentó un ajuste adecuado para describir la adsorción de Cu(II) sobre el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO). El valor de capacidad de adsorción (Q_{max}) obtenido mediante este modelo fue de $79 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$, mientras que el coeficiente de afinidad K_L fue de 0.10 ± 0.01 . Asimismo, el elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9947$) y el bajo valor de χ^2 (2.1) indican una buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

El ajuste obtenido mediante el modelo de Langmuir sugiere que el proceso de adsorción ocurre principalmente sobre sitios activos relativamente homogéneos presentes en la superficie del material híbrido. Además, el elevado valor F (846) y la significancia estadística obtenida ($P < 0.0001$) respaldan la representatividad estadística del modelo para describir el sistema evaluado.

Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich presentó un ajuste considerablemente inferior respecto a los modelos de Langmuir y Sips. El valor de K_F obtenido fue de $6 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ y el parámetro n presentó un valor de 2.2 ± 0.4 , indicando que el proceso de adsorción continúa siendo favorable para Cu(II).

Sin embargo, el modelo presentó el menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.7455$) y el mayor valor de χ^2 (99), evidenciando una limitada capacidad descriptiva del comportamiento experimental del sistema. Aunque el modelo mantuvo significancia estadística ($P = 0.0025$), los resultados sugieren que el proceso de adsorción no se encuentra dominado principalmente por una distribución altamente heterogénea de sitios energéticos.

Modelo de Sips: El modelo de Sips también presentó un ajuste adecuado para describir el comportamiento isotérmico del material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO). El modelo entregó un valor de Q_{max} de $77 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ y un parámetro de heterogeneidad n_{LF} de 1.2 ± 0.2 , mientras que la constante K_{LF} fue de 0.08 ± 0.03 .

Asimismo, el modelo presentó un elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9952$) y un bajo valor de χ^2 (1.9), confirmando un adecuado ajuste estadístico. El valor de n_{LF} cercano a la unidad indica que el comportamiento isotérmico del sistema tiende hacia el modelo de Langmuir, sugiriendo una distribución relativamente homogénea de los sitios activos presentes en el adsorbente.

4.6.3 GO/MPS@IIPs-Cu (10 mg GO)

La adsorción de Cu(II) sobre el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) sintetizado utilizando 10 mg de GO fue evaluada mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips, con el objetivo de describir el comportamiento de adsorción en condiciones de equilibrio y caracterizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

El material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO) presentó una cantidad adsorbida experimental de 95 mg g^{-1} , valor superior al obtenido para el polímero no impreso (NIP), cuya cantidad adsorbida experimental fue de 60 mg g^{-1} .

La Figura 51 presenta las isotermas de adsorción experimentales y las regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO).

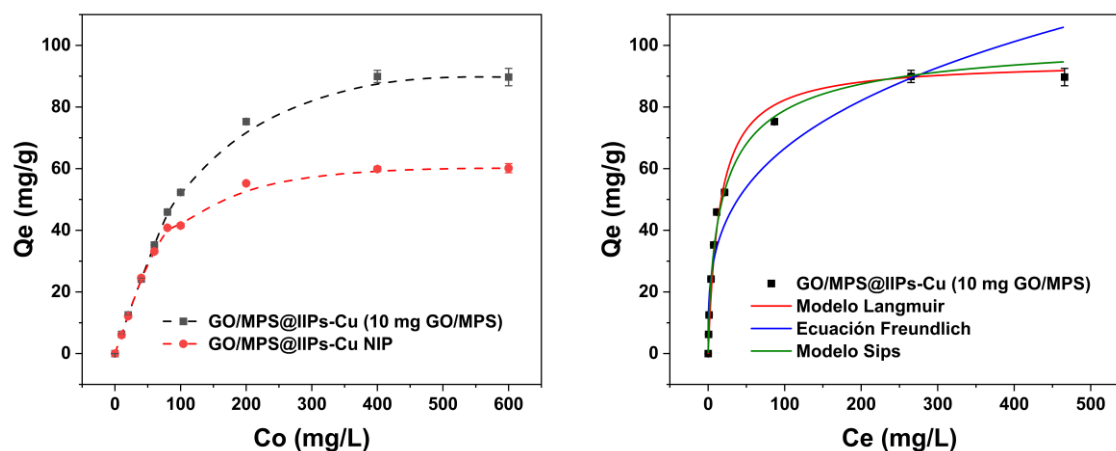


Figura 51: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir presentó un ajuste adecuado para describir la adsorción de Cu(II) sobre el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO). El valor de capacidad de adsorción ($Q_{\max}$) obtenido mediante este

modelo fue de $94 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$, cercano a la cantidad adsorbida experimental observada para el material. Asimismo, el coeficiente de afinidad K_L fue de 0.07 ± 0.01 , mientras que el elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9920$) y el bajo valor de χ^2 (2.1) indican una adecuada concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción ocurre predominantemente sobre sitios activos relativamente homogéneos presentes en la superficie del adsorbente. Además, el elevado valor F (796) y la significancia estadística obtenida ($P < 0.0001$) respaldan la representatividad estadística del modelo de Langmuir para describir el sistema evaluado.

Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich presentó un ajuste inferior respecto a los modelos de Langmuir y Sips. El valor de K_F obtenido fue de $17 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ y el parámetro n presentó un valor de 3.3 ± 0.4 , indicando que el proceso de adsorción continúa siendo favorable para Cu(II).

Sin embargo, el modelo presentó un menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9606$) y un mayor valor de χ^2 (10), evidenciando una menor capacidad descriptiva del comportamiento experimental del sistema en comparación con los otros modelos evaluados. A pesar de ello, el modelo mantuvo significancia estadística ($P < 0.0001$), sugiriendo que parte del comportamiento adsorbente puede asociarse a cierta heterogeneidad superficial presente en el material híbrido.

Modelo de Sips: El modelo de Sips presentó el mejor ajuste estadístico para describir el comportamiento isotérmico del material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO). El modelo entregó un valor de $Q_{\max}$ de $105 \pm 6 \text{ mg g}^{-1}$ y un parámetro de heterogeneidad n_{LF} de 0.71 ± 0.08 , mientras que la constante K_{LF} fue de 0.11 ± 0.02 .

Asimismo, el modelo presentó el mayor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9961$) y el menor valor de χ^2 (0.9), indicando una mejor concordancia entre el modelo y los datos experimentales respecto a Langmuir y Freundlich. A

diferencia de los sistemas previamente discutidos, el valor de n_{LF} inferior a la unidad sugiere una mayor contribución de heterogeneidad superficial en el proceso de adsorción, indicando la posible coexistencia de sitios activos con diferentes afinidades energéticas dentro del material híbrido.

4.6.4 GO/MPS@IIPs-Cu (50 mg GO)

La adsorción de Cu(II) sobre el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) sintetizado utilizando 50 mg de GO fue evaluada mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips, con el objetivo de describir el comportamiento de adsorción en condiciones de equilibrio y caracterizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

El material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO) presentó una cantidad adsorbida experimental de 234 mg g^{-1} , valor considerablemente superior al obtenido para el polímero no impreso (NIP), cuya cantidad adsorbida experimental fue de 99 mg g^{-1} . Estos resultados evidencian nuevamente el efecto favorable de la impresión iónica y de la incorporación del soporte GO/MPS sobre la formación de sitios selectivos para Cu(II), favoreciendo la interacción entre el ion metálico y las cavidades impresas presentes en el material híbrido.

La Figura 52 presenta las isotermas de adsorción experimentales y las regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO).

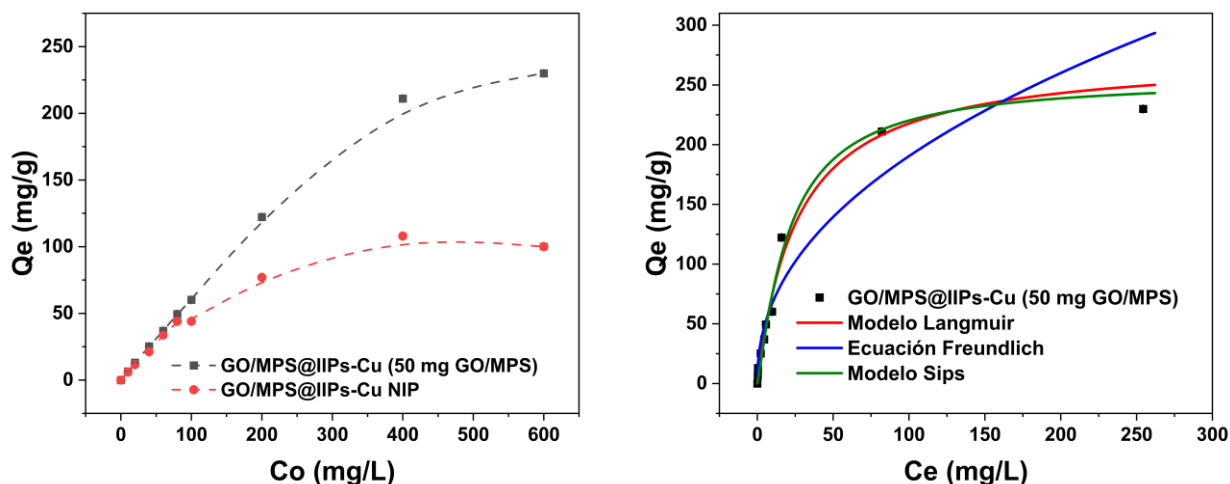


Figura 52: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir presentó un ajuste adecuado para describir la adsorción de Cu(II) sobre el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO). El valor de capacidad de adsorción (Q_{max}) obtenido mediante este modelo fue de $275 \pm 13 \text{ mg g}^{-1}$, mientras que el coeficiente de afinidad K_L fue de 0.038 ± 0.004 . Asimismo, el elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9931$) y el bajo valor de χ^2 (2.2) indican una adecuada concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción ocurre predominantemente sobre sitios activos relativamente homogéneos presentes en la superficie del adsorbente. Además, el elevado valor F (728) y la significancia estadística obtenida ($P < 0.0001$) respaldan la representatividad estadística del modelo de Langmuir para describir el sistema evaluado.

Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich presentó un ajuste inferior respecto a los modelos de Langmuir y Sips. El valor de K_F obtenido fue de $24 \pm 5 \text{ mg g}^{-1}$ y el parámetro n presentó un valor de 2.2 ± 0.3 , indicando que el proceso de adsorción continúa siendo favorable para Cu(II).

Sin embargo, el modelo presentó un menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9259$) y un mayor valor de χ^2 (24), evidenciando una menor capacidad descriptiva del comportamiento experimental del sistema en comparación con los otros modelos evaluados. A pesar de ello, el modelo mantuvo significancia estadística ($P < 0.0001$), sugiriendo nuevamente cierta contribución de heterogeneidad superficial en el proceso de adsorción.

Modelo de Sips: El modelo de Sips también presentó un ajuste adecuado para describir el comportamiento isotérmico del material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO). El modelo entregó un valor de $Q_{\max}$ de $256 \pm 15 \text{ mg g}^{-1}$ y un parámetro de heterogeneidad n_{LF} de 1.2 ± 0.1 , mientras que la constante K_{LF} fue de 0.029 ± 0.006 .

Asimismo, el modelo presentó un elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9940$) y un bajo valor de χ^2 (1.9), indicando un ajuste estadístico ligeramente superior al obtenido mediante el modelo de Langmuir. El valor de n_{LF} cercano a la unidad sugiere que el comportamiento isotérmico del sistema presenta una tendencia próxima al modelo de Langmuir, indicando una distribución relativamente homogénea de los sitios activos presentes en el adsorbente.

Estos resultados indican que la formulación con 50 mg de GO/MPS proporciona un equilibrio favorable entre accesibilidad de sitios activos, organización estructural y capacidad de adsorción para Cu(II), evidenciando el efecto positivo de la incorporación controlada del soporte híbrido.

4.6.5 GO/MPS@IIPs-Cu (100 mg GO)

La adsorción de Cu(II) sobre el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) sintetizado utilizando 100 mg de GO fue evaluada mediante los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Sips, con el objetivo de describir el comportamiento de adsorción en condiciones de equilibrio y caracterizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

El material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO) presentó una cantidad adsorbida experimental de 211 mg g⁻¹, valor superior al obtenido para el polímero no impreso (NIP), cuya cantidad adsorbida experimental fue de 125 mg g⁻¹.

La Figura 53 presenta las isotermas de adsorción experimentales y las regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips aplicados al material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO).

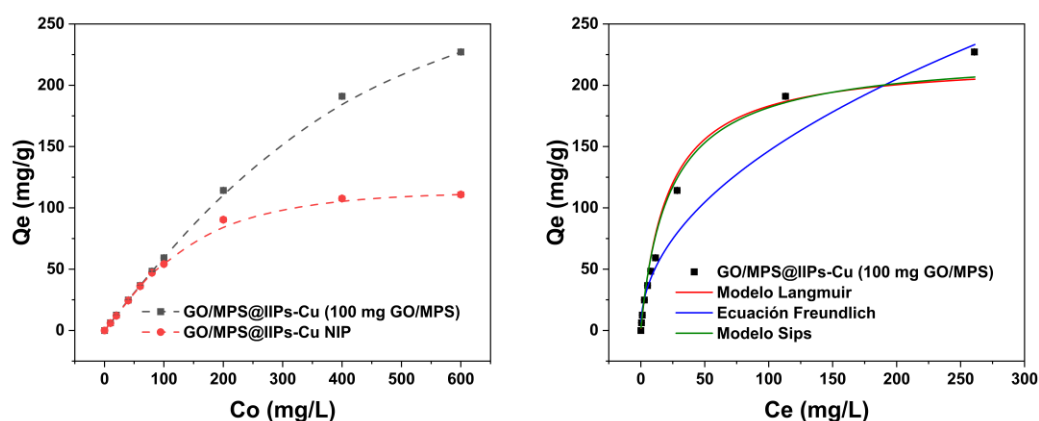


Figura 53: Isotermas de adsorción de Cu(II) para el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO): (A) cantidad adsorbida experimental y (B) regresiones no lineales obtenidas mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir presentó un ajuste adecuado para describir la adsorción de Cu(II) sobre el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO). El valor de capacidad de adsorción (Q_{max}) obtenido mediante este modelo fue de 221 ± 9 mg g⁻¹, mientras que el coeficiente de afinidad K_L fue de 0.048 ± 0.006 . Asimismo, el elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9903$) y el bajo valor de χ^2 (2.6) indican una adecuada concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción ocurre predominantemente sobre sitios activos relativamente homogéneos presentes en la superficie del adsorbente. Además, el elevado valor F (515) y la

significancia estadística obtenida ($P < 0.0001$) respaldan la representatividad estadística del modelo de Langmuir para describir el sistema evaluado.

Modelo de Freundlich: El modelo de Freundlich presentó un ajuste inferior respecto a los modelos de Langmuir y Sips. El valor de K_F obtenido fue de $16 \pm 4 \text{ mg g}^{-1}$ y el parámetro n presentó un valor de 2.1 ± 0.2 , indicando que el proceso de adsorción continúa siendo favorable para Cu(II).

Sin embargo, el modelo presentó un menor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9125$) y un mayor valor de χ^2 (23), evidenciando una menor capacidad descriptiva del comportamiento experimental del sistema en comparación con los otros modelos evaluados. A pesar de ello, el modelo mantuvo significancia estadística ($P < 0.0001$), sugiriendo nuevamente cierta contribución de heterogeneidad superficial en el proceso de adsorción.

Modelo de Sips: El modelo de Sips también presentó un ajuste adecuado para describir el comportamiento isotérmico del material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO). El modelo entregó un valor de Q_{max} de $228 \pm 17 \text{ mg g}^{-1}$ y un parámetro de heterogeneidad n_{LF} de 0.95 ± 0.09 , mientras que la constante K_{LF} fue de 0.050 ± 0.008 . Asimismo, el modelo presentó un elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9894$) y un bajo valor de χ^2 (2.8), indicando un ajuste estadístico similar al obtenido mediante el modelo de Langmuir. El valor de n_{LF} cercano a la unidad sugiere que el comportamiento isotérmico del sistema presenta nuevamente una tendencia próxima al modelo de Langmuir, indicando una distribución relativamente homogénea de los sitios activos presentes en el adsorbente.

Los resultados obtenidos sugieren que el contenido de GO/MPS ejerce una influencia directa sobre el comportamiento adsorbente del material híbrido. En particular, el incremento de la capacidad de adsorción observado hasta la formulación con 50 mg de GO/MPS podría asociarse a una mayor exposición y accesibilidad de las cavidades impresas presentes en la superficie del adsorbente. Sin embargo, un aumento adicional del contenido de GO/MPS hasta

100 mg no produjo un incremento proporcional de la capacidad de adsorción, observándose incluso una ligera disminución respecto al material con 50 mg GO/MPS. Este comportamiento podría relacionarse con posibles reorganizaciones estructurales, restricciones estéricas o fenómenos de agregación parcial dentro de la red híbrida, los cuales podrían reducir la accesibilidad efectiva de algunos sitios de reconocimiento impresos.

4.6.6 Estudios de Selectividad frente a iones competidores

La evaluación de la selectividad frente a iones competidores constituye un aspecto fundamental en el desarrollo de materiales adsorbentes selectivos, particularmente en aplicaciones ambientales y analíticas, donde los iones metálicos objetivo coexisten con otras especies capaces de competir por los sitios activos del adsorbente. En este contexto, la capacidad de reconocer selectivamente el ion Cu(II) frente a otros iones metálicos presentes en solución resulta esencial para evaluar el desempeño de los materiales sintetizados.

En este estudio se evaluó la selectividad de los adsorbentes sintetizados mediante sistemas binarios Cu(II)/Co(II), Cu(II)/Fe(III) y Cu(II)/Ba(II), utilizando iones competidores con diferentes radios iónicos y preferencias de coordinación. Este tipo de sistemas competitivos ha sido ampliamente utilizado para evaluar materiales impresos selectivos hacia Cu(II) [216,217]

Para analizar el comportamiento selectivo de los adsorbentes se consideraron tres parámetros principales: el coeficiente de distribución (K_d), el coeficiente de selectividad (k) y el coeficiente de selectividad relativa (k'). El coeficiente de distribución (K_d) describe la afinidad del adsorbente por un ion metálico específico, representando la distribución del ion entre la fase sólida y la fase líquida. Por otro lado, el coeficiente de selectividad (k) compara la afinidad del adsorbente por el ion Cu(II) respecto a los iones competidores, mientras que el coeficiente de selectividad relativa (k'), calculado mediante comparación con polímeros no impresos (NIPs), permite estimar la contribución real de las cavidades impresas en el reconocimiento selectivo del ion metálico [218].

Los resultados obtenidos evidenciaron una mejora progresiva en la afinidad y selectividad hacia Cu(II) al incorporar GO/MPS en la matriz polimérica, alcanzando el mejor desempeño para el material híbrido sintetizado con 50 mg de GO/MPS. El polímero IIPs-Cu(II) presentó un coeficiente de distribución para Cu(II) de 3345 mL g^{-1} , mientras que el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO) alcanzó un valor de 9210 mL g^{-1} , indicando un incremento significativo en la afinidad aparente hacia el ion objetivo.

De manera similar, los coeficientes de selectividad obtenidos para los sistemas binarios Cu(II)/Co(II), Cu(II)/Fe(III) y Cu(II)/Ba(II) mostraron un aumento progresivo al incrementar la cantidad de GO incorporado en el adsorbente hasta 50 mg. En particular, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO) presentó valores de k de 17.1, 22.6 y 83.2 frente a Co(II), Fe(III) y Ba(II), respectivamente, mientras que el polímero IIPs-Cu(II) presentó valores inferiores de 6.5, 10.5 y 19.3 para los mismos sistemas competitivos. Estos resultados evidencian una mayor capacidad del material híbrido para discriminar selectivamente Cu(II) frente a los iones competidores evaluados [59].

La mayor discriminación observada frente a Ba(II) resulta particularmente relevante y puede atribuirse a la naturaleza química de este ion. A diferencia de Cu(II), Ba(II) corresponde a un catión alcalinotérreo que interactúa predominantemente mediante interacciones electrostáticas, presentando una capacidad limitada para establecer interacciones coordinativas direccionales con ligandos nitrogenados. En contraste, los iones Cu(II) poseen una elevada afinidad por grupos donadores de nitrógeno, como los grupos piridínicos derivados de la 4-vinilpiridina presentes en las cavidades impresas del adsorbente.

Por otro lado, los menores valores de selectividad observados frente a Co(II) y Fe(III) pueden asociarse a la capacidad de estos iones para participar en interacciones coordinativas con los sitios activos del adsorbente. Sin embargo, tanto Co(II) como Fe(III) presentan diferentes geometrías de coordinación y distintas energías de estabilización de campo ligando respecto a Cu(II), lo que

reduce su complementariedad con las cavidades impresas generadas durante el proceso de polimerización.

Desde un punto de vista químico, la elevada selectividad observada hacia Cu(II) puede explicarse mediante la complementariedad geométrica y electrónica existente entre el ion plantilla y los sitios impresos generados a partir de la 4-vinilpiridina. Como centro metálico d^9 , Cu(II) presenta distorsión Jahn–Teller, favoreciendo entornos de coordinación ecuatorial bien definidos con ligandos donadores de nitrógeno [219–221]. En este sentido, las cavidades impresas piridínicas podrían preservar parcialmente el entorno de coordinación generado durante la etapa de pre-polimerización, favoreciendo el reconocimiento selectivo del ion Cu(II).

Los coeficientes de selectividad relativa (k') obtenidos para todos los materiales impresos fueron superiores a la unidad, indicando que la selectividad observada proviene principalmente de las cavidades impresas y no únicamente de interacciones inespecíficas sobre la superficie del adsorbente [218]. Este comportamiento fue particularmente evidente para el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO), el cual presentó los mayores valores de k' para todos los sistemas competitivos evaluados.

La incorporación de GO/MPS también parece contribuir a mejorar la accesibilidad de las cavidades impresas y la exposición de los sitios activos del adsorbente. Esto se refleja en el incremento progresivo de los valores de K_d al aumentar la cantidad de GO incorporado hasta 50 mg. En términos generales, los resultados obtenidos demuestran que la incorporación controlada de GO/MPS en la matriz de IIPs-Cu(II) mejora significativamente el reconocimiento selectivo de Cu(II) frente a iones competidores presentes en solución. Particularmente, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) sintetizado con 50 mg de GO/MPS presentó el mejor desempeño global en términos de afinidad, selectividad y reconocimiento específico hacia Cu(II), evidenciando el efecto favorable de la estrategia SGPI sobre la accesibilidad y expresión de los sitios impresos del adsorbente.

La Tabla 13 resume los valores de K_d , k y k' obtenidos para los diferentes materiales adsorbentes sintetizados, incluyendo el polímero impreso base IIPs-Cu(II) y los materiales híbridos GO/MPS@IIPs-Cu(II) preparados con diferentes cantidades de GO/MPS.

Tabla 13: Coeficiente de distribución (K_d), coeficiente de selectividad (k) y coeficiente de selectividad relativa (k') para la adsorción selectiva de Cu(II) frente a iones competidores utilizando IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II).

Adsorbente	Sistema	K_d (mL g^{-1})	k	$K_{d\text{NIP}}$ (mL g^{-1})	k_{NIP}	k'
IIPs-Cu(II)	Cu(II)	3345	–	284	–	–
	Cu(II)/Co(II)	512	6.5	177	1.6	4.1
	Cu(II)/Fe(III)	320	10.5	155	1.8	5.7
	Cu(II)/Ba(II)	173	19.3	122	2.3	8.3
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (5 mg GO)	Cu(II)	3710	–	308	–	–
	Cu(II)/Co(II)	418	8.9	185	1.7	5.3
	Cu(II)/Fe(III)	259	14.3	126	2.5	5.9
	Cu(II)/Ba(II)	173	21.5	128	2.4	8.9
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (10 mg GO)	Cu(II)	6090	–	338	–	–
	Cu(II)/Co(II)	482	12.6	154	2.2	5.4
	Cu(II)/Fe(III)	338	18.0	181	1.9	9.6
	Cu(II)/Ba(II)	127	48.0	129	2.6	18.3
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO)	Cu(II)	9210	–	459	–	–
	Cu(II)/Co(II)	540	17.1	166	2.8	6.2
	Cu(II)/Fe(III)	407	22.6	205	2.2	10.1
	Cu(II)/Ba(II)	111	83.2	134	3.4	24.3
GO/MPS@IIPs-Cu(II) (100 mg GO)	Cu(II)	6183	–	480	–	–
	Cu(II)/Co(II)	426	14.5	179	2.7	5.4
	Cu(II)/Fe(III)	365	16.9	189	2.5	6.6
	Cu(II)/Ba(II)	123	50.2	131	3.6	13.7

4.6.7 Estudios de desorción y reutilización

La estabilidad operacional y la capacidad de reutilización de los adsorbentes constituyen parámetros relevantes para evaluar su aplicabilidad en procesos de extracción y tratamiento de muestras, particularmente en aplicaciones ambientales donde se requieren múltiples ciclos de adsorción-desorción sin pérdidas significativas de eficiencia. En este contexto, se evaluó el desempeño de los materiales IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) mediante ocho ciclos consecutivos de adsorción-desorción utilizando HNO_3 al 10% como agente eluyente.

En términos generales, ambos adsorbentes presentaron elevadas eficiencias de extracción de Cu(II) a lo largo de los ensayos, manteniendo elevados porcentajes de extracción cercanos al 99%. Estos resultados evidencian una elevada afinidad hacia Cu(II) y una adecuada estabilidad de los sitios activos bajo las condiciones experimentales evaluadas. La Figura 54 presenta el comportamiento del porcentaje de extracción en función de los ciclos de reutilización para los adsorbentes IIPs-Cu(II) y GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO/MPS).

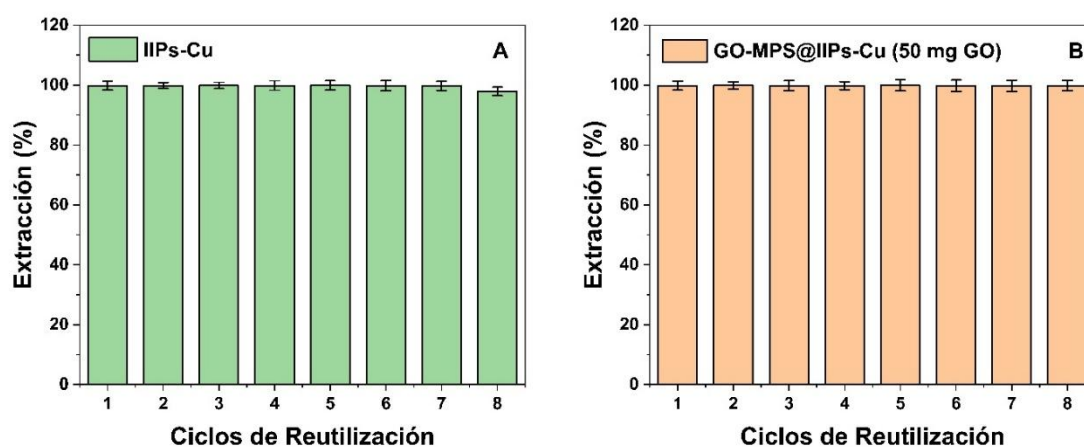


Figura 54: Porcentaje de extracción de Cu(II) en función de los ciclos de reutilización para: (A) IIPs-Cu(II) y (B) GO/MPS@IIPs-Cu(II) (50 mg GO/MPS). Los resultados se expresan como porcentaje de extracción (%E) y corresponden al promedio $\pm$ desviación estándar ($n = 4$).

El material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) presentó una elevada estabilidad durante los ocho ciclos evaluados, manteniendo porcentajes de extracción prácticamente constantes (~ 98.6 – 98.9%) a lo largo del estudio. Las ligeras variaciones observadas se mantuvieron dentro de los márgenes de desviación estándar experimental, indicando una adecuada reproducibilidad del proceso de adsorción–desorción. Incluso después del octavo ciclo, el adsorbente conservó elevados porcentajes de extracción, evidenciando una adecuada estabilidad operacional y elevada capacidad de regeneración [222,223].

En el caso del polímero IIPs-Cu(II), también se observaron elevados porcentajes de extracción durante los primeros ciclos de uso. Sin embargo, tras sucesivos procesos de adsorción–desorción, el material presentó una ligera disminución en la eficiencia de extracción, alcanzando valores cercanos al 97% en el octavo ciclo. Aunque esta disminución fue relativamente moderada y se mantuvo dentro de rangos esperables, los resultados sugieren una menor estabilidad operacional respecto al adsorbente híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) [224].

La disminución observada para el polímero IIPs-Cu(II) podría asociarse a modificaciones graduales en la accesibilidad de las cavidades impresas y de los sitios activos durante los procesos sucesivos de regeneración utilizando HNO_3 [225]. En contraste, la arquitectura superficial generada mediante la estrategia SGPI en el material GO/MPS@IIPs-Cu(II) podría favorecer una distribución más organizada y accesible de los sitios de reconocimiento, contribuyendo a mantener la eficiencia de adsorción durante los ciclos de reutilización [226,227,151].

Esta interpretación resulta consistente con los análisis FTIR y FESEM previamente discutidos, los cuales evidenciaron la preservación de la integridad química y morfológica de los adsorbentes después de los procesos de síntesis y utilización. Asimismo, los valores relativamente bajos de desviación estándar relativa ($\text{RSD} < 6\%$) obtenidos durante los procesos sucesivos respaldan la reproducibilidad y estabilidad del proceso de adsorción–desorción

En términos generales, los resultados obtenidos evidencian que ambos adsorbentes presentan una elevada estabilidad y capacidad de regeneración frente a múltiples ciclos de reutilización. No obstante, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) presentó una mayor estabilidad frente a procesos repetidos de adsorción-desorción, sugiriendo que la incorporación del soporte GO/MPS contribuye favorablemente a mantener la accesibilidad y funcionalidad de las cavidades impresas durante procesos repetidos de adsorción-desorción. Estos resultados destacan el potencial de combinar estrategias de impresión superficial con soportes nanoestructurados para el desarrollo de adsorbentes robustos y reutilizables en aplicaciones ambientales y analíticas.

4.6.8 Análisis comparativo de materiales impresos iónicamente y adsorbentes híbridos reportados en la literatura

La eficiencia de los polímeros impresos iónicamente (IIPs) para la adsorción selectiva de Cu(II) depende de manera significativa de la naturaleza del monómero funcional empleado, de la arquitectura estructural del material y de la accesibilidad de las cavidades impresas generadas durante el proceso de polimerización [226,228]. Estos factores determinan no solo la estabilidad de los sitios de reconocimiento, sino también la capacidad del adsorbente para establecer interacciones coordinativas específicas con el ion metálico objetivo.

En la literatura se han evaluado diversos sistemas impresos utilizando monómeros funcionales carboxílicos y nitrogenados para favorecer la coordinación de Cu(II). Entre los monómeros más utilizados destacan el ácido metacrílico (MAA), la acrilamida (AAM) y sistemas mixtos basados en 4-vinilpiridina (4VP) [129]. Asimismo, diversos autores han incorporado ligandos auxiliares adicionales durante la etapa de impresión iónica con el objetivo de reforzar la estabilidad del complejo metal-monómero y aumentar la selectividad del adsorbente [215,229]. Sin embargo, múltiples estudios han demostrado que estas estrategias no siempre conducen a mejoras simultáneas en capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad operacional.

Los principales polímeros impresos iónicamente no soportados reportados en la literatura para la adsorción selectiva de Cu(II) se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14: Comparación de polímeros impresos iónicamente no soportados reportados en la literatura para la adsorción selectiva de Cu(II), incluyendo monómero funcional o ligando utilizado, capacidad de adsorción (Q_{max}), pH óptimo, tiempo de equilibrio y estabilidad de reutilización.

Material	Monómero/Ligando	Q_{max} (mg g ⁻¹)	pH	Tiempo (min)	Reutilización (ciclos)	Referencia
IIPs-Cu(II)	4-(metacriloilamino)benzamida + 4VP	1.7	6.0	60	10	[230]
IIPs-Cu(II)	4VP + 4-(2-piridilazo)resorcinol	4.4	7.0	20	≥100	[217]
IIPs-Cu(II)	4VP + 2,2'-bipiridina	7.4	7.0	15	7	[224]
IIPs-Cu(II)	(2Z)-N,N'-bis(2-aminoetil)but-2-enediamida (DBEDA)	29.8	4.0	30	20	[216]
IIPs-Cu(II)	Ácido metacrílico + tiosemicarbazida	37.3	10	20	10	[166]
IIPs-Cu(II)	4VP	95	7.0	60	8	Este Trabajo

En particular, los materiales IIPs no soportados reportados en la literatura suelen presentar capacidades máximas de adsorción relativamente moderadas, generalmente inferiores a 40 mg g⁻¹, incluso en sistemas que incorporan ligandos nitrogenados o mezclas de monómeros funcionales. Este comportamiento suele atribuirse a limitaciones estructurales propias de matrices poliméricas altamente reticuladas, tales como restricciones difusionales, encapsulación parcial de cavidades impresas y limitada accesibilidad de los sitios de reconocimiento [112,228]. Como se observa en la Tabla 14, diversos sistemas basados en MAA/4VP o ligandos auxiliares específicos presentan capacidades máximas entre 1.7 y 37.3 mg g⁻¹, evidenciando que el incremento en complejidad química no necesariamente se traduce en mejoras globales del desempeño adsorbente.

El polímero IIPs-Cu(II) sintetizado en el presente trabajo, formulado exclusivamente con 4-vinilpiridina como monómero funcional, alcanzó una Q_{max} de 95 mg g^{-1} , superando ampliamente los valores reportados para la mayoría de los sistemas no soportados descritos en la literatura (Tabla 14). Este comportamiento sugiere que la coordinación Cu-N establecida a través del nitrógeno piridínico de 4VP favorece la formación de sitios de reconocimiento eficientes sin necesidad de incorporar ligandos auxiliares adicionales, los cuales pueden redistribuirse o perderse parcialmente durante la etapa de remoción del ion plantilla. El comportamiento observado puede interpretarse considerando la configuración electrónica d^9 característica de Cu(II), la cual favorece distorsiones Jahn-Teller y geometrías de coordinación ecuatoriales preferenciales con ligandos donadores de nitrógeno [219,221,231]. Bajo estas condiciones, el uso exclusivo de un monómero nitrogenado como 4VP podría favorecer una orientación más definida del complejo metal-monómero durante la polimerización y una mayor estabilidad estructural de las cavidades impresas, contribuyendo al incremento de la capacidad de adsorción y a una mejor reproducibilidad de los sitios activos.

Una tendencia similar se observa en materiales soportados basados en GO, donde la incorporación de soportes nanoestructurados permite incrementar la exposición superficial de las cavidades impresas y reducir las limitaciones difusionales características de los polímeros masivos [111]. Los principales adsorbentes híbridos basados en GO reportados en la literatura se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15: Comparación de adsorbentes híbridos basados en GO reportados en la literatura para la adsorción selectiva de Cu(II), incluyendo estrategia de modificación, capacidad de adsorción (Q_{max}), pH óptimo, tiempo de equilibrio y reutilización.

Material	Monómero	Modificación	Q_{max} (mg g^{-1})	pH	Tiempo (min)	Reutilización (ciclos)	Referencia
GO/MPS-IIPs	Acrilamida	Silanización Injerto (MPS)	109.4	5.0	30	12	[211]
Fe_3O_4 @GO	Acrilamida	GO-magnético	129.9	7.0	–	5	[232]
GO/MPS-IIPs	Acrilamida	Injerto por silanización (MPS))	132.8	6.5	15	5	[111]
GO-IIPs	Acrilamida	Polimerización en suspensión	192	5.0	90	5	[233]
GO/MPS@IIPs -Cu(II)	4VP	Injerto por silanización (MPS, enfoque SGPI)	256	7.0	30	8	Este trabajo

Diversos adsorbentes híbridos basados en GO, GO/MPS y materiales magnéticos derivados de GO han mostrado capacidades máximas de adsorción entre 109 y 192 mg g^{-1} , además de cinéticas de adsorción relativamente rápidas y adecuados desempeños de reutilización, como se observa en la Tabla 15.

En este contexto, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) desarrollado en el presente estudio alcanzó una Q_{max} de 256 mg g^{-1} a pH 7, junto con tiempos de equilibrio cercanos a 30 min y una adecuada estabilidad durante ocho ciclos sucesivos de reutilización. Estos resultados posicionan al material entre los adsorbentes híbridos basados en GO de mayor desempeño reportados para sistemas impresos selectivos hacia Cu(II).

El comportamiento mejorado del material híbrido puede atribuirse a la combinación sinérgica entre el soporte GO/MPS y la estrategia de injerto e impresión simultánea (SGPI), la cual permite anclar el complejo monómero-plantilla directamente sobre la superficie funcionalizada del soporte y dirigir el

crecimiento del polímero hacia el exterior [234]. Esta arquitectura superficial favorece una distribución más accesible y homogénea de los sitios de reconocimiento, reduciendo problemas asociados a metodologías multietapa convencionales, tales como recubrimientos heterogéneos, crecimiento irregular del polímero o encapsulación parcial de cavidades impresas. Los coeficientes de selectividad reportados para materiales no soportados e híbridos se resumen en las Tablas 16 y 17, respectivamente.

Tabla 16: Comparación de coeficientes de selectividad (k), coeficientes de selectividad para polímeros no impresos (k_{NIP}) y coeficientes de selectividad relativa (k') reportados para polímeros impresos iónicamente (IIPs) utilizados en la adsorción selectiva de Cu(II).

Material	Coeficiente Selectividad (k)	Coeficiente Selectividad (k_{NIP})	Coeficiente Selectividad relativo (k')	Referencia
IIPs-Cu(II)	Zn (36.8); Ni (79.6); Co (173.2)	Zn (1.4); Ni (2.5); Co (4.8)	Zn (26.3); Ni (31.8); Co (36.5)	[230]
IIPs-Cu(II)	Cd (163.3); Ni (163.3); Pb (245.0)	Cd (0.9); Ni (1.3); Pb (0.8)	Cd (181.4); Ni (125.6); Pb (306.3)	[217]
IIPs-Cu(II)	Ni (23.0); Co (4.3); Cd (10.5); Pb (7.2); Zn (4.3); Fe (10.5)	Ni (3.2); Co (3.9); Cd (2.5); Pb (2.5); Zn (2.0); Fe (2.0)	Ni (7.2); Co (1.1); Cd (4.2); Pb (2.9); Zn (2.2); Fe (5.4)	[224]
IIPs-Cu(II)	Ni (16.5); Zn (13.8); Co (10.8); Fe (20.4)	Not reported	Not reported	[209]
IIPs-Cu(II)	Co (159.14); Ni (142.88); Zn (75.49); Cd (60.13)	Co (2.472); Ni (0.686); Zn (1.519); Cd (1.117)	Co (64.38); Ni (208.3); Zn (49.70); Cd (53.83)	[216]
IIPs-Cu(II)	Ni (14.1); Fe (42.3); Pb (32.4); Al (97.2); Cd (40.5); Zn (32.4); Ca (27.8); Mg (19.1); Co (16.8)	Ni (1.1); Fe (1.8); Pb (1.3); Al (3.4); Cd (1.4); Zn (2.1); Ca (1.5); Mg (1.3); Co (1.0)	Ni (12.8); Fe (23.5); Pb (24.9); Al (28.5); Cd (28.9); Zn (15.4); Ca (18.5); Mg (14.7); Co (16.8)	[166]
IIPs-Cu(II)	Co (6.5); Ba (19.3); Fe (10.5)	Co (1.6); Ba (2.3); Fe (1.8)	Co (4.1); Ba (8.3); Fe (5.7)	Este Trabajo

Tabla 17: Comparación de coeficientes de selectividad (k), coeficientes de selectividad para materiales no impresos (k_{NIP}) y coeficientes de selectividad relativa (k') reportados para adsorbentes híbridos basados en GO utilizados en la adsorción selectiva de Cu(II).

Material	Coeficiente Selectividad (k)	Coeficiente Selectividad (k _{NIP})	Coeficiente Selectividad relativo (k')	Referencia
GO-IIPs-Cu(II)	Ni (39); Zn (27); Cd (60); Co (53)	Not reported	Not reported	[233]
GO/MPS-IIPs-Cu(II)	Zn (36.33); Co (77.3); Cd (8.5); Ni (8.44)	Zn (8.28); Co (5.82); Ni (4.37); Cd (5.7)	Zn (4.39); Co (17.69); Cd (1.50); Ni (1.45); Zn (27.46); Co (29.75); Ni (21.00); Fe (25.50); Mn (25.50); Cd (2.80); Hg (1.19); Al (1.51); Pb (2.40)	[111]
SiO ₂ -MPS@IIP-Cu(II)	Zn (160.7); Co (185.4); Ni (126.8); Fe (141.8); Mn (114.8); Cd (24.59); Hg (9.87); Al (8.64); Pb (9.49)	Zn (5.85); Co (6.23); Ni (6.04); Fe (5.56); Mn (4.50); Cd (2.80); Hg (1.19); Al (1.51); Pb (3.95)	(25.50); Cd (2.80); Hg (1.19); Al (1.51); Pb (2.40)	[234]
GO/MPS-IIPs-Cu(II)	Na (135.23); K (16.33); Zn (23.06); Ni (36.13); Co (45.93); Mn (58.81); Cd (18.13); Ca (66.78); Cr (17.85)	Na (12.22); K (1.84); Zn (3.16); Ni (3.88); Co (4.22); Mn (5.71); Cd (2.12); Ca (2.84); Cr (2.23)	Na (11.06); K (8.83); Zn (7.28); Ni (9.30); Co (10.88); Mn (10.30); Cd (8.53); Ca (23.43); Cr (7.98)	[211].
GO/MPS@IIPs-Cu(II)	Co (17.1); Ba (83.2); Fe (22.6)	Co (2.8); Ba (3.4); Fe (2.2)	Co (6.2); Ba (24.3); Fe (10.1)	Este trabajo

Las tendencias observadas en los estudios de selectividad respaldan la importancia de la arquitectura superficial y de la naturaleza química de las cavidades impresas en el reconocimiento selectivo de Cu(II). Los materiales IIPs-Cu(II) no soportados reportados en la literatura presentan coeficientes de selectividad relativa (k') altamente variables dependiendo del ion competidor y de las condiciones experimentales empleadas, como se muestra en la Tabla 16. En el caso del material desarrollado en este trabajo, el polímero IIPs-Cu(II) presentó valores de k de 6.5, 10.5 y 19.3 frente a Co(II), Fe(III) y Ba(II),

respectivamente, mientras que el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) alcanzó valores superiores de 17.1, 22.6 y 83.2 para los mismos sistemas competitivos (Tabla 17). Asimismo, los coeficientes de selectividad relativa (k') obtenidos para el material híbrido variaron entre 6.2 y 24.3 dependiendo del ion competidor, confirmando que el reconocimiento selectivo se encuentra gobernado principalmente por cavidades impresas bien definidas más que por interacciones inespecíficas sobre la superficie adsorbente. Debe considerarse además que los coeficientes de selectividad reportados en la literatura fueron obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales, incluyendo variaciones en pH, concentración inicial, relación adsorbente/solución y naturaleza de los iones competidores. Por esta razón, las comparaciones realizadas deben interpretarse principalmente desde un punto de vista cualitativo y estructural, más que como comparaciones absolutas entre sistemas adsorbentes.

En conjunto, los resultados comparativos obtenidos indican que el empleo exclusivo de monómeros nitrogenados como 4VP, combinado con arquitecturas superficiales generadas mediante la estrategia SGPI, permite desarrollar adsorbentes con un equilibrio favorable entre capacidad de adsorción, selectividad, cinética y estabilidad operacional. En particular, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) desarrollado en este trabajo presenta un desempeño competitivo respecto a otros sistemas reportados en la literatura, destacando especialmente por la combinación simultánea de elevada capacidad de adsorción, rápida cinética de adsorción y adecuada reutilización, características relevantes para potenciales aplicaciones ambientales y analíticas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral permiten establecer conclusiones sólidas respecto al diseño, síntesis, caracterización y desempeño de materiales adsorbentes basados en IIPs-Cu(II) y materiales híbridos GO/MPS@IIPs-Cu(II), orientados a la adsorción selectiva de iones Cu(II) en sistemas acuosos.

La caracterización estructural mediante espectroscopía FTIR confirmó la correcta síntesis y funcionalización de los materiales desarrollados. En el caso de los IIPs-Cu(II), la presencia e intensificación de las bandas asociadas al anillo piridínico (C=N y C=C) en presencia de Cu(II) evidenció la formación de complejos de coordinación metal-ligando, corroborando el rol del monómero funcional 4-vinilpiridina en la generación de sitios de reconocimiento específicos. Asimismo, las señales asociadas al entrecruzante EGDMA confirmaron la formación de una red polimérica estable, la cual se mantuvo estructuralmente íntegra tras los procesos de elución y regeneración, destacando la estabilidad química y el potencial de reutilización del material.

En el caso del GO, se identificaron las bandas características de grupos oxigenados superficiales, mientras que la funcionalización con metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS) fue confirmada mediante la aparición de señales asociadas a enlaces Si-O-C y Si-O-Si, así como por cambios en la intensidad y posición de bandas relacionadas con enlaces C=C y grupos hidroxilo. Estos resultados confirmaron la modificación química exitosa del GO y su idoneidad como soporte para la formación de materiales híbridos.

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) permitió identificar diferencias estructurales relevantes entre los materiales evaluados. El GO presentó su estructura laminar característica, con láminas exfoliadas, pliegues y bordes definidos. El IIPs-Cu(II) mostró una morfología heterogénea y porosa, con una superficie rugosa que podría favorecer la accesibilidad de los iones metálicos hacia los sitios activos. Por su

parte, el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) exhibió una estructura altamente porosa y heterogénea, junto con una distribución uniforme de la fase polimérica sobre la superficie del GO. El análisis de distribución de tamaño de poro evidenció un predominio de macroporos, principalmente en el rango de 150 a 200 nm, favoreciendo el transporte de masa y la accesibilidad a las cavidades impresas. Estas características estructurales contribuyen a explicar el mejor desempeño adsorbente observado para los materiales híbridos.

La espectroscopía Raman permitió evaluar los cambios estructurales inducidos por los procesos de oxidación y funcionalización del grafeno. El incremento del cociente ID/IG desde el GO hasta el GO/MPS evidenció un aumento en el número de defectos estructurales asociado a la incorporación de grupos funcionales durante la silanización. Este aumento en el desorden estructural confirmó la modificación química del material sin comprometer significativamente la estructura basal del GO. Asimismo, la aparición y evolución de la banda 2D, junto con los desplazamientos observados en las bandas D y G, respaldaron la formación de nuevas interacciones superficiales coherentes con la funcionalización del GO.

Los estudios de pH demostraron que tanto el IIPs-Cu(II) como el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) presentan un comportamiento adsorbente dependiente del pH, alcanzando eficiencias de extracción superiores al 98 % en torno a pH 7. A valores de pH más elevados se observó una disminución en la eficiencia de adsorción, asociada a la formación de especies hidroxiladas de cobre y a posibles procesos de precipitación parcial del ion metálico. En conjunto, los resultados evidenciaron un adecuado desempeño adsorbente dentro del intervalo de pH evaluado, destacando el potencial de estos materiales para aplicaciones en sistemas acuosos.

El análisis cinético reveló que el modelo de pseudo-segundo orden describió de manera más adecuada la adsorción de Cu(II) tanto en el IIPs-Cu(II) como en el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II), sugiriendo una fuerte interacción entre el ion metálico y los sitios activos del adsorbente. Los modelos de pseudo-primer

orden, Elovich y difusión intraparticular presentaron ajustes inferiores, indicando que la difusión interna y la heterogeneidad superficial desempeñan un rol secundario en el control global del proceso adsorbente. En conjunto, los resultados obtenidos evidenciaron una cinética de adsorción rápida y una elevada accesibilidad de los sitios activos, particularmente en los materiales híbridos.

El estudio de isotermas de adsorción evidenció que la impresión iónica incrementa significativamente la capacidad de adsorción del IIPs-Cu(II) en comparación con el polímero no impreso (NIP). Para los materiales híbridos GO/MPS@IIPs-Cu(II), se observó un aumento sustancial de la capacidad de adsorción con el incremento de la cantidad de GO, alcanzándose valores de Q_{max} de hasta 256 mg g^{-1} para contenidos óptimos de GO/MPS. Entre los modelos evaluados, el modelo de Sips proporcionó los mejores ajustes estadísticos para varios de los sistemas estudiados, sugiriendo la presencia de una heterogeneidad superficial moderada asociada a la combinación de la matriz polimérica impresa y el soporte GO/MPS funcionalizado. Los resultados obtenidos permitieron establecer que el contenido de 50 mg de GO/MPS proporciona un equilibrio favorable entre accesibilidad de sitios activos, organización estructural y capacidad de adsorción.

Los estudios de selectividad demostraron que los materiales híbridos GO/MPS@IIPs-Cu(II) presentan una afinidad preferencial hacia Cu(II) frente a iones competidores como Co(II), Fe(III) y Ba(II). La incorporación de GO/MPS incrementó significativamente los coeficientes de distribución y selectividad, alcanzándose un desempeño óptimo para contenidos intermedios de GO. Estos resultados confirman que la selectividad está gobernada principalmente por la presencia de cavidades impresas complementarias en tamaño, geometría y coordinación al ion Cu(II), permitiendo una discriminación efectiva en sistemas multicomponente.

Finalmente, los estudios de reutilización evidenciaron que el material híbrido GO/MPS@IIPs-Cu(II) mantiene elevadas eficiencias de extracción incluso

después de múltiples ciclos de adsorción–desorción, conservando su desempeño tras ocho ciclos consecutivos. En comparación, el IIPs-Cu(II) no soportado mostró una ligera disminución progresiva en la eficiencia de extracción, lo que pone de manifiesto el efecto favorable del soporte GO/MPS sobre la estabilidad estructural del material y la preservación de los sitios activos durante procesos sucesivos de regeneración.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que la impresión iónica combinada con la incorporación de GO funcionalizado constituye una estrategia eficaz para el diseño de materiales adsorbentes selectivos y de alta capacidad para la retención de Cu(II) en sistemas acuosos. La sinergia entre la selectividad impartida por las cavidades impresas y la elevada accesibilidad superficial proporcionada por el GO/MPS permitió desarrollar materiales con excelente desempeño adsorbente, elevada selectividad, cinéticas rápidas y adecuada estabilidad operacional, posicionando a los materiales GO/MPS@IIPs-Cu(II) como candidatos prometedores para aplicaciones en remediación ambiental, tratamiento de aguas y procesos analíticos basados en extracción en fase sólida.

Asimismo, la estrategia SGPI utilizada en este estudio constituye una plataforma versátil para el desarrollo de materiales adsorbentes avanzados orientados a la retención selectiva de otros iones metálicos de interés ambiental, analítico e hidrometalúrgico, proyectando futuras aplicaciones en procesos de recuperación selectiva y tratamiento de matrices complejas.

Los resultados más relevantes derivados de esta investigación dieron origen al artículo científico **“Hybrid Graphene Oxide/Ion-Imprinted Polymer via Single-Step Grafting–Imprinting for High-Performance and Selective Cu(II) Adsorption”**, publicado en la revista *Polymers* (2026, 18, 1362; DOI: 10.3390/polym18111362). Esta publicación refleja la contribución científica del presente trabajo al desarrollo de materiales híbridos basados en GO y polímeros impresos iónicamente para la adsorción selectiva de Cu(II), así como su proyección hacia futuras aplicaciones en el tratamiento y monitoreo de contaminantes metálicos en sistemas acuosos.

5.1 Proyecciones futuras

La estrategia de síntesis SGPI desarrollada en esta investigación abre perspectivas relevantes para el diseño de nuevas plataformas adsorbentes selectivas basadas en materiales híbridos funcionalizados. La posibilidad de controlar simultáneamente la organización superficial, la accesibilidad de las cavidades impresas y la distribución de sitios activos representa una ventaja significativa para el desarrollo de sistemas orientados a la separación selectiva de especies químicas en matrices complejas.

En este contexto, una proyección natural de este trabajo corresponde a la exploración de nuevas estrategias de funcionalización química y de impresión iónica orientadas hacia otros iones metálicos de interés ambiental, analítico e hidrometalúrgico. La versatilidad de la impresión iónica permite modificar la naturaleza química de las cavidades de reconocimiento mediante ajustes en el monómero funcional, el grado de reticulación y la arquitectura superficial del adsorbente, permitiendo adaptar selectivamente estos sistemas hacia diferentes especies objetivo.

Particularmente, la estrategia SGPI presenta un elevado potencial para futuras aplicaciones en procesos de recuperación selectiva de metales estratégicos y de alto valor agregado. En este sentido, el diseño de materiales híbridos orientados a la retención selectiva de elementos de tierras raras y otros metales críticos representa una línea de investigación de creciente interés tecnológico, especialmente en áreas relacionadas con hidrometalurgia, reciclaje de recursos y economía circular. La elevada accesibilidad superficial y la organización de los sitios de reconocimiento observadas en los materiales desarrollados podrían favorecer futuros procesos de separación selectiva bajo condiciones químicas complejas.

Asimismo, la integración de materiales híbridos impresos con soportes nanoestructurados abre posibilidades para el desarrollo de sistemas multifuncionales capaces de combinar propiedades adsorbentes con características electrónicas, ópticas o fotocatalíticas. Estas aproximaciones

podrían extenderse hacia aplicaciones en sensores químicos, plataformas de monitoreo ambiental y dispositivos de detección selectiva, así como hacia sistemas dinámicos de extracción y separación bajo condiciones de flujo continuo.

Finalmente, el avance de este tipo de tecnologías requerirá enfoques interdisciplinarios que integren química de materiales, nanotecnología e ingeniería ambiental, permitiendo desarrollar adsorbentes más eficientes, selectivos y sostenibles. En este escenario, los materiales híbridos basados en la estrategia SGPI se proyectan como plataformas versátiles con potencial aplicación en procesos avanzados de separación selectiva, tratamiento de matrices complejas y recuperación de especies metálicas de interés tecnológico.

CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA

1. Tirado Amador, L.R.; González Martínez, F.D.; Martínez Hernández, L.J.; Wilches Vergara, L.A.; Celedón Suárez, J.N. Niveles de metales pesados en muestras biológicas y su importancia en salud. *Rev. Nac. Odontol.* **2015**, *11*, 21, doi:10.16925/od.v11i21.895.
2. Chaparro, M.A.E.; Nuñez, H.; Lirio, J.M.; Gogorza, C.S.G.; Sinito, A.M. Magnetic Screening and Heavy Metal Pollution Studies in Soils from Marambio Station, Antarctica. *Antarct. Sci.* **2007**, *19*, 379–393, doi:10.1017/S0954102007000454.
3. Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 407–418, doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
4. Uysal, E.; Dursun, H.N.; Güler, R.; Takmaz, U.; Küt, A.; Çeri, M.; Uysal, E.C.; Gürmen, S. Waste Refractory Brick Material Added Chitosan/Oxidized Pullulan Complex Gel Production and Removal of Heavy Metals from Waste Water. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 26229, doi:10.1038/s41598-024-72187-4.
5. Goyer, R. *Issue Paper on the Human Health Effects of Metals*; U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Risk Assessment Forum: Washington, DC, USA, **2004**.
6. Zhang, P.; Yang, M.; Lan, J.; Huang, Y.; Zhang, J.; Huang, S.; Yang, Y.; Ru, J. Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation. *Toxics* **2023**, *11*, 828, doi:10.3390/toxics11100828.
7. Bernhoft, R.A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *J. Environ. Public Health* **2012**, *2012*, 1–10, doi:10.1155/2012/460508.
8. Hoque, M.M.; Hossen, M.A.; Zuthi, M.F.R.; Mullick, M.R.A.; Hasan, S.M.F.; Khan, F.; Das, T. Exploration of Trace Elements in Groundwater and Associated Human Health Risk in Chattogram City of Bangladesh. *Heliyon* **2024**, *10*, e35738, doi:10.1016/j.heliyon.2024.e35738.
9. Niampradit, S.; Kiangkoo, N.; Mingkhwan, R.; Kliengchuay, W.; Worakhunpiset, S.; Limpananont, Y.; Hongsibsong, S.; Inthorn, D.; Tantrakarnapa, K. Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Chao Phraya River, Thailand. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 8366, doi:10.1038/s41598-024-59133-0.
10. Tomoiye, T.; Huang, J.; Lehto, N.J. Copper Contamination Affects the Biogeochemical Cycling of Nitrogen in Freshwater Sediment Mesocosms. *Sustainability* **2023**, *15*, 9958, doi:10.3390/su15139958.

11. Lu, Z.; Cai, M.; Wang, J.; Yang, H.; He, J. Baseline Values for Metals in Soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: The Extent of Anthropogenic Pollution. *Environ. Monit. Assess.* **2012**, *184*, 7013–7021, doi:10.1007/s10661-011-2476-x.
12. Kamran, M.; Raugei, M.; Hutchinson, A. Critical Elements for a Successful Energy Transition: A Systematic Review. *Renew. Sustain. Energy Transit.* **2023**, *4*, 100068, doi:10.1016/j.rset.2023.100068.
13. Soares, A.F.; Spers, R.G.; Junior, R.D.O.S. Projection of Global Copper Demand in the Context of Energy Transition. *Resour. Policy* **2025**, *103*, 105567, doi:10.1016/j.resourpol.2025.105567.
14. Podobińska-Staniec, M.; Wiktor-Sułkowska, A.; Kustra, A.; Lorenc-Szot, S. Copper as a Critical Resource in the Energy Transition. *Energies* **2025**, *18*, 969, doi:10.3390/en18040969.
15. Bost, M.; Houdart, S.; Oberli, M.; Kalonji, E.; Huneau, J.-F.; Margaritis, I. Dietary Copper and Human Health: Current Evidence and Unresolved Issues. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2016**, *35*, 107–115, doi:10.1016/j.jtemb.2016.02.006.
16. World Health Organization (WHO). Copper in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality; WHO: Geneva, Switzerland, **2004**.
17. Mitra, S.; Chakraborty, A.J.; Tareq, A.M.; Emran, T.B.; Nainu, F.; Khusro, A.; Idris, A.M.; Khandaker, M.U.; Osman, H.; Alhumaydhi, F.A.; et al. Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity. *J. King Saud Univ. Sci.* **2022**, *34*, 101865, doi:10.1016/j.jksus.2022.101865.
18. Lakshmipraba, J.; Arunachalam, S.; Riyasdeen, A.; Dhivya, R.; Vignesh, S.; Akbarsha, M.A.; James, R.A. DNA/RNA Binding and Anticancer/Antimicrobial Activities of Polymer–Copper(II) Complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *109*, 23–31, doi:10.1016/j.saa.2013.02.020.
19. Auclair, S.; Feillet-Coudray, C.; Coudray, C.; Schneider, S.; Muckenthaler, M.U.; Mazur, A. Mild Copper Deficiency Alters Gene Expression of Proteins Involved in Iron Metabolism. *Blood Cells Mol. Dis.* **2006**, *36*, 15–20, doi:10.1016/j.bcmd.2005.11.003.
20. Gromadzka, G.; Grycan, M.; Przybyłkowski, A.M. Monitoring of Copper in Wilson Disease. *Diagnostics* **2023**, *13*, 1830, doi:10.3390/diagnostics13111830.
21. Irgolic, K.J. Analytical Procedures for the Determination of Organic Compounds of Metals and Metalloids in Environmental Samples; Wiley: New York, NY, USA, **1988**.

22. Risticvic, S. Solid-Phase Microextraction. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*; Pawliszyn, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2012**; Vol. 2, pp. 293–312.
23. Sibal, L.N.; Espino, M.P.B. Heavy Metals in Lake Water: A Review on Occurrence and Analytical Determination. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2018**, *98*, 536–554, doi:10.1080/03067319.2018.1481212.
24. Guiochon, G.A.; Beaver, L.A. Progress and Future of Instrumental Analytical Chemistry Applied to the Environment. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *524*, 1–14, doi:10.1016/j.aca.2004.03.102.
25. Kataoka, H. Column-Switching Sample Preparation. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*; Pawliszyn, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2012**; pp. 649–676, ISBN 978-0-12-381374-9.
26. Chisvert, A.; Cárdenas, S.; Lucena, R. Dispersive Micro-Solid Phase Extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *112*, 226–233, doi:10.1016/j.trac.2018.12.005.
27. Poole, C.F. New Trends in Solid-Phase Extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 362–373, doi:10.1016/S0165-9936(03)00605-8.
28. Zhou, J.; Chang, Y.; Tian, H.; Qu, J.-H.; Wang, Q.; Wang, J.; Jiang, Z. Recent Advances in Accelerating Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr. Open* **2024**, *6*, 100156, doi:10.1016/j.jcoa.2024.100156.
29. Żwir-Ferenc, A.; Biziuk, M. Solid Phase Extraction Technique—Trends, Opportunities and Applications. *Pol. J. Environ. Stud.* **2006**, *15*, 677–690.
30. Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*; De Gruyter: Berlin, Germany, **2012**; ISBN 978-3-11-024022-1.
31. Rudzinski, W.; Plazinski, W. Theoretical Description of the Kinetics of Solute Adsorption at Heterogeneous Solid/Solution Interfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5827–5840, doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.038.
32. Atif, M.; Haider, H.Z.; Bongiovanni, R.; Fayyaz, M.; Razzaq, T.; Gul, S. Physisorption and Chemisorption Trends in Surface Modification of Carbon Black. *Surf. Interfaces* **2022**, *31*, 102080, doi:10.1016/j.surfin.2022.102080.
33. Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 122156, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
34. Raji, Z.; Karim, A.; Karam, A.; Khalloufi, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste* **2023**, *1*, 775–805, doi:10.3390/waste1030046.

35. Rossi, D.T.; Zhang, N. Automating Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 97–113, doi:10.1016/S0021-9673(00)00311-3.
36. Fritz, J.S.; Dumont, P.J.; Schmidt, L.W. Methods and Materials for Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr. A* **1995**, *691*, 133–140, doi:10.1016/0021-9673(94)00756-Y.
37. Liška, I. Fifty Years of Solid-Phase Extraction in Water Analysis—Historical Development and Overview. *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 3–16, doi:10.1016/S0021-9673(99)01144-9.
38. Buszewski, B.; Szultka, M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2012**, *42*, 198–213, doi:10.1080/07373937.2011.645413.
39. Camel, V. Solid Phase Extraction of Trace Elements. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *58*, 1177–1233, doi:10.1016/S0584-8547(03)00072-7.
40. Capriotti, A.L.; Cavaliere, C.; Giansanti, P.; Gubbiotti, R.; Samperi, R.; Laganà, A. Recent Developments in Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2521–2532, doi:10.1016/j.chroma.2010.01.030.
41. Rosendo, L.M.; Brinca, A.T.; Pires, B.; Catarro, G.; Rosado, T.; Guiné, R.P.F.; Araújo, A.R.T.S.; Anjos, O.; Gallardo, E. Miniaturized Solid Phase Extraction Techniques Applied to Natural Products. *Processes* **2023**, *11*, 243, doi:10.3390/pr11010243.
42. Wen, Y.; Chen, L.; Li, J.; Liu, D.; Chen, L. Recent Advances in Solid-Phase Sorbents for Sample Preparation Prior to Chromatographic Analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2014**, *59*, 26–41, doi:10.1016/j.trac.2014.03.011.
43. Augusto, F.; Hantao, L.W.; Mogollón, N.G.S.; Braga, S.C.G.N. New Materials and Trends in Sorbents for Solid-Phase Extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, *43*, 14–23, doi:10.1016/j.trac.2012.08.012.
44. Azzouz, A.; Kailasa, S.K.; Lee, S.S.; Rascón, A.J.; Ballesteros, E.; Zhang, M.; Kim, K.-H. Review of Nanomaterials as Sorbents in Solid-Phase Extraction for Environmental Samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *108*, 347–369, doi:10.1016/j.trac.2018.08.009.
45. Płotka-Wasyłka, J.; Szczepańska, N.; De La Guardia, M.; Namieśnik, J. Modern Trends in Solid Phase Extraction: New Sorbent Media. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 23–43, doi:10.1016/j.trac.2015.10.010.
46. Ghorbani, M.; Aghamohammadhassan, M.; Ghorbani, H.; Zabihi, A. Trends in Sorbent Development for Dispersive Micro-Solid Phase Extraction. *Microchem. J.* **2020**, *158*, 105250, doi:10.1016/j.microc.2020.105250.
47. Sajid, M. Porous Membrane Protected Micro-Solid-Phase Extraction: A Review of Features, Advancements and Applications. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *965*, 36–53, doi:10.1016/j.aca.2017.02.023.
48. Candish, E.; Wirth, H.-J.; Gooley, A.A.; Shellie, R.A.; Hilder, E.F. Characterization of Large Surface Area Polymer Monoliths and Their Utility for Rapid, Selective Solid-Phase Extraction for Improved Sample Clean Up. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1410*, 9–18, doi:10.1016/j.chroma.2015.07.065.

49. Masqué, N.; Marcé, R.M.; Borrull, F. New Polymeric and Other Types of Sorbents for Solid-Phase Extraction of Polar Organic Micropollutants from Environmental Water. *TrAC Trends Anal. Chem.* **1998**, *17*, 384–394, doi:10.1016/S0165-9936(98)00019-3.
50. Fontanals, N.; Marcé, R.M.; Borrull, F. New Hydrophilic Materials for Solid-Phase Extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 394–406, doi:10.1016/j.trac.2005.01.012.
51. Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V. Solid-Phase Extraction of Organic Compounds: A Critical Review (Part I). *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *80*, 641–654, doi:10.1016/j.trac.2015.08.015.
52. Türker, A.R. Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction. *Sep. Purif. Rev.* **2012**, *41*, 169–206, doi:10.1080/15422119.2011.585682.
53. Hubicki, Z.; Kołodyńska, D. Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. In *Ion Exchange Technologies*; Kilislioglu, A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, **2012**; ISBN 978-953-51-0836-8.
54. Yang, L.; Said, R.; Abdel-Rehim, M. Sorbent, Device, Matrix and Application in Microextraction by Packed Sorbent (MEPS): A Review. *J. Chromatogr. B* **2017**, *1043*, 33–43, doi:10.1016/j.jchromb.2016.10.044.
55. Georgakopoulos, P.; Zachari, R.; Mataragas, M.; Athanasopoulos, P.; Drosinos, E.H.; Skandamis, P.N. Optimisation of Octadecyl (C18) Sorbent Amount in QuEChERS Analytical Method for the Accurate Organophosphorus Pesticide Residues Determination in Low-Fatty Baby Foods with Response Surface Methodology. *Food Chem.* **2011**, *128*, 536–542, doi:10.1016/j.foodchem.2011.03.042.
56. Matusik, J.; Koteja-Kunecka, A.; Maziarz, P.; Kunecka, A. Styrene Removal by Surfactant-Modified Smectite Group Minerals: Efficiency and Factors Affecting Adsorption/Desorption. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 130848, doi:10.1016/j.cej.2021.130848.
57. Li, Y.; Xie, X.; Lee, M.L.; Chen, J. Preparation and Evaluation of Hydrophilic C18 Monolithic Sorbents for Enhanced Polar Compound Retention in Liquid Chromatography and Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8608–8616, doi:10.1016/j.chroma.2011.09.070.
58. Zhao, Q.; Philpott, R.T.; Oakes, T.D.; Conte, E.D. Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in River Water Using a Sorbent Consisting of Removable Octadecyltrimethylammonium Ions Attached to Cation Exchange Silica in Conjunction with Commercial C18 Silica. *Analyst* **2005**, *130*, 750–755, doi:10.1039/B417785A.
59. Otero-Romaní, J.; Moreda-Piñeiro, A.; Bermejo-Barrera, A.; Bermejo-Barrera, P. Evaluation of Commercial C18 Cartridges for Trace Elements Solid-Phase Extraction from Seawater Followed by Inductively Coupled

- Plasma-Optical Emission Spectrometry Determination. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 536, 213–218, doi:10.1016/j.aca.2004.12.046.
60. Vincent, T.; Vincent, C.; Guibal, E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents—A Mini-Review. *Molecules* **2015**, 20, 20582–20613, doi:10.3390/molecules201119718.
 61. Kumar, P.; Pournara, A.; Kim, K.-H.; Bansal, V.; Rapti, S.; Manos, M.J. Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities for Ion-Exchange/Sorption Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, 86, 25–74, doi:10.1016/j.pmatsci.2017.01.002.
 62. Manos, M.J.; Kanatzidis, M.G. Metal Sulfide Ion Exchangers: Superior Sorbents for the Capture of Toxic and Nuclear Waste-Related Metal Ions. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4804–4824, doi:10.1039/C6SC01039C.
 63. Dąbrowski, A.; Hubicki, Z.; Podkościelny, P.; Robens, E. Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere* **2004**, 56, 91–106, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.03.006.
 64. Yudaev, P.; Chistyakov, E. Chelating Extractants for Metals. *Metals* **2022**, 12, 1275, doi:10.3390/met12081275.
 65. Prabhakaran, D. A New Chelating Sorbent for Metal Ion Extraction under High Saline Conditions. *Talanta* **2003**, 59, 1227–1236, doi:10.1016/S0039-9140(03)00030-4.
 66. Guibal, E. Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 38, 43–74, doi:10.1016/j.seppur.2003.10.004.
 67. Fuks, L.; Herdzik-Koniecko, I. Metal-Selective Sorbents. In *Solid-Phase Extraction*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2020**; pp. 185–213, ISBN 978-0-12-816906-3.
 68. Cheung, P.C.W.; Williams, D.R. Separation of Transition Metals and Chelated Complexes in Wastewaters. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2015**, 34, 761–783, doi:10.1002/ep.12065.
 69. Osman, B.; Kara, A.; Beşirli, N. Immobilization of Glucoamylase onto Lewis Metal Ion Chelated Magnetic Affinity Sorbent: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *J. Macromol. Sci. Part A* **2011**, 48, 387–399, doi:10.1080/10601325.2011.562734.
 70. Spencer, J.; Stevens, J.; Perry, C.; Murphy, D.M. An EPR Investigation of Binding Environments by N-Donor Chelating Exchange Resins for Cu Extraction from Aqueous Media. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10857–10866, doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01519.
 71. Li, J.; Cai, Y.; Shi, Y.; Mou, S.; Jiang, G. Analysis of Phthalates via HPLC-UV in Environmental Water Samples after Concentration by Solid-Phase

- Extraction Using Ionic Liquid Mixed Hemimicelles. *Talanta* **2008**, 74, 498–504, doi:10.1016/j.talanta.2007.06.008.
- 72.Xiao, J.; Wang, J.; Fan, H.; Zhou, Q.; Liu, X. Recent Advances of Adsorbents in Solid Phase Extraction for Environmental Samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2016**, 96, 407–435, doi:10.1080/03067319.2016.1150459.
 - 73.Poole, C.F. Principles and Practice of Solid-Phase Extraction. In Comprehensive Sampling and Sample Preparation; Pawliszyn, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2012**; Vol. 2, pp. 131–148.
 - 74.Szultka-Młyńska, M.; Al-Suod, H.; Buszewski, B. Inorganic Oxide and Chemically Bonded Sorbents. In *Solid-Phase Extraction*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2020**; pp. 37–54, ISBN 978-0-12-816906-3.
 - 75.Hashemi, B.; Zohrabi, P.; Shamsipur, M. Recent Developments and Applications of Different Sorbents for SPE and SPME from Biological Samples. *Talanta* **2018**, 187, 337–347, doi:10.1016/j.talanta.2018.05.053.
 - 76.Herrero Latorre, C.; Barciela García, J.; García Martín, S.; Peña Crecente, R.M. Solid Phase Extraction for the Speciation and Preconcentration of Inorganic Selenium in Water Samples: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, 804, 37–49, doi:10.1016/j.aca.2013.09.054.
 - 77.León-González, M.E.; Pérez-Arribas, L.V. Chemically Modified Polymeric Sorbents for Sample Preconcentration. *J. Chromatogr. A* **2000**, 902, 3–16, doi:10.1016/S0021-9673(00)00942-0.
 - 78.Fontanals, N.; Marcé i Recasens, R.M.; Borrull i Ballarin, F. Overview of the Novel Sorbents Available in Solid-Phase Extraction to Improve the Capacity and Selectivity of Analytical Determinations. *Contrib. Sci.* **2010**, 199–213, doi:10.2436/20.7010.01.97.
 - 79.Sharma, R.K.; Pant, P. Solid Phase Extraction and Determination of Metal Ions in Aqueous Samples Using Quercetin Modified Amberlite XAD-16 Chelating Polymer as Metal Extractant. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2009**, 89, 503–514, doi:10.1080/03067310802691680.
 - 80.Ahmad, A.; Siddique, J.A.; Laskar, M.A.; Kumar, R.; Mohd-Setapar, S.H.; Khatoon, A.; Shiekh, R.A. New Generation Amberlite XAD Resin for the Removal of Metal Ions: A Review. *J. Environ. Sci.* **2015**, 31, 104–123, doi:10.1016/j.jes.2014.12.008.
 - 81.Kocaoba, S. Determination of Some Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Modified Amberlite XAD-4 Resin by Selective Solid-Phase Extraction. *J. Anal. Sci. Technol.* **2022**, 13, 15, doi:10.1186/s40543-022-00324-7.
 - 82.Soylak, M.; Elci, L.; Dogan, M. Solid Phase Extraction of Trace Metal Ions with Amberlite XAD Resins Prior to Atomic Absorption Spectrometric

- Analysis. *J. Trace Microprobe Tech.* **2001**, 19, 329–344, doi:10.1081/TMA-100105049.
83. Feisal, N.A.S.; Kamaludin, N.H.; Ahmad, M.A.; Tengku Ibrahim, T.N.B. A Comprehensive Review of Nanomaterials for Efficient Heavy Metal Ions Removal in Water Treatment. *J. Water Process Eng.* **2024**, 64, 105566, doi:10.1016/j.jwpe.2024.105566.
 84. Kong, Q.; Preis, S.; Li, L.; Luo, P.; Wei, C.; Li, Z.; Hu, Y.; Wei, C. Relations between Metal Ion Characteristics and Adsorption Performance of Graphene Oxide: A Comprehensive Experimental and Theoretical Study. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 232, 115956, doi:10.1016/j.seppur.2019.115956.
 85. Dayana Priyadharshini, S.; Manikandan, S.; Kiruthiga, R.; Rednam, U.; Babu, P.S.; Subbaiya, R.; Karmegam, N.; Kim, W.; Govarthanan, M. Graphene Oxide-Based Nanomaterials for the Treatment of Pollutants in the Aquatic Environment: Recent Trends and Perspectives—A Review. *Environ. Pollut.* **2022**, 306, 119377, doi:10.1016/j.envpol.2022.119377.
 86. Duan, F.; Chen, C.; Wang, G.; Yang, Y.; Liu, X.; Qin, Y. Efficient Adsorptive Removal of Dibenzothiophene by Graphene Oxide-Based Surface Molecularly Imprinted Polymer. *RSC Adv.* **2014**, 4, 1469–1475, doi:10.1039/C3RA45354E.
 87. Asghar, F.; Shakoor, B.; Fatima, S.; Munir, S.; Razzaq, H.; Naheed, S.; Butler, I.S. Fabrication and Prospective Applications of Graphene Oxide-Modified Nanocomposites for Wastewater Remediation. *RSC Adv.* **2022**, 12, 11750–11768, doi:10.1039/D2RA00271J.
 88. Castañeda, F.N.; Prince, D.L.; Peirano, S.R.; Giovannoni, S.; Echevarría, R.N.; Keunchkarian, S.; Reta, M. New Sorbents for Sample Pretreatment: Development and Applications. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2024**, 180, 117924, doi:10.1016/j.trac.2024.117924.
 89. Lü, K.; Zhao, G.; Wang, X. A Brief Review of Graphene-Based Material Synthesis and Its Application in Environmental Pollution Management. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, 57, 1223–1234, doi:10.1007/s11434-012-4986-5.
 90. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3906–3924, doi:10.1002/adma.201001068.
 91. Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, 8, 902–907, doi:10.1021/nl0731872.
 92. Faria, A.F.; Maes, H.M.; Abuçafy, M.P.; de Paula, A.J.; Bezerra, A.G.; Oliveira, O.N.; Alves, O.L. Environmental Applications of Graphene-Based Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 6764–6813, doi:10.1039/C8CS00044D.

93. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, 321, 385–388, doi:10.1126/science.1157996.
94. Bolotin, K.I.; Sikes, K.J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H.L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* **2008**, 146, 351–355, doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
95. Stoller, M.D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R.S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3498–3502, doi:10.1021/nl802558y.
96. Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V.C.; Cha, K.; Hall, A.S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R.B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* **2010**, 4, 3845–3852, doi:10.1021/nn100511a.
97. Pei, S.; Cheng, H.M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, 50, 3210–3228, doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
98. Tripathi, S.N.; Rao, G.S.S.; Mathur, A.B.; Jasra, R. Polyolefin/Graphene Nanocomposites: A Review. *RSC Adv.* **2017**, 7, 23615–23632, doi:10.1039/C6RA28392F.
99. Shahriary, L.; Athawale, A.A. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, 2, 58–63.
100. Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339, doi:10.1021/ja01539a017.
101. Dimiev, A.M.; Tour, J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **2014**, 8, 3060–3068, doi:10.1021/nn500606a.
102. Shahryari, Z.; Yeganeh, M.; Gheisari, K.; Ramezanzadeh, B. A Brief Review of the Graphene Oxide-Based Polymer Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, and Properties. *J. Coat. Technol. Res.* **2021**, 18, 945–969, doi:10.1007/s11998-021-00488-8.
103. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N.H.; Bose, S.; Lee, J.H. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1350–1375, doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
104. Pramoda, K.P.; Hussain, H.; Koh, H.M.; Tan, H.R.; He, C.B. Covalent Bonded Polymer–Graphene Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48, 4262–4267, doi:10.1002/pola.24212.
105. Sarma, G.K.; Sen Gupta, S.; Bhattacharyya, K.G. Nanomaterials as Versatile Adsorbents for Heavy Metal Ions in Water: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, 26, 6245–6278, doi:10.1007/s11356-018-04093-y.

106. Yang, S.; Zhang, D.; Cheng, H.; Wang, Y.; Liu, J. Graphene Oxide as an Efficient Adsorbent of Solid-Phase Extraction for Online Preconcentration of Inorganic and Organic Mercurials in Freshwater Followed by HPLC-ICP-MS Determination. *Anal. Chim. Acta* **2019**, 1074, 54–61, doi:10.1016/j.aca.2019.04.066.
107. Zhou, C.; Li, B.; Li, Y.; Zhao, J.; Mei, Q.; Wu, Y.; Chen, Y.; Li, M.; Fan, Y. A Review of Graphene Oxide-Based Adsorbents for Removing Lead Ions in Water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, 12, 111839, doi:10.1016/j.jece.2023.111839.
108. Potts, J.R.; Dreyer, D.R.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymer* **2011**, 52, 5–25, doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
109. Liu, X.; Ma, R.; Wang, X.; Ma, Y.; Yang, Y.; Zhuang, L.; Zhang, S.; Jehan, R.; Chen, J.; Wang, X. Graphene Oxide-Based Materials for Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: A Review. *Environ. Pollut.* **2019**, 252, 62–73, doi:10.1016/j.envpol.2019.05.050.
110. Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *Polymer* **2011**, 52, 4001–4010, doi:10.1016/j.polymer.2011.06.045.
111. Kong, D.; Qiao, N.; Liu, H.; Du, J.; Wang, N.; Zhou, Z.; Ren, Z. Fast and Efficient Removal of Copper Using Sandwich-like Graphene Oxide Composite Imprinted Materials. *Chem. Eng. J.* **2017**, 326, 141–150, doi:10.1016/j.cej.2017.05.140.
112. El Ouardi, Y.; Giove, A.; Laatikainen, M.; Branger, C.; Laatikainen, K. Benefit of Ion Imprinting Technique in Solid-Phase Extraction of Heavy Metals, Special Focus on the Last Decade. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 106548, doi:10.1016/j.jece.2021.106548.
113. Shakerian, F.; Kim, K.-H.; Kwon, E.; Szulejko, J.E.; Kumar, P.; Dadfarnia, S.; Haji Shabani, A.M. Advanced Polymeric Materials: Synthesis and Analytical Application of Ion Imprinted Polymers as Selective Sorbents for Solid Phase Extraction of Metal Ions. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, 83, 55–69, doi:10.1016/j.trac.2016.08.001.
114. Branger, C.; Meouche, W.; Margaillan, A. Recent Advances on Ion-Imprinted Polymers. *React. Funct. Polym.* **2013**, 73, 859–875, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021.
115. Trzonkowska, L.; Leśniewska, B.; Godlewska-Żyłkiewicz, B. Development of Solid Phase Extraction Method Based on Ion Imprinted Polymer for Determination of Cr(III) Ions by ETAAS in Waters. *Water* **2022**, 14, 529, doi:10.3390/w14040529.

116. Ye, L.; Cormack, P.A.G.; Mosbach, K. Molecular Imprinting on Microgel Spheres. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 435, 187–196, doi:10.1016/S0003-2670(00)01248-4.
117. Chen, L.; Xu, S.; Li, J. Recent Advances in Molecular Imprinting Technology: Current Status, Challenges and Highlighted Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2922–2942, doi:10.1039/C0CS00084A.
118. Alexander, C.; Andersson, H.S.; Andersson, L.I.; Ansell, R.J.; Kirsch, N.; Nicholls, I.A.; O'Mahony, J.; Whitcombe, M.J. Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of the Literature for the Years up to and Including 2003. *J. Mol. Recognit.* **2006**, 19, 106–180, doi:10.1002/jmr.760.
119. Dickey, F.H. The Preparation of Specific Adsorbents. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1949**, 35, 227–229, doi:10.1073/pnas.35.5.227.
120. Wulff, G.; Sarhan, A. Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung. *Angew. Chem.* **1972**, 84, 364–364, doi:10.1002/ange.19720840838.
121. Takagishi, T.; Klotz, I.M. Macromolecule-Small Molecule Interactions: Introduction of Additional Binding Sites in Polyethyleneimine by Disulfide Cross-Linkages. *Biopolymers* **1972**, 11, 483–491, doi:10.1002/bip.1972.360110213.
122. Nishide, H.; Deguchi, J.; Tsuchida, E. Selective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) Resin Prepared with a Metal Ion as a Template. *Chem. Lett.* **1976**, 5, 169–174, doi:10.1246/cl.1976.169.
123. Nishide, H.; Tsuchida, E. Selective Adsorption of Metal Ions on Poly(4-vinylpyridine) Resins in Which the Ligand Chain Is Immobilized by Crosslinking. *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2295–2310, doi:10.1002/macp.1976.021770807.
124. Rodríguez-Fernández, R.; Peña-Vázquez, E.; Bermejo-Barrera, P. Synthesis of an Imprinted Polymer for the Determination of Methylmercury in Marine Products. *Talanta* **2015**, 144, 636–641, doi:10.1016/j.talanta.2015.06.028.
125. Chaipuang, A.; Phungpanya, C.; Thongpoon, C.; Watla-iad, K.; Inkaew, P.; Machan, T.; Suwantong, O. Synthesis of Copper(II) Ion-Imprinted Polymers via Suspension Polymerization. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, 29, 3134–3141, doi:10.1002/pat.4434.
126. Fawaz, J.; Mittal, V. Synthesis of Polymer Nanocomposites: Review of Various Techniques. In *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*; Mittal, V., Ed.; Wiley: Weinheim, Germany, **2014**; pp. 1–30, ISBN 978-3-527-33455-1.
127. Cejner, M.; Dobrowolski, R. Ion-Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Sect. AA Chem.* **2015**, 70, 31–46, doi:10.1515/umcschem-2015-0017.

128. Rahman, S.K.A.; Yusof, N.A.; Abdullah, A.H.; Mohammad, F.; Idris, A.; Al-lohedan, H.A. Evaluation of Porogen Factors for the Preparation of Ion Imprinted Polymer Monoliths Used in Mercury Removal. *PLoS ONE* **2018**, *13*, e0195546, doi:10.1371/journal.pone.0195546.
129. Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S. Metal Ion-Imprinted Polymers—Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *578*, 105–116, doi:10.1016/j.aca.2006.06.065.
130. Huang, R.; Ma, X.; Li, X.; Guo, L.; Xie, X.; Zhang, M.; Li, J. A Novel Ion-Imprinted Polymer Based on Graphene Oxide-Mesoporous Silica Nanosheet for Fast and Efficient Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *514*, 544–553, doi:10.1016/j.jcis.2017.12.065.
131. Yordanova, T.; Dakova, I.; Balashev, K.; Karadjova, I. Polymeric Ion-Imprinted Nanoparticles for Mercury Speciation in Surface Waters. *Microchem. J.* **2014**, *113*, 42–47, doi:10.1016/j.microc.2013.11.008.
132. Jinadasa, K.K.; Peña-Vázquez, E.; Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Piñeiro, A. New Adsorbents Based on Imprinted Polymers and Composite Nanomaterials for Arsenic and Mercury Screening/Speciation: A Review. *Microchem. J.* **2020**, *156*, 104886, doi:10.1016/j.microc.2020.104886.
133. Jakavula, S.; Biata, N.R.; Dimpe, K.M.; Pakade, V.E.; Nomngongo, P.N. A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2022**, *52*, 314–326, doi:10.1080/10408347.2020.1798210.
134. Kausar, A.; Bocchetta, P. Polymer/Graphene Nanocomposite Membranes: Status and Emerging Prospects. *J. Compos. Sci.* **2022**, *6*, 76, doi:10.3390/jcs6030076.
135. Yu, K.Y.; Tsukagoshi, K.; Maeda, M.; Takagi, M. Metal Ion-Imprinted Microspheres Prepared by Reorganization of the Coordinating Groups on the Surface. *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 701–703, doi:10.2116/analsci.8.701.
136. Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers; Bartsch, R.A., Maeda, M., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, USA, **1998**; Vol. 703; ISBN 978-0-8412-3574-8.
137. Dong, C.; Shi, H.; Han, Y.; Yang, Y.; Wang, R.; Men, J. Molecularly Imprinted Polymers by the Surface Imprinting Technique. *Eur. Polym. J.* **2021**, *145*, 110231, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110231.
138. Yu, T.; Qiao, X.; Lu, X.; Fan, X. Selective Adsorption of Zn²⁺ on Surface Ion-Imprinted Polymer. *Desalination Water Treat.* **2016**, *57*, 15455–15466, doi:10.1080/19443994.2015.1074115.

139. Dakova, I.; Karadjova, I.; Ivanov, I.; Georgieva, V.; Evtimova, B.; Georgiev, G. Solid Phase Selective Separation and Preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-Imprinted Polymethacrylic Microbeads. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 584, 196–203, doi:10.1016/j.aca.2006.10.050.
140. Zhang, L.; Li, D.; Li, S.; Li, J.; Ma, X.; Wang, M. High-Sensitivity Copper(II) Sensor Based on a Protein/Ion-Imprinted Polymer Cooperative Recognition Strategy. *Microchem. J.* **2023**, 185, 108285, doi:10.1016/j.microc.2022.108285.
141. Jia, S.; Sun, H.D.; Du, J.H.; Zhang, Z.K.; Zhang, D.D.; Ma, L.P.; Chen, J.S.; Ma, D.G.; Cheng, H.M.; Ren, W.C. Graphene Oxide/Graphene Vertical Heterostructure Electrodes for Highly Efficient and Flexible Organic Light Emitting Diodes. *Nanoscale* **2016**, 8, 10714–10723, doi:10.1039/C6NR01649A.
142. Abdallah, A.B.; El-Kholany, M.R.; Molouk, A.F.S.; Ali, T.A.; El-Shafei, A.A.; Khalifa, M.E. Selective and Sensitive Electrochemical Sensors Based on an Ion Imprinting Polymer and Graphene Oxide for the Detection of Ultra-Trace Cd(II) in Biological Samples. *RSC Adv.* **2021**, 11, 30771–30780, doi:10.1039/D1RA05489A.
143. Wei, P.; Zhu, Z.; Song, R.; Li, Z.; Chen, C. An Ion-Imprinted Sensor Based on Chitosan-Graphene Oxide Composite Polymer Modified Glassy Carbon Electrode for Environmental Sensing Application. *Electrochim. Acta* **2019**, 317, 93–101, doi:10.1016/j.electacta.2019.05.136.
144. Ghanei-Motlagh, M.; Taher, M.A.; Heydari, A.; Ghanei-Motlagh, R.; Gupta, V.K. A Novel Voltammetric Sensor for Sensitive Detection of Mercury(II) Ions Using Glassy Carbon Electrode Modified with Graphene-Based Ion Imprinted Polymer. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, 63, 367–375, doi:10.1016/j.msec.2016.03.005.
145. Letsoalo, M.R.; Ambushe, A.A.; Mamo, M.A. Novel Chemoresistive Sensor for Sensitive Detection of Pb²⁺ Ions Using an Interdigital Gold Electrode Fabricated with a Reduced Graphene Oxide-Based Ion-Imprinted Polymer. *ACS Omega* **2021**, 6, 31528–31538, doi:10.1021/acsomega.1c03955.
146. Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. Graphene-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites. In *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2019**; pp. 177–216, ISBN 978-0-12-814615-6.
147. Bhattacharya, A.; Misra, B.N. Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers—Techniques, Factors and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 767–814, doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002.
148. Gao, B.; An, F.; Zhu, Y. Novel Surface Ionic Imprinting Materials Prepared via Couple Grafting of Polymer and Ionic Imprinting on Surfaces of Silica Gel Particles. *Polymer* **2007**, 48, 2288–2297, doi:10.1016/j.polymer.2006.12.041.

149. Du, R.; Gao, B.; Men, J.; An, F. Characteristics and Advantages of Surface-Initiated Graft-Polymerization as a Way of "Grafting from" Method for Graft-Polymerization of Functional Monomers on Solid Particles. *Eur. Polym. J.* **2020**, *127*, 109479, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109479.
150. Hansson, S.; Trouillet, V.; Tischer, T.; Goldmann, A.S.; Carlmark, A.; Barner-Kowollik, C.; Malmström, E. Grafting Efficiency of Synthetic Polymers onto Biomaterials: A Comparative Study of Grafting-from versus Grafting-to. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 64–74, doi:10.1021/bm3013132.
151. An, F.-Q.; Li, H.-F.; Guo, X.-D.; Hu, T.-P.; Gao, B.-J.; Gao, J.-F. Design of Novel "Imprinting Synchronized with Crosslinking" Surface Imprinted Technique and Its Application for Selectively Removing Phenols from Aqueous Solution. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 273–282, doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.015.
152. Korzhikova-Vlakh, E.; Antipchik, M.; Tennikova, T. Macroporous Polymer Monoliths in Thin Layer Format. *Polymers* **2021**, *13*, 1059, doi:10.3390/polym13071059.
153. Mi, X.; Huang, G.; Xie, W.; Wang, W.; Liu, Y.; Gao, J. Preparation of Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Cu²⁺ Ions. *Carbon* **2012**, *50*, 4856–4864, doi:10.1016/j.carbon.2012.06.013.
154. Singh, D.K.; Mishra, S. Synthesis and Characterization of Hg(II)-Ion-Imprinted Polymer: Kinetic and Isotherm Studies. *Desalination* **2010**, *257*, 177–183, doi:10.1016/j.desal.2010.02.026.
155. Widiartyasari Prihatdini, Rr.; Suratman, A.; Siswanta, D. Linear and Nonlinear Modeling of Kinetics and Isotherm of Malachite Green Dye Adsorption to Trimellitic-Modified Pineapple Peel. *Mater. Today Proc.* **2023**, *88*, 33–40, doi:10.1016/j.matpr.2023.07.108.
156. Ho, Y.-S.; Chiu, W.-T.; Wang, C.-C. Regression Analysis for the Sorption Isotherms of Basic Dyes on Sugarcane Dust. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1285–1291, doi:10.1016/j.biortech.2004.10.021.
157. Yiğitoğlu, M.; Arslan, M. Selective Removal of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions Including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) Ions by 4-Vinyl Pyridine/2-Hydroxyethylmethacrylate Monomer Mixture Grafted Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 435–444, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.075.
158. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319, doi:10.1021/ja01269a023.
159. Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 755–765, doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5.

160. Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 249–275, doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
161. Giles, C.H.; D'Silva, A.P.; Easton, I.A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part II. Experimental Interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 766–778, doi:10.1016/0021-9797(74)90253-7.
162. Perwitasari, D.S.; Pracesa, Y.A.Y.; Pangestu, M.A.; Tola, P.S. Langmuir and Freundlich Isotherm Approximation on Adsorption Mechanism of Chrome Waste by Using Tofu Dregs. *NST Proc.* **2021**, 106–112, doi:10.11594/nstp.2021.1417.
163. Qayoom, A.; Kazmi, S.A.; Ali, S.N. Equilibrium Modelling for Adsorption of Aqueous Cd(II) onto Turmeric: Linear versus Nonlinear Regression Analysis. *Mor. J. Chem.* **2017**, *5*, 362–370.
164. Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
165. Ragadhita, R.; Nandiyanto, A.B.D. How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations. *Indones. J. Sci. Technol.* **2021**, *6*, 205–234, doi:10.17509/ijost.v6i1.32354.
166. Roushani, M.; Abbasi, S.; Khani, H.; Sahraei, R. Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymer Nanoparticles for the Extraction and Preconcentration of Zinc Ions. *Food Chem.* **2015**, *173*, 266–273, doi:10.1016/j.foodchem.2014.10.028.
167. Bayramoglu, G.; Arica, M.Y. Poly(4-Vinylpyridine-Co-Hydroxyethyl Methacrylate) Particles: Its Adsorption Propensity to Cr(VI). *J. Hazard. Mater.* **2011**, *187*, 213–221, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.022.
168. Duran, A.; Soylak, M.; Tuncel, S.A. Poly(4-Vinylpyridine–Poly(Ethylene Glycol Methacrylate)–Ethylene Glycol Dimethacrylate) Beads for Heavy Metal Removal. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 114–120, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.037.
169. Yan, S.; Zhang, N.; Wang, M.; Yang, Q.; Zhao, C.; Wang, H.; Liu, Y. Fabrication of Poly(4-Vinylpyridine) Nanofiber and Fluorescent Poly(4-Vinylpyridine)/Porphyrin Nanofiber by Electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 621–626, doi:10.1002/app.28173.
170. Balachandran, V.; Sundararajan, M. Quantum Chemical Calculations of Pyridine-2,6-Dicarbonyl Dichloride. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61*, 1219–1224, doi:10.1016/j.saa.2004.07.009.

171. Kumaresan, R.; Sabharwal, K.N.; Srinivasan, T.G.; Vasudeva Rao, P.R.; Dhekane, G. Studies on the Sorption of Palladium Using Cross-Linked Poly(4-Vinylpyridine-Divinylbenzene) Resins in Nitric Acid Medium. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2008**, *26*, 643–671, doi:10.1080/07366290802301465.
172. Janakiraman, S.; Farrell, S.L.; Hsieh, C.-Y.; Smolin, Y.Y.; Soroush, M.; Lau, K.K.S. Kinetic Analysis of the Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(Vinylpyrrolidone) and Poly(4-Vinylpyridine). *Thin Solid Films* **2015**, *595*, 244–250, doi:10.1016/j.tsf.2015.04.083.
173. Ortiz-Palacios, J.; Cardoso, J.; Manero, O. Production of Macroporous Resins for Heavy-Metal Removal. I. Nonfunctionalized Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2203–2210, doi:10.1002/app.27243.
174. Fu, J.; Chen, L.; Li, J.; Zhang, Z. Current Status and Challenges of Ion Imprinting. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13598–13627, doi:10.1039/C5TA02421H.
175. Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications; Analytical Techniques in the Sciences*; 1st ed.; Wiley: Chichester, UK, **2004**; ISBN 978-0-470-85427-3.
176. Sahoo, P.; Shubhadarshinee, L.; Jali, B.R.; Mohapatra, P.; Barick, A.K. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Graphene from Coal. *Mater. Today Proc.* **2022**, *56*, 2421–2427, doi:10.1016/j.matpr.2021.08.206.
177. Kumar, K.; Dave, R.P.; Dev, S.; Singh, M. Study of Molar Properties of GO after Doping with Transition Metals for Photodegradation of Fluorescent Dyes. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 29734–29756, doi:10.1039/D2RA04230D.
178. Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J.W.; Hwang, I.-C.; Kim, K.S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3979–3986, doi:10.1021/nn1008897.
179. Khalili, D. Graphene Oxide: A Promising Carbocatalyst for the Regioselective Thiocyanation of Aromatic Amines, Phenols, Anisols and Enolizable Ketones by Hydrogen Peroxide/KSCN in Water. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2547–2553, doi:10.1039/C5NJ02314A.
180. Chun, K.S.; Husseinsyah, S. Agrowaste-Based Composites from Cocoa Pod Husk and Polypropylene: Effect of Filler Content and Chemical Treatment. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2016**, *29*, 1332–1351, doi:10.1177/0892705714563125.
181. Paz, E.; Ballesteros, Y.; Forriol, F.; Dunne, N.J.; Del Real, J.C. Graphene and Graphene Oxide Functionalisation with Silanes for

- Advanced Dispersion and Reinforcement of PMMA-Based Bone Cements. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 104, 109946, doi:10.1016/j.msec.2019.109946.
182. Jian, Y.; Chen, L.; Cheng, J.; Huang, X.; Yan, L.; Li, H. Molecularly Imprinted Polymers Immobilized on Graphene Oxide Film for Monolithic Fiber Solid Phase Microextraction and Ultrasensitive Determination of Triphenyl Phosphate. *Anal. Chim. Acta* **2020**, 1133, 1–10, doi:10.1016/j.aca.2020.08.003.
183. Lee, C.Y.; Bae, J.-H.; Kim, T.-Y.; Chang, S.-H.; Kim, S.Y. Using Silane-Functionalized Graphene Oxides for Enhancing the Interfacial Bonding Strength of Carbon/Epoxy Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, 75, 11–17, doi:10.1016/j.compositesa.2015.04.013.
184. Velasco-Santos, C.; Martínez-Hernández, A.L.; Lozada-Cassou, M.; Alvarez-Castillo, A.; Castaño, V.M. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes through an Organosilane. *Nanotechnology* **2002**, 13, 495–498, doi:10.1088/0957-4484/13/4/311.
185. Avilés, F.; Sierra-Chi, C.A.; Nistal, A.; May-Pat, A.; Rubio, F.; Rubio, J. Influence of Silane Concentration on the Silanization of Multiwall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2013**, 57, 520–529, doi:10.1016/j.carbon.2013.02.031.
186. Miroshnikov, Y.; Grinbom, G.; Gershinsky, G.; Nessim, G.D.; Zitoun, D. Do We Need Covalent Bonding of Si Nanoparticles on Graphene Oxide for Li-Ion Batteries? *Faraday Discuss.* **2014**, 173, 391–402, doi:10.1039/C4FD00089G.
187. Cha, C.; Shin, S.R.; Gao, X.; Annabi, N.; Dokmeci, M.R.; Tang, X.; Khademhosseini, A. Controlling Mechanical Properties of Cell-Laden Hydrogels by Covalent Incorporation of Graphene Oxide. *Small* **2014**, 10, 514–523, doi:10.1002/smll.201302182.
188. Shah, S. Synthesis of 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate Functionalized Graphene Oxide Based Mixed Matrix Membrane and Its Application for O₂/N₂ Separation. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **2020**, 21, 44–53, doi:10.21743/pjaec/2020.06.06.
189. Kim, D.-S.; Dhand, V.; Rhee, K.-Y.; Park, S.-J. Surface Treatment and Modification of Graphene Using Organosilane and Its Thermal Stability. *Arch. Metall. Mater.* **2015**, 60, 1387–1391, doi:10.1515/amm-2015-0137.
190. Kim, M.T.; Rhee, K.Y.; Park, S.J.; Hui, D. Effects of Silane-Modified Carbon Nanotubes on Flexural and Fracture Behaviors of Carbon Nanotube-Modified Epoxy/Basalt Composites. *Compos. Part B Eng.* **2012**, 43, 2298–2302, doi:10.1016/j.compositesb.2011.12.007.
191. Xu, Y.; Cao, H.; Xue, Y.; Li, B.; Cai, W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials* **2018**, 8, 942, doi:10.3390/nano8110942.

192. Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228–240, doi:10.1039/B917103G.
193. Arrua, R.D.; Strumia, M.C.; Alvarez Igarzabal, C.I. Macroporous Monolithic Polymers: Preparation and Applications. *Materials* **2009**, 2, 2429–2466, doi:10.3390/ma2042429.
194. Neolaka, Y.A.B.; Lawa, Y.; Naat, J.N.; Pau Riwu, A.A.; Darmokoesoemo, H.; Supriyanto, G.; Holdsworth, C.I.; Amenaghawon, A.N.; Kusuma, H.S. A Cr(VI)-Imprinted-Poly(4-VP-Co-EGDMA) Sorbent Prepared Using Precipitation Polymerization and Its Application for Selective Adsorptive Removal and Solid Phase Extraction of Cr(VI) Ions from Electroplating Industrial Wastewater. *React. Funct. Polym.* **2020**, 147, 104451, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104451.
195. Güney, O.; Cebeci, F.Ç. Molecularly Imprinted Fluorescent Polymers as Chemosensors for the Detection of Mercury Ions in Aqueous Media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 2373–2379, doi:10.1002/app.32077.
196. Cáceres, C.; Bravo, C.; Rivas, B.; Moczko, E.; Sáez, P.; García, Y.; Pereira, E. Molecularly Imprinted Polymers for the Selective Extraction of Bisphenol A and Progesterone from Aqueous Media. *Polymers* **2018**, 10, 679, doi:10.3390/polym10060679.
197. Mansour, F.R.; Waheed, S.; Paull, B.; Maya, F. Porogens and Porogen Selection in the Preparation of Porous Polymer Monoliths. *J. Sep. Sci.* **2020**, 43, 56–69, doi:10.1002/jssc.201900876.
198. Luo, F.; Huang, S.; Xiong, X.; Lai, X. Synthesis and Characterization of Hg(II)-Ion-Imprinted Polymer and Its Application for the Determination of Mercury in Water Samples. *RSC Adv.* **2015**, 5, 67365–67371, doi:10.1039/C5RA10861F.
199. Cao, H.; Li, B.; Zhang, J.; Lian, F.; Kong, X.; Qu, M. Synthesis and Superior Anode Performance of TiO₂@Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9759–9766, doi:10.1039/C2JM00007E.
200. Sontakke, A.D.; Purkait, M.K. A Brief Review on Graphene Oxide Nanoscrolls: Structure, Synthesis, Characterization and Scope of Applications. *Chem. Eng. J.* **2021**, 420, 129914, doi:10.1016/j.cej.2021.129914.
201. Hu, X.; Su, E.; Zhu, B.; Jia, J.; Yao, P.; Bai, Y. Preparation of Silanized Graphene/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites in Situ Copolymerization and Its Mechanical Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 97, 6–11, doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.019.
202. Li, Y.; Li, X.; Dong, C.; Qi, J.; Han, X. A Graphene Oxide-Based Molecularly Imprinted Polymer Platform for Detecting Endocrine

- Disrupting Chemicals. Carbon **2010**, 48, 3427–3433, doi:10.1016/j.carbon.2010.05.038.
203. Bera, M.; Chandravati; Gupta, P.; Maji, P.K. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, 18, 902–912, doi:10.1166/jnn.2018.14306.
 204. Ye, N.; Li, J. Determination of Dopamine, Epinephrine, and Norepinephrine by Open-Tubular Capillary Electrochromatography Using Graphene Oxide Molecularly Imprinted Polymers as the Stationary Phase: Electrodriven Separations. *J. Sep. Sci.* **2014**, 37, 2239–2247, doi:10.1002/jssc.201400287.
 205. Ossonon, B.D.; Bélanger, D. Synthesis and Characterization of Sulfophenyl-Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets. *RSC Adv.* **2017**, 7, 27224–27234, doi:10.1039/C6RA28311J.
 206. Rahimi Mamaghani, K.; Naghib, S.M.; Zahedi, A.; Zeinali Kalkhoran, A.H.; Rahmanian, M. Fast Synthesis of Methacrylated Graphene Oxide: A Graphene Functionalised Nanostructure. *Micro Nano Lett.* **2018**, 13, 195–197, doi:10.1049/mnl.2017.0461.
 207. Zhang, Z.; Schniepp, H.C.; Adamson, D.H. Characterization of Graphene Oxide: Variations in Reported Approaches. *Carbon* **2019**, 154, 510–521, doi:10.1016/j.carbon.2019.07.103.
 208. Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, 4, 4806–4814, doi:10.1021/nn1006368.
 209. Jiang, Y.; Tang, B.; Zhao, P.; Xi, M.; Li, Y. Synthesis of Copper and Lead Ion Imprinted Polymer Submicron Spheres to Remove Cu(II) and Pb(II). *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2021**, 31, 4628–4636, doi:10.1007/s10904-021-02065-3.
 210. Weng, C.-H.; Tsai, C.-Z.; Chu, S.-H.; Sharma, Y.C. Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 54, 187–197, doi:10.1016/j.seppur.2006.09.009.
 211. Liu, Y.; Qiu, J.; Liu, Z.; Ni, L.; Jiang, Y.; Gong, C.; Meng, X.; Liu, F.; Zhong, G. Tailor-Made Ion-Imprinted Polymer Based on Functionalized Graphene Oxide for the Preconcentration and Determination of Trace Copper in Food Samples. *J. Sep. Sci.* **2016**, 39, 1371–1378, doi:10.1002/jssc.201501145.
 212. Smith, R.M.; Martell, A.E. *Critical Stability Constants*; Springer US: Boston, MA, USA, **1976**; ISBN 978-1-4757-5508-4.
 213. Xu, J.; Wang, L.; Zhu, Y. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. *Langmuir* **2012**, 28, 8418–8425, doi:10.1021/la301476p.

214. Ahamed, M.; Mbianda, X.Y.; Mulaba-Bafubiandi, A.F.; Marjanovic, L. Ion Imprinted Polymers for the Selective Extraction of Silver(I) Ions in Aqueous Media: Kinetic Modeling and Isotherm Studies. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 474–483, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2012.11.011.
215. Bivián-Castro, E.Y.; Zepeda-Navarro, A.; Guzmán-Mar, J.L.; Flores-Alamo, M.; Mata-Ortega, B. Ion-Imprinted Polymer Structurally Preorganized Using a Phenanthroline-Divinylbenzoate Complex with the Cu(II) Ion as Template and Some Adsorption Results. *Polymers* **2023**, *15*, 1186, doi:10.3390/polym15051186.
216. Zhai, Y.; Yang, D.; Chang, X.; Liu, Y.; He, Q. Selective Enrichment of Trace Copper(II) from Biological and Natural Water Samples by SPE Using Ion-Imprinted Polymer. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 1195–1200, doi:10.1002/jssc.200700392.
217. Dakova, I.; Karadjova, I.; Georgieva, V.; Georgiev, G. Synthesis and Application of Vinylpyridine-Containing Ion-Imprinted Copolymer Gel Microbeads for Cu(II) Solid-Phase Extraction. *J. Sep. Sci.* **2012**, *35*, 2805–2812, doi:10.1002/jssc.201200311.
218. Vasapollo, G.; Sole, R.D.; Mergola, L.; Lazzoi, M.R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 5908–5945, doi:10.3390/ijms12095908.
219. Deeth, R.J.; Hitchman, M.A. Factors Influencing Jahn–Teller Distortions in Six-Coordinate Copper(II) and Low-Spin Nickel(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1225–1233, doi:10.1021/ic00228a031.
220. Persson, I.; Persson, P.; Sandström, M.; Ullström, A.-S. Structure of Jahn–Teller-Distorted Solvated Copper(II) Ions in Solution, and in Solids with Apparently Regular Octahedral Coordination Geometry. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1256–1265, doi:10.1039/B200698G.
221. Halcrow, M.A. Jahn–Teller Distortions in Transition Metal Compounds, and Their Importance in Functional Molecular and Inorganic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1784–1795, doi:10.1039/C2CS35253B.
222. Liu, Y.; Meng, X.; Luo, M.; Meng, M.; Ni, L.; Qiu, J.; Hu, Z.; Liu, F.; Zhong, G.; Liu, Z.; et al. Synthesis of Hydrophilic Surface Ion-Imprinted Polymer Based on Graphene Oxide for Removal of Strontium from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1287–1297, doi:10.1039/C4TA04908J.
223. Meng, H.; Li, Z.; Ma, F.; Wang, X.; Zhou, W.; Zhang, L. Synthesis and Characterization of Surface Ion-Imprinted Polymer Based on SiO₂-Coated Graphene Oxide for Selective Adsorption of Uranium(VI). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67662–67668, doi:10.1039/C5RA11149H.

224. Shah, J.; Jan, M.R.; Anjum, S. Selective Solid-Phase Extraction of Copper from Different Samples Using Copper Ion-Imprinted Polymer. *J. Anal. Chem.* **2018**, *73*, 1146–1153, doi:10.1134/S1061934818120055.
225. Ao, X.; Guan, H. Preparation of Pb(II) Ion-Imprinted Polymers and Their Application in Selective Removal from Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 774–787, doi:10.1177/0263617417722262.
226. Zhou, X.; Wang, B.; Wang, R. Insights into Ion-Imprinted Materials for the Recovery of Metal Ions: Preparation, Evaluation and Application. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *298*, 121469, doi:10.1016/j.seppur.2022.121469.
227. Zhou, T.; Ding, L.; Che, G.; Jiang, W.; Sang, L. Recent Advances and Trends of Molecularly Imprinted Polymers for Specific Recognition in Aqueous Matrix: Preparation and Application in Sample Pretreatment. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *114*, 11–28, doi:10.1016/j.trac.2019.02.028.
228. Lazar, M.M.; Ghiorghita, C.-A.; Dragan, E.S.; Humelnicu, D.; Dinu, M.V. Ion-Imprinted Polymeric Materials for Selective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Molecules* **2023**, *28*, 2798, doi:10.3390/molecules28062798.
229. Khan, M.; Al-Ghouthi, M.A.; Khraisheh, M.; Shomar, B.; Hijji, Y.; Tong, Y.; Mansour, S.; Nasser, M.S. Synthesis of Nanostructured Novel Ion-Imprinted Polymer for Selective Removal of Cu(II) and Sr(II) Ions from Reverse Osmosis Concentrated Brine. *Environ. Res.* **2023**, *231*, 116024, doi:10.1016/j.envres.2023.116024.
230. Yilmaz, V.; Kartal, Ş. Preparation of a New Cu(II)-Imprinted Polymer and Its Application for the Determination of Trace Copper in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2015**, *95*, 106–120, doi:10.1080/03067319.2014.994614.
231. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539, doi:10.1021/ja00905a001.
232. Li, N.; Lu, H.; Zhu, F.; Liang, Y.; Ye, C.; Du, Y. Simultaneous Solid-Phase Extraction of Cu(II) and Cd(II) in Celery Using Microwave-Assisted Synthesized Cu(II)/Cd(II) Imprinted Polymer Based on Graphene Oxide. *J. Polym. Res.* **2023**, *30*, 182, doi:10.1007/s10965-023-03559-z.
233. Mishra, S.; Singh, S. Effective Removal of Cu(II) Ions Using Graphene Oxide-Based Surface Imprinted Polymeric Beads: Implications for Water Purification. *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, *161*, 112090, doi:10.1016/j.inoche.2024.112090.
234. Guo, D.; Wang, G.; Cheng, Z.; Zhao, L.; Xie, Z. Preparation of a New Cu(II)-Imprinted Pyridine-Functionalized Silica Gel Sorbent and Its Adsorption Characteristic. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2021**, *772*, 012046, doi:10.1088/1755-1315/772/1/012046.