

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADOS

**REMOCIÓN DE CADMIO (II) EN SOLUCIÓN
ACUOSA POR ADSORCIÓN SOBRE
HIDROCARBONIZADO DE LIRIO ACUÁTICO.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

I.Q CAROLINA VÁZQUEZ MENDOZA

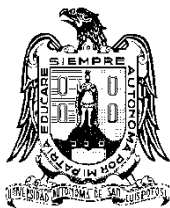
DIRECTOR:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P

AGOSTO, 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADOS



**REMOCIÓN DE CADMIO (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA POR
ADSORCIÓN SOBRE HIDROCARBONIZADO DE LIRIO
ACUÁTICO.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q CAROLINA VÁZQUEZ MENDOZA

DIRECTOR:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS

SINODALES:

Dr. Roberto Leyva Ramos

Presidente

Firma

Dra. María Selene Berber Mendoza

Firma

Dr. Pedro Antonio Alonso Dávila

Firma

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Firma

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 828880



Remoción de cadmio (II) en solución acuosa por adsorción sobre hidrocarbonizado de lirio acuático por Vázquez Mendoza Carolina se atribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

San Luis Potosí S.L.P. México

Agosto, 2021

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas

Presente. _

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por la alumna de Maestría IQ. Carolina Vázquez Mendoza, titulada “REMOCIÓN DE CADMIO (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA POR ADSORCIÓN SOBRE HIDROCARBONIZADO DE LIRIO ACUÁTICO”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 10 de agosto del 2021 a las 17:00 horas en el auditorio chico de la facultad.

Dr. Roberto Leyva Ramos

Presidente FCQ/UASLP

Firma

Dra. María Selene Berber Mendoza

Miembro FCQ/UASLP

Firma

Dr. Pedro Antonio Alonso Dávila

Miembro FAC. de INGENIERÍA/UASLP

Firma

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Miembro FAC de INGENIERÍA/UASLP

Firma

DEDICATORIA

*A mis padres, Jovita y Gustavo,
por su amor, respeto, apoyo, sacrificio,
en todas mis etapas de la vida. Gracias
por siempre ayudarme a encontrar la
felicidad y el amor en lo que hago, hoy
logro una meta más en mi vida por
ustedes.*

*A Dios, por darme valentía,
fuerza, inteligencia, y suerte en los
momentos necesarios. Por enseñarme el
camino correcto y sobre todo hacer las
cosas siempre con amor.*

*A mi familia, por siempre
aconsejarme, acompañarme en
momentos de felicidad y tristeza.
Siempre serán un pilar fundamental en
mi vida y agradezco su apoyo
incondicional y su amor.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por permitirme continuar con mis estudios, por ser un pilar en mi vida y saber que en los momentos difíciles siempre me ha acompañado. Por darme valentía, inteligencia y amor en este proyecto que estoy concluyendo.

Muy especialmente a mi director de tesis, el Dr. Roberto Leyva Ramos, por darme la oportunidad de formar parte de la familia académica de investigación. Gracias por siempre llegar con una sonrisa a alegrarnos, por sus consejos, su experiencia, motivación y paciencia. A su esposa la Sra. Rosita, por todos los momentos alegres y consentirnos de muchas maneras especialmente con bocolitos.

A mis padres Jovita y Gustavo por la educación que me han brindado, tanto académicamente como personalmente. Gracias por todo el amor y felicidad que siempre me brindan, gracias por dejarme ser una persona independiente, libre, alegre y poder ser yo misma, sin dejar a un lado la responsabilidad.

A mi hermano Gustavo, por siempre apoyarme en mis decisiones y sobre todo alentarme a lograr y superar cualquier meta. Por sus momentos de diversión y alegría que siempre lo caracteriza. Así como a mi cuñada Carolina, por apoyarme en los momentos de estrés en esta tesis.

A la I.Q Araceli Juárez Martínez por el apoyo en el laboratorio, y por esas platicas alegres.

A la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza por el apoyo en el proyecto de tesis, por sus consejos y su experiencia, y por siempre ser una linda persona conmigo.

A la Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez por su linda amistad, y su apoyo en el proyecto de tesis, por las conversaciones alegres y llenas de risas.

A el M.C. Uziel Ortiz Ramos, por su maravillosa amistad, por todo el apoyo, por aclarar siempre mis dudas, por ser una persona llena de paciencia y siempre entregar lo mejor de él.

A la M.C. Genesis Derith Valdéz García, por su amistad, por todo el apoyo en el laboratorio, por aclarar siempre mis dudas, por ser una persona llena de sabiduría y darnos a Reyesito.

A la M.C. Brenda Azharel Jiménez López por su amistad, apoyo en el uso de los equipos por aclarar mis dudas, y por ser una persona alegre y sacarnos siempre sonrisas.

A la Dra. Diana Elizabeth Villela Martínez por su linda amistad, consejos, experiencia, dentro del laboratorio.

A las maestras Alma, Betty y Thalía. Gracias por todas las pláticas y los agradables momentos que compartimos en todo este tiempo.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y Q. Korina Loredó Martínez por su disposición y apoyo, por su paciencia en la realización de los análisis por espectroscopia de absorción atómica.

A mis mejores amigos Elva, Patricio, Jorge, Edson y Mayela por compartir momentos inolvidables y llenos de alegría, pero sobre todo por el apoyo que nos tenemos para seguir logrando todos nuestros sueños.

A mis amigos de laboratorio Uziel, Cecilia, Genesis, Brenda, Vianey, Israel, por los buenos momentos en el laboratorio, por el apoyo en todo momento, pero sobre todo por hacer una estancia muy agradable y lleno de risas.

A mis amigos académicos, Erick, Carlos, Eyden, Arturo, Elias, Samuel, por ayudarme y pasar momentos inolvidables y alegres.

A los miembros de mi comité tutorial, Dra. Selene, Dr. Nahúm y Dr. Pedro, por todos los consejos, recomendaciones y correcciones que han permitido que pueda finalizar esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, ellos son un pilar muy importante en mi vida como en mi formación personal, gracias por el apoyo incondicional, por siempre estar para mí, por sus sabios consejos, y sobre todo por siempre querer lo mejor para cada uno de nosotros. Gracias por los momentos llenos de felicidad y de amor.

Agradecimientos por apoyo técnico:

A la I.Q. Araceli Juárez Martínez, Q.F.B. Alma Guadalupe de Lira Santillán e I.A. Thalia Stephanie Cadena González por su apoyo técnico en la realización de los experimentos de esta tesis.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y Q. Korina Loredó Martínez por su disposición y apoyo en los análisis por espectroscopia de absorción atómica.

A la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza, por su apoyo en el análisis de FTIR, y por la ayuda en su laboratorio para realizar la molienda del material.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por la realización de difracción de rayos X.

Al Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo, por su colaboración con los datos del contenido orgánico del material.

A la Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez por la realización de los análisis de microscopía de barrido.

Al M.C. Uziel Ortiz Ramos por su cooperación en la realización e interpretación del análisis por potencial Zeta, análisis por fisisorción de N₂ y termogravimetría.

A la M.C. Brenda Azharel Jiménez López por la asesoría y apoyo en el uso de los equipos para análisis por fisisorción de N₂ y termogravimetría.

A la M.C. Génesis Derith Valdéz García por su colaboración en la realización del análisis por titulación para sitios ácidos y básicos.

Al M.C. Israel Ortiz Anaya por su asesoría en los experimentos de punto de carga cero, y el análisis por titulación de sitios ácidos y básicos.

Al I.Q. Erick Alejandro Oyarvide Carmona y José Arturo Álvarez Álvarez por su asesoría en el análisis de FTIR, para los materiales.

Agradecimientos a las instituciones:

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT)

No. CVU: 828880

Instituto de Metalurgia Universidad Autónoma de San Luis Potosí

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó la adsorción de Cd(II) presente en solución acuosa sobre tres materiales de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) (LAN), el hidrocarbonizado de lirio acuático (HCLA) y modificados con ácido cítrico (AC). El LAN y el HCLA se modificaron con AC para estudiar la capacidad de adsorber Cd(II). Los materiales modificados con ácido cítrico se designaron como LAN-AC y HCLA-AC. En la modificación se usó una solución 1 M de AC.

La caracterización fisicoquímica del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC mostraron que el área específica varió entre 0.2 y 3.6 m²/g y el diámetro promedio de poro de 32 a 100 nm. La cuantificación de los sitios ácidos reveló que el LAN y HCLA poseen principalmente sitios fenólicos y su superficie tiene carácter ácido. Después del proceso de modificación con ácido cítrico, se incrementaron los sitios ácidos alrededor de 16 veces en el siguiente orden: sitios carboxílicos > fenólicos > lactónicos. La presencia e incremento de los sitios carboxílicos se corroboró por espectroscopía en el infrarrojo (FTIR). La morfología de la superficie del HCLA y HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 y pH = 7 se examinaron por microscopía electrónica de barrido y se notó que el HCLA está conformado por aglomeraciones poco porosas y estrías, mientras que el material que contenía Cd(II) a pH = 7 se pudo observar la precipitación de este. El análisis de fluorescencia de rayos X demostró que el Cd(II) a pH = 6 se adsorbió sobre toda la superficie del HCLA. En el análisis de difracción de rayos X se corroboró la precipitación del cadmio como CdCO₃, y para el análisis termogravimétrico se obtuvieron 3 etapas en las cuales se descompone el HCLA y LAN, siendo en la segunda la descomposición más importante de los compuestos orgánicos.

La capacidad del LAN para adsorber Cd(II) se incrementó levemente con el proceso de hidrocarbonización, y notoriamente con la modificación con AC. Las capacidades de adsorción de los materiales decrecieron en el orden: HCLA-AC > LAN-AC > HCLA > LAN, y las capacidades de adsorción de estos materiales fueron 167, 121, 73 y 60 mg/g, respectivamente.

La capacidad de los materiales para adsorber Cd(II) depende significativamente de la concentración de sitios carboxílicos y se encontró que una parte importante del Cd(II) se adsorbe sobre estos sitios.

El efecto del pH y la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción reveló que la masa de Cd(II) adsorbida sobre el HCLA, LAN-AC y HCLA-AC aumentó, debido al aumento de las atracciones electrostáticas entre la superficie de los materiales y el catión Cd^{2+} en solución. Los experimentos realizados a diferentes temperaturas demostraron que la adsorción de Cd(II) sobre HCLA es un proceso endotérmico y con un calor isostérico de adsorción de 37.71 KJ/mol.

La reversibilidad del proceso de adsorción de Cd(II) sobre HCLA y HCLA-AC confirmó los mecanismos físicos y químicos, ya que se logró 80 % de desorción de Cd(II). Sin embargo, en el LAN-AC se obtuvo un 30 % de desorción. El principal mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre los materiales fueron las interacciones electrostáticas. Los estudios de adsorción de diversos metales sobre HCLA y HCLA-AC revelaron que estos materiales pueden utilizarse para remover diversos metales pesados tales como Cu(II) y Zn(II). Además, estos biomateriales presentaron mayor capacidad para adsorber Cd(II) que otros adsorbentes tradicionales tales como bentonita y fibras de carbón activado.

Palabras clave: adsorción, lirio acuático, cadmio, hidrocarbonizado, ácido cítrico

ABSTRACT

In this work, it was studied the adsorption of Cd(II) present in aqueous solution on water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) (LAN), hydrocarbonizate of water hyacinth (HCLA) and modified with citric acid (AC). LAN and HCLA were modified with AC to study the ability to adsorb Cd(II). The citric acid modified materials were designated as LAN-AC and HCLA-AC. The concentration of citric acid was 1 M.

Physicochemical characterization of LAN, HCLA, HCLA-AC and LAN-AC showed that the specific area ranged from 0.2 to 3.6 m²/g and the average pore diameter was from 32 to 100 nm. Quantification of acid sites revealed that LAN and HCLA possess mainly phenolic sites and their surface has acidic character. After the modification process with citric acid, the acid sites were increased about 16 times, giving the following order: carboxylic > phenolic > lactonic sites. The presence and increase of carboxylic sites was corroborated by infrared spectroscopy (FTIR). The surface morphology of HCLA and HCLA with Cd(II) at pH 6 and pH 7 were examined by scanning electron microscopy and it was noted that HCLA is made up of low-porous and particle agglomerations, while that containing cadmium at pH 7 cadmium precipitation could be observed. X-ray fluorescence analysis showed that Cd(II) at pH 6 was adsorbed on the entire surface of HCLA.

The X-ray diffraction analysis corroborated the precipitation of cadmium as CdCO₃ and the thermogravimetric analysis showed 3 stages of decomposition of HCLA and LAN, the second stage being the most important decomposition of the organic compounds.

The capacity of LAN to adsorb Cd(II) increased significantly with the hydrocarbonization process, and even more with the modification. The modified materials presented the highest adsorption capacities HCLA-AC > LAN-AC > HCLA > LAN, the adsorption capacities were 167, 121, 73 and 60 mg/g respectively.

The capacity of the materials to adsorb Cd(II) presented a relationship with the concentration of carboxylic sites, revealing that an important part of Cd(II) is adsorbed on these sites.

The effect of solution pH and temperature on the adsorption capacity revealed that the mass of Cd(II) adsorbed on HCLA, LAN-AC and HCLA-AC increased due to increased

electrostatic attractions between the surface of the materials and the Cd^{2+} cation in solution. Experiments performed at different temperatures showed that the adsorption of Cd(II) on HCLA is an endothermic process and with an isosteric heat of adsorption of 37.71 KJ/mol.

The reversibility of the Cd(II) biosorption process on HCLA and HCLA-AC confirmed the physical and chemical mechanisms, since 80% desorption of Cd(II) in solution was obtained. For LAN-AC only 30 % was obtained. The main mechanism of Cd(II) adsorption on the materials were electrostatic interactions. Adsorption studies of various metals on HCLA and HCLA-AC revealed that these materials can be used to remove various heavy metals such as Cu(II) , and Zn(II) . In addition, this biomaterial presented higher capacity to adsorb Cd(II) than other traditional adsorbents such as bentonite, graphene oxide and activated carbon fibers.

Keywords: adsorption, water hyacinth, cadmium, hydrocarbonization, citric acid.

ÍNDICE	
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Contaminación del agua	3
2.2 Contaminación del agua por metales pesados y metaloides	3
2.3 Propiedades del Cd(II)	5
2.3.1 Usos del cadmio	7
2.3.2 Toxicología del cadmio y fuentes de exposición	7
2.3.3 Métodos de eliminación del cadmio en solución acuosa	8
2.4 Propiedades del Cu(II)	9
2.5 Propiedades del Zn(II)	10
2.6 Biosorción	11
2.7 Adsorción	12
2.8 Variables de operación que afectan la capacidad de adsorción	13
2.8.1 pH de la solución	13
2.8.2 Temperatura	13
2.8.3 Naturaleza del soluto y del solvente	14
2.8.4 Sitios activos	14
2.8.5 Propiedades de textura del adsorbente	14
2.8.6 Fuerza iónica y presencia de otras especies en solución	15
2.8.7 Carga superficial del adsorbente	15
2.9 Isotermas de adsorción	15
2.9.1 Isoterma de adsorción de Freundlich	15
2.9.2 Isoterma de adsorción de Langmuir	16
2.9.3 Isoterma de adsorción de Praustnitz-Radke	17
2.10 Materiales adsorbentes	17
2.11 Carbonización hidrotérmica (CHT)	19
2.12 Hidrocarbonizado	20

2.13 Lirio acuático (<i>Eichhornia Crassipes</i>)	21
2.14 Hemicelulosa	22
2.15 Celulosa	23
2.16 Lignina	24
2.17 Adsorción sobre lirio acuático	24
2.18 Adsorción sobre lirio acuático modificado químicamente o carbonizado	27
CAPÍTULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	29
CAPÍTULO 4. APARATOS Y SUSTANCIAS	32
4.1 Lirio acuático	32
4.2 Reactivos	32
4.3 Soluciones, reactivos y patrón	33
4.4 Instrumentos y equipos analíticos	33
4.5 Adsorbedor experimental de lote	35
4.6 Reactor de autoclave para CHT	36
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
5.1 Pretratamiento del adsorbente	38
5.2 Hidrotratamiento del adsorbente	38
5.3 Modificación del hidrocarbonizado del lirio acuático (HCLA) y lirio acuático natural (LAN) con ácido cítrico	38
5.4 Caracterización de los materiales adsorbentes	39
5.4.1 Determinación de las propiedades de textura	39
5.4.2 Determinación del potencial Z	41
5.4.3 Análisis de espectroscopía infrarroja	42
5.4.4 Análisis por difracción de rayos X	43
5.4.5 Determinación de la concentración de sitios activos	44
5.4.6 Análisis termogravimétrico	45
5.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	46
5.5 Cuantificación de la concentración de Cd(II) en solución acuosa	46
5.6 Método de obtención de datos experimentales	47

5.6.1 Equilibrio de adsorción	47
5.6.2 Equilibrio de desorción	48
5.7 Capacidad de intercambio catiónico	49
5.6.3 Balance de iones durante la adsorción de Cd(II)	51
CAPÍTULO 6. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS	52
6.1 Cálculos de las propiedades de textura	52
6.2 Datos experimentales del potencial Z	57
6.3 Cálculo de concentración de sitios activos	58
6.4 Cálculo de concentración de Cd(II)	60
6.5 Cálculo de la masa de Cd(II) adsorbido sobre HCLA	62
6.6 Datos experimentales del equilibrio de desorción de Cd(II) adsorbido sobre HCLA	62
6.7 Datos experimentales de las isothermas de adsorción de Cd(II) sobre HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a diferentes condiciones	63
6.8 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre HCLA y HCLA-AC a diferentes condiciones.	74
6.9 Interpretación de los datos de equilibrio de adsorción por medio de modelos de isothermas	75
6.10 Calculo de capacidad de intercambio catiónico	80
CAPÍTULO 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	82
7.1 Caracterización química y textural de los materiales adsorbentes	82
7.1.1 Propiedades de textura	82
7.1.2 Concentración de sitios activos	84
7.1.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	85
7.1.4 Distribución de la carga superficial y punto isoeléctrico	90
7.1.6 Análisis por espectroscopia en el infrarrojo (FTIR)	93
7.1.7 Análisis termogravimétrico	97
7.1.8 Difracción de rayos X	99
7.2 Equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC	100

7.2.1 Efecto del tipo del adsorbente sobre la capacidad para adsorber Cd(II) en solución acuosa	101
7.2.2 Efecto del pH en la capacidad de adsorción	102
7.2.3 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción	105
7.2.4 Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción	107
7.2.5 Reversibilidad de la adsorción de Cd(II)	109
7.2.6 Relación entre la capacidad de adsorción y las concentraciones de los sitios ácidos	113
7.2.7 Mecanismos de adsorción	115
7.2.8 Adsorción de otros metales sobre HCLA y HCLA-AC	117
7.2.9 Comparación de las capacidades de adsorción del LAN, HCLA y modificados frente a otros materiales adsorbentes	117
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	119
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
NOMENCLATURA	133
APÉNDICE A	136
A. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de cadmio sobre los materiales adsorbentes.	137
APÉNDICE B	162
B. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de cadmio (II) en solución acuosa.	163

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Los límites máximos permitidos (LMP) para los metaloides y metales pesados más peligrosos en agua (Baimenov y cols., 2020).	4
Tabla 2.2 Límites Máximos Permisibles de Cd(II) en la NOM-001-ECOL-1996	7
Tabla 2.3. Capacidad de diferentes materiales para adsorber Cd(II).	18
Tabla 4.1. Lista de reactivos empleados en el desarrollo experimental.	32
Tabla 4.2 Descripción de la forma de preparación de soluciones patrón y de reactivos	33
Tabla 4.3 Instrumentos y equipos analíticos.	34
Tabla 5.1 Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de Cd(II) en solución acuosa. Fuente de luz de lámpara de cátodo hueco y flama de aire/acetileno.	47
Tabla 6.1a Tabla de cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente a la muestra HCLA.	55
Tabla 6.1b Tabla de cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente a la muestra HCLA.	56
Tabla 6.2 Datos experimentales de la distribución de carga superficial de HCLA	57
Tabla 6.3 Datos experimentales de la determinación de los sitios activos de los distintos	59
Tabla 6.4 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA, T = 25 °C, pH = 6, I = 0.01 N	64
Tabla 6.5 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 5 y I = 0.01 N.	64
Tabla 6.6 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01N.	64
Tabla 6.7 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 3 y I = 0.01N.	65

Tabla 6.8 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 15 °C, pH = 6, I = 0.01 N	65
Tabla 6.9 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 35 °C, pH = 6, I = 0.01 N	66
Tabla 6.10 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.1 N	66
Tabla 6.11 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.5 N	66
Tabla 6.12 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.01 N	67
Tabla 6.13 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 5, I = 0.01 N	67
Tabla 6.14 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 4, I = 0.01 N	68
Tabla 6.15 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 3, I = 0.01 N	68
Tabla 6.16 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 15 °C, pH = 6, I = 0.01 N	69
Tabla 6.17 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 35 °C, pH = 6, I = 0.01 N	69
Tabla 6.18 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.1 N	69
Tabla 6.19 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.	70
Tabla 6.20 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.01 N	70
Tabla 6.21 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 5, I = 0.01 N	71
Tabla 6.22 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 4, I = 0.01 N	71

Tabla 6.23 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 3, I = 0.01 N	72
Tabla 6.24 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 15 °C, pH = 6, I = 0.01 N	72
Tabla 6.25 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 35 °C, pH = 6, I = 0.01 N	72
Tabla 6.26 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.1 N	73
Tabla 6.27 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6, I = 0.5 N	73
Tabla 6.28 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Zn(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.	74
Tabla 6.29 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Zn(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.	74
Tabla 6.30 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01 N.	75
Tabla 6.31 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01 N.	75
Tabla 6.32 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson. Adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N y T = 25 °C.	76
Tabla 6.33 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a I = 0.01 N, T = 25 °C y distintos valores de pH.	77
Tabla 6.34 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C y distintos valores de pH.	77
Tabla 6.35 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C y distintos valores de pH.	77

Tabla 6.36 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.	78
Tabla 6.37 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.	78
Tabla 6.38 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.	78
Tabla 6.39 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.	79
Tabla 6.40 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.	79
Tabla 6.41 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAC a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.	79
Tabla 6.42 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) sobre HCLA a pH = 6 , I = 0.01 N y T = 25 °C.	80
Tabla 6.43 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II), Cu(II), Zn(II), sobre HCLA-AC a pH = 6 , I = 0.01 N y T = 25 °C.	80
Tabla 7.1 Propiedades de textura de LAN, HCLA, HCLA-AC, LAN-AC.	82
Tabla 7.2 Distribución de tamaños de poro de HCLA, LAN, HCLA-AC y LAN-AC por método BJH (Barrett, Joyner, y Halenda, 2002).	84
Tabla 7.3 Concentraciones de los sitios activos de los materiales adsorbentes.	85
Tabla 7.4 Frecuencias características de la longitud de onda de los espectros FTIR del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC.	93

Tabla 7.5 Frecuencias de la longitud de onda de los espectros FTIR del HCLA-AC saturado con Cd(II) a diferentes pH iniciales.	96
Tabla 7.6 Porcentajes de desorción de los experimentos de adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a T= 25 °C. Adsorción pH = 6 y desorción pH = 6.	112
Tabla 7.7. Comparación de la capacidad de diferentes materiales para adsorber Cd(II).	118
Tabla A.1. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	137
Tabla A.2. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	137
Tabla A.3. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	138
Tabla A.4. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	139
Tabla A.5. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6.5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	140
Tabla A.6. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 7, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	140
Tabla A.7. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	141
Tabla A.8. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	142
Tabla A.9. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	142
Tabla A.10. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	143
Tabla A.11. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	144

Tabla A.12. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	144
Tabla A.13. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	145
Tabla A.14. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	146
Tabla A.15. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.	147
Tabla A.16. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.	147
Tabla A.17. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.	148
Tabla A.18. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.	149
Tabla A.19. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.	150
Tabla A.20. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.	150
Tabla A.21. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	151
Tabla A.22. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	152
Tabla A.23. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	152
Tabla A.24. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	153
Tabla A.25. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	154
Tabla A.26. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	155

Tabla A.27. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	155
Tabla A.28. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Zn(II) sobre HCLA-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	156
Tabla A.29. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cu(II) sobre LAN-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	157
Tabla A.30. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Zn(II) sobre LAN a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	157
Tabla A.31. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cu(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.	158
Tabla A.32. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	159
Tabla A.33. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	160
Tabla A.34. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre LAN-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6	161
Tabla B.1. Curva de calibración 1. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L	163
Tabla B.2. Curva de calibración 2. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 800 mg/L	163
Tabla B.3. Curva de calibración 3. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L	164
Tabla B.4. Curva de calibración 4. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	164

Tabla B.5. Curva de calibración 5. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 850 mg/L	165
Tabla B.6. Curva de calibración 6. Intervalo de concentración de Cd(II) de 5 a 10 mg/L	165
Tabla B.7. Curva de calibración 7. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	165
Tabla B.8. Curva de calibración 8. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 850 mg/L	166
Tabla B.9. Curva de calibración 9. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L	166
Tabla B.10. Curva de calibración 10. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	167
Tabla B.11. Curva de calibración 11. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	168
Tabla B.12. Curva de calibración 12. Intervalo de concentración de Cd(II) de 3 a 20 mg/L	168
Tabla B.13. Curva de calibración 13. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	169
Tabla B.14. Curva de calibración 14. Intervalo de concentración de Zn(II) de 50 a 500 mg/L	169
Tabla B.15. Curva de calibración 15. Intervalo de concentración de Cu(II) de 3 a 75 mg/L	170
Tabla B.16. Curva de calibración 16. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	170
Tabla B.17. Curva de calibración 17. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	171
Tabla B.18. Curva de calibración 18. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	171

Tabla B.19. Curva de calibración 19. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	172
Tabla B.20. Curva de calibración 20. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	172
Tabla B.21. Curva de calibración 21. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	173
Tabla B.22. Curva de calibración 22. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 700 mg/L	173
Tabla B.23. Curva de calibración 23. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 850 mg/L	174
Tabla B.24. Curva de calibración 24. Intervalo de concentración de Zn(II) de 50 a 700 mg/L	174
Tabla B.25. Curva de calibración 25. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L	175
Tabla B.26. Curva de calibración 26. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	175
Tabla B.27. Curva de calibración 27. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L	176
Tabla B.28. Curva de calibración 28. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 700 mg/L	176
Tabla B.29. Curva de calibración 29. Intervalo de concentración de Cu(II) de 50 a 600 mg/L	177

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de especiación de cadmio en solución acuosa a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y concentración total de Cd(II) de 500 mg/L.	6
Figura 2.2 Diagrama de especiación de cobre en solución acuosa a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y concentración total de Cu(II) de 500 mg/L.	10
Figura 2.3 Diagrama de especiación de zinc en solución acuosa a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y concentración total de Zn(II) de 500 mg/L.	11
Figura 2.4 Mecanismos de biosorción para Cd^{2+} y Pb^{2+} (Ding et al., 2016)	12
Figura 2.5 Proceso de carbonización hidrotermal y carbonización por pirólisis (Liu et al., 2021)	20
Figura 2.6 Estructura del reactor CHT A: recipiente de acero inoxidable, B: cierre de vaso de presión, C: tapa de acero, D: cilindro de teflón, E: tapa de teflón, F: válvula de presión, G: válvula de alivio, H: termopar, I: medida de presión, J: biomasa, K: agua. (Azzaz et al., 2020)	21
Figura 2.7 Estructura de hemicelulosa xilana (Barcelo Coll y cols., 2009).	23
Figura 2.8 Estructura de celulosa (Barcelo Coll y cols., 2009).	24
Figura 2.9 Estructura de celulosa (Barcelo Coll y cols., 2009).	25
Figura 4.1. Adsorbedor experimental de lote.	36
Figura 4.2 Reactor autoclave para proceso de carbonización hidrotermal A: Cámara de recipiente de teflón, B: Tapa de la cámara de teflón superior e inferior, C: Cámara de acero inoxidable, D: Tapa de la cámara de acero inoxidable (aleación SS 304), E: Barra de bloqueo acero inoxidable.	37
Figura 6.1 Curvas de calibración para la determinación de la concentración de Cd(II) (B-13, 20-700 mg/L) en solución acuosa.	61
Figura 7.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre HCLA.	83
Figura 7.2 (a) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (1000 $\times$).	86
Figura 7.2 (b) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (4000 $\times$).	86

Figura 7.3 (a) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (20,000×), (b) Espectro de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA sin Cd(II).	87
Figura 7.4 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturada con Cd(II) a pH = 6 (500×).	87
Figura 7.4 b) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 (4000×).	88
Figura 7.5 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 (10000×), b) Espectros de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA saturado con Cd(II).	88
Figura 7.6 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 (10000×), b) Espectros de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA saturada con Cd(II).	89
Figura 7.7 Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 (×110000).	90
Figura 7.8 Distribución del potencial Zeta HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. Las líneas representan el ajuste polinomial de los datos.	91
Figura 7.9 a) Distribución del potencial Zeta HCLA como función de la concentración de Cd(II).	92
Figura 7.9 b) Distribución del potencial Zeta LAN-AC como función de la concentración de Cd(II).	92
Figura 7.9 c) Distribución del potencial Zeta HCLA-AC como función de la concentración de Cd(II).	93
Figura 7.10 Espectro en el infrarrojo del HCLA, LAN, HCLA-AC y LAN-AC.	94
Figura 7.11 Estructura resonante del ácido cítrico.	95
Figura 7.12 Espectros en el infrarrojo de HCLA-AC saturada con Cd(II) a diferentes pH y HCLA-AC sin Cd(II).	96
Figura 7.13 Espectro en el infrarrojo del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 y pH = 7 y HCLA.	97
Figura 7.14 Análisis TGA y DGT de LAN y HCLA.	98
Figura 7.15 a) Difractograma de rayos X de HCLA.	99

Figura 7.15 b) Difractograma de rayos X de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7.	99
Figura 7.16 Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, LAN-AC y HCLA-AC a T = 25 °C, I=0.01 N pH = 6. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	101
Figura 7.17 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C y I = 0.01 N. Intervalo de pH de 3 - 6.5 a) y de 3 - 7.0 b). Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	103
Figura 7.18 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C y I = 0.01 N. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson	103
Figura 7.19 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C y I = 0.01 N. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	104
Figura 7.20 Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N y diferentes temperaturas. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	105
Figura 7.21. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre a) HCLA-AC y b) LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N y diferentes temperaturas. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	107
Figura 7.22 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 y T= 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	108
Figura 7.23 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 y T= 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	109
Figura 7.24 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6 y T = 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.	109
Figura 7.25 a) Ilustración del proceso de adsorción (pH= 6) y desorción (pH = 6) del Cd(II) presente en solución acuosa a T= 25 °C. b) proceso de adsorción	110

pH= 6 y desorción pH = 6 del Cd(II) presente en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C.

Figura 7.26 a) Adsorción (pH = 6) y desorción (pH = 6) del Cd(II) presente en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C. **b)** Adsorción pH = 6 y desorción pH = 6 del Cd(II) presente en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C

Figura 7.27 Dependencia de la capacidad de adsorción de HCLA, LAN-AC y HCLA-AC con respecto a las concentraciones de los sitios carboxílicos.

Figura 7.28 Dependencia de la capacidad de adsorción de LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC con respecto a las concentraciones de los sitios ácidos totales.

Figura 7.29 Contribución de fuerzas electrostáticas de los materiales adsorbentes, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC.

Figura 7.30 Isotermas de adsorción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) en solución acuosa sobre a) HCLA y b) HCLA-AC a T= 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Redlich-Peterson.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados en México es un problema que ha estado aumentando debido a las actividades antropogénicas, específicamente la minería. Los metales contaminantes más importantes en México, dada su toxicidad y abundancia son: mercurio, plomo, cadmio y cromo. En México, los sitios más afectados por las altas concentraciones de metales pesados en suelos se encuentran en los estados de Zacatecas, Querétaro, Hidalgo y San Luis Potosí.

Entre los metales más tóxicos para el ser humano se encuentran Cd(II), Hg(II) y Pb(II), son peligrosos ya que presentan varias de las características más dañinas de un compuesto tóxico. Primeramente, causan efectos adversos al ser humano provocando alteraciones a nivel enzimático, renal, respiratorio y digestivo. Además, se pueden bioacumular, son persistentes en el medio ambiente y pueden ser transportados largas distancias gracias al viento y las corrientes y fuentes de agua.

Una alternativa para reducir la contaminación de metales pesados es el uso de especies vegetales para eliminar a los metales pesados tanto del agua como del suelo. En México, se han caracterizado varias especies vegetales con capacidad para bioacumular metales pesados tales como *Scirpus americanus*, *Typha latifolia*, *Jatropha dioica*, *Eichhornia crassipes* y *Amaranthus hybridus*. El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) es una planta invasiva, la cual puede causar un impacto negativo en lagos y charcas, sino se mantienen bajo control. El lirio acuático puede cubrir completamente fuentes de agua superficial, impidiendo que la luz del sol llegue a las plantas acuáticas nativas afectando la fotosíntesis y agotando el oxígeno del agua. Esta planta presenta alta capacidad de captación de metales pesados tales como Cd(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), Pb(II) y Hg(II), y puede ser utilizada para la biorremediación de aguas residuales industriales y suelos contaminados.

En la carbonización hidrotermal (CHT), la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura y en presencia de agua. El agua se encuentra a una temperatura por encima de su punto de ebullición y la presión del sistema es autógena. La CHT es un proceso exotérmico capaz de reducir la cantidad de oxígeno e hidrógeno del material carbonoso generado respecto al del material precursor. La degradación de la biomasa empieza con una reacción de hidrólisis que requiere baja energía de activación. Los componentes de la biomasa

resultan menos estables, por tanto, se requieren menores temperaturas de reacción. En este proceso, se transforma casi todo el carbono del material vegetal en un material carbonoso (100 % eficacia en cuanto al uso del carbono); todo esto, sin liberar ni CO₂, ni metano. El hidrocarbonizado (HC) es distinto del biocarbonizado (BC) debido a su proceso de producción y sus propiedades, y el HC típicamente tiene mayores relaciones H/C y menor aromaticidad que el BC, así como escasas o ninguna estructura de anillo aromático. El HC tiene muchas aplicaciones ya que puede ser utilizado para propósitos energéticos, procesos de mejoramiento del suelo, y también, produciendo adsorbentes, catalizadores y materiales nanoestructurados.

La adsorción es una de las principales aplicaciones de los materiales carbonosos. Al contrario que los carbones activados, el HC hidrotratado a 180 °C no presentan microporosidad, pero contiene un gran número de grupos oxigenados localizados en la superficie, favoreciendo la adsorción de metales pesados.

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar un hidrocarbonizado de lirio acuático (HCLA) por medio de un tratamiento hidrotermal del lirio acuático natural (LAN) y modificar el LAN y HCLA con solución de ácido cítrico (AC) para incrementar la capacidad para adsorber Cd(II). Los materiales de LAN y HCLA modificados con ácido cítrico se designaron como HCLA-AC y LAN-AC. Los adsorbentes preparados se caracterizaron por diversas técnicas analíticas. Se determinaron las capacidades de LAN, LAN-AC, HCLA y HCLA-AC para adsorber Cd(II) y otros metales en solución acuosa y las capacidades de adsorción decrecieron en el orden siguiente HCLA-AC > LAN-AC > HCLA > LAN. Se analizaron los efectos de las condiciones de operación en las capacidades de adsorción de los materiales adsorbentes y se elucidó el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre los cuatro materiales.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BILIOGRÁFICA

2.1 Contaminación del agua

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km³, de estos el 97.5 % es agua salada, el 2.5 %, es decir 35 millones de km³ es agua dulce, y de ésta casi el 70 % no está disponible para consumo humano ya que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo.

Del agua que prácticamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración a través del suelo. La contaminación del agua se origina por la presencia de contaminantes de origen natural y antropogénico. Los contaminantes que surgen debido al contacto entre la atmósfera y el suelo son de origen natural, lo que ocasiona el lixiviado o disolución de sales minerales y metales que pueden ser nocivos para la salud. Por otro lado, los contaminantes de origen antropogénico se producen como consecuencia de las actividades humanas, industriales y agrícolas (Cuoco y cols., 2015). La lixiviación de las rocas y minerales que ocasionan la presencia de metales pesados (cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel, plata y uranio) en aguas subterráneas. Estos metales se encuentran en pequeñas cantidades en la corteza terrestre y están en contacto con los mantos acuíferos, ocasionando la contaminación de estos mismos. Algunos de estos metales se bioacumulan en plantas y animales causando alteraciones en la cadena trófica y daños a la salud (Benkli y cols., 2005).

2.2 Contaminación del agua por metales pesados y metaloides

La contaminación por metales pesados y metaloides tiene un efecto tóxico, y es un importante problema ambiental global ya que se pueden acumular dentro de la cadena alimentaria. Para la eliminación de metales pesados y metaloides tóxicos de diferentes fuentes de agua, se emplean diversas tecnologías como precipitación química, filtración por membrana, extracción con solventes, electrodiálisis, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, el

método de adsorción es el más utilizado y versátil, mientras que otros son más caros y de baja eficiencia de remoción.

Los metaloides y metales pesados en el agua se originan por la erosión geológica y los desastres naturales, así como por el rápido desarrollo de la civilización humana (Ahmad y cols., 2018). Los metaloides y metales pesados tales como As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) y Hg(II) son particularmente tóxicos ya que causan graves problemas de salud humana. La ingestión de estos puede ocasionar problemas de riñón, daño del ADN, cáncer, daño cerebral y oxidación de proteínas y lípidos, lo que conduce al desarrollo de enfermedades cardiovasculares (Baimenov et al., 2020). Las formas coloidales y partículas de metales se encuentran principalmente como hidróxidos, óxidos, silicatos y sulfuros, que se pueden adsorber en arcilla, sílice y materia orgánica (Ahmad et al., 2018).

Tabla 2.1. Los límites máximos permitidos (LMP) para los metaloides y metales pesados más peligrosos en agua (Baimenov y cols., 2020).

Metal Pesado	Toxicidad	US EPA LMP (mg/L)	LMP de la UE (mg/L)
	Manifestaciones cutáneas, cánceres		
Arsénico	viscerales, enfermedad vascular.	0.01	0.01
	Daño renal, trastorno renal, carcinógeno humano.		
Cadmio		0.005	0.005
	Dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vómitos, cancerígeno.		
Cromo		0.1	0.05

Tabla 2.1. (Continuación).

Metal Pesado	Toxicidad	US EPA LMP (mg/L)	LMP de la UE (mg/L)
Cobre	Daño hepático, enfermedad de Wilson, insomnio	1.3	2.0
Mercurio	Artritis reumatoide y enfermedades de los riñones, el sistema circulatorio y el sistema nervioso.	0.002	0.001

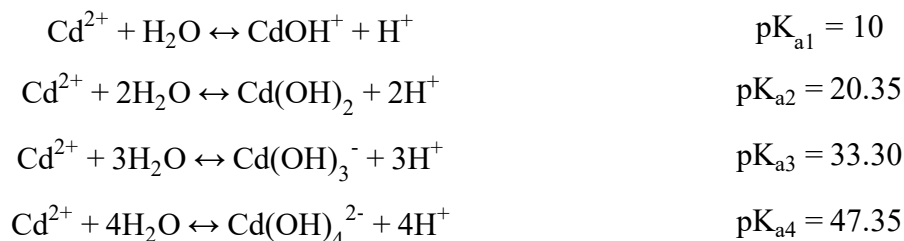
2.3 Propiedades del Cd(II)

El cadmio es un elemento químico de número atómico 48 y peso atómico de 112.4 g/mol. Es un metal pesado, blanco azulado, relativamente poco abundante. La configuración electrónica de este metal es $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$. La densidad del cadmio sólido es de 8.64 g/cm³ a 20 °C y tiene una electronegatividad de 1.7, sus temperaturas de ebullición y fusión son 765 °C y 320.9 °C, respectivamente (Greenwood y Earnshaw, 2012).

El cadmio es un metal pesado considerado como uno de los elementos más tóxicos. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, asociado principalmente a los depósitos de zinc. Su movilidad en el medio depende de varios factores tales como el pH, potencial redox, cantidad de materia orgánica y presencia de arcillas y óxidos de hierro. El cadmio emitido al medio procede mayoritariamente de actividades industriales, minería, metalurgia, fabricación y aplicación de fertilizantes de fosfato y de la incineración de residuos urbanos. Aunque tiene numerosas aplicaciones industriales, su uso ha decrecido en las últimas décadas debido al peligro para la salud que supone.

Por afinidad química, se encuentra junto con zinc en proporción muy variable. En solución acuosa se presenta solamente en el estado de oxidación +2, puede formar diferentes

hidro complejos dependiendo del pH de la solución, las reacciones de formación y las constantes de equilibrio de los diferentes hidro complejos se presentan a continuación (Palomar-Pardavé, 2010).



En la figura 2.1 se encuentra el diagrama de especiación del cadmio en solución acuosa en función del pH, a una concentración total de Cd(II) de 500 mg/L y a $T = 25^\circ\text{C}$, se obtuvo empleando las constantes de equilibrio de las reacciones antes mencionadas. Como consecuencia de su carácter se observa la presencia de cuatro especies, en función del pH de la solución. Se nota que la especie Cd^{2+} predomina a pH menores de 7.5 y a partir de este pH se empiezan a formar la especie Cd(OH)^+ . A pH mayores de 9, se encuentran las especies Cd(OH)_2 , Cd(OH)_3^- y Cd(OH)_4^{2-} .

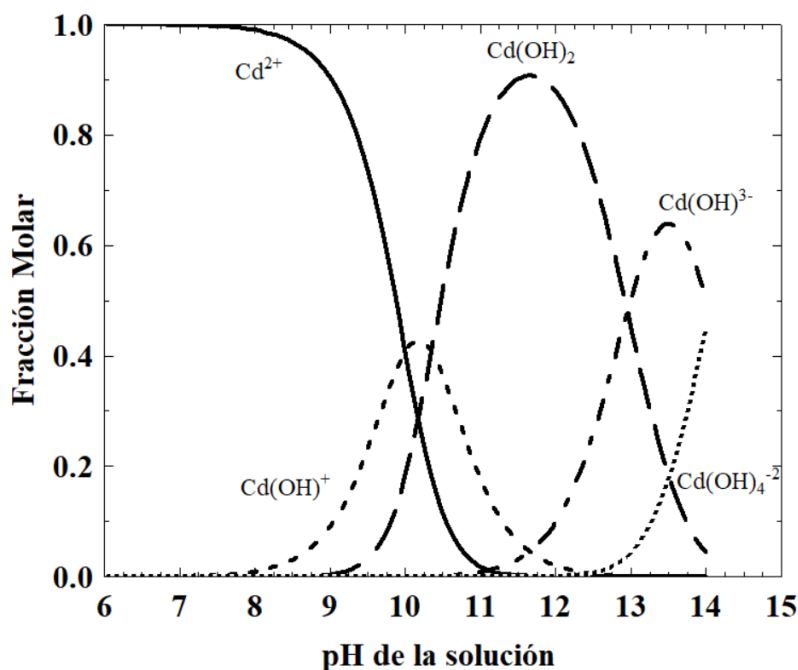


Figura 2.1 Diagrama de especiación de cadmio en solución acuosa a $T = 25^\circ\text{C}$ y concentración total de Cd(II) de 500 mg/L.

2.3.1 Usos del cadmio

Se sabe que el cadmio es tóxico para los organismos vivos, incluso si está presente en niveles bajos. Generalmente, está asociado con minerales de zinc y cobre y se produce como un subproducto de estas industrias. Uno de sus usos es la galvanoplastia, la fundición, la fabricación de aleaciones, pigmentos, plástico, baterías de cadmio y níquel, fertilizantes, pesticidas, minería, pigmentos y tintes, operaciones textiles e industrias de refinación (Rao et al., 2010).

2.3.2 Toxicología del cadmio y fuentes de exposición

El cadmio es un contaminante ambiental clasificado dentro de los 20 principales en la Lista de Prioridad de Sustancias Peligrosas de la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) por sus siglas en inglés (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). La actividad humana ha incrementado significativamente la distribución del cadmio en el medio ambiente. Los alimentos son la mayor fuente de exposición al cadmio y fumar cigarrillos aumenta la carga corporal de cadmio. En la legislación ambiental mexicana se han establecido los límites máximos permisibles de Cd(II) en varias fuentes de agua que se enlistan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Límites Máximos Permisibles de Cd(II) en la NOM-001-ECOL-1996.

Fuente	Uso o Aplicación	Límite Máximo Permissible Cadmio (mg/L)	
		PM*	PD**
Embalses Naturales y Artificiales	Uso en Riego Agrícola	0.2	0.4
	Uso Público Urbano	0.1	0.2
Ríos	Uso en Riego Agrícola	0.2	0.4
	Uso Público Urbano	0.1	0.2
	Protección de vida acuática	0.1	0.2
	Explotación Pesquera	0.1	0.2
Aguas Costeras	Recreación	0.2	0.4
	Estuario	0.1	0.2

* PM = Promedio Mensual, **PD= Promedio Diario

En el ámbito laboral, la mayor fuente de exposición es por inhalación de vapores de cadmio. La ingesta del cadmio por los seres humanos ocurre a través del consumo de vegetales y productos animales contaminados; en cuanto a la exposición industrial, el cadmio ingresa por inhalación de humos y vapores o por ingesta de los polvos de óxido de cadmio de sus compuestos. En el hombre, los efectos a la salud por exposición a cadmio están bien documentados: es irritante y tóxico respiratorio, tóxico renal, causa cierto tipo de osteomalacia y se le ha asociado con cáncer de próstata. En personas que fuman cigarros, la principal fuente de exposición al Cd es el tabaco ya que cada cigarro contiene entre 0.1 y 0.2 μg de Cd y cerca del 50 % es absorbido por el ser humano (Ramírez, 2013).

La exposición al cadmio se ha asociado con cáncer de próstata, pulmones y testículos. La intoxicación crónica por cadmio se asocia con la enfermedad pulmonar obstructiva, enfisema, falla renal irreversible, alteraciones en los huesos e inmunosupresión. A nivel celular, afecta la proliferación, la diferenciación y causa apoptosis. Además, el cadmio ha sido clasificado como carcinógeno por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés International Agency for Research on Cancer) (Bertin y Averbeck 2006).

El cadmio induce efectos citotóxicos y daños al ADN a concentraciones de 0.1 a 10 mM. A concentraciones de 1 a 100 μM el cadmio se une a proteínas, disminuye la reparación de ADN, activa la degradación de proteínas, sobre regula las citosinas y protooncogenes e induce la expresión de diversos genes (Tchounwou et al., 2012).

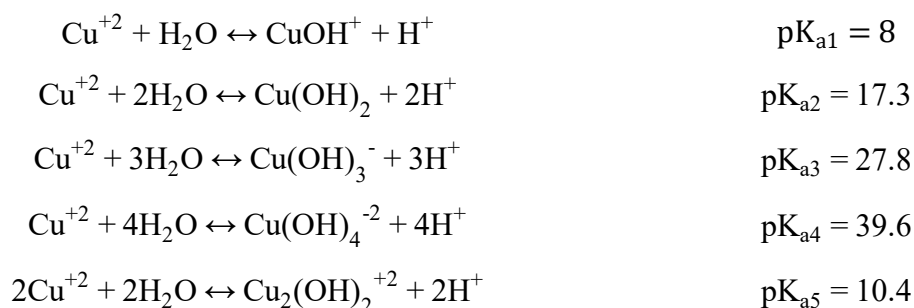
2.3.3 Métodos de eliminación del cadmio en solución acuosa

Los métodos de mayor aplicación en el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados son los siguientes: precipitación química, intercambio iónico, osmosis inversa y adsorción. Comparando estos tratamientos, la adsorción presenta la ventaja de poseer las siguientes características: fácil operación, retención del metal en presencia de otros cationes y posibilidad de recuperar los metales pesados (Lavado Meza et al., 2010).

2.4 Propiedades del Cu(II)

El cobre es un metal de transición de color rojizo y brillo metálico que se caracteriza por ser de los mejores conductores de electricidad. Es el elemento químico de número atómico 29 y peso atómico de 63.54 g/mol. El cobre se puede presentar en tres estados de oxidación +1, +2 y +3. En el caso del Cu^{+1} puede existir solamente si es estabilizado por agentes complejantes. El estado de oxidación +3 se presenta en estado sólido como en Cu_2O_3 y no es estable en solución acuosa (Baes y Mesmer, 1986).

El Cu(II) en solución acuosa puede formar varios hidrocomplejos, las constantes de equilibrio de estas especies se presentan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):



El diagrama de especiación se obtiene a partir de estas constantes. La distribución de las especies de Cu(II) en solución acuosa con respecto al pH se presentan en la Figura 2.2. El diagrama muestra que la presencia de la especie Cu^{+2} predomina cuando el pH es menor de 5, a pH entre 7 y 10 se forma predominantemente la especie $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}$ y también, se encuentra la especie $\text{Cu}(\text{OH})^+$ pero la presencia de esta última especie es muy baja. A pH mayores de 9 comienza la formación de las especies $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, siendo éstas las únicas especies presentes a partir de pH = 11.

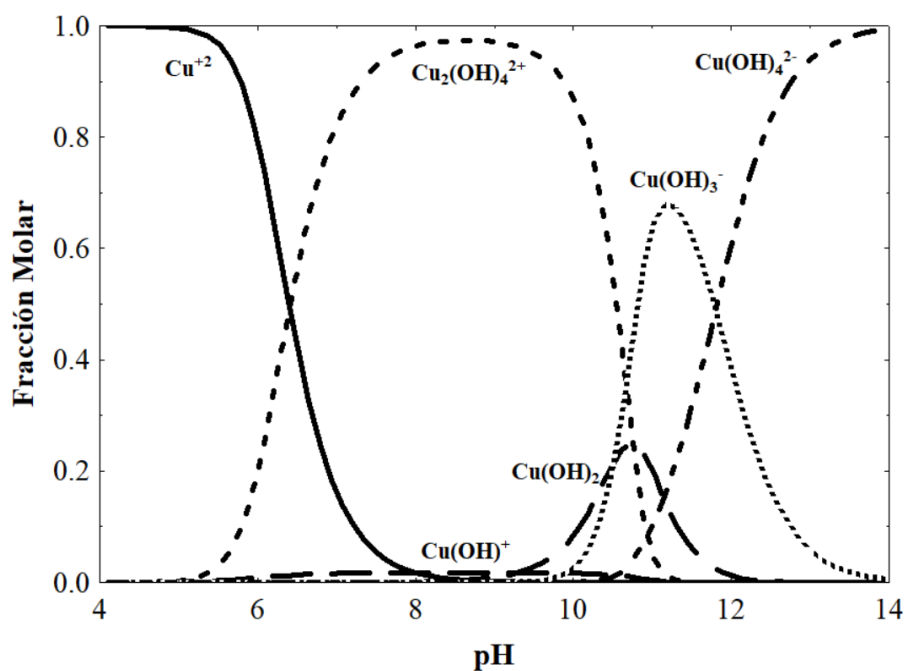
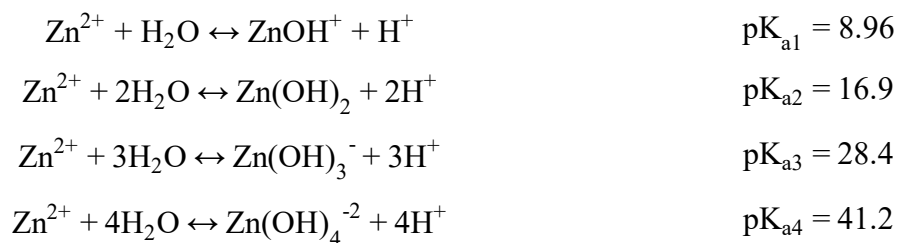


Figura 2.2 Diagrama de especiación de cobre en solución acuosa a $T = 25^\circ\text{C}$ y concentración total de Cu(II) de 500 mg/L.

2.5 Propiedades del Zn(II)

El zinc es un elemento químico de número atómico 30 y peso molecular 65.5 g/mol (Greenwood y Earnshaw, 1997). El zinc solo presenta el estado de oxidación +2 y las especies presentes en solución acuosa son considerablemente estables. El zinc puede formar los hidroxocomplejos siguientes (Baes y Mesmer, 1986):



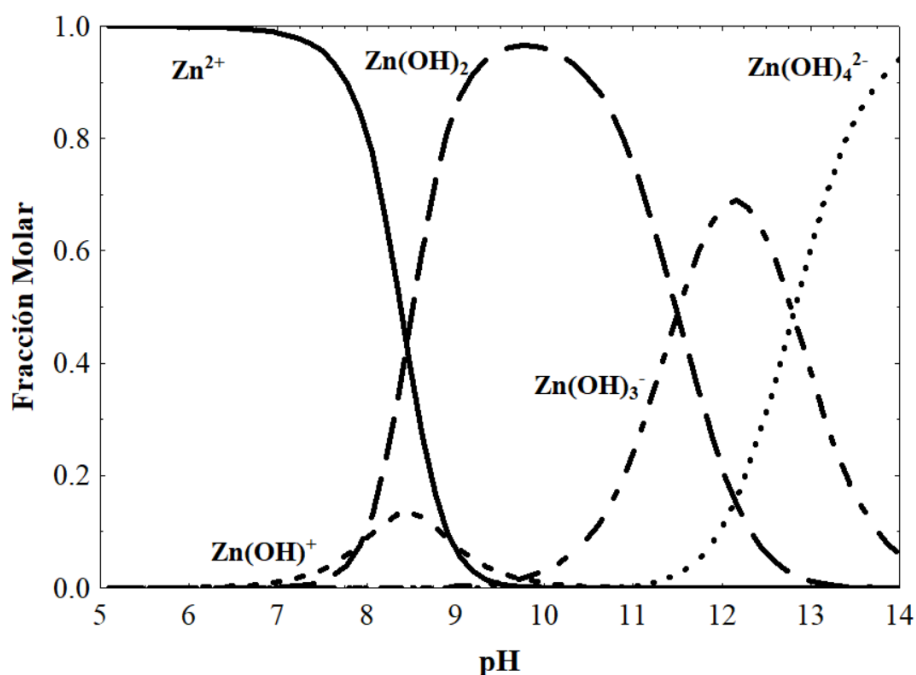


Figura 2.3 Diagrama de especiación de zinc en solución acuosa a $T = 25\text{ °C}$ y concentración total de $Zn(II)$ de 500 mg/L.

2.6 Biosorción

La biomasa es un biosorbente ampliamente utilizado ya que está presente en grandes cantidades en las algas marinas o en residuos de actividades industriales (fermentación, alimentos, etc.), así como también en los residuos agroindustriales (plantas, aserrín, corteza de árboles). La capacidad de ciertos tipos de biomasa para concentrar e inmovilizar sustancias tóxicas depende del tipo de biomasa, de las características de la solución y de las condiciones de operación tales como la temperatura, pH, fuerza iónica de la solución, tamaño de partícula, concentración de sitios activos, porosidad y área específica de la biomasa. Como ya se mencionó existen muchos tipos de biosorbentes derivados de los diversos tipos de biomasa, incluyendo bacterias, hongos, algas y residuos naturales. La compleja estructura de la biomasa indica que hay diversos mecanismos por los cuales los biosorbentes pueden remover los diversos contaminantes, pero estos mecanismos aún no han sido completamente elucidados. Por ejemplo, la estructura y aspectos funcionales de una sustancia polimérica extracelular de algún microorganismo están relacionados con su capacidad en la biosorción de metales. La biomasa

presenta muchos tipos de grupos funcionales que pueden atraer y secuestrar contaminantes. Estos grupos funcionales pueden ser amidas, aminas, carbonilos, carboxilos, hidroxilos, imidazol, sulfónicos, sulfhídricos, fenólicos y fosfatos, entre otros (Park y cols., 2010).

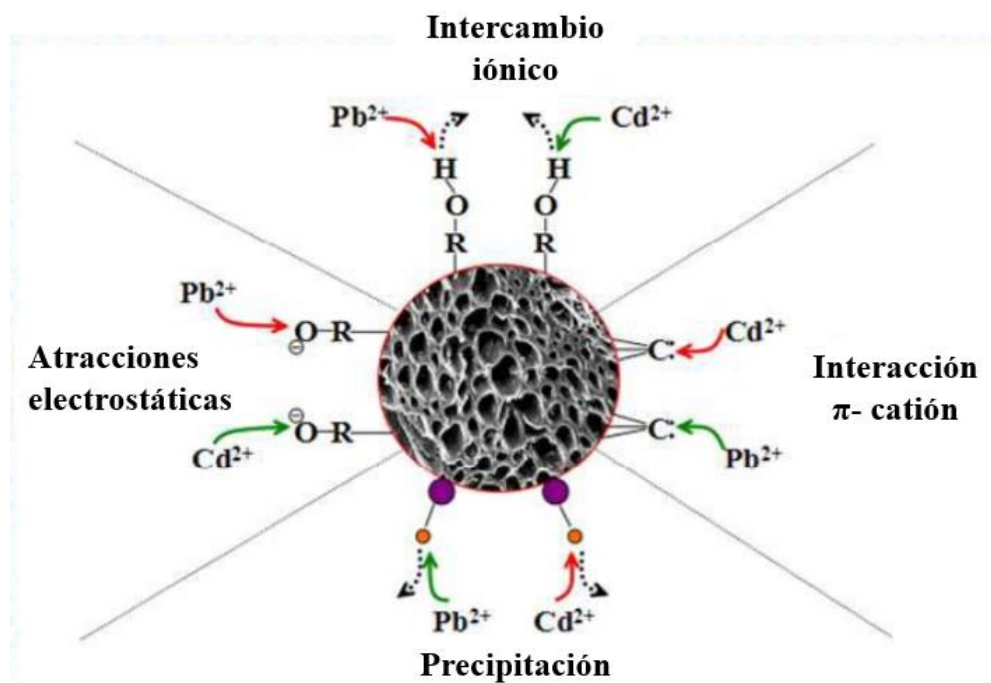


Figura 2.4 Mecanismos de biosorción para Cd^{2+} y Pb^{2+} (Ding et al., 2016).

2.7 Adsorción

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia o soluto en fase fluida sobre la superficie de un sólido, llamado adsorbente; una vez que el soluto se ha acumulado sobre la superficie del adsorbente se le designa como adsorbato.

En la superficie del adsorbente existen fuerzas intermoleculares desequilibradas, las cuales provocan interacciones entre las moléculas de la fase fluida y la superficie del sólido. En virtud de que la acumulación del adsorbato se lleva a cabo sobre la superficie del adsorbente, la adsorción es considerada como un fenómeno superficial (Leyva Ramos, 2010).

Las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente pueden ser de muy diversos tipos, y dependiendo de éste, la adsorción se puede clasificar en física y química. La adsorción física es un fenómeno reversible resultante de las interacciones intermoleculares

débiles entre las moléculas del adsorbato y los grupos superficiales del adsorbente. Las interacciones pueden ser electrostáticas del tipo: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio activo específico en la superficie y se pueden desorber de la superficie. Un sitio activo es un espacio molecular en la superficie donde ocurre la adsorción, y normalmente, puede ser átomo, molécula o grupo funcional inorgánico u orgánico superficial. La adsorción química es ocasionada por interacciones químicas entre las moléculas del adsorbato y sitios activos del adsorbente. Se caracteriza por involucrar enlaces químicos y suele ser irreversible; el calor de adsorción es elevado, y similar al de una reacción química. Este tipo de adsorción es muy selectiva, ya que ocurre solamente sobre sitios activos específicos de la superficie del adsorbente (Leyva Ramos, 2010).

2.8 Variables de operación que afectan la capacidad de adsorción

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan a la adsorción se discuten a continuación (Leyva Ramos, 2010).

2.8.1 pH de la solución

El pH de la solución es un factor muy importante en la adsorción de iones y moléculas ionizables en solución acuosa sobre sólidos. Esto se debe a que el pH de la solución afecta las interacciones entre los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente y los iones disueltos en solución. La carga superficial del adsorbente es dependiente del pH de la solución ya que los grupos superficiales del adsorbente pueden aceptar o donar protones. Así mismo, un soluto puede formar diversas especies en solución acuosa que dependen del pH de la solución debido a la formación de complejos. Por tanto, las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa dependen de la especie iónica del soluto que se encuentre presente en solución acuosa (Leyva Ramos, 2010).

2.8.2 Temperatura

La temperatura es otro factor que influye en la capacidad de adsorción de un material. Por definición termodinámica, el equilibrio de adsorción se presenta cuando el potencial químico del soluto adsorbido es igual al potencial químico del soluto en solución acuosa. Las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura y,

por esta razón, el equilibrio de adsorción es función de la temperatura. Dependiendo del sistema adsorbente y soluto, la temperatura puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción (Leyva Ramos, 2010).

2.8.3 Naturaleza del soluto y del solvente

La capacidad de adsorción de un adsorbente depende de la afinidad del soluto por el adsorbente y de la afinidad del soluto por el solvente. La solubilidad de un compuesto en solución acuosa indica la afinidad del soluto por el solvente. El solvente tiene un efecto importante en la capacidad de adsorción porque puede competir con el soluto por los sitios activos en la superficie del adsorbente. Sin embargo, en la mayoría de los casos el efecto del solvente en la capacidad de adsorción se desprecia (Leyva Ramos, 2010).

2.8.4 Sitios activos

La química superficial juega un papel importante en la adsorción de metales pesados sobre adsorbentes. Dependiendo del pH de la solución unos grupos funcionales de la superficie ceden protones y otros aceptan protones. Los primeros se les conoce como sitios ácidos y los segundos como básicos. Así, los sitios ácidos imparten carga negativa a la superficie del adsorbente y los sitios básicos carga positiva. Por lo tanto, la carga de la superficie de un adsorbente depende de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos (Leyva Ramos, 2010).

2.8.5 Propiedades de textura del adsorbente

El área específica es la superficie del adsorbente disponible para la adsorción y depende de la porosidad del material y la estructura de los poros. Es de esperarse que los materiales con mayor área específica sean los que presenten una mayor adsorción; sin embargo, se ha comprobado que la cantidad de masa adsorbida depende de otros factores como los sitios activos que posee el adsorbente (Leyva Ramos, 2010). El área específica se encuentra dentro de los poros y la accesibilidad de los solutos al área específica depende de los tamaños de los poros y de las moléculas del soluto. El soluto podrá acceder al área específica siempre y cuando el tamaño molecular del soluto sea menor que el diámetro de poros.

2.8.6 Fuerza iónica y presencia de otras especies en solución

La fuerza iónica es una medida de la concentración de todos los iones presentes en solución. En la adsorción de iones, la cantidad y tipo de especies iónicas presentes en solución es un factor que afecta la capacidad de adsorción. La adsorción de un ion en particular puede ser afectada por la fuerza iónica cuando el ion en solución acuosa compite con otras especies iónicas por los mismos sitios activos (Leyva Ramos, 2010).

2.8.7 Carga superficial del adsorbente

La carga superficial se genera al contactar el material adsorbente con una solución acuosa. Como consecuencia de esto, se origina una interacción entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales del adsorbente. Por ello, la carga es función del tipo de iones presentes en la solución, características de la superficie, naturaleza del sólido y pH de la solución (Leyva Ramos, 2010).

2.9 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio. Más de 40 modelos matemáticos de isotermas de adsorción se han desarrollado para representar el equilibrio de adsorción en los sistemas sólido-líquido. Los modelos de isotermas más usados son Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson (Cooney, 1998).

2.9.1 Isotherma de adsorción de Freundlich

El modelo de la isoterma de Freundlich se fundamenta en las siguientes consideraciones: (Cooney, 1998).

- La superficie no se satura a una determinada concentración en equilibrio, C_e , y la masa adsorbida en el equilibrio, q_e , se incrementa continuamente aumentando C_e .
- La energía de adsorción en los sitios activos no es homogénea y varía en forma exponencial.

Esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas. La ecuación de la isoterma Freundlich se expresa matemáticamente como:

$$q = kC^{1/n} \quad (2.1)$$

k = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, $\left[\frac{\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \text{L}^{\frac{1}{n}}}{\text{g}} \right]$
 n = Intensidad de la adsorción.

2.9.2 Isoterma de adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir tiene como base teórica el equilibrio dinámico de adsorción, está fundamentada en las siguientes hipótesis (Leyva Ramos, 2010):

- La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente.
- Una molécula del adsorbato se adsorbe únicamente sobre cada sitio.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes.
- El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios.

La isoterma de Langmuir se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2.2)$$

q = Masa de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente, mg/g.
 q_m = Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mg/g.
 K = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg.
 C = Concentración de soluto en el equilibrio, mg/L.

2.9.3 Isoterma de Adsorción de Prausnitz-Radke

La isoterma de adsorción de Prausnitz-Radke se representa como:

$$q = \frac{aC}{1+bC^\beta} \quad (2.3)$$

- a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g.
- b = constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L^β / mg^β
- β = constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Este modelo de isoterma se convierte en la isoterma de Langmuir cuando $\beta = 1$, en la de Freundlich cuando el término bC^β es mucho mayor que la unidad ($bC^\beta \gg 1$), y es la isoterma lineal cuando el término bC^β es mucho menor que la unidad ($bC^\beta \ll 1$). En otras palabras, la isoterma Prausnitz-Radke tiene las características de estas tres isotermas.

2.10 Materiales adsorbentes

Existe una gran variedad de materiales adsorbentes naturales y sintéticos empleados para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en solución acuosa (Lima y cols., 2018). Algunos materiales pueden emplearse en forma natural o modificados para eliminar los iones de metales pesados nocivos presentes en los efluentes de aguas residuales. Estos materiales deben tener una alta capacidad de adsorción por los contaminantes objetivo para eliminarlos de manera efectiva de los efluentes. Los adsorbentes más utilizados son los carbones activados, zeolitas, arcillas, residuos sólidos industriales y biomateriales (Burakov y cols., 2018).

En general, la actividad y capacidad de un material adsorbente depende de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales dependen de la naturaleza de la materia prima y del proceso de preparación. Las principales características que debe reunir un material adsorbente son las siguientes:

- i) Alta afinidad hacia el compuesto presente en solución que se desea remover.
- ii) Alta capacidad y rápida velocidad de adsorción.
- iii) Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados.

- iv) Bajo costo y facilidad de manejo.
- v) Fácil regeneración.

En los últimos años se ha estado investigando varios materiales adsorbentes aplicados a la remoción de contaminantes. Entre estos destacan los carbones activados que son los materiales mayormente utilizados a nivel industrial para el tratamiento de aguas residuales (Song y cols., 2017), zeolitas (Sun y cols., 2016), suelos orgánicos (Pignatello, 1998), arcillas (Padilla-Ortega y cols., 2013), biocarbonizado (Qian y cols., 2020), hidrocarbonizado activado (Fernández y cols., 2015) y óxido de grafeno (Zambianchi y cols., 2017), entre otros.

En la Tabla 2.3 se muestran las capacidades de diferentes materiales para adsorber Cd(II) en solución acuosa.

Tabla 2.3. Capacidad de diferentes materiales para adsorber Cd(II).

Material	Condiciones	Capacidad de Adsorción (mg/g)	Referencia
Óxido de grafeno-silica porosa	T = 25 °C	48.0	Wu y cols. (2015)
Zeolita modificada con Mg	T = 25 °C pH = 7	4.0	Choi y cols. (2016)
Clinoptilolita	T = 25 °C	30.92	Leyva-Ramos y cols. (2021)
Bentonita	pH = 7	33.08	
Vermiculita			
Aserrín modificado con ácido cítrico	T = 25 °C pH = 7	120.50	Salazar-Rábago (2015)
Fibra-PAN modificada con tiosemicarbazida	T = 25 °C pH = 6.4	165.24	Deng y cols. (2016)

2.11 Carbonización hidrotermal (CHT)

La carbonización hidrotermal representa un método de síntesis innovador para la conversión térmica a temperatura moderada y presión autógena de biomasa húmeda. Consiste en convertir la materia prima orgánica, en presencia de agua, en bioaceite, gas y un producto sólido con alto contenido carbono, el cual se designa como hidrocarbonizado (hidrochar). Sus rendimientos y características fisicoquímicas están relacionados con la naturaleza de la materia prima y las condiciones de CHT. Por ejemplo, en un intervalo de temperatura entre 140 y 350 °C, la humedad de un material en un reactor sellado experimenta cambios termodinámicos significativos dentro de la región de la fase subcrítica. De este modo, se desencadena una reacción anóxica ya que, en ausencia de aire, el medio de reacción es el agua agregada y la humedad inicial de la biomasa. La reacción exotérmica provoca la transformación de la humedad intrínseca presente en la materia prima en vapor de agua lo que aumenta la carbonización de la materia prima. El rápido cambio en la fase de agua generalmente causa un aumento dramático en la presión interna del reactor, que varía entre 2 y 10 MPa. Estas modificaciones de la fase crítica generan la inestabilidad de la fracción líquida. Se ha destacado que, bajo alta presión y temperatura, las moléculas de agua sufren un proceso de desionización que conduce a la generación de entidades más estables, es decir, H_3O^+ y OH^- . El rendimiento final del HTC depende principalmente de las propiedades iniciales de la materia prima. De hecho, los contenidos de carbono y minerales, así como la estructura polimérica de la materia prima, afectaran la ruta de degradación de la matriz sólida (Azzaz et al., 2020).

A diferencia de los otros métodos termoquímicos, el proceso de CHT tampoco requiere otros pretratamientos de la biomasa como por ejemplo el tamizado de la biomasa, el control de densidad de la muestra u otros tratamientos para mejorar la modificación de las muestras. El hidrocarbonizado es fácilmente manipulable, estable y no-tóxico. Los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 que le confiere ese aspecto negro característico. Pueden poseer grupos funcionales oxigenados derivados de los carbohidratos originales. La presencia de dichos grupos funcionales hace factible la formación de materiales más hidrófilos y que presentan alta dispersión en agua (Liu et al., 2021).

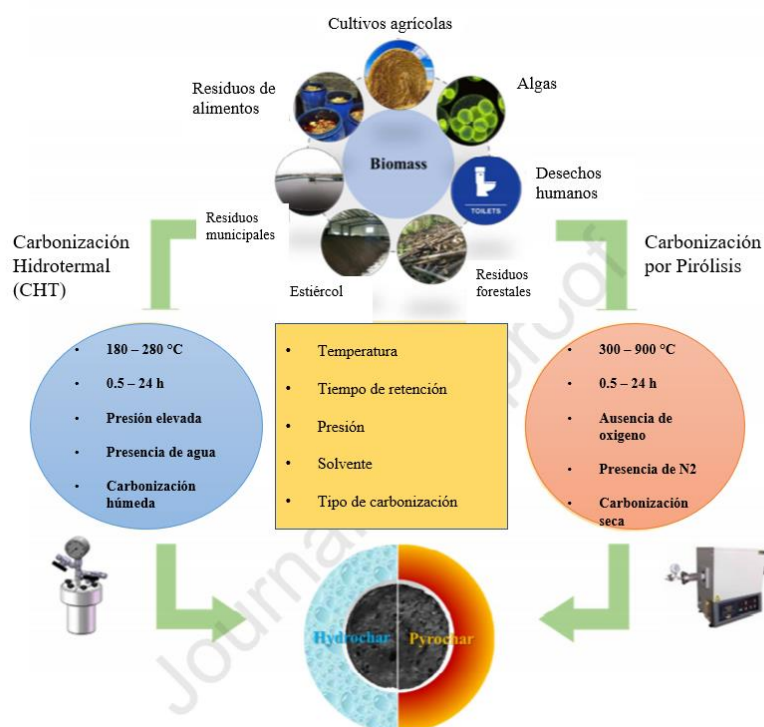


Figura 2.5 Proceso de carbonización hidrotermal y carbonización por pirólisis (Liu et al., 2021).

2.12 Hidrocarbonizado

El hidrocarbonizado es distinto al biocarbonizado debido a su proceso de producción y a sus propiedades, y típicamente tiene mayores relaciones H/C y menor aromaticidad que el biocarbonizado, así como escasas estructuras de anillo aromático. El hidrocarbonizado tiene muchas aplicaciones ya que puede ser utilizado para propósitos energéticos, mejoramiento del suelo y producción de adsorbentes de carbón activado, catalizadores y materiales nanoestructurados (Arellano y cols., 2016).

La adsorción es una de las aplicaciones principales de los carbones activos. Al contrario que los carbones activados, los hidrocarbonizados tratados a 180 °C no presentan microporosidad, pero sin embargo presentan un gran número de grupos oxigenados localizados en la superficie, favoreciendo la capacidad de adsorción (Liu et al., 2021).

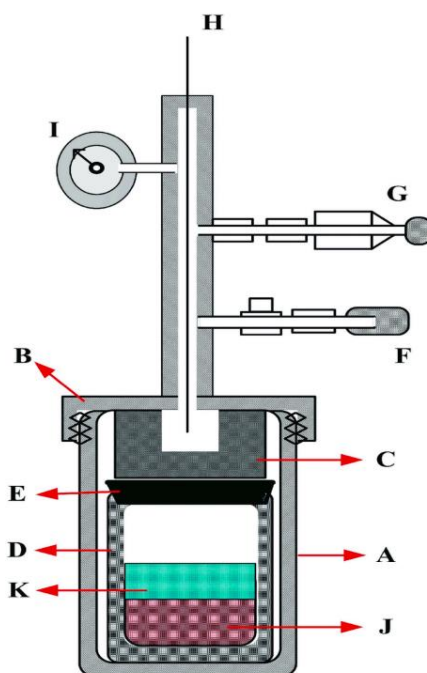


Figura 2.6 Ilustración del reactor autoclave de CHT. A: recipiente de acero inoxidable, B: tapa de vaso de presión, C: tapa de acero, D: cilindro de teflón, E: tapa de teflón, F: válvula de presión, G: válvula de alivio, H: termopar, I: medidor de presión, J: biomasa, K: agua (Azzaz et al., 2020).

2.13 Lirio acuático (*Eichhornia Crassipes*)

El lirio acuático o jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) es una especie tropical perteneciente a la familia de las *Pontederiaceae*. Es originaria de Brasil y posiblemente de otros países del centro de Sudamérica. Actualmente, se encuentra en lagos, ríos de movimiento lento y pantanos en la mayoría de los países del mundo, situados entre 40° N y 40° S, incluyendo la India, Sudáfrica y Estados Unidos de América (Center y cols., 1999). Es una planta acuática que flota libremente y es conocida por su capacidad de producción y de eliminación de contaminantes del agua. Puede crecer rápidamente hasta alcanzar densidades muy altas (más de 60 kg m⁻²); obstruyendo así completamente las masas de agua, lo que a su vez puede tener efectos negativos sobre el medio ambiente, la salud humana y el desarrollo económico (Singh y Kalamdhad, 2012).

El lirio acuático es una planta con contenido lignocelulósico, es una maleza nociva que ha atraído la atención mundial debido a su rápida propagación y su crecimiento congestionado,

que provocan graves problemas en la navegación, riego y generación de energía. El crecimiento excesivo de *Eichhornia crassipes* causa problemas importantes como reducir la penetración de la luz que limitar el crecimiento y extermina a otras plantas, y disminuye el nivel de oxígeno disuelto y por lo tanto, en condiciones aeróbicas causa asfixia a la vida animal acuática (Deng y cols., 2012).

Crece en una gran variedad de tipos de humedales y prefiere las aguas con elevado contenido de nutrientes. Sin embargo, puede tolerar una variación considerable en los niveles de nutrientes, temperatura y pH. El pH óptimo para el crecimiento del lirio acuático esta entre 6 y 8. Puede crecer en un amplio intervalo de temperaturas, desde 1 a 40 °C (la temperatura de crecimiento óptimo está en el intervalo de 25-27.5 °C), pero se considera que es sensible al frío (Wilson y cols, 2005). Las tasas de crecimiento aumentan incrementando la cantidad de nitrógeno presente en el agua (Sharma y Aggarwal, 2020).

Como fuente de energía alternativa, la biomasa de LAN (biomasa lignocelulósica) puede utilizarse eficazmente debido a su abundante disponibilidad a bajo costo, gestión sostenible de residuos, económica, ecológica, energética y social (Bhattacharya et al., 2016). Se utiliza como materia prima potencial para fertilizantes, biocombustibles, biocarbonizado, etanol, gas natural, metano, xilitol, biogás, así como la producción de composta, pero sobre todo en la producción de biocarbonizado ya que es rentable este uso del LAN invasivo (Gaurav et al., 2020).

2.14 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son compuestos que se encuentran en las paredes celulares en forma amorfa o paracristalina. Los xilanos, arabinoxilanos, galactomananos, glucuroarabinoxilanos, glucomananos y xiloglucanos son las clases más frecuentes de hemicelulosas. Aunque la hemicelulosa puede estar formada por distintos azúcares, todas las hemicelulosas poseen dos características estructurales comunes.

- Todas las hemicelulosas poseen una especie de columna vertebral formada por una cadena plana de azúcares unidos principalmente por enlaces β 1→4 que pueden tener ramificaciones muy cortas, generalmente de un solo azúcar de longitud.

- Todas las hemicelulosas poseen alguna característica estructural que les impide formar agregados como las cadenas de celulosa. Sin embargo, se pueden co-cristalizar con las cadenas de celulosa, formando puentes de hidrógeno entre los grupos $-CH_2OH$ de las cadenas de celulosa y los oxígenos glicosídicos de las hemicelulosas (Barceló Coll y cols., 2009).

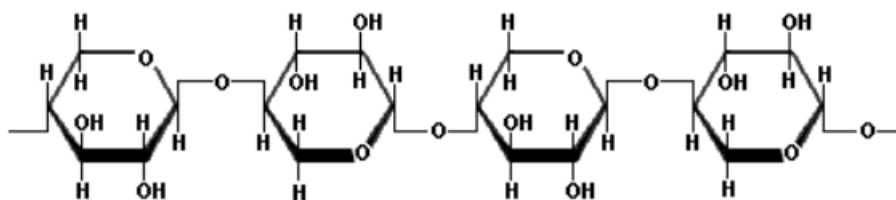


Figura 2.7 Estructura de hemicelulosa xilana (Barcelo Coll y cols., 2009).

2.15 Celulosa

La celulosa es el componente más abundante de los vegetales. Está formada por cadenas lineales de unidades de glucosa enlazadas mediante uniones $\beta \rightarrow 4$ y tiene forma de agregados fibrilares cristalinos, los cuales le confieren a la pared celular vegetal una mayor resistencia mecánica. El grado de polimerización, es decir, el número de unidades de glucosa que forman una molécula de celulosa puede variar entre 8000 y 14000, que corresponde a una longitud de la cadena de 4000 a 7000 nm. Debido a su configuración molecular, las cadenas de celulosa se agregan formando microfibras. Las microfibras son hilos de celulosa que tienen diámetros entre 0.1 y 1 μm y longitudes en el intervalo de 5-50 μm . Una fibra elemental está formada por unas 36 cadenas de celulosa y 20 fibras elementales forman una microfibra. La celulosa en las paredes primarias de la célula se encuentra como microfibra; 250 microfibras forman una fibra, y por último, unas 1500 fibras forman una hebra de celulosa (Barcelo Coll y cols., 2009).

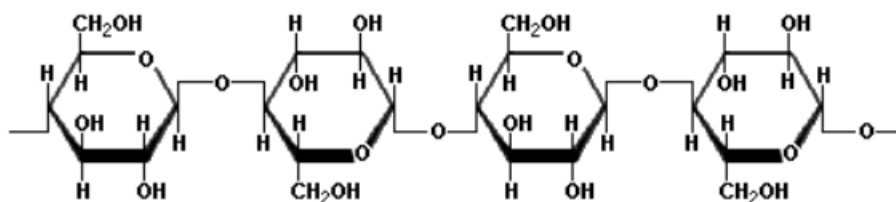


Figura 2.8 Estructura de celulosa (Barcelo Coll y cols., 2009).

2.16 Lignina

La lignina es el componente no polisacárido más abundante de las paredes celulares. La lignina mantiene unidas las fibras de celulosa encapsulándolas. Se forma por la deshidrogenación enzimática de los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico, y luego, por una polimerización no controlada enzimáticamente entre radicales libres que reaccionan aleatoriamente unos con otros, formando una gran variedad de estructuras moleculares. Esto ocasiona que la lignina no tenga una estructura única. Respecto a su estructura, se puede mencionar que el término lignina incluye a un grupo de polímeros de alto peso molecular de los que su principal componente es el fenilpropano (Barcelo Coll y cols., 2009).

2.17 Adsorción sobre lirio acuático

Varios estudios se han realizado para investigar la capacidad del hidrocarbonizado de lirio acuático para adsorber metales pesados. Smolyakov (2012) estudió la eficiencia de del lirio acuático para eliminar Zn, Cu, Pb y Cd cuando empieza a crecer en una masa de agua dulce inalterada, utilizando minicosmos colocados en un embalse. Los parámetros variables fueron el pH del agua (6 y 8), las adiciones de uno o varios metales y la biomasa vegetal. Las concentraciones iniciales de Zn, Cu, Pb y Cd en el agua (500, 250, 250 y 50 mg/L, respectivamente) disminuyeron rápidamente en el orden siguiente; Pb > Cu > Cd > Zn en los primeros días. La eliminación de metales fue más eficaz a pH = 8 que a pH = 6, y fue sólo ligeramente superior para los metales individuales en comparación con las adiciones multimetálicas. Después de 8 días, las cantidades restantes de metales en relación con sus concentraciones iniciales para los tratamientos de contaminación multimetal fueron del 8 % y

el 24% (Cu), 11% y 26% (Pb), 24% y 50% (Cd), y 18% y 57% (Zn) a pH = 8 y pH = 6, respectivamente. Se concluyó que el lirio acuático se puede utilizar con éxito para la eliminación rápida de metales en la fase inicial de la recuperación de fuentes de agua superficial.

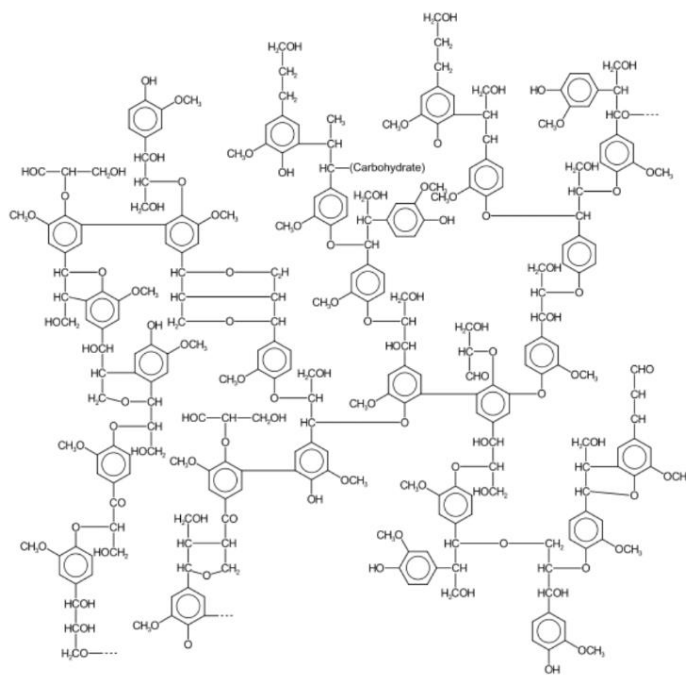


Figura 2.9 Estructura de lignina (Barcelo Coll y cols., 2009).

Uno de los factores que más afectan la biosorción de metales pesados es la variación del pH de la solución, así, para aniones de metales pesados, Cr(VI), se favorece la adsorción a pH ácidos, mientras que para los cationes de metales tales como Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II), la capacidad biosorción se favorece conforme el pH de la solución se desplaza a valores más neutros. El efecto de la temperatura también ha sido estudiado por algunos investigadores, concluyendo que, la biosorción de metales pesados sobre hidrocarbonizado de lirio acuático es un proceso endotérmico, es decir que se aumenta conforme se incrementa la temperatura.

Mitra et al. (2014) utilizó la raíz de jacinto como biosorbente para generar datos de adsorción en una columna de vidrio de lecho fijo. Se estudió la influencia de diferentes parámetros de operación como la concentración de iones Pb(II) en la alimentación, el flujo de

líquido y la altura del lecho en las curvas de rompimiento y el rendimiento de la columna. Los resultados mostraron que la eficiencia de adsorción aumentaba con el aumento de la altura del lecho y disminuía con el aumento de la concentración de iones Pb(II) en la alimentación y la velocidad de flujo del líquido. La eficiencia de la adsorción aumenta con el aumento de la altura del lecho y disminuye con el aumento de la concentración de iones Pb(II) y el gasto volumétrico. Al aumentar el flujo, el tiempo de saturación del lecho era menor. Los resultados mostraron que a medida que la altura del lecho aumentaba la disponibilidad de un mayor número de sitios de adsorción en el lecho, por lo que el volumen de paso de la solución acuosa también aumentó. La cinética de adsorción se analizó utilizando diferentes modelos. Se observó que la capacidad máxima de adsorción aumentó con el aumento del caudal y la concentración inicial de iones Pb(II), pero disminuyó con el aumento en la altura del lecho.

Sarkar y cols. (2017) estudiaron la adsorción de Cr(III) y Cu(II) sobre polvo de lirio acuático (LAN) como una posible alternativa de un adsorbente disponible local y económicamente viable para la eliminación de estos metales en solución acuosa. Los resultados indican que la capacidad del polvo del LAN para eliminar de Cr(II) y Cu(II) fue satisfactoria. El estudio también mostró que la LAN cruda puede eliminar cerca del 99 % de Cr(III) y Cu(II). Por lo tanto, LAN es un adsorbente potencial que puede ser utilizado como alternativa en la tecnología de eliminación sostenible de Cr(III) y Cu(II) para el tratamiento de aguas residuales.

Las raíces del jacinto del agua fueron empleadas como biosorbente para quitar el Cu(II) en medios acuosos (Zheng y cols., 2009). El análisis de fisisorción de nitrógeno reveló que el biosorbente era mesoporoso con un área específica relativamente baja ($4.5 \text{ m}^2/\text{g}$). Las isothermas del equilibrio de biosorción demostraron que las raíces del jacinto de agua presentaron alta afinidad y capacidad de biosorción del Cu(II), y la máxima capacidad para adsorber Cu(II) fue de 22.7 mg/g a pH inicial = 5.5. El estudio cinético a diferentes temperaturas reveló que la adsorción era un proceso rápido y endotérmico. La energía de activación para la adsorción de Cu(II) se estimó en 30.8 kJ/mol , que es típico de los procesos de quimisorción activados. El mecanismo de adsorción se investigó por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, efecto del pH y liberación de calcio. Estos análisis sugirieron que la biosorción implica principalmente el intercambio iónico de Cu(II) con cationes

y la formación de complejos con grupos funcionales en la superficie de las raíces. Todos los resultados mostraron que las raíces de jacinto de agua son un biosorbente alternativo de bajo costo para la eliminación de Cu(II) de medios acuosos.

2.18 Adsorción sobre lirio acuático modificado químicamente o carbonizado

En un estudio (Emam y cols., 2020), el lirio acuático (LAN) se modificó químicamente formando polvos de nanocelulosa cristalina modificada (MNCC) y se utilizó ácido cítrico para mejorar la capacidad de adsorción. Se realizó un estudio comparativo para eliminar dos colorantes diferentes como el azul reactivo 21 (RB21) y el violeta de cristal (CV). La caracterización del MNCC se investigó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termo gravimétrico (TGA), dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como microscopía electrónica de barrido (SEM), y los resultados muestran que el MNCC está en escala nanométrica y tiene estructura cristalina, así como la forma de éster. Se examinan parámetros como la dosis de adsorbente (0.1-1.00 g/40 mL), el pH inicial (1-10), el tiempo de contacto (5-120 min) y la concentración inicial de colorante (5-10 ppm). Entre los tres modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich y Temkin), los datos del equilibrio de adsorción se ajustaron bien con la isoterma de Langmuir. La adsorción de los colorantes RB21 y CV sobre LAN y MNCC resultó ser altamente dependiente del tiempo de contacto, concentración inicial del colorante, dosis del adsorbente y pH. Se observó que el porcentaje de eliminación del colorante aumenta con el incremento del tiempo de contacto y de la dosis de adsorbente.

En un trabajo reciente, Liu et al. (2020b) revisaron la literatura sobre materiales adsorbentes sintetizados por medio de carbonización hidrotermal y térmica del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y concluyeron que ambos materiales son eficaces para la eliminación de ciertos metales pesados. Además, se ha preparado un composito mezclando un biocarbonizado de lirio acuático preparado a diferentes temperaturas de pirólisis y se mezclaron con alginato (Liu et al., 2020a). El composito se modificó utilizando sulfato férrico/ferroso. La adsorción del Cd(II) se investigó a pH = 6 y T = 37 °C. Los equilibrios de adsorción sobre el composito se ajustaron usando las isotermas de Langmuir y Freundlich. Las isotermas de Langmuir

presentaron mejor ajuste que las isothermas de Freundlich, con capacidades máximas de adsorción que varían de 24.2 a 45.8 mg/g de Cd(II). La cinética de adsorción de Cd(II) se interpretó satisfactoriamente con el modelo cinético de pseudo de primer orden. Los resultados de este estudio destacan el potencial de los composites de biocarbonizado de jacinto de agua y alginato para la eliminación de Cd^{2+} de aguas residuales.

Por otra parte, se investigó el potencial del jacinto de agua para su uso en la síntesis de un material híbrido magnético que se modificó con cloruro férrico hidratado, y es adecuado para eliminar metales y productos farmacéuticos de medios acuosos (Lima et al., 2020). Los análisis XRD y FTIR confirmaron que el método de síntesis era eficaz para obtener el material híbrido (denominado AGMG). Los ensayos para evaluar la influencia del pH en la eliminación de cobre, zinc, níquel, cobalto e ibuprofeno (IBP) mostraron mayores porcentajes de eliminación a pH 4-5 para los metales y a pH = 3 para el IBP. Los procesos mostraron una velocidad de adsorción rápida, con tasas de eliminación en los primeros 5 minutos superiores al 50% para los metales y al 90% para el IBP. Las capacidades máximas de adsorción del AGMG fueron de 18.3 mg/g para el Cu(II), 10.1 mg/g para el Zn(II), 7.33 mg/g para el Ni(II) y 1.02 mg/g para el IBP. El siguiente orden de selectividad se obtuvo en las pruebas que empleaban soluciones mixtas de los tres metales: $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$. El AGMG se reutilizó en cuatro ciclos para los metales y en seis ciclos para el IBP, con eficiencias de reutilización en los intervalos de 72-77 % y 70-100 %, respectivamente. El AGMG saturado de metales después de las pruebas de reutilización, mostró actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 y se reutilizó en diez ciclos de reducción, con tasas de conversión del 89 al 100 % y tiempos de 21 a 26 s.

CAPÍTULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

La contaminación por metales pesados en México es un serio problema ambiental que ha estado aumentando debido a la actividad antropogénica, específicamente la minería. Los metales y metaloides contaminantes más importantes en México, como consecuencia de su toxicidad y abundancia son: mercurio, arsénico, plomo, cadmio y cromo. Los sitios más afectados por las altas concentraciones de metaloides y metales pesados en suelos se encuentran en los estados de Zacatecas, Querétaro, Hidalgo y San Luis Potosí. Dependiendo del tipo de metal, se pueden ocasionar afecciones a la salud, que varían desde daños en órganos vitales hasta desarrollo de cáncer. Entre los metales más tóxicos para el ser humano se encuentran Cd(II), Hg(II) y Pb(II), estos son peligrosos ya que presenta varias de las características más dañinas de un compuesto tóxico. Primeramente, causan efectos adversos para el hombre al provocar alteraciones a nivel enzimático, renal, respiratorio y digestivo. Además, presentan bioacumulación, persistencia en el medio ambiente y pueden ser transportados a largas distancias por el viento y las corrientes de ríos y fuentes de agua. Una alternativa para resolver este problema es el uso de especies vegetales para la remoción de metales pesados tanto del agua como del suelo. Al respecto, en México se han estudiado varias especies vegetales con capacidad de bioacumulación de metales tales como junco (*Scirpus americanus*), tule cola de gato (*Typha latifolia*), sangre de drago (*Jatropha dioica*), jacinto acuático (*Eichhornia crassipes*) y bleo o quelite blanco (*Amaranthus hybridus*).

Hoy en día, se dispone de diversas tecnologías para la eliminación de metales pesados en solución acuosa. Algunos métodos son la precipitación química, sedimentación, intercambio iónico y separación por membranas. Los altos costos y la generación de residuos involucrados en estos procesos han ocasionado que se investiguen nuevas tecnologías. La adsorción es actualmente un método eficiente para eliminar los metales pesados a bajas concentraciones. Sin embargo, los materiales adsorbentes que se utilizan comúnmente para la remoción de metales pesados son costosos. Por esta razón, es necesario desarrollar nuevos materiales adsorbentes. La biosorción o bioadsorción, es una tecnología emergente que utiliza desechos biológicos industriales o plantas como adsorbentes, y por esta razón, esta tecnología es de bajo costo. La

mayor parte de los desechos orgánicos contienen una gran variedad de grupos funcionales que pueden interactuar con los iones de metales pesados y favorecen la capacidad de adsorción.

El lirio acuático natural (LAN) es una planta del género *Eichhornia crassipes* que se encuentra en la presa “San José”, ubicada en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. Esta planta es invasiva por lo cual daña el ecosistema de la presa, si se remueve de la presa sería posible usarla como biosorbente para eliminar metales pesados en solución acuosa. El LAN es un material lignocelulósico que posee una gran cantidad de sitios carboxílicos (grupos -COOH), y estos grupos se comportan como bases de Lewis cediendo el protón en solución acuosa. Estos sitios son ácidos y en éstos se pueden adsorber cationes metálicos presentes en solución acuosa. El LAN es una planta disponible y de bajo costo.

Por lo anterior, el LAN puede competir con otros adsorbentes como el carbón activado, zeolitas naturales y arcillas para la remoción de metales pesados. En el presente trabajo se desarrolló un novedoso material adsorbente para eliminar metales pesados en solución acuosa y también representa una nueva forma de aprovechar sustentablemente al lirio acuático. El nuevo adsorbente se sintetiza por hidrotratamiento del LAN produciéndose un hidrocarbonizado de lirio acuático (HCLA). Además, el HCLA se modifica con ácido cítrico (HCLA-AC) para incrementar su capacidad para adsorber metales pesados en solución acuosa. El producto final será un biosorbente con elevada capacidad para adsorber metales pesados en solución acuosa.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN (*Eichhornia crassipes*), y HCLA hidrocarbonizado sintetizado a partir de LAN. Además, se modificarán LAN y HCLA con ácido cítrico obteniendo LAN-AC y HCLA-AC para incrementar sus capacidades para adsorber Cd(II). También, se plantearon los objetivos específicos siguientes:

- Determinar la capacidad de adsorción del LAN para adsorber Cd(II) en solución acuosa.
- Modificar el LAN con un tratamiento hidrotermal convirtiéndolo en hidrocarbonizado de lirio acuático (HCLA).
- Modificar el LAN y HCLA con ácido cítrico (AC) para incrementar la capacidad de adsorción del LAN-AC y HCLA-AC.

- Caracterizar fisicoquímicamente el LAN, LAN-AC, HCLA y HCLA-AC, e investigar el efecto del agente oxidante en la capacidad de adsorción.
- Investigar el efecto del pH y la temperatura sobre la capacidad de adsorción del LAN-AC, HCLA y HCLA-AC.
- Analizar la reversibilidad del proceso de adsorción del Cd(II) sobre el LAN-AC, HCLA y HCLA-AC.
- Elucidar el mecanismo de adsorción del Cd(II) sobre el LAN-AC, HCLA y HCLA-AC.
- Comparar la capacidad del HCLA y HCLA-AC para adsorber otros metales pesados en solución acuosa.

CAPÍTULO 4. APARATOS Y SUSTANCIAS

4.1 Lirio acuático

En este trabajo se utilizó lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), que se colectó en la presa “San José” ubicada en San Luis Potosí (SLP, México).

4.2 Reactivos

En la Tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones necesarias para el desarrollo experimental de este trabajo

Tabla 4.1. Lista de reactivos empleados en el desarrollo experimental.

Reactivo	Grado	Marca
Nitrato de cadmio tetrahidratado	Analítico	Fermont
Ácido nítrico	Analítico	Fermont
Hidróxido de sodio	Analítico	Fermont
Ácido Clorhídrico	Analítico	Fermont
Bicarbonato de sodio	Analítico	Hycell
Carbonato de sodio	Analítico	Hycell
Ácido cítrico monohidratado	Analítico	Fermont
Cloruro de sodio	Analítico	Fermont
Acetato de sodio	Analítico	Fermont
Acetato de amonio	Analítico	Fermont

4.3 Soluciones Reactivo y Patrón

Las soluciones reactivo y patrón utilizadas en los experimentos de adsorción se prepararon utilizando matraces volumétricos y se aforaron hasta la marca con agua desionizada para evitar la interferencia con otros iones. Las condiciones de preparación para cada solución se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Descripción de la forma de preparación de soluciones patrón y de reactivos.

Solución	Masa o volumen del reactivo	Volumen preparado
Solución de cadmio 1000g/L	2.74 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 L
Cloruro de sodio 0.1N	5.84 g de NaCl	1 L
Solución buffer HNO_3/NaOH 0.01N	0.4 g de NaOH deshidratado 0.61 mL de HNO_3 concentrado	1 L
Solución buffer HNO_3/NaOH 0.1N	4 g de NaOH deshidratado 6.12 mL de HNO_3 concentrado	1 L
Solución buffer HNO_3/NaOH 0.5 N	20 g de NaOH deshidratado 30.63 mL de HNO_3 concentrado	1 L
Ácido cítrico monohidratado 1M	21 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 mL
Acetato de sodio 1N	16.4 g de CH_3COONa	200 mL
Acetato de amonio 1 N	15.41 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	200 mL

4.4 Instrumentos y Equipos Analíticos

En la Tabla 4.3 se describen los equipos analíticos e instrumentos empleados en la realización experimental de este trabajo de investigación.

Tabla 4.3 Instrumentos y equipos analíticos.

Equipo	Modelo	Marca	Aplicación
Balanza analítica	AE200	Mettler	Medición de la masa de reactivos y adsorbentes
Sonicador	2510	BRASON	Preparación de soluciones patrón
Recirculador	Sous vide	PolyScience	Controlar la temperatura de los experimentos
Placa de agitación y calentamiento	Cimarec 2	Thermolyne	Agitación y calentamiento de soluciones
Agitador orbital	OS 2 basic	Yellow line	Agitación de la solución dentro de los adsorbentes
Filtro de jeringa	Ann Arbor Michigan	Gelman	Filtración de las soluciones previo a su cuantificación
Centrifuga	K3 series	Centurion scientific	Centrifugación de los adsorbentes para separar las partículas de la solución
Mufla	FE-340	Felisa	Carbonización de materiales
Espectrofotómetro de Absorción Atómica	SpectrAA-220	Varían	Cuantificación de las concentraciones de Cadmio (II)
Fisisorción de Nitrógeno	ASAP 2020	Micromeritics	Determinación de las propiedades de textura de los materiales
Microscopio Electrónico de Barrido	JSM-6610LV	JEOL	Caracterización morfológica y de superficie de los materiales
Espectrofotómetro de Infrarrojo FTIR-ATR	Nicolet iS10	Thermo scientific	Identificación de los grupos funcionales de los materiales

Tabla 4.3 (Continuación).

Equipo	Modelo	Marca	Aplicación
Zetámetro	Zetasizer 4	Malvern	Determinación de la distribución de carga superficial de los materiales
Molino de carga	A 11 basic	IKA	Molienda de las partículas de lirio acuático para la reducir el tamaño de partícula
Titulador automático	Toledo DL50	Mettler	Efectuar titulación ácido-base
Potenciómetro	Orion 4 star	Thermo scientific	Determinación del pH de la solución
Difractómetro de Rayos X	DMAX 2000	Rigaku	Determinación de las fases cristalinas de los materiales
Analizador termogravimétrico	Pyriss diamond TGA/DTA	Perkin Elmer	Determinación de la estabilidad térmica de los materiales
Reactor de autoclave	-	TECHINSTRO	Preparación del hidrocarbonizado de lirio acuático

4.5 Adsorbedor experimental de lote

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de metales sobre hidrocarbonizado de lirio acuático (HCLA) se obtuvieron en el adsorbedor de lote que se muestra en la Figura 4.1. El adsorbedor consiste en un tubo de centrífuga con una capacidad de 50 mL donde se agrega la solución del metal con una concentración conocida y una determinada masa del material adsorbente (HCLA). Los adsorbedores se colocaron en una gradilla y se sumergieron parcialmente en un baño de temperatura constante. El baño de temperatura constante consta de un recipiente de acrílico y de un recirculador de agua. Una vez al día, la gradilla con los adsorbedores se saca del baño termostático y se coloca en un agitador orbital durante 1 h con la

finalidad de mezclar la solución del adsorbedor y luego, se sumerge nuevamente en el baño termostático.

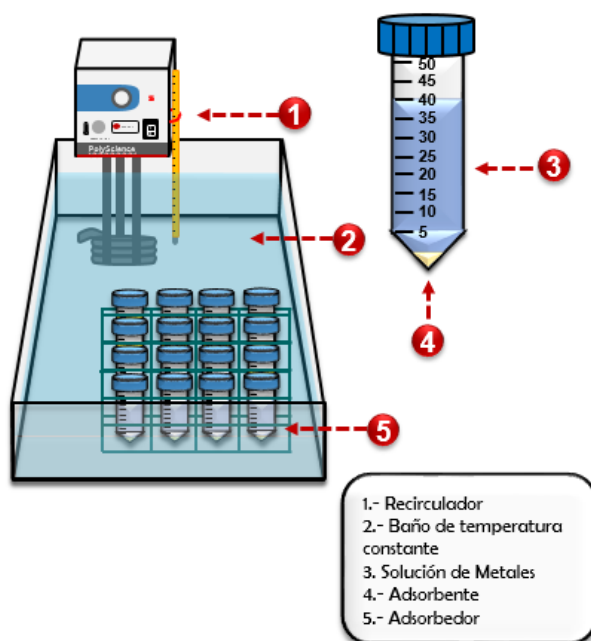


Figura 4.1. Adsorbedor experimental de lote.

4.6 Reactor de autoclave para CHT

El reactor de autoclave hidrotermal (Ver Figura 4.2) se utiliza para efectuar una reacción hidrotermal a alta presión y temperatura. El reactor de síntesis hidrotermal es de politetrafluoroetileno (PTFE) o reactor de autoclave hidrotermal de teflón. Está compuesto principalmente por dos partes; chaqueta exterior de acero inoxidable de alta calidad (C, D, E) y revestimiento interior de teflón o cámara de teflón (A, B). En el reactor de autoclave revestido de teflón, se lleva a cabo la reacción a una temperatura que no exceda 240 °C. Este producto se utiliza ampliamente en el laboratorio científico, laboratorios de investigación y desarrollo. El reactor de autoclave para CHT se introduce en una mufla para calentar la mezcla reactiva desde la temperatura ambiente hasta 220 °C con una rampa de aumento de temperatura de 5 °C/min.



Figura 4.2 Reactor autoclave para proceso de carbonización hidrotermal A: Cámara de recipiente de teflón, B: Tapa de la cámara de teflón superior e inferior, C: Recipiente de acero inoxidable, D: Tapa de la cámara de acero inoxidable (aleación SS 304), E: Barra de acero inoxidable para cerrar el reactor.

CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Pretratamiento del adsorbente

El lirio acuático natural (LAN) (*Eichhornia crassipes*) (tallo, raíz y hoja) se extrajo de la “Presa San José”, se secó durante 24 horas al sol, se trituroó con un molino de bolas de tungsteno hasta que las partículas pasaron por las mallas Tyler de -200 (0.074 mm) +400 (0.033 mm), que corresponde a un diámetro promedio de 0.053 mm. La muestra de LAN molida se lavó varias veces con agua desionizada, se separó del medio de lavado por decantación, se secó durante 24 h en un horno a 110 °C, y posteriormente, se almacenó en un recipiente seco y cerrado.

5.2 Hidrotratamiento del adsorbente

El hidrotratamiento del LAN se llevó a cabo en un reactor de autoclave de acero inoxidable que tenía un vial de teflón, en el cual se introdujeron 8 g de lirio acuático con 80 mL de agua desionizada. Posteriormente, se calentó en una mufla a 220 °C por 3 h, enseguida se lavó 2 veces con 200 mL de alcohol etílico, y después se lavó varias veces con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH constante. Luego, se secó en un horno a 110 °C por 24 h, y se almacenó en un recipiente seco y cerrado (Gao et al, 2016) (Comunicación personal, Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo, nahum.medellin@uaslp.mx). El hidrocarbonizado de LAN se denominó HCLA.

5.3 Modificación del hidrocarbonizado del lirio acuático (HCLA) y lirio acuático natural (LAN) con ácidos cítricos

El LAN y HCLA se modificó con ácido cítrico, mediante el procedimiento siguiente (Leyva-Ramos y cols., 2005). A un vaso de precipitado de 100 mL se agregaron 2 g del material con un diámetro promedio de 0.053 mm y 40 mL de una solución 1 M de ácido cítrico (AC). La solución con el adsorbente se colocó sobre una placa de calentamiento con agitación magnética y se calentó a 60 °C por 2 h. Posteriormente, el adsorbente modificado se dejó enfriar durante 3 h. Se decantó la solución, y se secó en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 h. Enseguida, la temperatura se incrementó a 110 °C por 3 h. El material modificado se lavó varias veces con agua desionizada hasta que el pH de la solución de lavado permaneció constante. A

continuación, el material modificado se secó en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 h. Finalmente, el material modificado se guardó en frascos de polipropileno con tapa. El LAN y HCLA modificado con AC se designaron como LAN-AC y HCLA-AC.

5.4 Caracterización de los materiales adsorbentes

5.4.1 Determinación de las propiedades de textura

Las propiedades de textura (área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros) se determinaron por medio de un equipo de fisisorción, Micromeritics, modelo ASAP 2020. El funcionamiento de este equipo se fundamenta en la adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ (77 K). La determinación del área específica se efectuó por el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer y cols, 1938).

Previo al análisis, las muestras se secaron en una estufa a 70 °C durante 24 h. Posteriormente, se pesó 0.5 g de muestra y se agregó en un porta muestras, el cual se colocó en el puerto de desgasificación con la finalidad de remover el exceso de humedad. Después de la desgasificación, el porta muestras se sujetó a un puerto de análisis y el N₂ se contactó con el sólido para que las moléculas de N₂ se adsorbieran sobre la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (Thommes y Cychosz, 2014). El volumen de N₂ adsorbido se midió como función de la presión relativa (presión absoluta/presión de saturación), y, de esta manera, se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de N₂. Los datos se interpretaron usando la isoterma BET multicapa que se expresa en forma lineal enseguida (Brunauer y cols, 1938):

$$\frac{1}{V_{N_2, \text{gas}} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (5.1)$$

P = Presión de N₂ en el equilibrio.

P₀ = Presión de saturación de N₂ a 77 K, 1 atm.

V_{N₂,gas} = Volumen de N₂ gas adsorbido medido a condiciones estándar de presión y temperatura, cm³ /g.

- V_m = Volumen de N_2 gas adsorbido que forma una monocapa sobre la superficie del material sólido, cm^3/g .
- C = Energía de adsorción de la monocapa, por lo cual, el valor calculado debe ser siempre positivo.

El método BET se efectúa en dos etapas. En la primera, la isoterma de adsorción de N_2 se grafica $\frac{1}{V_{N_2, gas}} \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]$ vs $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ usualmente en el intervalo $0.05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0.35$ y a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la parte lineal se calcula V_m . En la segunda etapa, el área específica S_{BET} se determina substituyendo el valor de V_m en la ecuación siguiente:

$$S_{BET} = \frac{P_s V_m}{R_g T_s} (N_A S_{N_2}) \quad (5.2)$$

- S_{BET} = Área específica determinada por el método BET, m^2/g .
- P_s = Presión a las condiciones estándar, 1 atm.
- R_g = Constante universal de los gases, $82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol K}$.
- T_s = Temperatura a las condiciones estándar, 273.15 K.
- N_A = Número de Avogadro, 6.022×10^{23} moléculas/mol.
- S_{N_2} = Área proyectada por una molécula de N_2 , $0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

La determinación del volumen total de poro, V_p (cm^3/g), depende de la forma de la isoterma de fisisorción. Si la isoterma no presenta una meseta bien definida (p. ej.: tipo II y III), el volumen total de poro no se puede calcular por el método de Gurvich (1915), y su determinación dependerá de la distribución resultante del tamaño de los poros, utilizando el método BJH (Barrett, Joyner, y Halenda, 2002).

Por otra parte, si la isoterma exhibe una meseta bien definida, atribuible a la finalización de una monocapa; es decir, cuando la superficie del material está cubierta en su totalidad por moléculas de N_2 gas [p. ej.: isotermas de tipo I, IV y V, de acuerdo con Rouquerol et al. (2014), la clasificación de la IUPAC, el volumen total de poro se determina por medio de la regla propuesta por Gurvich (1915). El método sugiere que el volumen total de poro es igual al

volumen de N₂ líquido adsorbido a una determinada presión relativa (usualmente a $P/P_0 = 0.95$). En este caso, el volumen total de poro Gurvich (1915), se determina a partir del volumen de N₂ gas adsorbido mediante la siguiente ecuación:

$$V_p = \frac{1.547 \times V_{N_2, \text{gas}} @ \frac{P}{P_0} = 0.95}{1000} \quad (5.3)$$

El diámetro promedio de los poros, d_p (nm), se determinó a partir del volumen total de poro y de la ecuación siguiente:

$$d_p = \frac{4 \times V_p}{S_{\text{BET}}} \quad (5.4)$$

El área de los mesoporos, S_{meso} (m² /g), se determinó empleando el método “t-plot” propuesto por Lippens y de Boer (1965). Este método, consiste en la construcción de una curva del volumen de N₂ gas adsorbido como función de t_m . Los valores de t_m (nm) se calcularon mediante la siguiente ecuación (Lippens y de Boer 1965):

$$t_m = 0.1 \left[\frac{13.99}{\log \left(\frac{P_0}{P} \right) + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

El área de los mesoporos se calculó por medio del valor de la pendiente y de la siguiente ecuación:

$$S_{\text{meso}} = \text{pendiente} \times 1.547 \quad (5.6)$$

El volumen de los mesoporos, V_{meso} (cm³/g), se calculó empleando la distribución de tamaño de poro (Ver sección 6.1).

5.4.2 Determinación del potencial Zeta

El potencial Zeta es una propiedad muy importante para medir la carga superficial de los materiales. Uno de los principales factores que afecta el potencial Zeta es el pH de la solución, y por esta razón, se determinó la distribución de la carga superficial o potencial zeta en función

del pH. La distribución de carga superficial del material se determinó en un zetámetro, marca Malvern, modelo Zetasizer 4.

Se prepararon 11 dispersiones del adsorbente en soluciones de fuerza iónica constante (0.01 g de partículas en un volumen de 50 mL a 0.01 N) en el intervalo de pH de 2 a 12, mezclando volúmenes apropiados de soluciones 0.01 N de HNO_3 y NaOH . Las dispersiones se introdujeron en un baño de temperatura constante a 25 °C, se les ajustó diariamente el pH y agitaron mecánicamente por 1 h una vez al día. Transcurridos 10 días, se colocaron en un sonicador, marca Branson, modelo 2510, durante 15 min. En seguida, se tomó una alícuota de 1 mL y se introdujo en una celda de plástico, marca Malvern. Finalmente, la celda se colocó en el zetámetro y se registró la dispersión de luz láser provocada por el movimiento de las partículas en solución cuando se aplica un campo eléctrico. La velocidad de movimiento de las partículas es proporcional a la magnitud de carga eléctrica.

5.4.3 Análisis de espectroscopía infrarroja

La identificación de los grupos funcionales del HCLA, LAN, HCLA-AC y LAN-AC así como de las muestras HCLA-Cd (pH = 6), HCLA-Cd (pH = 7) y HCLA-AC-Cd (pH = 3, 4, 5, 6), se realizó por medio de espectroscopía infrarroja. Esta técnica se basa en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja. La energía absorbida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado de vibración excitado. Una molécula en un modo vibracional natural absorbe energía debido a que la frecuencia natural de vibración de la molécula es la misma que la frecuencia de radiación y la vibración con la que es estimulada produce un cambio en el momento dipolar de la molécula. El enlace de una molécula puede experimentar vibraciones por alargamiento y flexión. El espectro de transmitancia o absorbancia que se obtiene por esta técnica muestra las longitudes de onda a las cuales la muestra absorbe la radiación infrarroja y permite identificar los grupos funcionales presentes. El análisis infrarrojo de las muestras de HCLA, LAN, HCLA-AC, LAN-AC, HCLA-Cd (pH = 6), HCLA-Cd (pH = 7) y HCLA-AC-Cd (pH = 3, 4, 5, 6), se efectuaron en un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Antes de iniciar el

análisis, las muestras se secaron previamente en una estufa por 24 h y a 60 °C. En seguida, se colocó la muestra en el módulo de ATR y se obtuvieron los espectros de infrarrojo en un intervalo de longitudes de onda de 4000-500 cm^{-1} . Cabe mencionar, que entre cada medición se realizó una recalibración del equipo para eliminar las interferencias causadas por humedad y CO_2 presente en el aire, así como fue necesario que entre cada medición se limpie la punta de diamante y el porta muestras con alcohol isopropílico.

5.4.4 Análisis por difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que consisten en fotones de longitud de onda corta, del orden de 10^{-10} m, y alta energía. Se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. El electrón se desacelera en la colisión y se produce un fotón de rayos X. En la difracción de rayos X, un haz monocromático es difractado por los planos de un cristal simple y los ángulos e intensidades del haz difractado son detectados y registrados. La intensidad del haz difractado sobre los planos se representa en un difractograma. Los difractogramas son como las huellas dactilares de las sustancias cristalinas que permiten identificar sustancias puras o componentes de una mezcla (Askeland y Sánchez García, 1998).

Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y es posible realizar un análisis cuantitativo dentro de ciertos límites de detección.

El análisis DRX se realizó en un difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo DMAX 2000, y las condiciones de operación fueron 30 mA, 30 kV y radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_d = 0.15406$ nm). El equipo se programó para realizar un barrido en el intervalo de 2θ desde 4 ° hasta 70 °, empleando un incremento de 1.8 °/min. Las fases existentes se identificaron por comparación con estándares reportados en la base de datos (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Este archivo se publica y actualiza anualmente por el ICDD (International Center of Diffraction Data) y contiene los estándares de más de 60,000 fases cristalográficas diferentes.

El espaciamiento basal de las muestras, correspondiente al plano cristalino con índice de Miller (001), se calculó por medio de la Ley de Bragg (Moore y Reynolds, 1997), la cual se expresa de la forma siguiente:

$$d_{001} \sin \theta = \frac{n_d \lambda_d}{2} \quad (5.7)$$

- n_d = Orden de difracción, normalmente toma el valor de la unidad.
- λ_d = Longitud de onda del haz monocromático, 0.15406 nm.
- θ = Ángulo de difracción d001 es el espaciamiento basal correspondiente al plano (001), nm.

5.4.5 Determinación de la concentración de sitios activos

Los sitios activos de los adsorbentes se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizaron con soluciones 0.01 N de NaOH y HCl, respectivamente. Los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en los materiales se neutralizaron con soluciones 0.01 N de Na_2CO_3 y NaHCO_3 . Los sitios carboxílicos, fenólicos y lactónicos se neutralizaron con una solución 0.01 N de NaOH, los sitios carboxílicos y lactónicos con una solución 0.01 N de Na_2CO_3 , y los sitios carboxílicos con una solución 0.01 N de NaHCO_3 . Los sitios fenólicos fueron evaluados calculando la diferencia entre los sitios ácidos totales y los sitios carboxílicos y lactónicos.

El procedimiento experimental se describe a continuación. En tubos de centrífuga de 50 mL, se agregó una masa de 0.05 g de HCLA-AC y LAN-AC, y 0.04g de HCLA y LAN y luego, se añadieron 50 mL de la solución neutralizante valorada para todos los materiales. Enseguida, los tubos se sumergieron en un baño de temperatura constante a 25 °C, se mantuvieron sellados durante 10 días y se agitaron 45 minutos diariamente en un agitador orbital. Una vez transcurrido este periodo de 10 días, se extrajo una alícuota de 20 mL de la solución neutralizante contenida en cada tubo, y dependiendo del tipo de sitio, se tituló con las soluciones titulantes antes mencionadas. La titulación se efectuó en un titulador automático, marca Mettler Toledo, modelo

DL50 Graphix. Los resultados de la titulación se sustituyeron en las ecuaciones matemáticas siguientes para calcular la concentración de sitios activos.

$$C_{S_{act}} = \frac{V_i(C_i - C_f)}{m} \times 1000 \quad (5.8)$$

- C_f = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L.
 C_i = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L.
 V_i = Volumen inicial de la neutralizante, L.
 m = Masa del adsorbente, g.
 $C_{S_{act}}$ = Concentración de sitios activos, meq/g.

La concentración final de la solución neutralizante se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (5.9)$$

- C_T = Concentración de la solución titulante, meq/L.
 V_T = Volumen requerido de la solución titulante, L.
 V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, L.

5.4.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite observar la estabilidad térmica de los adsorbentes (LAN, HCLA). Esta técnica consiste en la medición de la pérdida de peso de un material en función del aumento programado de temperatura, lo que permite identificar los diferentes eventos térmicos que ocurren durante el calentamiento de la muestra. El estudio se realizó en un analizador termogravimétrico de marca Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond, TGA/DTA. Antes de iniciar el análisis, la balanza se calibró colocando una charola de platino vacía sobre la balanza y ajustando el peso a cero. Enseguida, se colocó la muestra sobre la charola y se

registró su peso inicial. Posteriormente, la muestra se colocó dentro del horno y el análisis se realizó aumentando la temperatura desde 25 hasta 800 °C, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y manteniendo la temperatura constante al inicio del análisis durante 5 min. Una vez finalizado el análisis, se retiró la muestra del horno y se registraron los termogramas correspondientes a la pérdida de peso de la muestra.

5.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología y topografía de HCLA y HCLA saturado con Cd(II) se observó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra para producir imágenes de alta resolución, utilizando las interacciones electrón-materia. Previo al análisis, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C durante 24 h. En seguida, las muestras se colocaron sobre una fibra de carbón adherente, puesta previamente sobre un porta muestras de aluminio. Después, el porta muestras se colocó dentro de una cámara de alto vacío durante 4 min para aplicar una capa de recubrimiento de oro. Posteriormente, el porta muestras se introdujo dentro de la cámara del microscopio, se selló la cámara y se inició un nuevo vacío (10⁻⁴ torr). Alcanzado el vacío, se procedió al análisis de las muestras, obteniendo fotomicrografías por electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) con un voltaje de aceleración de 10 kV.

5.5 Cuantificación de la concentración de Cd(II) en solución acuosa

La concentración de Cd(II) en solución acuosa se determinó por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro de doble haz, marca Varian, modelo SpectrAA-220. Esta técnica analítica consiste en medir la energía radiante absorbida por el vapor atómico del metal en su estado basal, dicha energía absorbida es proporcional a la concentración del metal en solución acuosa. La energía es emitida por una lámpara de cátodo hueco, y la atomización se efectúa en un atomizador de flama de aire/acetileno. Las condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para la cuantificación del metal se muestran en la Tabla 5.1

Tabla 5.1 Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de Cd(II) en solución acuosa. Fuente de luz de lámpara de cátodo hueco y flama de aire/acetileno.

Metal	Intervalo de concentración	Corriente de la lámpara	Longitud de onda	Ancho efectivo de banda
Cd(II)	4-40 mg/L	4 mA	228.8 nm	0.5 nm
	50-800 mg/L		326.1 nm	

Las concentraciones de Cd(II) se determinaron por medio de curvas de calibración, las cuales se prepararon usando soluciones estándares de Cd(II) con concentraciones entre 50 y 800 mg/L a los valores de pH de estudio y se midió la absorbancia de cada solución patrón en el espectrofotómetro de absorción atómica. Las soluciones se prepararon a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de Cd(II), y como blanco se empleó la solución buffer con la cual se preparó cada muestra. Los datos de la curva de calibración, concentración vs. absorbancia, se ajustaron por medio del modelo siguiente:

$$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{(a \times (\text{Abs})^2) + (b \times \text{Abs}) + c} \quad (5.10)$$

Conc = Concentración del metal en solución acuosa, mg/L.

Abs = Absorbancia.

a = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.

b = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.

c = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.

5.6 Método de obtención de datos experimentales

5.6.1 Equilibrio de adsorción

Primeramente, se prepararon soluciones estándar de 1000 mg/L del metal, de acuerdo con lo descrito en la Tabla 4.2 en matraces volumétricos de 1 L, y se aforó con agua desionizada

hasta la marca. Además, se prepararon soluciones de fuerza iónica constante ($I = 0.01N$ y $pH = 6$) mezclando determinados volúmenes de las soluciones $0.01 N$ de $NaOH$ y HNO_3 .

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote (Figura 4.1). A partir de las soluciones patrón para cada contaminante, se prepararon soluciones de concentración inicial conocida variando desde 50 hasta 800 mg/L para $Cd(II)$. La preparación de las soluciones se realizó en soluciones de fuerza iónica constante a determinado pH y temperatura, usando matraces volumétricos de 50 mL . Se tomaron alícuotas de 10 mL para verificar posteriormente las concentraciones iniciales de $Cd(II)$. En seguida, se añadieron 40 mL de las soluciones a viales de centrífuga de 50 mL , denominado adsorbedor de lote, los cuales contenían una cierta masa de adsorbente. Los adsorbedores se colocaron en un baño de temperatura constante y se agitaron mecánicamente por 1 h diariamente. El pH de la solución se midió continuamente y se ajustó utilizando soluciones de HNO_3 y $NaOH$ de diversas normalidades. Transcurridos 10 días, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, las suspensiones se centrifugaron a 2500 rpm por 10 min , y, posteriormente, se filtró una alícuota de 10 mL para cuantificar la concentración de cada contaminante al final del experimento de adsorción. La masa adsorbida de cada contaminante se calculó a partir del balance de masa representado por la ecuación siguiente:

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (5.11)$$

q = Masa adsorbida de cada metal, mg/g .

V = Volumen de la solución en el adsorbedor, L .

m = Masa del adsorbente, g .

C_0 = Concentración inicial del contaminante, mg/L .

C_e = Concentración final del contaminante en el equilibrio, mg/L .

5.6.2 Equilibrio de desorción

La reversibilidad del equilibrio de adsorción de $Cd(II)$ se estudió realizando experimentos de desorción. Estos últimos se efectuaron realizando primero un experimento de

adsorción, como ya se describió anteriormente, y una vez que se alcanzó el equilibrio de adsorción, se realizó el experimento de desorción. Esto último se efectuó sumergiendo el adsorbente saturado con Cd(II) en una solución a un pH conocido y sin Cd(II). En estas condiciones el Cd(II) se desorbió y se difundió del adsorbente a la solución alcanzando nuevamente el equilibrio. Si la adsorción es completamente reversible, el equilibrio de desorción deberá corresponder a la isoterma de adsorción. El procedimiento se describe a continuación. Primeramente, se efectuó un experimento de adsorción y una vez que se alcanzó el equilibrio, el adsorbente se centrifugo a 2500 rpm por 10 minutos y la solución que contenía el metal se removió del adsorbente de lote empleando una pipeta. Una vez que se removió la solución, se le añadieron 40 mL de una solución sin Cd(II) y a un pH conocido. El pH de la solución se midió y ajustó diariamente durante 10 días. Una vez que se alcanzó el equilibrio, se filtró una alícuota de 10 mL para determinar la concentración de Cd(II). La masa de Cd(II) que no se desorbió y el porcentaje de masa de Cd(II) desorbida se determinaron mediante las ecuaciones siguientes:

$$q_d = q_0 - \frac{V}{m} C_{ed} \quad (5.12)$$

$$\% \text{ Desorción} = \frac{q_0 - q_d}{q_0 - q_{d,rev}} \times 100\% \quad (5.13)$$

q_0 = Masa de Cd(II) adsorbida al inicio del experimento de desorción, mg/g.

q_d = Masa de Cd(II) adsorbida al final del experimento de desorción, mg/g.

$q_{d,rev}$ = Masa de Cd(II) adsorbida asumiendo un porcentaje de reversibilidad del 100%, mg/g.

C_{ed} = Concentración en el equilibrio del experimento de desorción, mg/L.

% Desorción = Porcentaje de desorción.

5.7 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) del HCLA se determinó por el método propuesto por Ming y Dixon (1987). La CIC representa la capacidad que posee un material para

liberar o retener cationes. El método en general consiste en saturar las muestras con iones Na^+ , y luego, intercambiar los iones Na^+ adsorbidos por iones NH_4^+ . La cantidad de iones Na^+ intercambiados por NH_4^+ se cuantifica para evaluar la CIC. La CIC se cuantificó contactando 1 g de muestra con 50 mL de una solución 1 N de CH_3COONa en tubos de centrifuga de 50 mL. Las soluciones se dejaron en contacto con los materiales durante 24 h a 25 °C, durante este tiempo, las soluciones se agitaron mecánicamente al menos tres veces durante 15 min. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, las soluciones se decantaron de los materiales y se agregaron nuevamente 50 mL de solución 1 N de CH_3COONa . Esta etapa se realizó tres veces para asegurar la saturación completa de la muestra con iones Na^+ , denominada etapa de saturación. Posteriormente, las muestras se lavaron tres veces con isopropanol para eliminar el exceso de iones Na^+ . Enseguida, los iones Na^+ se intercambiaron por los iones NH_4^+ contactando 50 mL de una solución intercambiante 1N de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ con la muestra saturada con iones Na^+ durante 24 h y a 25 °C. Las soluciones se agitaron mecánicamente tres veces al día durante 15 min. Después, los materiales se separaron por decantación de la solución intercambiante y se añadieron nuevamente 50 mL de la solución 1 N de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Este procedimiento se repitió tres veces con la finalidad de intercambiar completamente los iones Na^+ por los iones NH_4^+ . Finalmente, las soluciones intercambiantes se recolectaron en un matraz volumétrico obteniendo aproximadamente un volumen total de 150 mL para cada material. La concentración de los iones Na^+ presentes en las soluciones intercambiantes se cuantificó en un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian, modelo SpectrAA-220. La CIC se calculó con la ecuación siguiente:

$$\text{CIC} = \frac{100 \times [\text{Na}^+] V}{m \text{PE}_{\text{Na}^+}} \quad (5.14)$$

CIC = Capacidad de intercambio catiónico, meq/100g

$[\text{Na}^+]$ = Concentración de los iones Na^+ , mg/L

m = Masa de material adsorbente, g

V = Volumen de la solución

PE_{Na^+} = Peso equivalente de Na^+ , 23 mg/meq

5.8 Balance de iones durante la adsorción de Cd(II)

Las concentraciones de los iones K^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en solución acuosa previa y posterior al experimento de adsorción de Cd(II), se determinaron de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. Primeramente, 50 mL de una solución de fuerza iónica constante (0.01 N) y pH = 6 se agregó a un adsorbedor (tubo de centrifuga de 50 mL) que contenían 0.05 g del adsorbente. Enseguida, los adsorbedores se colocaron en un baño a temperatura constante, se agitaron de forma mecánica y el pH se ajustó diariamente hasta que se mantuvo constante. Enseguida, se midió el pH de la solución y se extrajo una muestra de 1 mL de cada solución para cuantificar la concentración inicial de los cationes ($C_{o,i}$) de la solución que se intercambiaron o adsorbieron previamente a la adsorción de Cd(II). Enseguida, se añadió una determinada alícuota de una solución de Cd(II) de una cierta concentración, resultando en una concentración inicial de Cd(II) de 800 mg/L. Transcurridos 10 días de contacto, se midió el pH final de la solución y se cuantificaron las concentraciones de los iones ($C_{f,i}$) y de Cd(II) en la solución al final del experimento de adsorción. Se estimaron la variación de la concentración de cada ion, ΔC_i , y los equivalentes de iones adsorbidos o desorbidos por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\Delta C_i = C_{o,i} - C_{f,i} \quad (5.15)$$

$$Q_i = \frac{100 \times V}{m \text{ PE}_i} (\Delta C_i) \quad (5.16)$$

- Q_i = Equivalentes adsorbidos o desorbidos de cada ion, meq/100g.
 V = Volumen de la solución en el adsorbedor, L.
 m = Masa del adsorbente, g.
 ΔC_i = Variación de la concentración de cada ion del inicio al final del experimento de adsorción de Cd(II), mg/L.
 PE_i = Peso equivalente de cada ion, mg/meq.

CAPÍTULOS 6. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS

6.1 Cálculo de las propiedades de textura

Las propiedades de textura, el porcentaje de volumen total acumulado y la distribución del tamaño de los poros de los materiales se determinaron mediante la metodología descrita en la sección 5.4.1. Los cálculos para la muestra de HCLA se detallarán a continuación. El área específica, S_{BET} , se determinó realizando una ‘gráfica de BET’, aplicando la ecuación 5.1 y efectuando un ajuste lineal en el intervalo $0.09 \leq P/P_0 \leq 0.30$. Los resultados del ajuste son los parámetros siguientes: $V_m = 0.751 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $C = 34.767$. Es importante notar que el valor de C es positivo. Aplicando la ecuación 5.2 se determinó el área específica de la forma siguiente:

$$S_{\text{BET}} = \frac{(1 \text{ atm}) \left(\frac{0.751 \text{ cm}^3}{\text{g}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ molec}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2}{\text{molec}} \right)}{\left(82.1 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{Kmol}} \right) (273.15 \text{ K})} = \frac{3.3 \text{ m}^2}{\text{g}}$$

El volumen total acumulado y la distribución del tamaño de los poros se basó en la ecuación de Kelvin la cual está referida al radio de poro, r_k (nm), en que la condensación ocurre a una determinada presión relativa. Dicha ecuación se expresa de la forma siguiente:

$$r_k = \frac{0.415}{\log \left(\frac{P_0}{P} \right)} \quad (6.1)$$

Primeramente, se elaboró una hoja de cálculo de 19 columnas. Los datos correspondientes a cada columna se describen a continuación y los resultados se exhiben en las Tabla 6.1a y 6.1b.

- Columna 1 y 2. Estas columnas contienen los datos experimentales de la isoterma de fisisorción de N_2 y corresponden a la curva de desorción.
- Columna 3. Se calculó el radio Kelvin, r_k , empleando la ecuación 6.1.
- Columna 4. Se obtuvo el espesor de la película se empleó la ecuación de Halsey que se presenta a continuación.

$$t_p = 0.354 \left[\frac{5}{\ln \left(\frac{P_0}{P} \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6.2)$$

- Columna 5. Se determinó el diámetro de poro, d_p , a partir de la expresión siguiente (Barrett, Joyner, y Halenda, 2002):

$$d_p = 2(r_k + t_p) \quad (6.3)$$

- Columna 6 y 7. Se calculó $\bar{r}_k$ y $\bar{d}_p$ como promedio para cada valor sucesivo.
- Columna 8. El cambio del espesor de la película, Δt_p , se determinó tomando el valor absoluto de la diferencia entre los valores sucesivos de t_p , de la columna 4.
- Columna 9. Se calculó el cambio del diámetro de poro, Δd_p , evaluando la diferencia entre los valores sucesivos de d_p de la columna 5.
- Columna 10. Se estimó el cambio de volumen de gas adsorbido, ΔV_{gas} , como el valor absoluto de la diferencia de los valores sucesivos del volumen de gas adsorbido, de la columna 2.
- Columna 11. A partir de ΔV_{gas} , se determinó el cambio de volumen de líquido adsorbido, ΔV_{liq} , empleando la ecuación siguiente:

$$\Delta V_{\text{liq}} = \frac{34.6 \times \Delta V_{\text{gas}}}{22.4 \times 10^3} \quad (6.4)$$

- Columna 12. El cambio de volumen de la película adsorbida remanente en las paredes de los poros se calculó a partir de la segunda fila, multiplicando Δt_p por el valor de ΣS ubicado una fila arriba.
- Columna 13. El volumen de poro, V_p , se evaluó mediante la ecuación siguiente:

$$V_p = \left(\frac{\bar{d}_p}{2\bar{r}_k} \right)^2 [\Delta V_{\text{liq}} - (\Delta t_p \Sigma S \times 10^{-4})] \quad (6.5)$$

- Columna 14. El área superficial por unidad de masa de adsorbente se determinó de la forma siguiente:

$$S = \frac{4 V_p}{\bar{d}_p} \quad (6.6)$$

- Columna 15. Es la acumulación de S para obtener $\sum S$, el cual sirve para calcular la columna 12.
- Columna 16. La distribución de tamaño de los poros, $\frac{d(V_p)}{d(d_p)}$, se obtuvo dividiendo V_p (columna 13) entre Δd_p (columna 9) y graficando $\frac{d(V_p)}{d(d_p)}$ vs $\bar{d}_p$ (columna 16 vs. columna 7).
- Columna 17. El volumen acumulado, $\sum V_p$, se determinó como la suma sucesiva de V_p (columna 13).
- Columna 18. El porcentaje de volumen acumulado, $\% \sum V_p$, se calculó a partir del valor del volumen acumulado más alto.
- Columna 19. El porcentaje de volumen total acumulado, $\%Ac.$, se calculó mediante la expresión siguiente:

$$\%Ac = 1 - \% \sum V_p \quad (6.7)$$

El volumen total de poro representa la suma de cada valor de V_p (columna 13) contenidos dentro del lazo de histéresis, es decir, ocurre en el intervalo $0.4 \leq P/P_o \leq 0.993$, por tanto, el volumen total de poro se determinó a partir del lazo de histéresis que es H3 ya que la isoterma de fisisorción resultante es tipo III. Con base en esto, y de acuerdo con la Tabla 6.1a, $V_p = 0.026 \text{ cm}^3/\text{g}$. El diámetro promedio de poro se calculó a partir del volumen total de poro y del área específica de la forma siguiente:

$$d_p = \frac{4(0.026 \text{ cm}^3/\text{g})}{3.3 \text{ m}^2/\text{g}} \left| \frac{(1 \text{ m})^3}{(100 \text{ cm})^3} \right| \left| \frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right| = 32.1 \text{ nm} \quad (6.8)$$

El área de los mesoporos, S_{meso} , se determinó empleando el ‘método t-plot’ utilizando la ecuación 5.5. La curva de volumen de N_2 gas adsorbido contra el espesor estándar de capas

múltiples se realizó en el intervalo $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.3$ para asegurar la linealidad. Los resultados del ajuste lineal arrojan una pendiente de 2.563 y un valor de ordenada al origen de 0.0279. De esta forma, el área de mesoporos se calculó empleando el valor de la pendiente de acuerdo con la ecuación 5.6:

$$S_{\text{meso}} = 2.563 \times 1.547 = 4.0 \text{ m}^2/\text{g} \quad (6.9)$$

El volumen de mesoporos se refiere a la suma de cada valor de V_p (columna 13) contenidos dentro del lazo de histéresis y en el intervalo 3.1-29.4 nm de diámetro promedio de poro (región mesoporosa). Considerando lo anterior, $V_{\text{meso}} = 0.017 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tabla 6.1a Tabla de cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente a la muestra HCLA.

C:1	C:2	C:3	C:4	C:5	C:6	C:7	C:8	C:9
P/P_0	$V_{\text{gas STP}}$ (cm^3/g)	r_k (nm)	t_p (nm)	d_p (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	Δt_p (nm)	Δd_p (nm)
0.994	14.74	158.4	2.0	320.7	106.3	216	0.12	208.6
0.983	11.77	52.40	1.8	112.1	43.40	90.4	0.10	43.42
0.971	9.061	32.60	1.7	68.70	24.50	52.2	0.20	32.87
0.943	5.946	16.40	1.5	35.80	13.20	29.4	0.17	12.88
0.880	3.678	7.500	1.3	17.50	6.800	15.9	0.080	3.070
0.828	2.915	5.100	1.1	12.30	4.700	11.5	0.060	1.540
0.777	2.462	3.800	1.0	10.80	4.100	10.2	0.050	1.200
0.700	2.020	2.700	0.90	8.500	3.000	7.80	0.080	1.440
0.650	1.805	2.200	0.80	6.000	2.000	5.60	0.060	0.8000
0.600	1.637	1.900	0.70	5.200	1.700	4.90	0.050	0.6500
0.500	1.359	1.400	0.60	4.000	1.300	3.80	0.040	0.4400
0.450	1.214	1.200	0.60	3.600	1.100	3.40	0.040	0.3800
0.400	1.113	1.000	0.60	3.200	1.000	3.10	0.030	0.3300

Tabla 6.1a (Continuación).

C:1	C:2	C:3	C:4	C:5	C:6	C:7	C:8	C:9
P/P_0	$V_{\text{gas STP}}$ (cm ³ /g)	r_k (nm)	t_p (nm)	d_p (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	Δt_p (nm)	Δd_p (nm)
0.300	0.9430	0.8000	0.50	2.600	0.7000	2.50	0.030	0.2700
0.200	0.7700	0.6000	0.40	2.100	0.5000	1.90	0.040	0.2900
0.140	0.6530	0.5000	0.40	1.800	0.4000	1.70	0.030	0.2300
0.0940	0.5430	0.4000	0.40	1.500	0.4000	1.50	0.020	0.1600
0.0650	0.460	0.3000	0.30	1.400	0.3000	1.10	0.030	0.1800
0.0200	0.2400	0.2000	0.30	1.100	0.1000	0.500	0.028	1.060

Tabla 6.1b Tabla de cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente a la muestra HCLA.

C:10	C:11	C:12	C:13	C:14	C:15	C:16	C:17	C:18	C:19
$\Delta V_{\text{gas STP}}$	$\Delta V_{\text{Liq}} \times 10^3$ STP (cm ³ /g)	$\Delta t \Sigma S \times 10^3$ (cm ³ /g)	$V_p \times 10^3$ (cm ³ /g)	S (m ² /g)	ΣS (m ² /g)	$\frac{dV_p}{d(d_p)} \times 10^3$ (cm ³ /g nm)	ΣV_p (cm ³ /g)	% ΣV_p %	%Ac. %
2.97	4.59	0.00	4.75	0.090	0.0900	0.023	4.75	14.8	85.2
2.71	4.19	0.011	4.54	0.20	0.290	0.105	9.29	29.0	71.0
3.12	4.81	0.060	5.48	0.42	0.710	0.167	14.7	46.0	54.0
1.54	2.38	0.12	2.93	0.40	1.11	0.228	17.7	55.2	44.8
0.440	0.680	0.12	0.950	0.24	1.64	0.310	20.1	62.7	37.3
0.250	0.390	0.11	0.580	0.20	2.06	0.378	21.4	66.8	33.2
0.200	0.310	0.11	0.490	0.19	2.25	0.405	21.9	68.3	31.7
0.260	0.410	0.19	0.690	0.35	2.80	0.478	23.0	71.9	28.1
0.170	0.260	0.17	0.490	0.35	3.51	0.619	24.1	75.2	24.8
0.150	0.230	0.17	0.450	0.37	3.88	0.696	24.6	76.6	23.4
0.140	0.220	0.17	0.490	0.52	4.79	1.114	25.5	79.5	20.5
0.100	0.160	0.18	0.370	0.43	5.22	0.964	25.9	80.6	19.4
0.0900	0.130	0.18	0.320	0.42	5.64	0.971	26.2	81.7	18.3

Tabla 6.1b (Continuación).

C:10	C:11	C:12	C:13	C:14	C:15	C:16	C:17	C:18	C:19
ΔV_{gas} STP	$\Delta V_{\text{Liq}} \times 10^3$ STP (cm ³ /g)	$\Delta t \Sigma S \times 10^3$ (cm ³ /g)	$V_p \times 10^3$ (cm ³ /g)	S (m ² /g)	ΣS (m ² /g)	$\frac{dV_p}{d(d_p)} \times 10^3$ (cm ³ /g nm)	ΣV_p (cm ³ /g)	% ΣV_p %	%Ac. %
0.0800	0.130	0.19	0.340	0.49	6.13	1.12	26.5	82.7	17.3
0.120	0.180	0.30	0.570	1.2	8.63	1.93	27.9	86.8	13.2
0.110	0.170	0.29	0.580	1.4	10.0	2.50	28.4	88.6	11.4
0.0800	0.130	0.25	0.480	1.3	11.3	3.02	28.9	90.1	9.90
0.130	0.190	0.41	0.850	2.9	16.1	4.74	30.3	94.6	5.40
0.240	0.37	4.5	1.73	13	29.2	1.63	32.0	100	0.00

6.2 Datos experimentales del potencial Z

En la sección 5.4.2 se describe la metodología para realizar los experimentos en función del pH de la solución para determinar la distribución de la carga superficial del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. Los datos experimentales se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Datos experimentales de la distribución de carga superficial de HCLA.

pH de la solución	HCLA	HCLA-AC	LAN-AC
	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta (mV)
2	-1.93	-0.133	-0.699
3	-9.41	-8.83	-2.15
4	-16.0	-21.4	-9.27
5	-18.3	-24.5	-22.6
6	-21.1	-22.8	-17.93
7	-22.9	-22.6	-20.9
8	-20.3	-21.9	-16.8

Tabla 6.2 (Continuación).

pH de la solución	HCLA	HCLA-AC	LAN-AC
	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta (mV)
9	-21.3	-17.9	-19.5
10	-20.6	-24.4	-21.0
11	-25.6	-28.9	-29.5
12	-30.6	-26.7	-25.5

6.3 Cálculo de concentraciones de sitios activos

Los sitios activos de los materiales adsorbentes fueron neutralizados y subsecuentemente titulados para calcular su concentración (Ver sección 5.4.5). A continuación, se ejemplifican los cálculos efectuados para la determinación de la concentración de los sitios ácidos del HCLA-AC.

$$m = 0.050 \text{ g}$$

$$V_0 = 0.05 \text{ L}$$

$$C_{in} = 0.01 \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

$$V_m = 0.02 \text{ L}$$

$$C_T = 0.01 \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

$$V_T = 0.0019 \text{ L}$$

Primero, se calcula la concentración final de la solución neutralizante con la ecuación (5.9).

$$C_f = \frac{(0.0019 \text{ L}) \left(0.01 \frac{\text{eq}}{\text{L}}\right)}{0.02 \text{ L}} = 0.00095 \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

Finalmente, la concentración de sitios ácidos totales se estimó empleando la ecuación (5.8).

$$C_{sa} = \frac{(0.05 \text{ L}) \left(0.01 \frac{\text{eq}}{\text{L}} - 0.00095 \frac{\text{eq}}{\text{L}}\right) \left(1000 \frac{\text{meq}}{\text{g}}\right)}{0.050 \text{ g}} = 9.05 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

De manera análoga, se calcularon las concentraciones de los sitios ácidos y básicos totales para el resto de los materiales.

Los datos experimentales para calcular las concentraciones de los sitios ácidos totales, carboxílicos, lactónicos, fenólicos y básicos del HCLA, HCLA-AC, LAN y LAN-AC se muestran en la Tabla 6.3 y los valores de los sitios activos están reportados en la Tabla 7.3. Las concentraciones de los sitios lactónicos y fenólicos se calcularon empleando las ecuaciones siguientes:

$$[\text{Ácidos totales}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Fenólicos}] + [\text{Lactónicos}] \quad (6.10)$$

$$[\text{Lactónicos}] = \{[\text{Carboxílicos}] + [\text{Fenólicos}]\} - [\text{Carboxílicos}] \quad (6.11)$$

$$[\text{Fenólicos}] = [\text{Ácidos totales}] - [\text{Lactónicos}] - [\text{Carboxílicos}] \quad (6.12)$$

Tabla 6.3 Datos experimentales para la determinación de los sitios activos de los distintos adsorbentes.

Material	Sitios	Volumen de solución neutralizante (mL)	Masa (g)	Volumen de solución titulante (mL)
HCLA	Ácidos totales	20	0.4	8.90
	Básicos totales	20	0.4	10.0
	Carboxílicos	20	0.4	17.9
	Fenólicos	20	0.4	19.31
	Lactónicos	20	0.4	20.0
LAN	Ácidos totales	20	0.4	8.82
	Básicos totales	20	0.4	10.5
HCLA-AC	Ácidos totales	20	0.05	1.90
	Básicos totales	20	0.05	20.0
	Carboxílicos	20	0.05	9.61
	Fenólicos	20	0.05	10.8
	Lactónicos	20	0.05	20.0

Tabla 6.3 (Continuación).

Material	Sitios	Volumen de solución neutralizante (mL)	Masa (g)	Volumen de solución titulante (mL)
LAN-AC	Ácidos totales	20	0.05	2.60
	Básicos totales	20	0.05	20.0
	Carboxílicos	20	0.05	10.3
	Fenólicos	20	0.05	10.6
	Lactónicos	20	0.05	20.0

6.4 Cálculo de concentración de Cd(II)

La concentración de Cd(II) en solución acuosa se determinó por espectrofotometría de absorción atómica como se describe en la sección 5.5. La determinación cuantitativa se efectuó mediante una curva de calibración. Esta curva se preparó midiendo las absorbancias de soluciones estándares en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, marca Varían, modelo Spectra AA-20. Las concentraciones de las soluciones estándares variaron en un intervalo de 50 a 800 mg/L. Los estándares se prepararon al mismo pH de las muestras y a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de Cd(II) y como blanco se utilizó la solución buffer al mismo pH de las muestras.

Los parámetros de mejor ajuste de la ecuación 5.10 se determinaron por un método de mínimos cuadrados y se enlistan en la parte inferior de los datos experimentales de cada curva de calibración. En la Figura 6.1 se ilustran la curva de calibración de la Tabla B.13 para Cd(II), así como los parámetros de mejor ajuste. El porcentaje de desviación para cada dato experimental se estimó por medio de la ecuación siguiente:

$$\%D = \frac{|C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{calc}}|}{|C_{i,\text{exp}}|} \times 100 \% \quad (6.13)$$

%D = Porcentaje de desviación de cada dato experimental i

$C_{i,\text{exp}}$ = Concentración determinada experimentalmente, mg/L.

$C_{i,\text{calc}}$ = Concentración calculada mediante la ecuación de mejor ajuste, mg/L.

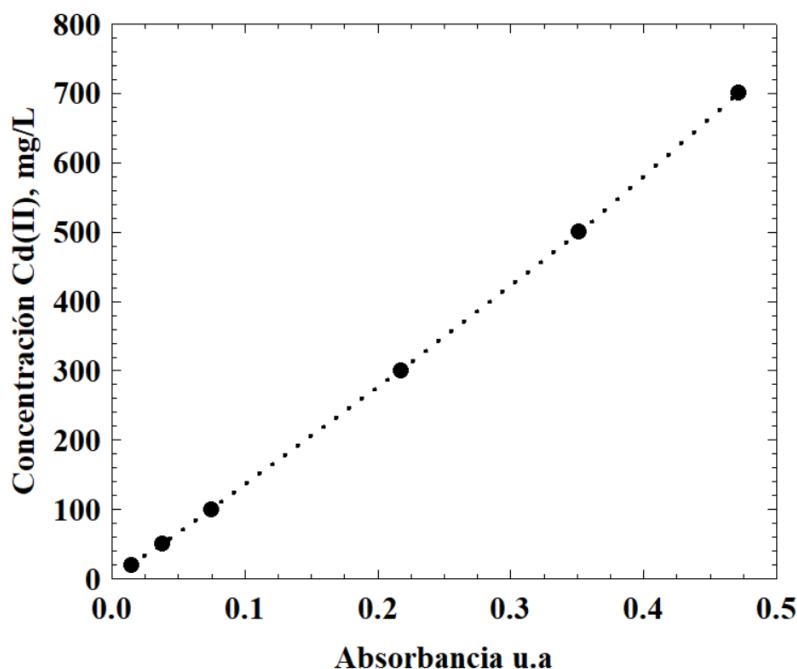


Figura 6.1 Curvas de calibración para la determinación de la concentración de Cd(II)
(Curva de calibración B.13, 20-700 mg/L) en solución acuosa.

Asimismo, se determinaron los porcentajes de desviación promedio para cada curva de calibración, utilizando la ecuación siguiente:

$$\overline{\%D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{calc}}|}{|C_{i,\text{exp}}|} \times 100 \% \quad (6.14)$$

$\overline{\%D}$ = Porcentaje de desviación promedio para cada curva de calibración.

N = Número de datos experimentales

i = Corresponde a cada dato de la curva de calibración.

Los datos experimentales de las curvas de calibración y los valores de los parámetros de ajuste de las curvas se encuentran en el Apéndice B.

6.5 Cálculo de la masa de Cd(II) adsorbido sobre HCLA

La masa de Cd(II) adsorbido sobre los materiales adsorbentes se determinó empleando el balance de masa descrito en la sección 5.6.1. A continuación, se ilustra detalladamente el cálculo de la cantidad de Cd(II) adsorbido correspondiente al experimento HC-6-1 de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA (Tabla A.4).

$$m = 0.0510 \text{ g}$$

$$V = 40.00 \text{ mL}$$

$$C_o = 50.18 \text{ mg/L}$$

$$C_e = 23.1 \text{ mg/L}$$

$$q = \frac{0.0400 \text{ L}}{0.0510 \text{ g}} \left(50.18 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 23.18 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 21.55 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

6.6 Cálculo de la masa de Cd(II) que no se desorbio y porcentaje de desorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 y T = 25 °C que se realizaron previamente a los experimentos de desorción se calculó utilizando la ecuación 5.12. Asimismo, el porcentaje de masa de Cd(II) desorbida se determinó mediante la ecuación 5.13. Los cálculos se ilustran usando los datos del experimento HC-D6-6, empleando los datos de adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6 de los datos experimentales del equilibrio de adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA que se encuentran en la Tabla A.32. Primeramente, se determinó la cantidad de Cd(II) adsorbida, q_o , de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 6.5. En seguida, se realizó el experimento de desorción y la masa de Cd(II) que permanece adsorbida se determinó de la forma siguiente:

$$m = 0.050 \text{ g}$$

$$V = 40.00 \text{ mL}$$

$$q_o = 72.80 \text{ mg/g}$$

$$C_e = 51.00 \text{ mg/L}$$

$$q_d = 72.80 \frac{\text{mg}}{\text{g}} - \frac{0.0400 \text{ L}}{0.050 \text{ g}} \left(51.00 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 32.0 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

La determinación de los valores de $q_{d,rev}$ se realizó resolviendo simultáneamente el balance de masa de la ecuación 5.12

El porcentaje de masa de Cd(II) desorbida se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{Desorción} = \frac{(72.80-32.00) \frac{\text{mg}}{\text{g}}}{(72.80-27.04) \frac{\text{mg}}{\text{g}}} (100\%) = 89.69 \%$$

Los datos de desorción para los tres materiales se encuentran en la Tabla 7.6.

6.7 Datos experimentales del equilibrio de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a diferentes condiciones

En el Apéndice A se encuentran los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA, LAN, LAN-AC y HCLA-AC. Los datos se presentan en tablas que incluyen el número de experimento, la masa de adsorbente, absorbancia, concentración inicial y concentración en el equilibrio, así como la curva de calibración empleada para el cálculo de la concentración. En las Tablas A.1 - A.26 se presentan los datos experimentales correspondientes al equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA, LAN-AC y HCLA-AC. El efecto de pH en la isothermas de adsorción de Cd(II) sobre HCLA se estudió a pH 3, 4, 5, 6, 6.5 y 7 y los datos correspondientes se enlistan en las Tablas A.1 - A.6. Los datos del equilibrio de Cd(II) sobre HCLA-AC se presentan en las Tablas A.7 - A.10 para pH 3, 4, 5 y 6; y los datos del equilibrio de Cd(II) sobre LAN-AC se muestran en Tablas A.11 - A.14 para pH 3, 4, 5 y 6. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) a pH 6 y temperaturas de 15, y 35 °C se reportan en las Tablas A.15 - A.16 para HCLA, en las Tablas A.17 y A.18 para HCLA-AC y en las Tablas A.19 - A.20 para LAN-AC. En las Tablas A.21 y A.22 se exhiben los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH 6, 25 °C y diferentes fuerzas iónicas $I = 0.1 \text{ N}$ y $I = 0.5 \text{ N}$, respectivamente, sobre HCLA-AC en las Tablas A.23 - A.24 y sobre LAN-AC en las Tablas A.25 - A.26. En la Tabla A.27 se presentan los datos del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre LAN. Además, en las Tablas A.28 -A.31 se encuentran los datos del equilibrio de adsorción de Cu(II) (pH = 4) y Zn(II) (pH =6) sobre HCLA y HCLA-AC a 25 °C.

Tabla 6.4 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-6-1	23.0	20.0
HC-6-2	106	37.0
HC-6 -3	247	55.0
HC-6-4	430	66.4
HC-6-5	511	69.5
HC-6-6	708	72.8

Tabla 6.5 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 5 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-5-1	34.4	24.5
HC-5-2	108	32.2
HC-5-3	258	51.0
HC-5-4	424	61.2
HC-5-5	520	63.1
HC-5-6	703	64.3

Tabla 6.6 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-4-1	58.0	7.25
HC-4-2	120	23.2

Tabla 6.6 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-4-3	278	36.6
HC-4-4	445	44.0
HC-4-5	543	45.0
HC-4-6	710	46.4

Tabla 6.7 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 3 y I = 0.01N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-3-1	95.0	0.790
HC-3-2	298	4.80
HC-3-3	486	11.1
HC-3-4	592	12.8
HC-3-5	779	16.9

Tabla 6.8 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 15 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-15-1	18.6	16.8
HC-15-2	100	27.3
HC-15-3	250	37.2
HC-15-4	439	47.3
HC-15-5	550	48.3
HC-15-6	698	47.2

Tabla 6.9 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 35 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-35-1	16.0	17.4
HC-35-2	90.0	36.2
HC-35-3	210	63.7
HC-35-4	407	77.6
HC-35-5	497	75.8
HC-35-6	680	79.2

Tabla 6.10 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.1 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-0.1-1	24.0	16.8
HC-0.1-2	105	33.9
HC-0.1-3	244	39.0
HC-0.1-4	415	47.5
HC-0.1-5	508	50.5
HC-0.1-6	710	59.6

Tabla 6.11 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.5 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-0.5-1	39.0	4.77

Tabla 6.11 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-0.5-2	129	7.87
HC-0.5-3	245	17.3
HC-0.5-4	424	23.0
HC-0.5-5	515	30.2
HC-0.5-6	755	34.8

Tabla 6.12 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-6-1	2.00	32.6
HCAC-6-2	9.00	106.5
HCAC-6-3	116	137.3
HCAC-6-4	304	149.1
HCAC-6-5	400	155.2
HCAC-6-6	593	166.6

Tabla 6.13 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 5 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-5-1	10.0	30.1
HCAC-5-2	117	59.2
HCAC-5-3	191	76.2
HCAC-5-4	381	78.2

Tabla 6.13 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-5-5	489	81.4
HCAC-5-6	683	81.3

Tabla 6.14 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-4-1	17.0	24.7
HCAC-4-2	132	46.9
HCAC-4-3	217	56.1
HCAC-4-4	488	81.7
HCAC-4-5	670	92.0

Tabla 6.15 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 3 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-3-1	37.0	8.00
HCAC-3-2	170	16.7
HCAC-3-3	265	22.2
HCAC-3-4	447	29.3
HCAC-3-5	543	29.5

Tabla 6.16 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 15 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-15-1	1.54	37.3
HCAC-15-2	85.0	91.4
HCAC-15-3	175	96.0
HCAC-15-4	350	98.6
HCAC-15-5	414	110.5
HCAC-15-6	652	109.4

Tabla 6.17 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 35 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-35-1	1.93	36.6
HCAC-35-2	98.0	81.1
HCAC-35-3	191	83.8
HCAC-35-4	371	82.5
HCAC-35-5	448	84.0
HCAC-35-6	686	82.9

Tabla 6.18 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.1 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-0.1-1	3.40	34.9
HCAC-0.1-2	97.0	74.1

Tabla 6.18 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-0.1-3	182	83.0
HCAC-0.1-4	363	95.0
HCAC-0.1-5	459	100.6
HCAC-0.1-6	655	104.2

Tabla 6.19 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.5 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HCAC-0.5-1	2.00	35.8
HCAC-0.5-2	106	62.9
HCAC-0.5-3	201	72.0
HCAC-0.5-4	374	79.5
HCAC-0.5-5	458	79.5
HCAC-0.5-6	620	80.0

Tabla 6.20 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-6-1	0.00	37.4
LAC-6-2	34.0	86.7
LAC-6-3	165	97.4
LAC-6-4	343	120.2

Tabla 6.20 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-6-5	645	121.6

Tabla 6.21 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 5 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-5-1	13.0	32.6
LAC-5-2	158	61.3
LAC-5-3	228	62.4
LAC-5-4	335	72.0
LAC-5-5	520	72.8
LAC-5-6	730	71.2

Tabla 6.22 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 4 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-4-1	10.0	13.4
LAC-4-2	65.0	30.7
LAC-4-3	110	41.2
LAC-4-4	200	42.4
LAC-4-5	260	42.4
LAC-4-6	360	40.6

Tabla 6.23 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 3 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-3-1	16.0	8.73
LAC-3-2	83.0	16.9
LAC-3-3	133	23.0
LAC-3-4	222	24.5
LAC-3-5	380	24.5

Tabla 6.24 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 15 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-15-1	13.0	33.0
LAC-15-2	262	66.4
LAC-15-3	460	71.6
LAC-15-4	550	74.4
LAC-15-5	713	80.6

Tabla 6.25 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 35 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-35-1	8.00	36.6
LAC-35-2	264	64.9
LAC-35-3	463	68.4
LAC-35-4	562	64.8

Tabla 6.25 (Continuación).

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-35-5	734	64.2

Tabla 6.26 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.1 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-0.1-1	15.0	28.0
LAC-0.1-2	157	54.5
LAC-0.1-3	257	60.7
LAC-0.1-4	468	71.6
LAC-0.1-5	565	81.7
LAC-0.1-6	782	94.1

Tabla 6.27 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.5 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
LAC-0.5-1	34.0	15.8
LAC-0.5-2	188	32.1
LAC-0.5-3	287	35.8
LAC-0.5-4	497	46.2
LAC-0.5-5	597	59.2
LAC-0.5-6	825	58.2

6.8 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre HCLA y HCLA-AC a diferentes condiciones.

Tabla 6.28 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Zn(II) en solución acuosa sobre HCLA a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-ZN-1	30.0	14.3
HC-ZN-2	30.0	15.9
HC-ZN-3	252	30.1
HC-ZN-4	440	33.4
HC-ZN-5	535	35.3
HC-ZN-6	696	37.0

Tabla 6.29 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Zn(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C, pH = 6 y I = 0.01 N.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-ZN-1	29.1	20.0
HC-ZN-2	67.0	34.0
HC-ZN-3	244	55.8
HC-ZN-4	451	53.4
HC-ZN-5	539	57.0
HC-ZN-6	713	61.0

Tabla 6.30 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) en solución acuosa sobre HCLA a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ y $I = 0.01\text{ N}$.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-CU-1	33.0	11.9
HC-CU-2	127	18.2
HC-CU-3	265	19.8
HC-CU-4	443	21.5
HC-CU-5	543	21.6

Tabla 6.31 Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cu(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ y $I = 0.01\text{ N}$.

Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbido (mg/g)
HC-CU-1	30.0	10.4
HC-CU-2	131	38.8
HC-CU-3	231	46.5
HC-CU-4	405	52.7

6.9 Interpretación de los datos de equilibrio de adsorción por medio de modelos de isotermas

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) sobre los distintos adsorbentes, se ajustaron por los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson (Ecuaciones 2.1 - 2.3) descritos en la sección 2.7.3 - 2.7.5. Los parámetros de ajuste se calcularon por un método de mínimos cuadrados usando el software STATISTICA 10, el método de optimización fue Rosenbrock-quasiNewton y la función objetivo está representada por la ecuación (6.15).

$$\text{Función objetivo} = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp } i} - q_{\text{cal } i})^2 \quad (6.15)$$

$q_{\text{exp } i}$ = Masa adsorbida experimental del experimento “i”, mg/g.

$q_{\text{cal } i}$ = Masa adsorbida calculada del experimento “i”, mg/g.

En el caso de cada modelo, se estimó el porcentaje de desviación promedio con la ecuación siguiente:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{cal}}}{q_{i,\text{exp}}} \right| \times 100 \% \quad (6.16)$$

En las Tablas 6.28 - 6.37 se muestran los porcentajes de desviación promedio y los valores de los parámetros de los modelos de las isothermas de adsorción.

Tabla 6.32 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson. Adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N y T = 25 °C.

Materiales	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
LAN	21.1	6.33	6.09	63.5	0.0300	1.73	1.42	0.0120	1.09	3.07
LAN-AC	54.3	7.88	3.82	119	0.0670	6.63	64.6	1.10	0.880	4.37
HCLA	6.92	2.72	25.3	75.0	0.0155	24.3	0.710	0.0100	0.970	7.03
HCLA-AC	54.7	5.62	10.5	156	0.180	9.25	32.5	0.250	0.970	9.94

Tabla 6.33 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a $I = 0.01$ N, $T = 25$ °C y distintos valores de pH.

pH	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) $^\beta$	β	%D
3	0.00660	0.840	20.7	135	0.000200	22.6	33.8	0.265	0.97	24.5
4	1.91	1.99	4.44	66.6	0.00400	20.7	0.190	0.0025	1	11.31
5	6.88	2.83	4.23	74.0	0.00900	8.60	2.50	0.22	0.71	6.85
6.5	6.39	2.52	38.7	100	0.00600	38.77	-	-	-	-

Tabla 6.34 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a $I = 0.01$ N, $T = 25$ °C y distintos valores de pH.

pH	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) $^\beta$	β	%D
3	1.37	2.02	3.56	42.7	0.00400	8.58	0.734	0.301	0.580	3.89
4	21.7	4.70	23.9	82.0	0.0460	29.2	22.4	0.830	0.820	25.8
5	7.11	2.54	18.2	112	0.00500	25.9	-	-	-	-

Tabla 6.35 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a $I = 0.01$ N, $T = 25$ °C y distintos valores de pH.

pH	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) $^\beta$	β	%D
3	1.31	2.02	22.9	27.2	0.0260	6.01	0.71	0.020	1.01	12.4
4	7.10	2.54	37.0	46.0	0.0400	4.94	1.46	0.0190	1.08	6.83
5	22.8	5.42	6.04	72.0	0.0500	5.85	6.17	0.140	0.920	2.84

Tabla 6.36 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.

Fuerza Iónica (N)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
0.01	6.92	2.72	25.3	75.0	0.0155	24.3	0.71	0.0100	0.970	6.95
0.1	6.08	2.89	5.26	61.2	0.0100	10.6	6.90	0.960	0.670	7.77
0.5	0.300	1.38	10.7	82.6	0.00100	12.9	0.07	0.0009	1.00	16.8

Tabla 6.37 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.

Fuerza Iónica (N)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
0.01	54.7	5.62	10.5	156	0.180	9.25	32.5	0.250	0.970	9.94
0.1	28.7	4.93	2.02	94.7	0.140	10.1	65.7	1.98	0.820	1.00
0.5	32.7	6.93	11.0	75.6	0.430	24.4	294	8.48	0.860	13.0

Tabla 6.38 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6 , T = 25 °C y distintos valores de fuerza iónica.

Fuerza Iónica (N)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
0.01	54.3	7.88	3.82	119	0.0670	6.63	64.6	1.10	0.880	4.37
0.1	10.6	3.11	4.43	98.1	0.00800	15.2	21.9	1.94	0.680	6.72
0.5	3.22	2.28	5.56	82.6	0.00100	13.5	12.0	3.52	0.570	5.59

Tabla 6.39 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.

T (°C)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
15	7.31	3.39	3.89	52.1	0.0140	10.9	4.96	0.520	0.740	4.46
25	6.92	2.72	25.3	84.7	0.00800	24.3	1.81	0.120	0.750	6.95
35	7.84	2.72	11.4	95.1	0.00800	10.3	0.77	0.00600	1.03	13.3

Tabla 6.40 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.

T (°C)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
15	40.8	6.27	7.34	102	0.350	5.70	57.4	0.920	0.910	2.34
25	54.7	5.62	10.5	156	0.180	9.25	32.5	0.250	0.970	9.94
35	40.6	8.19	8.77	83.7	0.400	0.79	33.5	0.390	1.00	2.29

Tabla 6.41 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II) sobre LAC a pH = 6 , I = 0.01 N y distintos valores de temperatura.

T (°C)	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	%D
15	19.2	4.61	1.73	76.4	0.0550	4.36	19.4	0.820	0.810	2.76
25	54.3	7.88	3.82	119	0.0670	6.63	64.6	1.10	0.880	4.37
35	29.6	7.82	5.49	66.5	0.150	1.80	8.87	0.110	1.00	17.0

Tabla 6.42 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N y T = 25 °C.

Metal	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^{β}	β	%D
Cd(II)	54.2	2.73	4.61	150	0.470	7.42	179	2.35	0.750	26.3
Cu(II)	40.6	5.15	36.0	71.4	1.04	1.29	88.3	1.37	0.960	0.910
Zn(II)	48.9	3.53	3.14	115	0.690	3.92	141.0	1.93	0.840	17.2

Tabla 6.43 Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Cd(II), Cu(II), Zn(II), sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N y T = 25 °C.

Metal	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b (L/mg) ^{β}	β	%D
Cd(II)	199	5.62	21.2	278	10.2	9.33	98.5	0.480	1.00	3.60
Cu(II)	54.3	2.14	22.3	222	0.255	34.7	41.0	0.0580	1.00	31.0
Zn(II)	81.8	3.59	9.91	197	0.540	3.83	115	7.31	1.00	6.28

6.10 Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico del HCLA se determinó de acuerdo con el método experimental descrito en la sección 5.4.7. A continuación, se ejemplifica el cálculo de la CIC para la muestra HCLA.

$$V = 50 \text{ mL}$$

$$[Na^+] = 73.61 \text{ mg/L}$$

$$m = 0.5 \text{ g}$$

$$PE_{Na^+} = 23 \text{ meq/mol}$$

$$CIC = \frac{100(73.61 \frac{mg}{L})(0.05L)}{(0.5 g)(23 \frac{mg}{meq})} = 32.004 \frac{meq}{100 g}$$

CAPÍTULO 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Caracterización química y textural de los materiales adsorbentes

7.1.1 Propiedades de textura

Las propiedades de textura del lirio acuático natural (LAN), hidrocarbonizado de lirio acuático natural (HCLA) y modificados con ácido cítrico (HCLA-AC, LAN-AC) se encuentran en la Tabla 7.1. Los valores del área específica que presentan el LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se encuentran en un intervalo de 0.2 a 3.6 m²/g, y el diámetro promedio de los poros fluctúa entre 32 y 97 nm. En la literatura se han reportado valores similares de área específica para otros biomateriales (Leyva-Ramos et al., 2005; Xue et al., 2012) y algunos materiales modificados con ácidos orgánicos (Ulfa et al., 2019). El tamaño de los poros se clasifica de acuerdo con la norma adoptada por la IUPAC (Rouquerol et al., 2014), en la cual se establece que los microporos tienen un diámetro menor a 2 nm, los mesoporos con diámetros de poro entre 2 y 50 nm y los macroporos con diámetros mayores a los 50 nm. Basándose en esta clasificación el LAN, HCLA y HCLA-AC son materiales mesoporosos y LAN-AC es un material macroporoso.

Tabla 7.1 Propiedades de textura de LAN, HCLA, HCLA-AC, LAN-AC.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _p ^a (cm ³ /g)	D _p (nm)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)
LAN	3.6	0.03	35	0.01
HCLA	3.3	0.03	32	0.02
HCLA-AC	0.9	0.007	33	0.002
LAN-AC	0.2	0.005	97	0.001

^a Volumen total de poro determinado a partir de la distribución del tamaño de los poros.

^b Área de mesoporos estimada con el método “t-plot”.

^c Volumen de mesoporos calculado de la distribución de tamaño de los poros.

Se puede observar que el área BET del LAN es mayor que las de los demás materiales, revelando que el hidrotratamiento y modificación química con AC afecta la estructura porosa HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. La disminución del área se puede atribuir a que la estructura

porosa se destruye parcialmente o bien los grupos carboxílicos insertados pueden bloquear los poros. Para la modificación del HCLA se nota que aumenta el porcentaje de macroporos, y disminuye el área BET. Se puede considerar que al disminuir el área específica se tendría una menor capacidad de adsorción, pero realmente lo que hace el hidrotratamiento en los materiales es colocar sitios oxigenados en el material, así como la modificación con ácido cítrico que aumenta los sitios carboxílicos en este.

En la Figura 7.1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del HCLA. Conforme con la clasificación de la IUPAC (Rouquerol y cols., 2014), la forma de la isoterma es de tipo III y con un lazo de histéresis tipo H3. Lo anterior indica que no tiene un punto B y, por tanto, no se forma monocapa. El tipo de histéresis H3 se puede presentar en agregados de partículas no rígidas. Las formas y comportamientos de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de LAN, HCLA-AC y LAN-AC son similares al de la HCLA y por esa razón, no se graficaron.

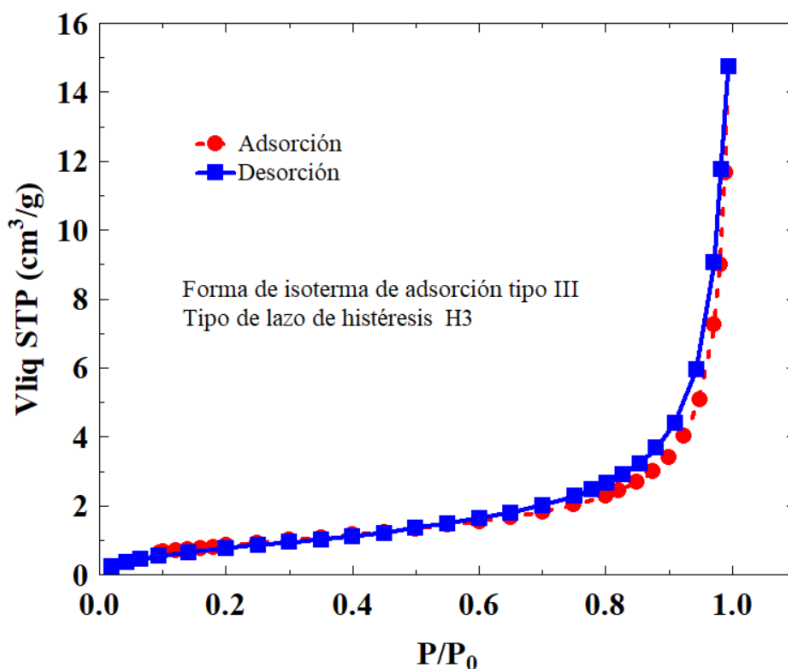


Figura 7.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre HCLA

Se calculó la distribución de tamaño de poros de los cuatro materiales por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda, 2002) (Ver sección 6.1) y los resultados se encuentran en la

Tabla 7.2. Los resultados de las distribuciones corroboran que los materiales LAN, HCLA, y HCLA-AC son meso-macroporosos y el LAN-AC es un material predominantemente macroporoso.

Tabla 7.2 Distribución de tamaños de poro de HCLA, LAN, HCLA-AC y LAN-AC por método BJH (Barrett, Joyner y Halenda, 2002).

Adsorbente	Distribución de tamaño de poro		
	Microporos (%)	Mesoporos (%)	Macroporos (%)
HCLA	11	43	46
LAN	9.0	39	52
HCLA-AC	11	37	52
LAN-AC	2.0	12	86

7.1.2 Concentración de sitios activos

Las concentraciones de los sitios activos de los materiales se enlistan en la Tabla 7.3. El LAN y HCLA se oxidaron con una solución de ácido cítrico, para modificar sus propiedades fisicoquímicas. Como se puede observar, la concentración de los sitios ácidos totales de los materiales se encuentra en el intervalo de 0.56 a 9.7 meq/g, y decrecen en el orden siguiente: HCLA-AC > LAN-AC > LAN > HCLA. Los materiales presentan mayor concentración de sitios ácidos que la de sitios básicos, revelando que la superficie de estos materiales es de carácter ácido. Se puede observar que el LAN y HCLA tiene carácter ácido ya que presenta una mayor concentración de sitios ácidos, aunque sus sitios básicos son cercanos a la concentración de sitios ácidos. También, se nota que no posee sitios lactónicos, y que la mayor parte de los sitios ácidos son fenólicos con cierta cantidad de carboxílicos.

Después de la oxidación de los materiales con ácido cítrico, se observa un incremento significativo de los sitios ácidos totales, para LAN-AC de 0.56 a 8.8 meq/g, 15.5 veces mayor; y para HCLA-AC de 0.6 a 9.7 meq/g, 16.4 veces mayor. Esto se atribuye a que en la modificación con AC se insertan grupos carboxílicos y se forman fenólicos, así como se eliminan de los sitios básicos. El HCLA-AC contiene la mayor concentración de sitios ácidos

y no presentó sitios básicos en la superficie. En cuanto a la concentración de sitios ácidos, el HCLA-AC cuenta principalmente con sitios carboxílicos y fenólicos, pero no contiene sitios lactónicos. En cambio, el HCLA cuenta principalmente con sitios fenólicos seguido de los sitios carboxílicos y sin lactónicos.

Tabla 7.3 Concentraciones de los sitios activos de los materiales adsorbentes.

Material	Concentración de sitios activos (meq/g)				
	Ácidos				Básicos
	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Totales	Totales
LAN	-	-	-	0.56	0.47
LAN-AC	4.8	0.00	4.0	8.8	0.00
HCLA	0.10	0.00	0.50	0.60	0.49
HCLA-AC	5.2	0.00	4.5	9.7	0.00

7.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) permite examinar la morfología y detalles de la superficie del HCLA. El HCLA sin Cd(II) y saturado con Cd(II) a pH = 6 y pH = 7 se examinó por MEB, y esto se efectuó para comprobar si el Cd(II) precipitaba a estas condiciones experimentales. En las Figuras 7.2(a) y (b) se muestran las fotomicrografías de las partículas del HCLA sin Cd(II) y se observa que las partículas son irregulares. En la Figura 7.2 (b) se distinguen claramente apilación de partículas que conforman aglomerados sin algún tipo de orden que dan origen a una estructura compleja. Esto corrobora que el ciclo de histéresis de la isoterma-adsorción de N₂ sobre HCLA sea de tipo H3 que corresponde a partículas aglomeradas no rígidas.

En la Figura 7.3 (a) se muestra una fotomicrografía con factor de magnificación alto de 20,000× y se puede observar claramente las típicas paredes celulares de las plantas formadas por celulosa, hemicelulosa y lignina (Vanavanichkul y cols., 2021). El análisis elemental de la superficie del HCLA sin Cd(II) adsorbido se realizó por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDS) acoplada al MEB.

En la Figura 7.3 (b) se presenta el espectro EDS de la superficie del HCLA sin Cd(II) y como era de esperarse se corrobora la presencia de los elementos C, Ca, Si y O.

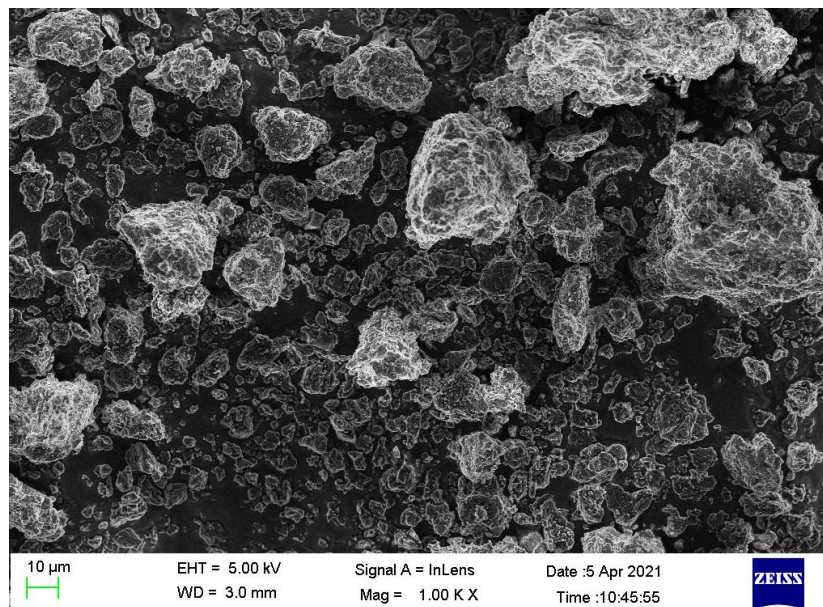


Figura 7.2 (a) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (1000×).

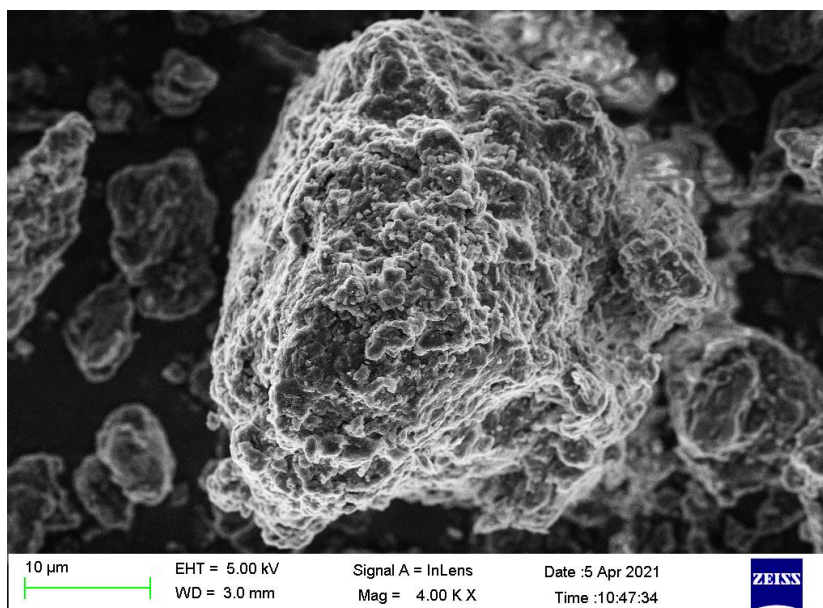


Figura 7.2 (b) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (4000×).

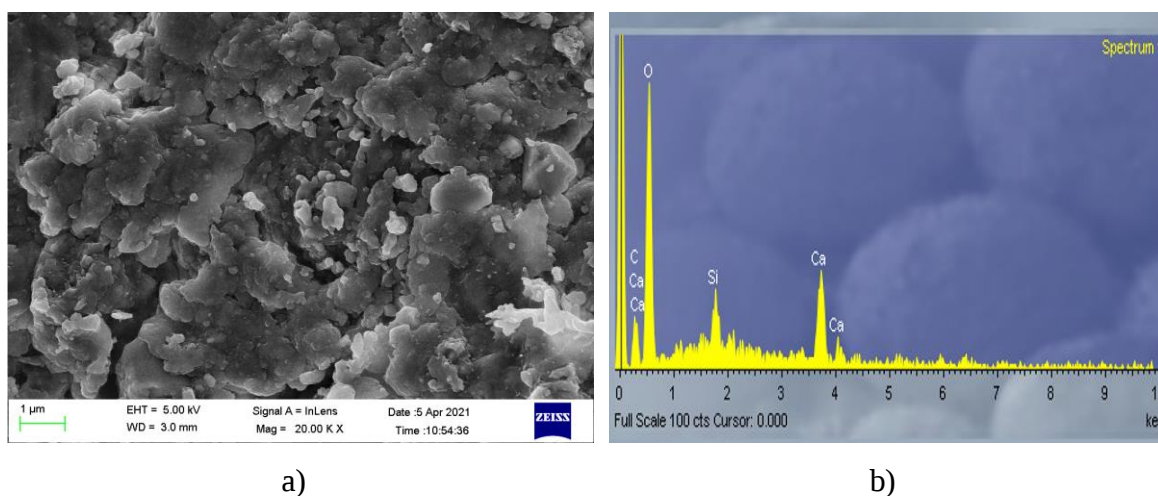


Figura 7.3 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA sin Cd(II) (20,000×), **b)** Espectro de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA sin Cd(II).

En las Figuras 7.4 a) y b) se muestra el HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 y se observa que la morfología de las partículas del material sigue teniendo una forma irregular. Se notan algunas partículas alargadas que pueden ser fibras de celulosa, y además, se observan zonas más brillantes que se pueden atribuir al Cd(II) adsorbido o precipitado.

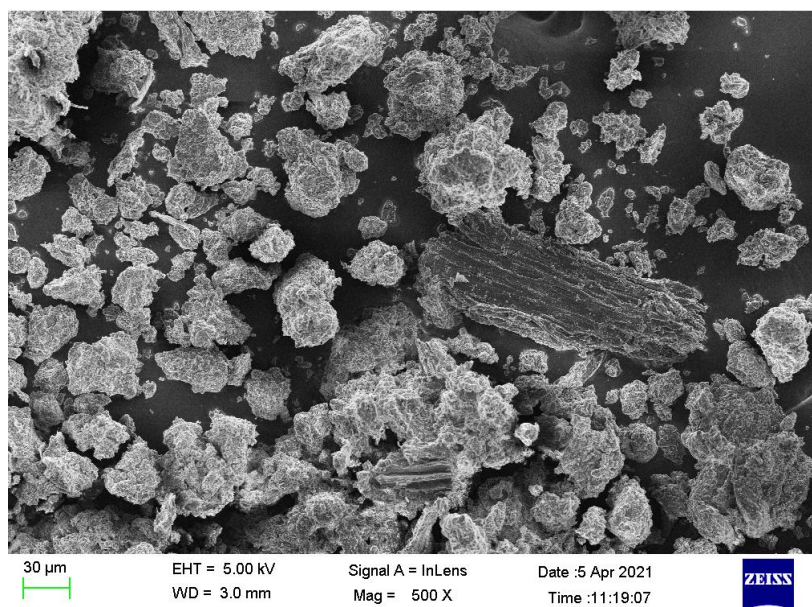


Figura 7.4 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturada con Cd(II) a pH = 6 (500×).

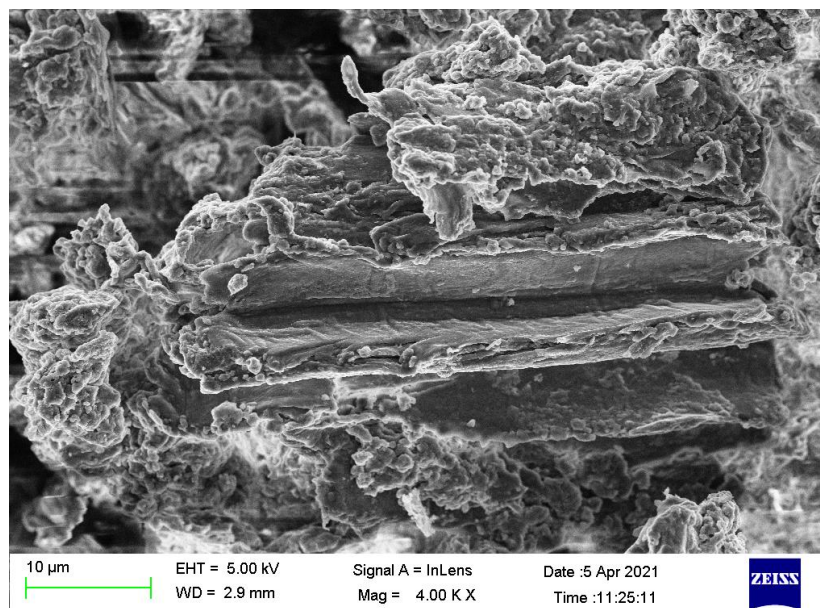
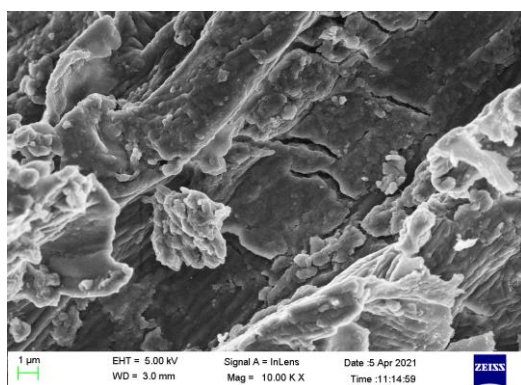
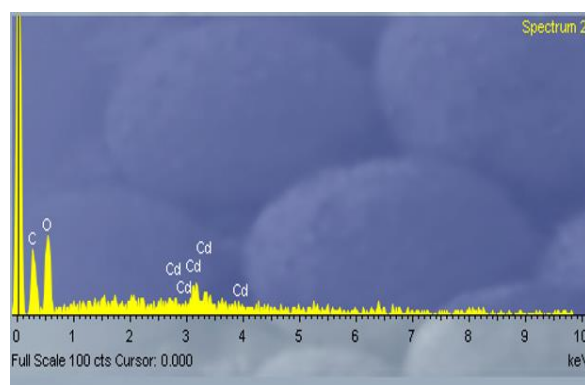


Figura 7.4 b) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 (4000×).

En la Figura 7.5 a) se presenta una fotomicrografía del HCLA saturada con Cd(II) a pH = 6 que se obtuvo a un alto factor de magnificación de 10,000×. Las zonas brillantes se notan claramente y se pueden atribuir al Cd(II) adsorbido o precipitado. Las zonas brillantes se ocasionan por la incidencia del haz de luz sobre Cd(II) adsorbido o precipitado. También, se advierte que hay mayor aglomeración de partículas que en el HCLA sin Cd(II).



a)



b)

Figura 7.5 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 (10000×), **b)** Espectros de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA saturado con Cd(II).

En la Figura 7.6 a) se presenta una fotomicrografía del HCLA saturada con Cd(II) a pH = 7 que se obtuvo a un alto factor de magnificación de 10,000× y se notan claramente las zonas brillantes ocasionadas por el Cd(II). Se realizó un análisis EDS de la superficie del HCLA saturada con Cd(II) a pH = 7 ya que en los experimentos de adsorción que se realizaron a este pH, se observó visualmente la precipitación de un sólido blanquizco sobre la superficie del HCLA. El espectro EDS se exhibe en la Figura 7.6 b) y se distinguen los picos característicos del Cd(II) a los valores de energía de 2.6 y 4 kV y que son característicos del CdCO₃ (Adnan et al., 2019), corroborando la precipitación del Cd(II) como CdCO₃. Por otro lado, comparando las intensidades de los picos del Cd(II) en el espectro EDS del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 (Figura 7.5 b) con los del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 (Figura 7.6b), es importante mencionar que el pico del Cd(II) se intensifica considerablemente en el HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7, corroborando que el Cd(II) se precipita considerablemente sobre HCLA a pH = 7.

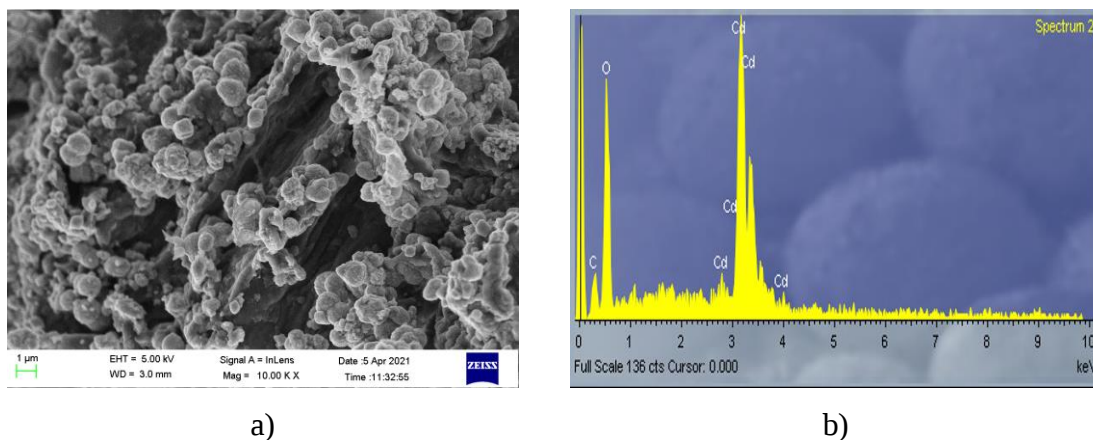


Figura 7.6 a) Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 (10000×), **b)** Espectros de Fluorescencia de Rayos X de la superficie del HCLA saturada con Cd(II).

En la Figura 7.7 se muestran los cristales de CdCO₃ que se formaron en la superficie del HCLA cuando la adsorción se llevó a cabo a pH = 7. La estructura es típica de cristales piramidales de CdCO₃ consistente de cristales de forma tetraédrica arreglados en paralelo. Esta estructura cristalina ha sido reportada para el CdCO₃ (Song et al., 2012).

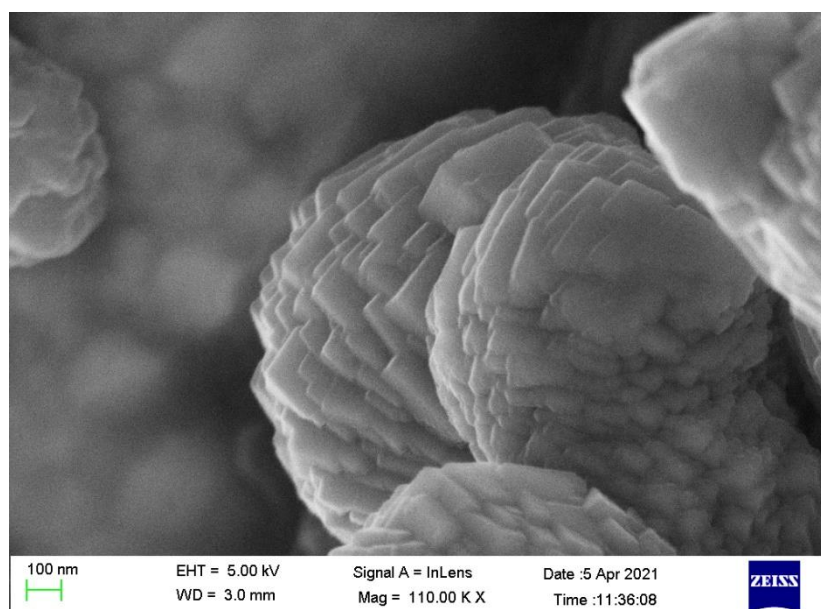


Figura 7.7 Fotomicrografía de partículas de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 ($\times 110000$).

7.1.4 Distribución de la carga superficial y punto isoelectrico

La Figura 7.8 muestra la distribución del potencial Zeta de HCLA, HCLA-AC, y LAN-AC en el intervalo de pH de 2 hasta 12. Como se nota en esta Figura, el punto isoelectrico (pH_{PIE}) es cercano a pH = 2. El pH_{PIE} se refiere al valor de pH en el cual la superficie de un material adsorbente tiene una carga eléctrica neutra. De esta manera, si el pH de la solución se encuentra por debajo del pH_{PIE} , el material se encontrará cargado positivamente y, por el contrario, si el pH de la solución se encuentra por encima del pH_{PIE} , el material tendrá carga negativa. Basándose en lo anterior, los materiales HCLA, HCLA-AC y LAN-AC presentaron una carga superficial negativa en todo el intervalo de pH estudiado y, además, la carga superficial se hizo más negativa aumentando el pH de la solución. Resultados similares se reportaron para biocarbonizados de LAN (Ding et al., 2016; Zhou et al., 2020).

La distribución del potencial Zeta del HCLA, LAN-AC y HCLA-AC como función de la concentración inicial de Cd(II) a pH = 6 se presenta en las Figuras 7.9 a), b) y c) y se observa que la carga superficial negativa se redujo incrementando la concentración inicial o bien la cantidad adsorbida de Cd(II) sobre el material. En el caso del LAN-AC (Ver Figura

7.9 b)) se observa que la carga superficial se reduce mayormente, ya que su capacidad de adsorción es mayor que la del HCLA y esto hace que el material tenga carga más neutra. En la Figura 7.9 c) se nota que el HCLA-AC presenta el mismo comportamiento, pero reduciendo más su carga superficial debido a la mayor cantidad de Cd(II) adsorbido ya que este material posee la mayor capacidad de adsorción de los tres materiales.

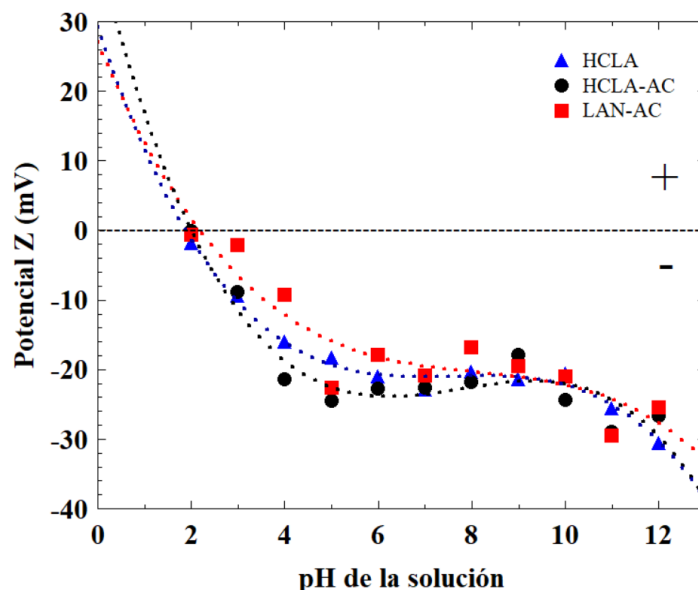


Figura 7.8 Distribución del potencial Zeta HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. Las líneas representan el ajuste polinomial de los datos.

Los resultados de este estudio revelaron que la variación del potencial Zeta a $\text{pH} = 6$ se atribuyen a la atracción electrostática entre el Cd^{2+} y la superficie cargada negativamente del HCLA, LAN-AC y HCLA-AC. El catión Cd^{2+} se está adsorbiendo sobre los sitios catiónicos del material y está balanceando la carga negativa de la superficie.

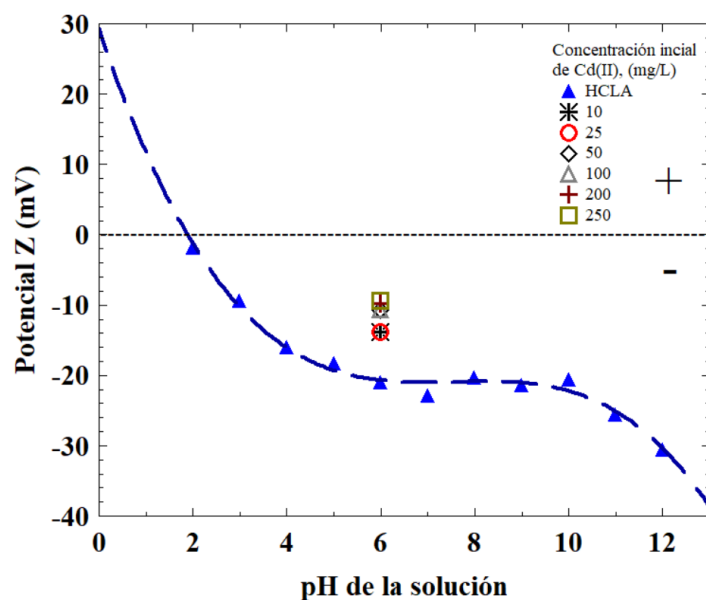


Figura 7.9 a) Distribución del potencial Zeta HCLA como función de la concentración de Cd(II).

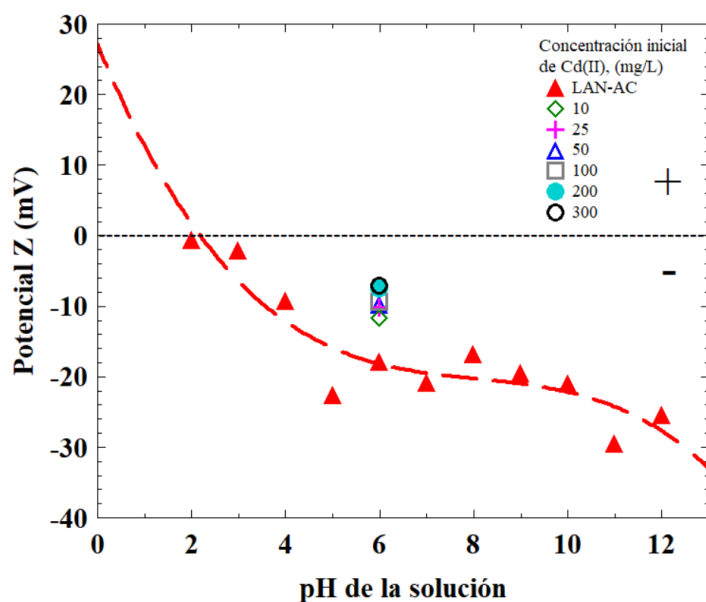


Figura 7.9 b) Distribución del potencial Zeta LAN-AC como función de la concentración de Cd(II).

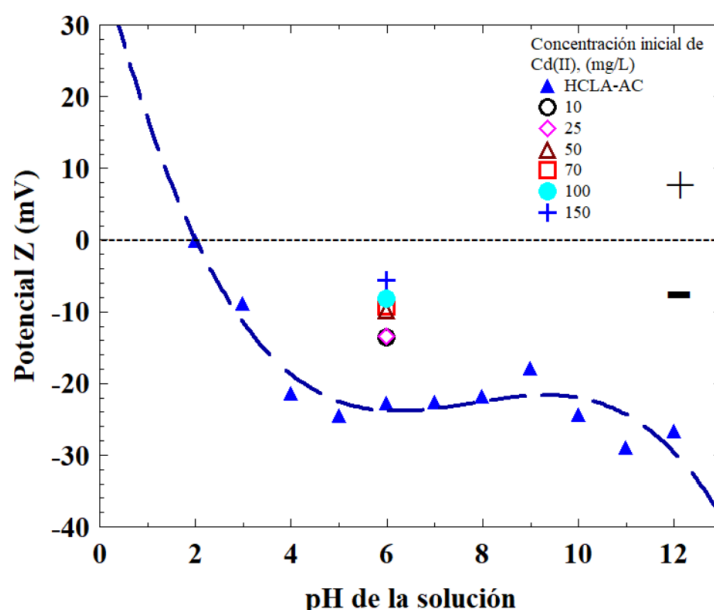


Figura 7.9 c) Distribución del potencial Zeta HCLA-AC como función de la concentración de Cd(II).

7.1.5 Análisis por espectroscopia en el infrarrojo (FTIR)

Los espectros en el infrarrojo del LAN, HCLA y modificados se muestran en la Figura 7.10 en el intervalo de longitud de onda entre 600 y 4000 cm^{-1} . En la Tabla 7.4 se enlistan los valores de longitud de onda y los grupos funcionales característicos para cada material.

Tabla 7.4 Frecuencias características de la longitud de onda de los espectros FTIR del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC.

Material	O-H (3600-2400 cm^{-1})	C-H (3000-2700 cm^{-1})	C=O (1750-1600 cm^{-1})	C-O (1200-1000 cm^{-1})
LAN	3310	2900	1620	1010
LAN-AC	2930	2580	1710	1190
HCLA	3310	2900	1610	1030
HCLA-AC	3310	2900	1710	1030

Los espectros en el FTIR del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se grafican en la Figura 7.10, y se puede notar que presentan una amplia banda de absorción de los grupos O-H en la región de 3600 a 2800 cm^{-1} . La amplitud de esta banda se atribuye a los enlaces de hidrógeno presentes en el material. La banda de absorción de C-H (presente en el intervalo de 3000 - 2700 cm^{-1}) es en ocasiones enmascarada por la banda del O-H; sin embargo, si esta aparece junto con la banda de absorción del grupo C=O (1730 - 1600 cm^{-1}) es clara evidencia de la presencia de los grupos carboxílicos. También, es posible observar una banda de mediana intensidad en el intervalo de 1200 - 1000 cm^{-1} . Esta banda corresponde a los enlaces C-O que también, están presentes en los sitios carboxílicos (R-COOH) (Saufi et al., 2020).

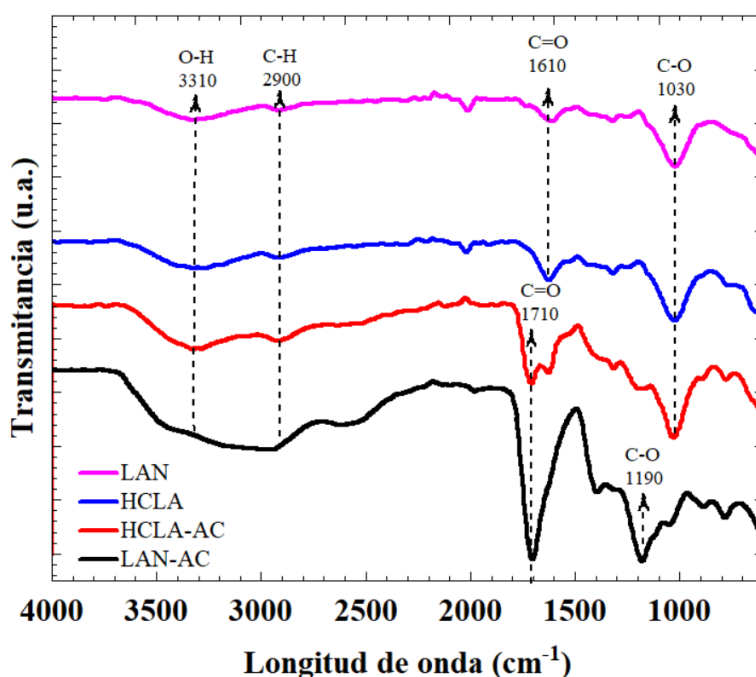


Figura 7.10 Espectro en el infrarrojo del HCLA, LAN, HCLA-AC y LAN-AC.

Además, los espectros del HCLA-AC y LAN-AC presentan un pico en 1710 cm^{-1} con mayor intensidad en la banda de los grupos C=O (Emam et al., 2020). De manera cualitativa, esto indica que estos materiales contienen mayor cantidad de grupos carboxílicos que el LAN y HCLA. Se puede notar un desplazamiento en la banda de 1610 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} , lo cual se debe a los grupos carboxílicos del ácido cítrico que se atribuye a la resonancia del doble enlace C=O del anillo C con el oxígeno unido. La gran densidad electrónica provocada por

la ionización genera una carga negativa sobre el anillo resonante tal como se muestra en la Figura 7.11. Un estudio previo demostró que esta densidad electrónica se suele estabilizar por medio de la formación de complejos de coordinación con cationes divalentes altamente polarizables (Pulicharla y cols., 2017). Por lo tanto, los resultados de este estudio sugieren que la carga negativa sobre el anillo quelante permite la formación de enlaces de coordinación con el ion Cd^{2+} (Ulfa et al., 2019).

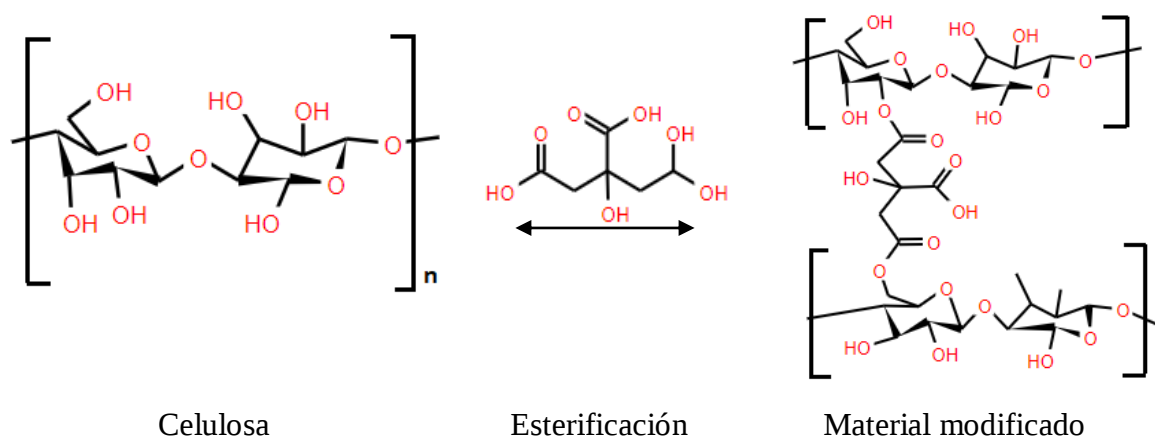


Figura 7.11 Estructura resonante del ácido cítrico.

En la Figura 7.12 se presentan los espectros FTIR del HCLA-AC saturado con Cd(II) a diferentes pH y del HCLA-AC sin Cd(II) , y en la Tabla 7.5 se encuentran las frecuencias de las bandas características de estos espectros. Se observa que las bandas del espectro del HCLA son muy similares a las de los espectros de HCLA que contiene Cd(II) a pesar de la diferencia de pH. Es muy notorio que la banda del C=O a 1700 cm^{-1} del HCLA-AC sin Cd(II) se desplazó a 1550 cm^{-1} en HCLA-AC saturado con Cd(II) a diferentes pH. Esta banda corresponde a los grupos carboxílicos y se observa que esta banda en el HCLA-AC sin Cd(II) tiene cualitativamente una mayor intensidad, corroborando que el Cd(II) se adsorbe interactuando con los grupos carboxílicos de la superficie (Emam y cols., 2020).

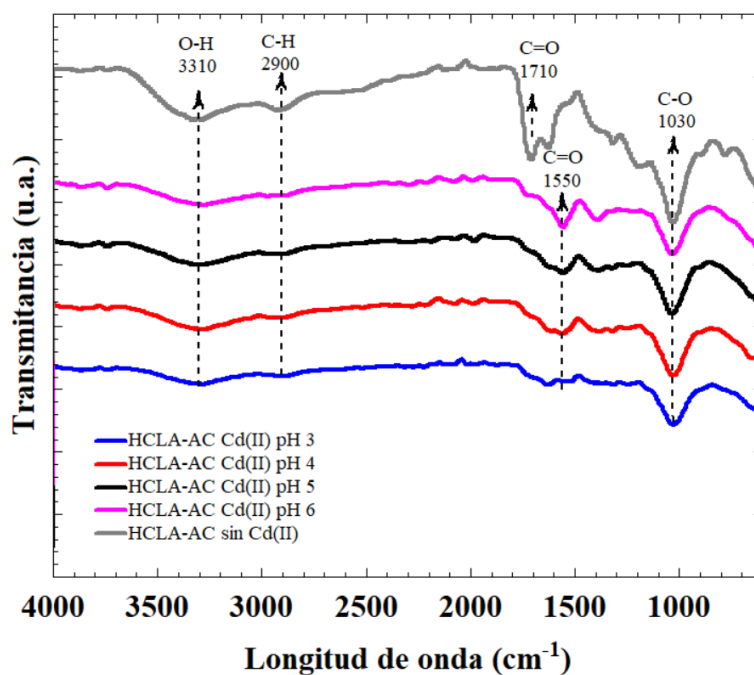


Figura 7.12 Espectros en el infrarrojo de HCLA-AC saturada con Cd(II) a diferentes pH y HCLA-AC sin Cd(II).

Tabla 7.5 Frecuencias de la longitud de onda de los espectros FTIR del HCLA-AC saturado con Cd(II) a diferentes pH iniciales.

Material saturado con Cd(II)	O-H (3600-2400 cm ⁻¹)	C-H (3000-2700 cm ⁻¹)	C=O (1750-1600 cm ⁻¹)	C-O (1300-1000 cm ⁻¹)
HCLA-AC pH= 3	3310	2900	1550	1030
HCLA-AC pH= 4	3310	2900	1550	1030
HCLA-AC pH= 5	3310	2900	1550	1030
HCLA-AC pH= 6	3310	2900	1550	1030
HCLA-AC pH= 7	3310	2900	1550	1030

Los espectros de FTIR del HCLA saturado con Cd(II) a pH de 6 y 7 se muestran en la Figura 7.13. Estos materiales se analizaron ya que, en los experimentos de adsorción, el Cd(II) se precipitó principalmente a pH = 7. En estos espectros se distinguen las frecuencias características de los grupos funcionales que ya se discutieron anteriormente. En el espectro del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 se distingue una banda muy intensa a 1390 cm^{-1} y ninguno de los otros materiales exhibe esta banda. Esta banda corresponde a la vibración de tensión del CO_3^{2-} y Song y cols. (2012) analizaron cristales de CdCO_3 y reportaron esta misma banda a la frecuencia de 1400 cm^{-1} , corroborando la existencia de la precipitación del CdCO_3 en la superficie del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7.

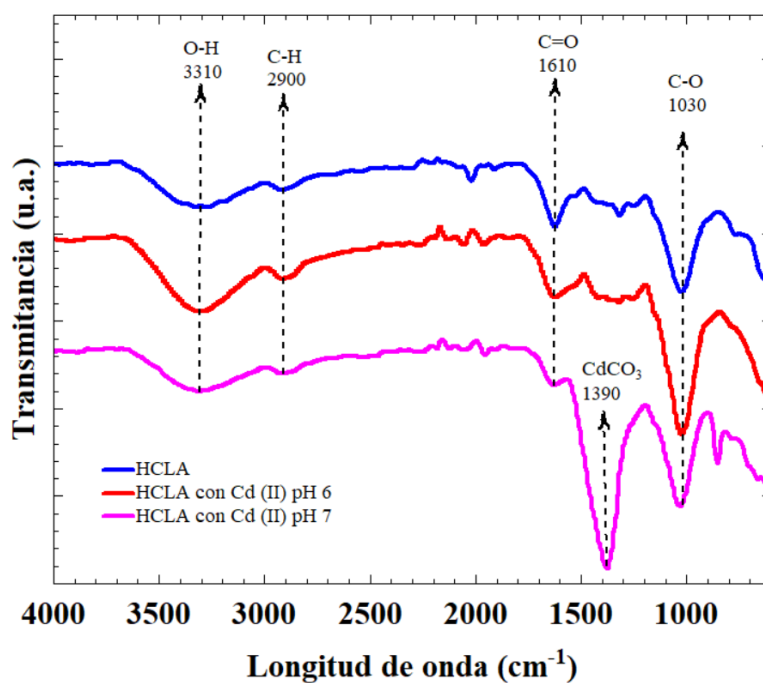


Figura 7.13 Espectro en el infrarrojo del HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 y pH = 7 y HCLA.

7.1.6 Análisis termogravimétrico

Las curvas de pérdida y velocidad de pérdida de peso de los análisis termogravimétricos (TGA/DTG) de LAN y HCLA se muestran en la Figura 7.14 y se puede percibir que la pérdida de peso de LAN y HCLA ocurrió en tres etapas. La primera etapa corresponde a una pérdida de humedad y volatilización de materiales volátiles muy ligeros, que contiene el material, aproximadamente 5 % en el intervalo de temperatura ambiente hasta

120 °C, el cual se atribuye principalmente al agua adsorbida sobre la superficie externa de LAN y HCLA (Saufi et al., 2020). Posteriormente, se observa otra pérdida de peso entre 120 y 400 °C de aproximadamente el 50 %, y 55 % para el LAN y HCLA, respectivamente. Esto se puede atribuir a la oxidación térmica de los componentes orgánicos de la muestra o a la descomposición/combustión de los compuestos ligeros y carbohidratos como la celulosa o la hemicelulosa. En la literatura técnica se ha reportado que la hemicelulosa se descompone primero, enseguida la celulosa y para finalizar la lignina que es un compuesto de estructura más estable con mayor peso molecular (Gao et al., 2013; Cárdenas-Aguilar y cols., 2019). La última pérdida de peso entre 600 y 700 °C se debe a la reacción de Boudouard y se atribuye a la oxidación térmica del carbono residual. La pérdida total de peso es de 78 % hasta una temperatura de 800 °C, comprobando que el material está formado principalmente por C, H y O. El máximo de la curva de velocidad de pérdida de peso del LAN ocurre a 280 °C y se desplaza a 320 °C para el HCLA. Esto indica que el HCLA es una estructura más estable térmicamente ya que en la hidrocarbonización del HCLA se carbonizaron los compuestos menos estables (Saufi et al., 2020).

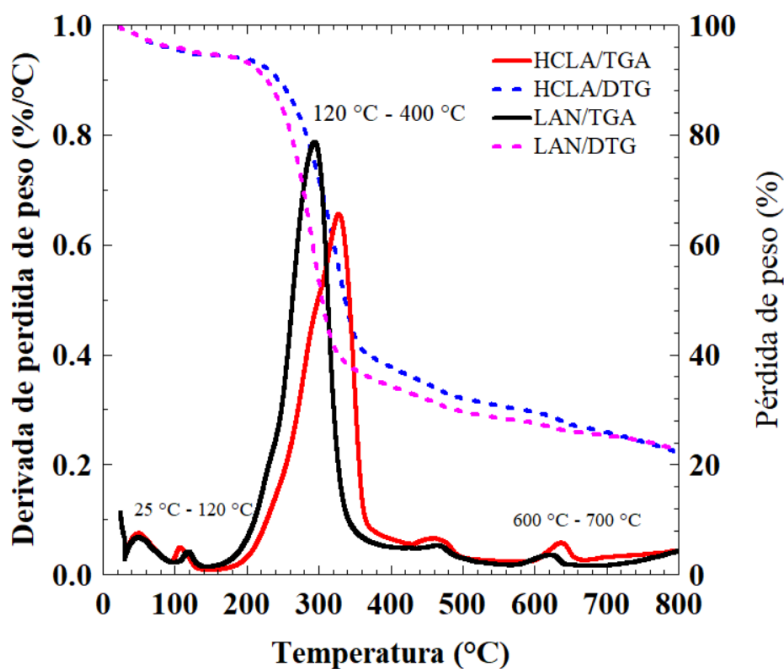


Figura 7.14 Análisis TGA y DGT de LAN y HCLA.

7.1.7 Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X (XRD) se utiliza para identificar las fases de cristalinas presentes en un material. Los espectros de DRX de HCLA y HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 se muestra en las Figuras 7.15 a) y b), respectivamente.

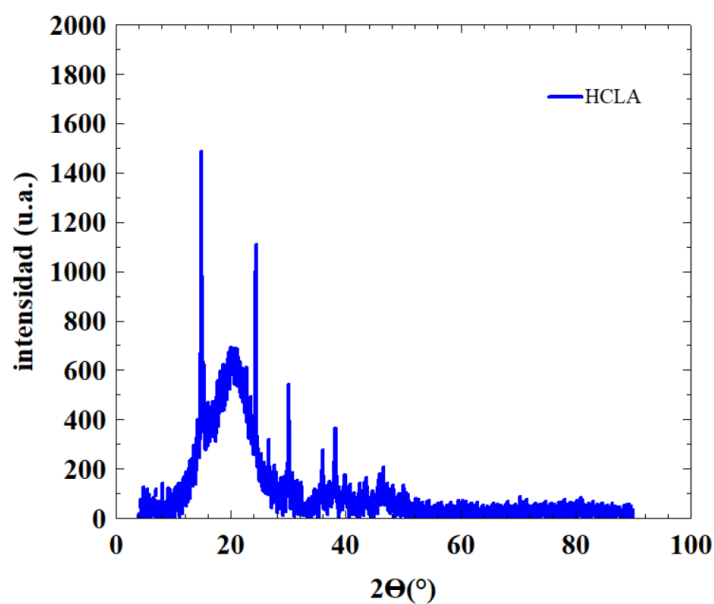


Figura 7.15 a) Difractograma de rayos X de HCLA.

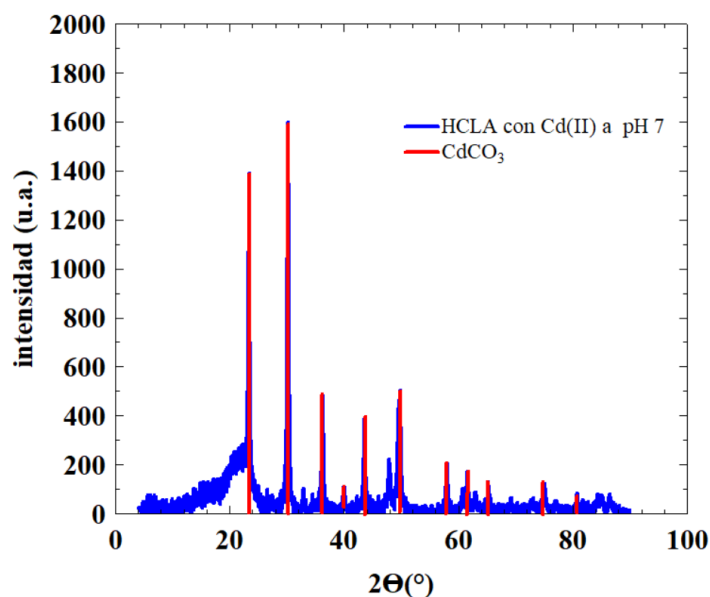


Figura 7.15 b) Difractograma de rayos X de HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7.

El DRX del HCLA revela que su estructura es muy amorfa y que contiene sustancias cristalinas. Por otro lado, el DRX del HCLA con Cd(II) a pH = 7 corrobora la presencia de una fase cristalina de CdCO_3 y confirma que el Cd^{2+} se precipita sobre la superficie del HCLA durante la adsorción a pH = 7. Resultados similares fueron reportados para la adsorción de Pb^{2+} sobre un material adsorbente sintetizado a partir de la modificación química de LAN con ácido cítrico, y se encontró que se formó un precipitado de PbCO_3 (Zhou et al., 2020).

7.2 Equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre los materiales adsorbentes se interpretaron por los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson. La determinación de los parámetros que mejor ajustaron los datos se realizó empleando una función de optimización por mínimos cuadrados. Los valores de los parámetros, así como los porcentajes de desviación promedio correspondientes al ajuste de cada modelo y para todas las condiciones experimentales se muestran en las Tablas 6.28-6.39. Cabe destacar que la elección del modelo que mejor ajustó los datos experimentales es el cual presentó el menor porcentaje de desviación promedio. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción abarcan 32 casos de diferentes condiciones experimentales tales como materiales adsorbentes, temperatura, fuerza iónica, pH y metales adsorbidos. Los porcentajes de desviación de los 32 casos variaron entre 2.02 y 38.8 % para la isoterma de Freundlich, entre 0.79 y 38.8 % para el modelo de Langmuir y entre 0.91 y 30 % para el modelo de Redlich-Peterson. No obstante, los principios en los que se fundamenta cada modelo de isoterma de adsorción no necesariamente corroboran el mecanismo por el cual ocurre la adsorción. Los resultados de ajuste revelaron que el modelo de Freundlich interpreto mejor 8 casos, el de Langmuir 8 casos y el de Redlich-Peterson 16 casos de los 32 casos de condiciones experimentales. Finalmente, los porcentajes de desviación de las 32 isothermas de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC en diferentes condiciones experimentales (pH, fuerza iónica y temperatura) que mejor interpretaron los datos variaron entre 0.91 y 30 %, por tanto, se decidió seleccionar el modelo de Redlich-Peterson

7.2.1 Efecto del tipo del adsorbente sobre la capacidad para adsorber Cd(II) en solución acuosa

Con el fin de comparar las capacidades de LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC para adsorber Cd(II) se realizaron experimentos de adsorción a las condiciones de $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$ y $I = 0.01\text{ N}$. Las isotermas de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se graficaron en la Figura 7.16, y se nota que las capacidades máximas de adsorción de cada material decrecieron en el orden siguiente: $\text{HCLA-AC} > \text{LAN-AC} > \text{HCLA} > \text{LAN}$. A una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 600 mg/L , se calcularon las capacidades de HCLA-AC, LAN-AC, HCLA y LAN para adsorber Cd(II) y fueron de 155, 120, 70 y 59 mg/g , respectivamente. Se seleccionó esta concentración ya que se cuentan con datos experimentales de las isotermas de todos los adsorbentes a concentraciones ligeramente mayores de este valor y, además, casi se alcanza el máximo de la capacidad de adsorción.

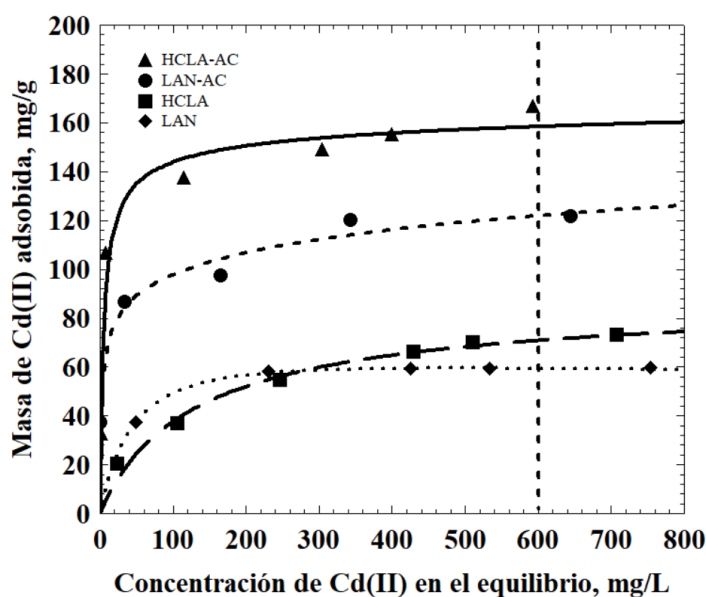


Figura 7.16 Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre LAN, HCLA, LAN-AC y HCLA-AC a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.01\text{ N}$ y $\text{pH} = 6$. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

Las diferencias de las capacidades de adsorción se pueden atribuir a las propiedades fisicoquímicas de los materiales, recordando que el HCLA-AC presentó mayor concentración de sitios activos con 9.7 meq/g seguido del LAN-AC con 8.8 meq/g , el HCLA con 0.60 meq/g y el LAN con 0.56 meq/g . El LAN es un material con capacidad de adsorción

satisfactoria, pero no se estudió el efecto de las condiciones de adsorción en su capacidad de adsorción ya que posee menor capacidad de adsorción que los materiales HCLA-AC, LAN-AC y HCLA.

7.2.2 Efecto del pH en la capacidad de adsorción

El efecto de pH sobre la capacidad de adsorción del HCLA se analizó a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.01\text{ N}$ y pH de 3, 4, 5, 6, 6.5 y 7 para el Cd(II). Los resultados de este efecto se presentan en las Figuras 7.17 a) y b), y se observa que la capacidad de adsorción del HCLA disminuye significativamente reduciendo el pH de la solución. Por ejemplo, a una concentración de Cd(II) al equilibrio de 600 mg/L, la capacidad de adsorción es de 12.8, 42.6, 63.1, 69.4, y 78.5 mg/g a pH de 3, 4, 5, 6 y 6.5, respectivamente. Se nota que la capacidad de adsorción se reduce 1.1 y 6.1 veces al disminuir el pH de la solución de pH 6.5 a 6 y de 6.5 a 3, respectivamente. El efecto de pH sobre la capacidad del HCLA para adsorber Cd(II) se puede analizar usando el diagrama de especiación del Cd(II) (Ver Figura 2.1). En este diagrama se nota que el Cd(II) se encuentra predominantemente en la solución como Cd^{+2} a pH menores de 7. El Cd(II) puede formar hidrocomplejos y precipitados a pH mayores de 7. Es importante recordar que la superficie del HCLA está cargada negativamente a pH mayores de 2. El incremento de la capacidad de adsorción del HCLA se puede explicar recordando que existe atracción electrostática entre la carga negativa de la superficie del HCLA y el Cd^{2+} en solución acuosa. Al aumenta el pH de la solución, se incrementa la carga negativa superficial y se intensifica la magnitud de la atracción entre la superficie del material y la especie Cd^{2+} , favoreciendo la adsorción.

En la Figura 7.17 b) se ilustra la isoterma adsorción de Cd(II) a pH = 7 y la máxima capacidad de adsorción del HCLA es de 590 mg/g. Esta capacidad de adsorción es muy elevada comparada con las que se presentan a pH menores. Previamente, los análisis DRX, FTIR y MEB demostraron que el Cd^{2+} se precipitó como CdCO_3 en la superficie del HCLA a pH = 7. Esto revela que no es adsorción de Cd(II) sino sorción o retención de Cd(II) sobre HCLA a pH = 7.

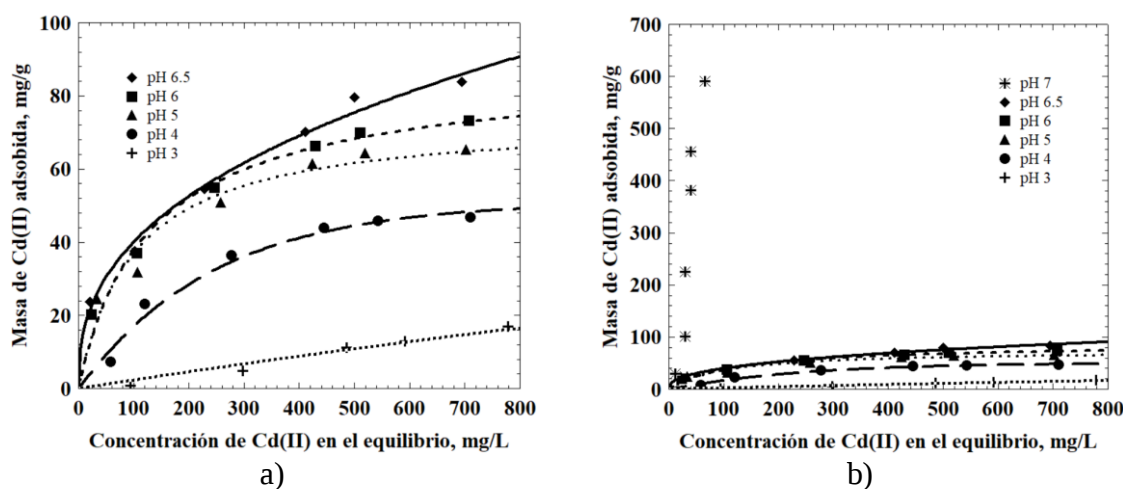


Figura 7.17 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I = 0.01\text{ N}$. Intervalo de pH de 3 - 6.5 **a)** y de 3 - 7.0 **b)**. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

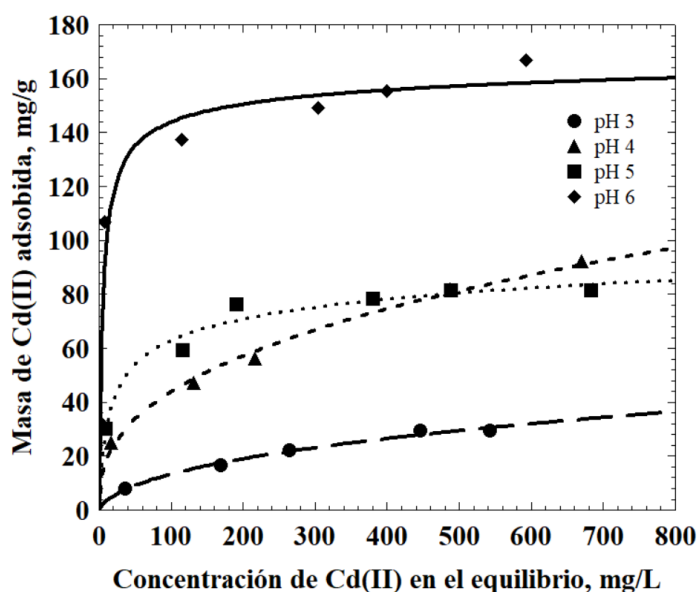


Figura 7.18 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre HCLA-AC a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I = 0.01\text{ N}$. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

El efecto del pH en la capacidad del HCLA-AC para adsorber Cd(II) se estudió a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.01\text{ N}$ y pH de 3, 4, 5 y 6, y este se presentan en la Figura 7.18. El comportamiento de capacidad de adsorción del HCLA-AC con respecto al pH muestra la misma tendencia que la capacidad del HCLA, pero el HCLA-AC posee una mayor capacidad de adsorción. A

una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 600 mg/L, la capacidad del HCLA-AC es de 155.2 mg/g siendo 1.9 y 5.2 veces mayor cuando se disminuye el pH de la solución de pH 6 a 5 y de 6 a 3, respectivamente.

En la Figura 7.19 se grafica la dependencia de la capacidad de adsorción del LAN-AC con respecto al pH de la solución. De la misma forma que en los otros materiales, la capacidad de adsorción se incrementó aumentando el pH. A una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 600 mg/L, capacidad de adsorción del LAN-AC fue de 120 mg/g a pH = 6, y decrece 1.6 veces reduciendo el pH de 6 a 5 y 5.1 veces reduciendo el pH de 6 a 3. Resultados similares han sido reportados por Ding et al. (2016) y Malik (2007) para la adsorción de Cd(II) sobre LAN.

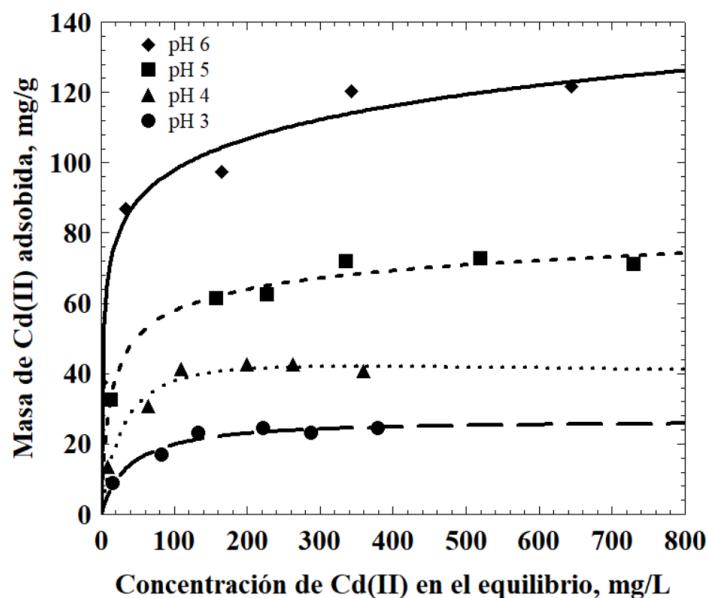


Figura 7.19 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre LAN-AC a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I = 0.01\text{ N}$. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

7.2.3 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre la especie en solución y el catión metálico que se encuentra adsorbido sobre el material y por esta razón, es dependiente de la temperatura. Esta dependencia del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA se determinó efectuando experimentos de equilibrio de adsorción a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C, y manteniendo el pH de la solución constante a pH = 6. El efecto de la temperatura en la capacidad del HCLA para adsorber Cd(II) se muestra en la Figura 7.20, y se observa que la temperatura no afecta la capacidad de adsorción a concentraciones de Cd(II) al equilibrio menores a 20 mg/L; sin embargo, a concentraciones mayores de 100 mg/L, se aprecia que la capacidad de adsorción aumenta incrementando la temperatura. El incremento de la capacidad de adsorción fue en promedio 1.4 y 1.1 veces aumentando la temperatura de 15 a 25 °C y de 25 a 35 °C.

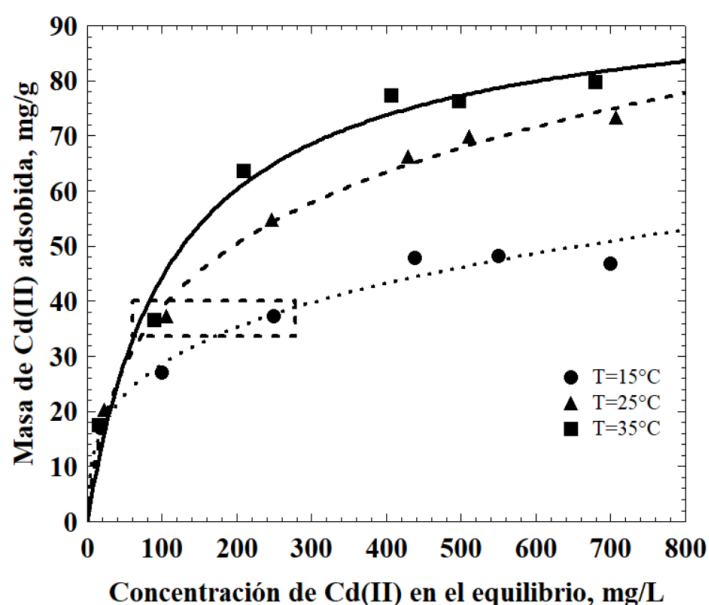


Figura 7.20 Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N y diferentes temperaturas. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

El calor de adsorción a una misma masa de Cd(II) adsorbido, pero a diferentes temperaturas se le conoce como calor isostérico de adsorción, y se estima mediante la ecuación siguiente (Duong et al., 1998).

$$(\Delta H_{\text{ads}})_q = \frac{R \ln \frac{C_2}{C_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (7.1)$$

$(\Delta H_{\text{ads}})_q$ = Calor isostérico de adsorción, J/mol.

R = Constante universal de los gases ideales, 8.314 J/mol K.

C_1 = Concentración de Cd(II) a T_1 a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L.

C_2 = Concentración de Cd(II) a T_2 a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L.

T_1 = Temperatura a las condiciones 1, K.

T_2 = Temperatura a las condiciones 2, K

A una masa de Cd(II) adsorbido sobre el HCLA de $q = 37$ mg/g, las concentraciones de Cd(II) en el equilibrio fueron $C_1 = 250$ mg/L y $C_2 = 90$ mg/L, a las temperaturas de $T_1 = 288.15$ K y $T_2 = 308.15$ K, respectivamente. El calor isostérico calculado con la ecuación (7.1) fue de 37.71 KJ/mol. Este resultado indica que la adsorción de Cd(II) sobre HCLA es un proceso endotérmico. En los procesos endotérmicos, el equilibrio se favorece aumentando la temperatura. Esto explica por qué la capacidad de adsorción se incrementó con la temperatura. La capacidad de adsorción se incrementó con la temperatura ya que una mayor cantidad de los iones de Cd^{2+} en solución poseían mayor energía cuando se aumentó la temperatura, y entonces mayor cantidad de iones Cd^{2+} tienen la energía suficiente para adsorberse en la superficie del HCLA.

El comportamiento de las capacidades de adsorción de HCLA-AC y LAN-AC con respecto a la temperatura se muestran en la Figuras 7.21 a) y b) y se notó un efecto anómalo en ambos materiales ya que la capacidad de adsorción decreció con respecto a la temperatura en el orden siguiente $25^\circ\text{C} > 15^\circ\text{C} > 35^\circ\text{C}$: es decir que la mayor y menor capacidad ocurre a 25 y 35 $^\circ\text{C}$. En general se esperaba que estos materiales tuvieran la misma tendencia que HCLA. Este comportamiento se explica considerando que los materiales HCLA-AC y LAN-AC se disuelven levemente cuando se contactan con la solución acuosa a $T = 35^\circ\text{C}$. Esta suposición se corrobora determinando el carbón orgánico total (TOC) en solución acuosa a

una temperatura de 35 °C. Los datos del TOC fueron que el TOC al inicio y al final del experimento del equilibrio de adsorción fueron de 1.5 mg/L y 111 mg/L, respectivamente. Esto se corrobora que grupos funcionales de los materiales adsorbentes HCLA-AC y LAN-AC se disolvieron levemente en la solución ocasionando la disminución de la capacidad de adsorción de Cd(II) a $T = 35\text{ °C}$.

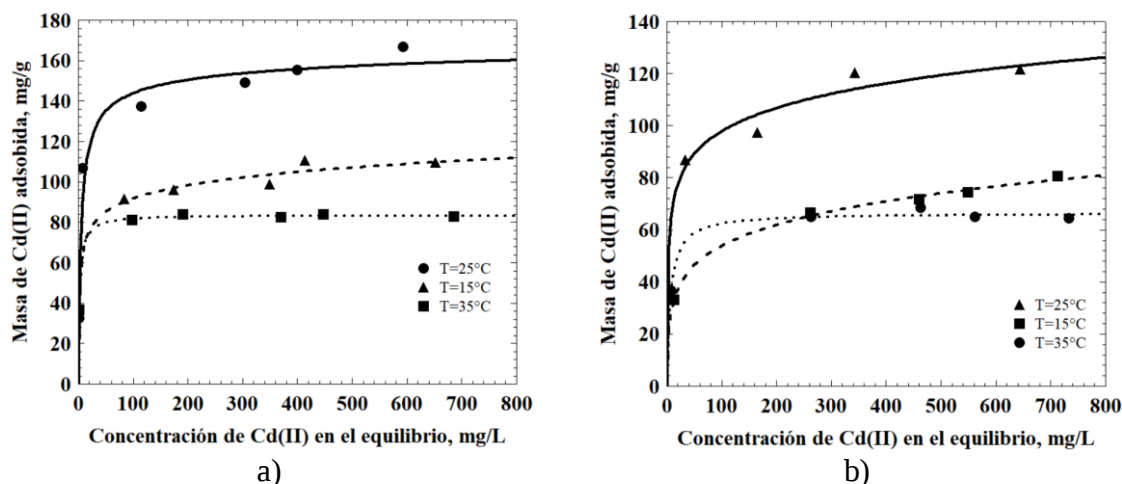


Figura 7.21. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre **a) HCLA-AC** y **b) LAN-AC** a pH = 6, $I = 0.01\text{ N}$ y diferentes temperaturas. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

7.2.4 Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción

Se investigó la influencia de la fuerza iónica de la solución sobre la capacidad de los materiales para adsorber Cd(II). Se encontró que la presencia de otros iones afecta significativamente la capacidad de adsorción del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. Los resultados de este efecto se ilustran en las Figuras 7.22, 7.23 y 7.24. En la Figura 7.22 se puede percibir que la capacidad del HCLA para adsorber Cd(II) disminuye considerablemente al incrementar la fuerza iónica de la solución de 0.01 a 0.5 N. Por ejemplo, a una concentración de Cd(II) al equilibrio de 600 mg/L, Q_{600} es de 69.4, 50.5 y 30.2 mg/g para una fuerza iónica de 0.01, 0.1 y 0.5 N, respectivamente. Este resultado evidencia que la capacidad de adsorción del HCLA decreció 2.3 veces cuando la fuerza iónica se incremento de 0.01 N a 0.5 N. En el caso del HCLA-AC (Ver Figura 7.23), la Q_{600} también se redujo de 155.2 y 79.5 mg/g cuando la fuerza iónica aumento de 0.01 N a 0.5 N. Esto significa que la capacidad del HCLA-AC se redujo 1.9 veces. De la misma forma, la capacidad de adsorción

del LAN-AC (Ver Figura 7.24) disminuyó considerablemente acrecentando la fuerza iónica de 0.01 N a 0.5 N. La Q_{600} del LAN-AC fue de 120.2 y 59.2 mg/g para las fuerzas iónicas de 0.01 y 0.5 N, correspondientemente, por la tanto, la capacidad del LAN-AC se redujo 2 veces.

La disminución de la capacidad de adsorción aumentando la fuerza iónica se puede atribuir a que las atracciones electrostáticas entre el catión Cd^{2+} y la superficie cargada negativamente de los materiales, se reduce ya que los cationes Na^+ y H^+ de la solución compiten con el Cd^{2+} por los mismos sitios ácidos y de esta forma balancean la carga negativa de la superficie del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC y ocasionando una disminución de la atracción electrostática.

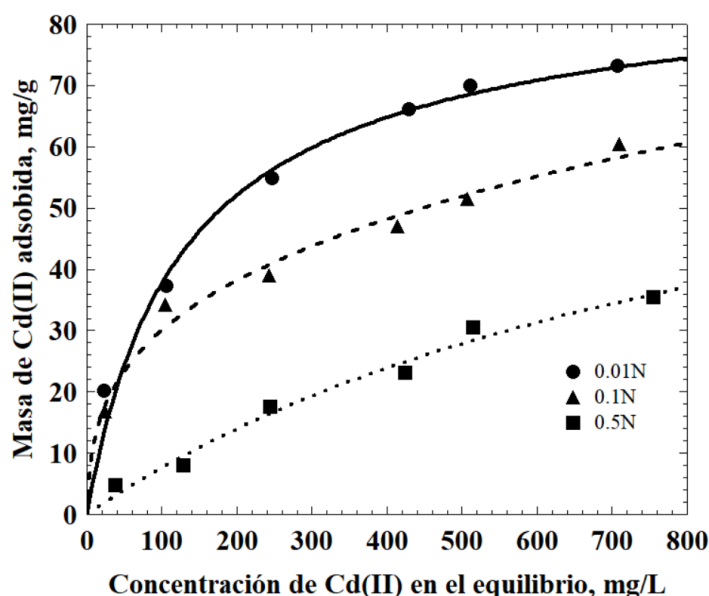


Figura 7.22 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6 y T= 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

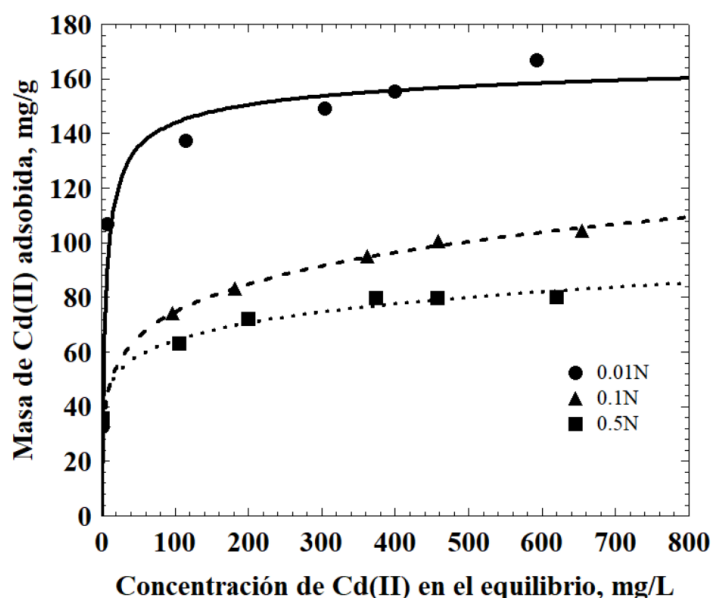


Figura 7.23 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6 y T = 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

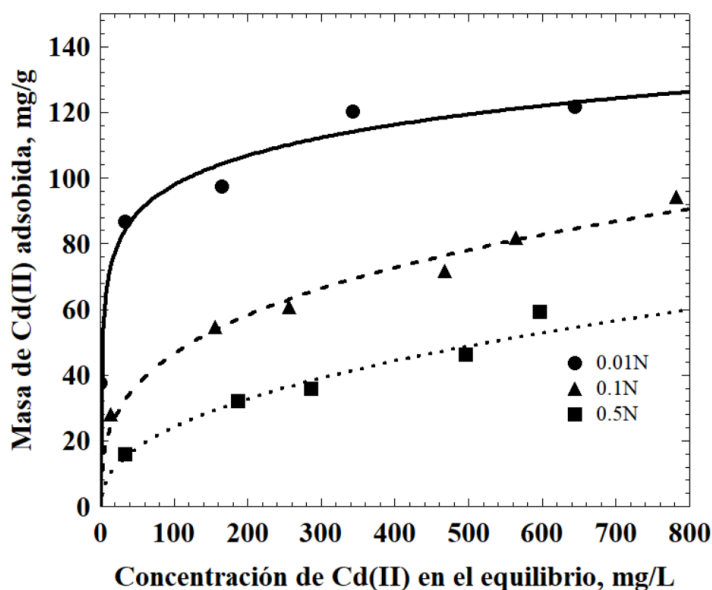


Figura 7.24 Efecto de fuerza iónica en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6 y T = 25 °C. Las líneas representan el modelo de Redlich-Peterson.

7.2.5 Reversibilidad de la adsorción de Cd(II)

La reversibilidad de la adsorción de Cd(II) se analizó efectuando experimentos de adsorción-desorción. En la etapa de adsorción el HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se

contactaron con una solución de una cierta concentración inicial de cadmio C_0 , y la concentración inicial de Cd(II) se redujo hasta C_e , cuando se alcanzó el equilibrio. La cantidad de Cd(II) adsorbido aumentó de 0 a q_e . En la etapa de desorción, los materiales adsorbentes saturados con Cd(II) ($q_0 = q_e$) se agregaron a una solución que no contenía Cd(II) ($C = 0$) y se dejaron en contacto hasta que alcanzaron nuevamente el equilibrio. El Cd(II) se desorbió del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC y en la desorción, la concentración de Cd(II) en la solución desorbente aumentó de 0 a C_e' y la masa de Cd(II) adsorbido se redujo de q_0 a q_e' . En la Figura 7.25 a) se ilustran las etapas de adsorción (pH= 6) y desorción (pH= 6) del HCLA a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. El punto A (C_0 , $q = 0$) y B (C_e , q_e) denotan el inicio y el equilibrio de la etapa de adsorción, respectivamente, y los puntos D ($C = 0$, q_0) y E (C_e' , q_d) corresponden al inicio y equilibrio de la etapa de desorción, respectivamente. La adsorción es reversible cuando el equilibrio de desorción se encuentra sobre la isoterma de adsorción. El punto E corresponde al caso en que la adsorción no es completamente reversible mientras que el punto F representa el caso de adsorción reversible.

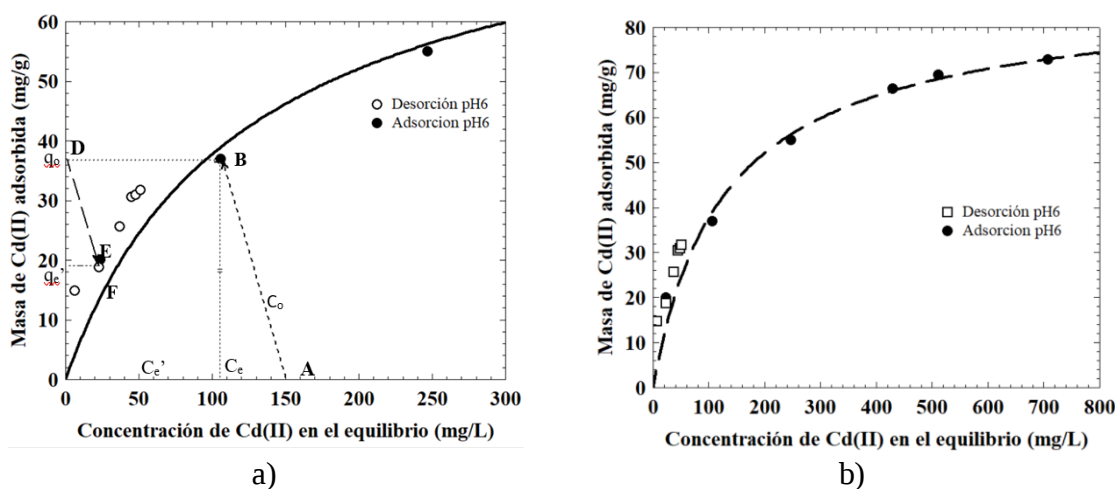


Figura 7.25 a) Ilustración del proceso de adsorción (pH= 6) y desorción (pH = 6) del Cd(II) presente en solución acuosa a $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. **b)** proceso de adsorción pH= 6 y desorción pH = 6 del Cd(II) presente en solución acuosa sobre HCLA a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 7.25 b) se muestra la isoterma de adsorción (pH = 6) y de desorción (pH =6) sobre el HCLA a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observa que los datos del equilibrio de desorción no se encuentran sobre la isoterma de adsorción, revelando que parte del Cd(II) adsorbido se

desorbió, pero la adsorción no es completamente reversible. Los datos del equilibrio de adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6 para HCLA-AC se presentan en la Figura 7.26 a). En este caso, buena parte del Cd(II) adsorbido se desorbió, pero la adsorción no es reversible. Este resultado es obvio ya que los datos del equilibrio de desorción a pH = 6 no están sobre la isoterma de adsorción a pH = 6 sino están por encima de la isoterma de adsorción a pH = 6. Los resultados de desorción para el LAN-AC se muestran en la Figura 7.26 b) en la cual se observa que los datos del equilibrio de desorción no se encuentran sobre la isoterma de adsorción, y está más alejada a comparación de HCLA y HCLA-AC revelando que parte del Cd(II) adsorbido se desorbió, pero la adsorción no es reversible.

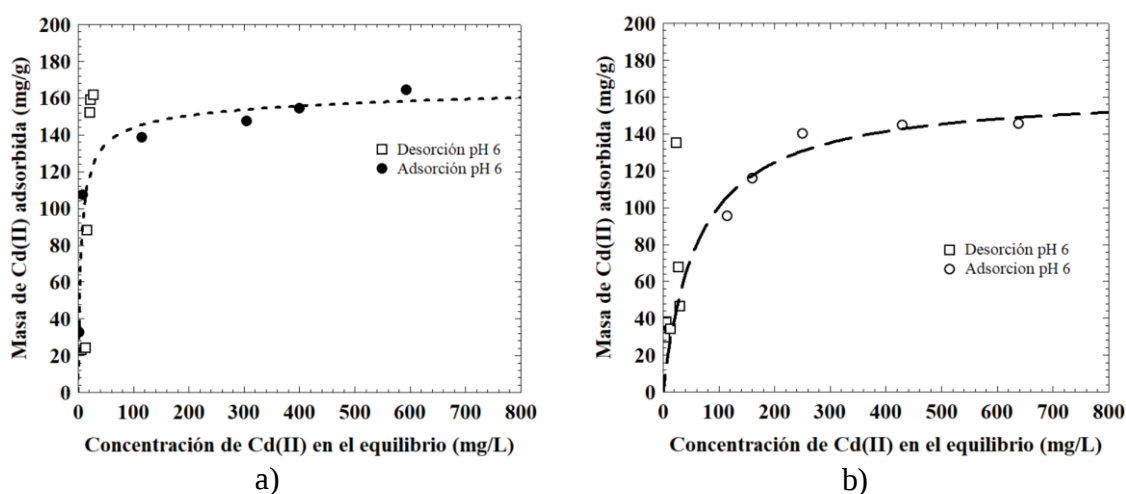


Figura 7.26 a) Adsorción (pH = 6) y desorción (pH = 6) del Cd(II) presente en solución acuosa sobre HCLA-AC a T = 25 °C. **b)** Adsorción pH = 6 y desorción pH = 6 del Cd(II) presente en solución acuosa sobre LAN-AC a T = 25 °C.

El porcentaje de desorción se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Desorción} = \frac{q_0 - q_d}{q_0 - q_{e,\text{rev}}} \times 100 \% \quad (7.2)$$

q_d = Cantidad de Cd(II) que permaneció adsorbida al final del experimento de desorción si la desorción fue reversible, mg/g.

Los valores de q_0 , q_d , $q_{e,\text{rev}}$, así como los porcentajes de desorción, se presentan en la Tabla 7.6. El valor de $q_{e,\text{rev}}$ se determinó por un balance de masa (Ecuación 5.13) y el modelo

de la isoterma de adsorción de Redlich-Peterson. El porcentaje de desorción promedio (%DesProm) es el promedio aritmético de todos los valores del % Desorción y es de 80.7 y 80.3 y 30.6 para el Cd(II) adsorbido sobre HCLA, HCLA-AC y LAN-AC.

Tabla 7.6 Porcentajes de desorción de los experimentos de adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA, HCLA-AC y LAN-AC a T= 25 °C. Adsorción pH = 6 y desorción pH = 6.

Material	Experimento No.	q_{e0} (mg/g)	q_d (mg/g)	$q_{e,rev}$ (mg/g)	% Desorción	%DesProm
HCLA	HC-D6-1	20.0	14.8	8.80	46.6	80.7
	HC-D6-2	37.0	18.7	15.5	84.8	
	HC-D6-3	55.0	25.6	21.5	87.6	
	HC-D6-4	66.4	30.5	25.0	86.6	
	HC-D6-5	69.4	30.9	26.0	88.9	
	HC-D6-6	72.8	31.7	27.0	89.7	
HCLA-AC	HCAC-D6-1	32.5	27.9	31.4	100	80.3
	HCAC-D6-2	107	96.1	99.0	100	
	HCAC-D6-3	138	125	120	72.0	
	HCAC-D6-4	147	130	124	74.2	
	HCAC-D6-5	154	136	127	68.5	
	HCAC-D6-6	164	142	131	68.3	
LAN-AC	LAC-D6-1	34.2	31.8	25.1	26.3	30.6
	LAC-D6-2	95.4	90.7	63.5	14.9	
	LAC-D6-3	115	104	74.1	26.7	
	LAC-D6-4	140	121	85.4	34.8	
	LAC-D6-5	144	122	87.9	39.5	
	LAC-D6-6	145	121	87.7	41.6	

7.2.6 Relación entre la capacidad de adsorción y las concentraciones de los sitios ácidos

En las Figuras 7.27 y 7.28 se grafican las capacidades de adsorción Q_{600} contra las concentraciones de los sitios carboxílicos y los sitios ácidos totales presentes en los materiales. La Q_{600} se expresó en términos de meq/g para relacionar la capacidad de adsorción con la concentración de sitios ácidos presentes en la superficie de los materiales (meq/g). La relación entre la capacidad de adsorción Q_{600} y la concentración de sitios carboxílicos (C_{Ca}) se presenta en la Figura 7.27 y se observa que la capacidad de adsorción aumenta incrementando la concentración de sitios carboxílicos. Los datos de Q_{600} vs. C_{Ca} se ajustaron con la ecuación linear siguiente:

$$Q_{600} = 0.254 \times C_{Ca} + 1.186 \quad (7.1)$$

Se considera que la ecuación linear anterior representa adecuadamente la relación entre Q_{600} y C_{Ca} . Además, se graficó la diagonal $Q_{600} = C_{Ca}$ que representa la condición de que todos los sitios carboxílicos están ocupados por Cd(II) adsorbido en la superficie de los materiales. En la Figura 7.27 se observa que algunos datos experimentales están abajo y otros están por encima de la diagonal. Los datos que están encima por la diagonal son aquellos en que la capacidad de adsorción es mayor que la concentración de sitios carboxílicos y los que están por debajo son lo opuesto. En el caso de los materiales modificados con AC resulta evidente que la capacidad de adsorción es mayor que la concentración de sitios carboxílicos presentes en los materiales, indicando que el Cd(II) no solo se está adsorbiendo en los sitios carboxílicos.

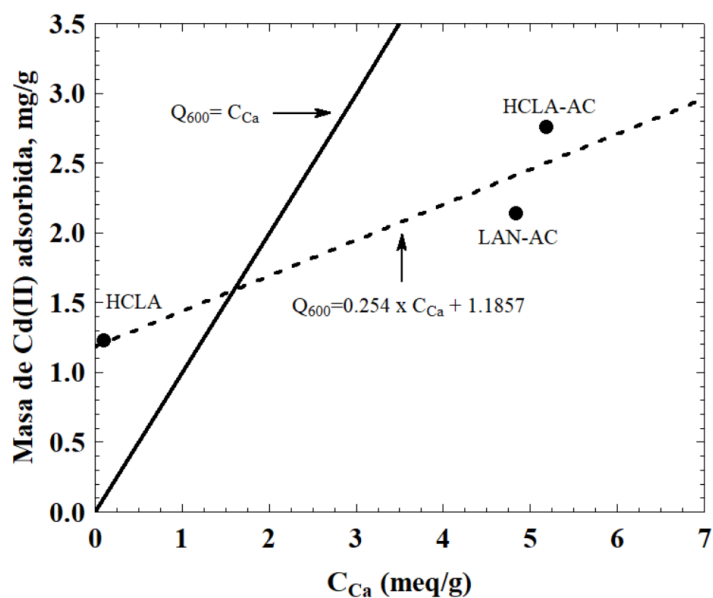


Figura 7.27 Dependencia de la capacidad de adsorción de HCLA, LAN-AC y HCLA-AC con respecto a las concentraciones de los sitios carboxílicos.

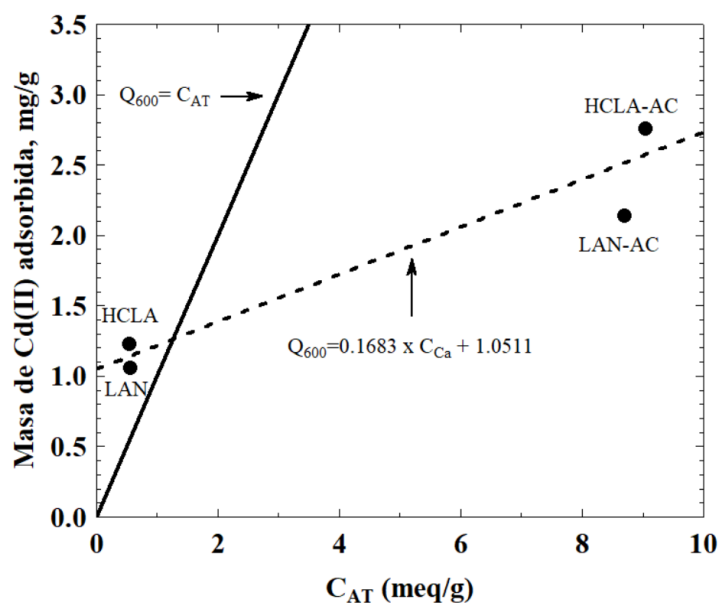


Figura 7.28 Dependencia de la capacidad de adsorción de LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC con respecto a las concentraciones de los sitios ácidos totales.

7.2.7 Mecanismos de adsorción

La elucidación del mecanismo de adsorción permite entender mejor las interacciones entre el Cd(II) en solución acuosa y la superficie del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC. Esto se logra comprendiendo la forma en que interactúa el Cd(II) en solución y los grupos funcionales sobre la superficie del material adsorbente (Liu et al., 2021). En la sección 7.1.4 se reportó que el HCLA, HCLA-AC y LAN-AC presentan una carga negativa en toda la superficie para el intervalo de pH de este estudio. En la sección 7.2.2 se analizó el efecto del pH en la capacidad de adsorción. Las interacciones electrostáticas favorecieron la adsorción de Cd(II) sobre HCLA, HCLA-AC y LAN-AC ya que el Cd(II) en solución acuosa se encuentra como la especie catiónica Cd^{2+} y es atraído electrostáticamente a la superficie cargada negativamente de los materiales adsorbentes. Por otro lado, la capacidad de adsorción se promovió aumentando el pH ya que se incrementa la carga superficial del material ocasionando mayor atracción entre la superficie del material y Cd^{2+} en solución acuosa. La importancia de las atracciones electrostáticas se corroboró analizando el efecto de la fuerza iónica de la solución (Sección 7.2.4), y los resultados corroboraron que la capacidad de adsorción disminuyó al aumentar la fuerza iónica de la solución, los cationes Na^+ y H^+ de la solución balancean la carga negativa de la superficie del HCLA, HCLA-AC y LAN-AC ocasionando una disminución de la atracción electrostática.

La determinación del potencial Z de los materiales saturados de Cd(II) reveló que la carga negativa del adsorbente disminuye con la cantidad de Cd(II) adsorbido, esto corrobora el mecanismo de interacciones electrostáticas. Se evaluó el delta del potencial zeta con la ecuación siguiente:

$$\Delta\text{PZ} = \text{Potencial zeta con Cd(II) adsorbido} - \text{Potencial zeta sin Cd(II)} \quad (7.2)$$

En la Figura 7.29 se graficó el ΔPZ vs. la masa adsorbida de Cd(II) sobre los diferentes materiales. se observa que para los materiales existe una pendiente inclinada, referida a que su mecanismo de adsorción es mayormente físico como las interacciones electrostáticas. Debido a que la reversibilidad no es 100 % se puede suponer que también ocurren el mecanismo de intercambio iónico.

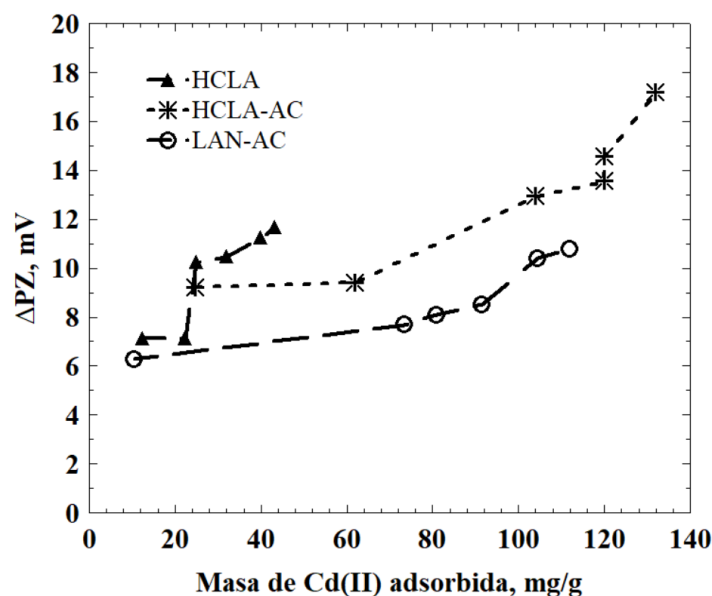
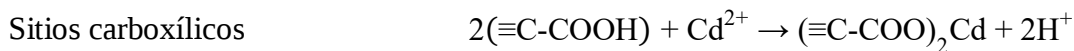


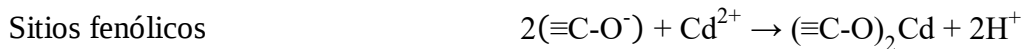
Figura 7.29 Contribución de fuerzas electrostáticas de los materiales adsorbentes, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC.

Los mecanismos de adsorción de Cd(II) sobre todos los materiales fueron las interacciones electrostáticas y en el caso a pH = 7 fue precipitación. Estos mecanismos se ilustran enseguida:

Intercambio iónico



Interacciones electrostáticas



Donde $\equiv\text{C}-$ representa la superficie del material.

7.2.8 Adsorción de otros metales sobre HCLA y HCLA-AC

La capacidad de adsorción del HCLA y HCLA-AC para adsorber Cu(II) a pH = 4 y Zn(II) a pH = 6 en solución acuosa se estudió a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos valores de pH se seleccionaron para evitar que el metal se precipitara sobre el material adsorbente. En la Figuras 7.30 a) y b) se muestran las isothermas de adsorción de Cu(II) y Zn(II), y se incluyó la isoterma del Cd(II) para compararlas. En estas Figuras se aprecia que el Cd(II) es el metal que más se adsorbe y la capacidad de adsorción decrece en el orden siguiente: Cd(II) > Zn(II) > Cu(II). El Cd(II) tiene una mayor capacidad de adsorción sobre el Cu(II) debido a que el material adsorbente es más negativo a pH = 6, por tanto, habrá más interacciones electrostáticas entre la superficie del material y el Cd(II) (Ver figura 7.8). Smolyakov (2012) investigo la adsorción de Cd(II), Cu(II), Pb(II) y Zn(II) sobre LAN y encontró que los porcentajes de eliminación de los metales decrecieron en el orden siguiente: Cu(II) > Cd(II) > Zn(II). Este orden es diferente al que presentaron el HCLA y HCLA-AC y se debe que la química superficial del LAN es muy diferente que la de los otros materiales.

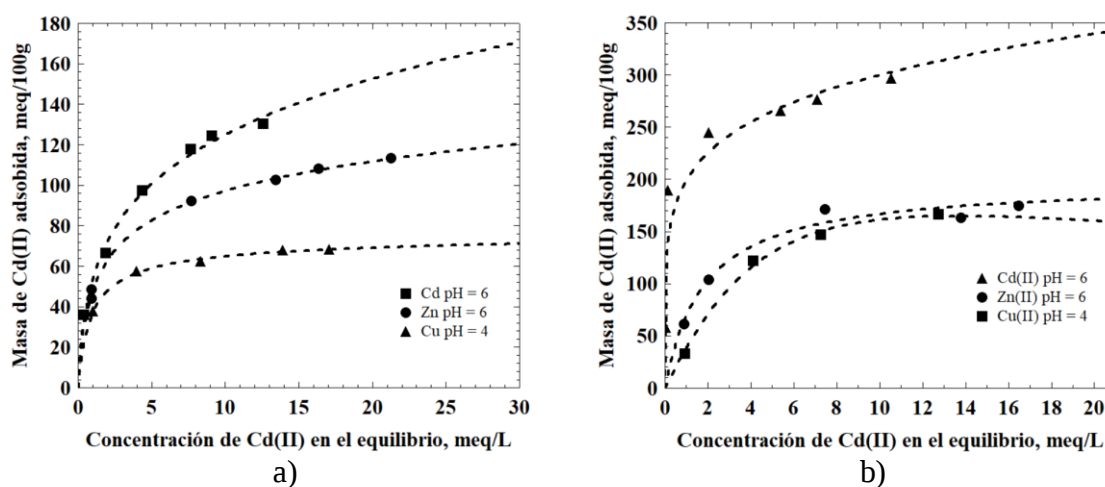


Figura 7.30 Isothermas de adsorción de Cd(II), Cu(II) y Zn(II) en solución acuosa sobre a) HCLA y b) HCLA-AC a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las líneas representan la isoterma de Redlich-Peterson.

7.2.9 Comparación de las capacidades de adsorción del LAN, HCLA y modificados frente a otros materiales adsorbentes

Las capacidades para adsorber Cd(II) presente en solución acuosa de los HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se comparó con las de otros adsorbentes. En la Tabla 7.7 se muestra

la capacidad de adsorción de diferentes materiales capaces de adsorber Cd(II) se puede observar como el HCLA-AC es el material que presenta mayor capacidad de adsorción. Indicando que los materiales sintetizados en este estudio presentaron mayores capacidades que los otros materiales. El orden decreciente de capacidad para adsorber Cd(II) es el siguiente: HCLA-AC > LAN-AC > Aserrín modificado con AC > HCLA > Óxido de grafeno > Arcillas > Zeolitas > HCCP.

Tabla 7.7. Comparación de la capacidad de diferentes materiales para adsorber Cd(II).

Material	Condiciones	Capacidad de Adsorción (mg/g)	Referencia
Óxido de grafeno-sílica porosa	T = 25 °C	48.0	Wu y cols. (2015)
Zeolita modificada con Mg	T = 25 °C pH = 7	4.00	Choi y cols. (2016)
Clinoptilolita	T = 25 °C	12.93	Leyva-Ramos y cols. (2021)
Bentonita	pH = 7	30.92	
Vermiculita		33.08	
Aserrín modificado con ácido cítrico	T = 25 °C pH = 7	120.5	Salazar-Rábago (2015)
HCLA	T = 25 °C pH = 6	69.40	Este trabajo
LAN-AC	T = 25 °C pH = 6	121.6	Este trabajo
HCLA-AC	T = 25 °C pH = 6	166.6	Este trabajo
Hidrocarbonizado de cascara de Prosopis africana (HCCP)	T = 25 °C pH = 6.4	4.0	Elaigwu y cols. (2014)

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

Las propiedades de textura del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC, tales como área específica, diámetro promedio de poros y volumen de poros se encuentran dentro del intervalo de valores reportados en la literatura. Los valores del área específica del LAN, HCLA, HCLA-AC y LAN-AC se encuentran entre 0.2 a 3.6 m²/g, mientras que el diámetro de poro promedio fue de 35 nm para LAN, HCLA y HCLA-AC y para LAN-AC fue de 97 nm.

La concentración de sitios ácidos (principalmente sitios carboxílicos) reveló que los materiales presentaron carácter ácido, lo cual fue confirmado por el potencial Zeta, donde se observa que la carga superficial de los materiales es negativa en todo el rango de pH. La oxidación del LAN, y HCLA con ácido cítrico 1 M incrementó 15.5 y 16.4 veces respectivamente, la concentración total de sitios ácidos. En la mayoría de los casos, los sitios ácidos se incrementaron en el orden siguiente: sitios carboxílicos > fenólicos > lactónicos.

El análisis por microscopía electrónica de barrido reveló que la superficie del hidrocarbonizado de lirio acuático sin Cd(II) consiste en apilaciones de partículas que conforman aglomerados sin algún tipo de orden que dan origen a una estructura compleja, además se puede observar que claramente no hay porosidad en el material, y solo existe las típicas paredes celulares de las plantas con la presencia de contenidos celulósicos, hemicelulósicos y de lignina con estrías homogéneas. Para el HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 se confirma la precipitación del Cd(II), en CdCO₃ con el análisis por fluorescencia de rayos X del HCLA antes y después de la adsorción de Cd(II) a pH = 7. Para el HCLA saturado con Cd(II) a pH = 6 se muestra que el cadmio se adsorbe sobre toda la superficie del material y no forma cúmulos. Esto también se demuestra en el DRX que para el HCLA saturado con Cd(II) a pH = 7 se corrobora la presencia del precipitado de CdCO₃ y para pH = 6 no se muestra ningún pico cristalino de este. Además de la estructura amorfa que presenta.

La información proporcionada por FTIR corroboró el aumento de los grupos oxigenados en especial los grupos carboxilos en la superficie de los materiales ya que las bandas características de estos grupos mostraron un aumento en su intensidad. Se demostró

también que el Cd(II) a pH = 7 en el HCLA precipita como CdCO_3 y se corrobora con la literatura.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de cadmio sobre HCLA, LAN-AC y HCLA-AC se interpretaron por las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson. La isoterma de Redlich-Peterson ajustó mejor los datos experimentales ya que fue la que presentó el menor porcentaje de desviación. La capacidad de adsorción del LAN para adsorber cadmio se incrementó al hacer el hidrotratamiento, pero aumento notablemente oxidándolo con el ácido cítrico 1M. Del LAN al HCLA la capacidad de adsorción se incrementó 1.22 veces, del HCLA al LAN-AC su incremento fue de 1.68 veces y de LAN-AC a HCLA-AC el incremento fue de 1.37 veces con respecto a una concentración en el equilibrio de Cd(II) de 600 mg/L.

Para el HCLA el cadmio se adsorbió primordialmente en los sitios carboxílicos, para HCLA-AC y LAN-AC el cadmio se adsorbió principalmente por fuerzas electrostáticas.

El pH de la solución es el factor que más afecta la capacidad de los materiales para adsorber Cd(II). La capacidad de adsorción del HCLA, LAN-AC y HCLA-AC aumentó 4.5, 5 y 5.72 veces respectivamente, incrementando el pH de la solución de 3 a 6, debido al aumento de las atracciones electrostáticas entre el cadmio en solución y la superficie del lirio acuático.

El efecto de la temperatura reveló que la adsorción de Cd(II) sobre HCLA es un proceso endotérmico, cuyo calor de adsorción isostérico fue de 37.71 KJ/mol, que indica la presencia de mecanismos físicos. Por esta razón, que la adsorción se favoreció incrementando la temperatura. Para HCLA-AC y LAN-AC se presentó que para temperaturas de 35 °C el material se disolvía teniendo una menor capacidad de adsorción.

El efecto de fuerza iónica nos revela la presencia de los mecanismos electrostáticos del material, elevando su capacidad de adsorción al disminuir la fuerza iónica.

Los estudios de reversibilidad mostraron que la adsorción de cadmio sobre HCLA y HCLA-AC es parcialmente reversible, hasta un 80 % a pH = 6. Mientras que la adsorción de

cadmio sobre LAN-AC es reversible hasta 30 % a pH = 6. Evidenciando con ello un mecanismo de adsorción físicos y químicos.

Los mecanismos de adsorción de Cd(II) sobre todos los materiales fueron las interacciones electrostáticas, el intercambio iónico y en el caso a pH = 7 el de precipitación. Estos mecanismos se ilustran enseguida:

Intercambio iónico



Interacciones electrostáticas



Donde $\equiv\text{C}$ - representa la superficie del material.

Los estudios de biosorción de diversos metales sobre HCLA y HCLA-AC revelaron que estos materiales pueden utilizarse para remover distintos metales pesados. Además, los materiales demostraron poseer una mayor capacidad para adsorber Cd(II). La capacidad de adsorción del HCLA-AC es el de mayor capacidad de adsorción con respecto a los diferentes materiales encontrados en la literatura. Con los materiales que se trabajó se puede ver que está por encima de los otros materiales y siendo materiales de menor costo. Dando como orden de capacidad de adsorción: HCLA-AC > LAN-AC > Aserrín modificado con AC > HCLA > Óxido de grafeno > Arcillas > Zeolitas > HCCP.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adnan, J., Arfan, M., Shahid, T., Khan, M. Z., Masab, R., Ramish, A. H., Ahtasham, S., Wattoo, A., Hashim, M., Zahoor, A., Nasir, M. F. (2019). Synthesis of cadmium hydroxide nanostructure via composite-hydroxide-mediated approach. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 9, 1847980419852551, 1-7.
- Ahmad, I., Siddiqui, W. A., Qadir, S., Ahmad, T. (2018). Synthesis and characterization of molecular imprinted nanomaterials for the removal of heavy metals from water. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(3), 270-282.
- Arellano, O., Flores, M., Guerra, J., Hidalgo, A., Rojas, D., Strubinger, A. (2016). Hydrothermal carbonization (HTC) of corncob and characterization of the obtained hydrochar. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 1-6.
- Askeland, D.R. y Sánchez García, G., 1998, Ciencia e Ingeniería de los materiales. 3a. Ed., México.
- Auge, M. (2007). Agua Fuente de Vida. *Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires*.
- Azzaz, A. A., Khiari, B., Jellali, S., Ghimbeu, C. M., Jeguirim, M. (2020). Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109882, 1-24
- Baes, C. J., Mesmer, R. E. (1967) *The Hydrolysis of Cations*. 2nd Ed., Krieger Publishing, U.S.A.
- Baimenov, A., Berillo, D. A., Pouloupoulos, S. G., Inglezakis, V. J. (2020). A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102088, 1-74.
- Barceló Coll, J., Rodrigo, G. N., Sabater García, B., Sancjhez Tamés, R. (2019). *Fisiología Vegetal*. 4a. Ed., Ediciones Pirámide, España
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.

- Bhattacharya, A., Sadhukhan, A. K., Ganguly, A., Chatterjee, P. K. (2016). Dilute Acid Induced Changes on Microscopic and Tomographic Structure of Water Hyacinth [Eichhornia Crassipes (Mart.) Solms] Biomass during Bioconversion Process to Xylitol. *Indian Journal of Science and Technology*, 9(6), 1-9.
- Benkli, Y. E., Can, M. F., Turan, M., Celik, M. S. (2005). Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*, 39(2-3), 487-493.
- Bertin, G., Averbeck, D. (2006). Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). *Biochimie*, 88(11), 1549-1559.
- Bohem, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-76
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., Panphrom, S. (2012). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using water hyacinth as a low cost biosorbent. *Civil and Environmental Research*, 2(2), 17-24.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712.
- Cárdenas-Aguilar, E., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A. (2019). Thermogravimetric analysis and carbon stability of chars produced from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization of manure waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 434-443.
- Center, T. D., Dray Jr, F. A., Jubinsky, G. P., Grodowitz, M. J. (1999). Biological control of water hyacinth under conditions of maintenance management: can herbicides and insects be integrated. *Environmental Management*, 23(2), 241-256.

- Choi, H. J., Yu, S. W., Kim, K. H. (2016). Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 482-489.
- Chuquilín Goicochea, R. C., Rosales Laguna, D. D. (2016). Estudio de la biosorción de Cd (II) Y Pb (II) usando como adsorbente *Nostoc sphaericum* Vaucher. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82(1), 49-60.
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press LLC, Florida, USA.
- Cuoco, E., Darrah, T. H., Buono, G., Eymold, W. K., Tedesco, D. (2015). Differentiating natural and anthropogenic impacts on water quality in a hydrothermal coastal aquifer (Mondragone Plain, Southern Italy). *Environmental Earth Sciences*, 73(11), 7115-7134.
- Deng, L., Geng, M., Zhu, D., Zhou, W., Langdon, A., Wu, H., Yu, Y., Zhu, Z., Wang, Y. (2012). Effect of chemical and biological degumming on the adsorption of heavy metal by cellulose xanthogenates prepared from *Eichhornia crassipes*. *Bioresource Technology*, 107, 41-45.
- Deng, S., Wang, P., Zhang, G., Dou, Y. (2016). Polyacrylonitrile-based fiber modified with thiosemicarbazide by microwave irradiation and its adsorption behavior for Cd (II) and Pb (II). *Journal of Hazardous Materials*, 307, 64-72.
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, Y., Zheng, B., Cai, X. (2016). Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. *RSC Advances*, 6(7), 5223-5232.
- Duong D, Do (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)*, 2nd Ed., Imperial College Press, London.
- Elaigwu, S. E., Rocher, V., Kyriakou, G., Greenway, G. M. (2014). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3467-3473.
- Emam, A. A., Faraha, S. A. A., Kamal, F. H., Gamal, A. M., Basseem, M. (2020). Modification and characterization of Nano cellulose crystalline from *Eichhornia*

- crassipes using citric acid: An adsorption study. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116202, 1-11.
- Fernandez, M. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, 183, 221-228.
- Gao, Y., Wang, X., Wang, J., Li, X., Cheng, J., Yang, H., Chen, H. (2013). Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, 58, 376-383.
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238-245.
- Gaurav, G. K., Mehmood, T., Cheng, L., Klemeš, J. J., Shrivastava, D. K. (2020). Water hyacinth as a biomass: a review. *Journal of Cleaner Production*, 277, 122214, 1-62.
- Goswami, R., Shim, J., Deka, S., Kumari, D., Kataki, R., Kumar, M. (2016). Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures. *Ecological Engineering*, 97, 444-451.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*. 2nd Ed., Elsevier, London
- Gunnarsson, C. C., Petersen C. M. (2007). Water hyacinths as a resource in agriculture and energy production: A literature review. *Waste management*, 27(1), 117-129.
- Gupta, P., Roy, S., Mahindrakar, A. B. (2012). Treatment of water using water hyacinth, water lettuce and vetiver grass—a review. *Resources and Environment*, 2(5), 202-215.
- Gurvich, L. G. (1915). Physico-chemical force of attraction. *Journal Physical, Chemistry. Society of Russia*, 47, 805-827.

- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 27-35.
- Han, L., Sun, H., Ro, K. S., Sun, K., Libra, J. A., Xing, B. (2017). Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars. *Bioresource Technology*, 234, 77-85.
- Hasan, S. H., Talat, M., Rai, S. (2007). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bioresource Technology*, 98(4), 918-928.
- Ingole, N. W., Bhole, A. G. (2003). Removal of heavy metals from aqueous solution by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 52(2), 119-128.
- Khorzughy, S. H., Eslamkish, T., Ardejani, F. D., Heydartaemeh, M. R. (2015). Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nano-pumice. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 88-96.
- Lavado Meza, C., Sun Kou, M. D. R., Bendezú, S. (2010). Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H_3PO_4 . *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(2), 165-178.
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L. A., Acosta-Rodriguez, I. (2005). Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 41-49.
- Leyva-Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones. Ediciones Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.
- Leyva-Ramos, R. (2010). Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido. IBEROARSEN, Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas, CYTED, Argentina, 3, 43-50.
- Leyva, R., Flores, J. V., Díaz, P. E., Berber, M. S. (2008). Adsorción de Cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información Tecnológica*, 19(5), 27-36.

- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Martínez-Costa, J. I. (2021). Organoclays. Fundamentals and Applications for Removing Toxic Pollutants from Water Solution. *Porous Materials: Theory and Its Application for Environmental Remediation*, 341-363, Springer Nature, Switzerland.
- Li, F., He, X., Srishti, A., Song, S., Tan, H. T. W., Sweeney, D. J., Ghosh, S., Wang, C. H. (2021). Water hyacinth for energy and environmental applications: A review. *Bioresource Technology*, 327, 124809, 1-14.
- Li, X., Liu, S., Na, Z., Lu, D., Liu, Z. (2013). Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*. *Ecological Engineering*, 60, 160-166.
- Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1-17.
- Lima, J. R. A., De Farias, D. L., Menezes, T. H. S., Oliveira, R. V. M., Silva, I. A. A., da Costa Cunha, G., Romão, L. P. C. (2020). Potential of a magnetic hybrid material produced using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for removal of inorganic and organic pollutants from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104100, 1-31.
- Lippens, B. C., De Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323.
- Liu, C., Ye, J., Lin, Y., Wu, J., Price, G. W., Burton, D., Wang, Y. (2020). Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions. *Environmental Pollution*, 264, 114785, 1-9.
- Liu, Z., Wang, Z., Chen, H., Cai, T., Liu, Z. (2020). Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: a critical review. *Environmental Pollution*, 268, 115910, 1-19.
- Lokeshwari, H., Chandrappa, G. T. (2006). Heavy Metals Content in Water, Water Hyacinth and Sediments of Lalbagh Tank, Bangalore(India). *Journal of Environmental Science & Engineering*, 48(3), 183-188.
- Mahamadi, C. (2011). Water hyacinth as a biosorbent: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(13), 1137-1145.

- Mahmood, T., Malik, S. A., Hussain, S. T. (2010). Biosorption and recovery of heavy metals from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) ash. *BioResources*, 5(2), 1244-1256.
- Malik, A. (2007). Environmental challenge vis. a vis. opportunity: the case of water hyacinth. *Environment International*, 33(1), 122-138.
- Mesmer, R. E., Baes, C. F. (1976). The hydrolysis of cations. Ed. Wiley, EUA.
- Ming, D. W., Dixon, J. B. (1987). Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*, 35, 463–468.
- Miró, O. B. (2008). *Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol*. Universitat Rovira i Virgili.
- Mitra, T., Singha, B., Bar, N., Das, S. K. (2014). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinth root by fixed-bed column and ANN modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 94-103.
- Moore, D. M., Reynolds, R. C. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Edition: 2. Oxford ; New York: OUP USA.
- Muramoto, S., Oki, Y. (1983). Removal of some heavy metals from polluted water by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 30(1), 170-177.
- Neris, J. B., Luzardo, F. H. M., da Silva, E. G. P., Velasco, F. G. (2019). Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 357, 404-420.
- Nigam, J. N. (2002). Bioconversion of water-hyacinth (*Eichhornia crassipes*) hemicellulose acid hydrolysate to motor fuel ethanol by xylose–fermenting yeast. *Journal of Biotechnology*, 97(2), 107-116.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J. V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535-546.
- Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102.

- Pignatello, J. J. (1998). Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 445-467.
- PN, A. M. L., Madhu, G. (2011). Removal of heavy metals from wastewater using water hyacinth. *International Journal on Transportation and Urban Development*, 1(1), 48-52.
- Priya, E. S., Selvan, P. S. (2017). Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)—An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment—A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3548-S3558, 1-11.
- Pulicharla, R., Hegde, K., Brar, S. K., Surampalli, R. Y. (2017). Tetracyclines metal complexation: Significance and fate of mutual existence in the environment. *Environmental Pollution*, 221, 1-14.
- Qian, H., Wang, J., Yan, L. (2020). Synthesis of lignin-poly (N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(3), 204-210.
- Ramirez, A., Pérez, S., Flórez, E., Acelas, N. (2021). Utilization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) rejects as phosphate-rich fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104776, 1-8.
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7) 81-103.
- Rezania, S., Din, M. F. M., Mohamad, S. E., Sohaili, J., Taib, S. M., Yusof, M. B. M., Kamyab, H., Darajeh, N., Ahsan, A. (2017). Review on pretreatment methods and ethanol production from cellulosic water hyacinth. *BioResources*, 12(1), 2108-2124.
- Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhosani, A., Mohamad, S. E., Din, M. F. M., Taib, S. M., Sabbagh, F., Sairan, F. M. (2015). Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. *Journal of Environmental Management*, 163, 125-133.

- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 2nd Edition, Academic press, U.S.A.
- Salazar-Rábago, J. J., Leyva-Ramos, R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 169, 303-312.
- Saraswat, S., Rai, J. P. N. (2010). Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass. *International Journal of Mineral Processing*, 94(3-4), 203-206.
- Sarkar, M., Rahman, A. K. M. L., Bhounik, N. C. (2017). Remediation of chromium and copper on water hyacinth (*E. crassipes*) shoot powder. *Water Resources and Industry*, 17, 1-6.
- Saufi, H., Alouani, M. E., Aride, J., Taibi, M. H. (2020). Rhodamine B biosorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*, 25, 100330, 1-14.
- Sennou, A. S., Xiu, S., Shahbazi, A. (2020). Comparative Evaluation of Hydrochars and Pyrochars for Phosphate Adsorption from Wastewater. In *Applications of Biochar for Environmental Safety* (p. 71). IntechOpen.
- Singh, J., Kalamdhad, A. S. (2012). Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. *Bioresource Technology*, 124, 169-179.
- Sharma, A., Aggarwal, N. K. (2020). Water Hyacinth: An Environmental Concern or a Sustainable Lignocellulosic Substrate. In *Water Hyacinth: A Potential Lignocellulosic Biomass for Bioethanol* (pp. 11-19). Springer, Cham.
- Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R., Kumar, A. (2020). A comprehensive review on hydrothermal carbonization of biomass and its applications. *Chemistry Africa*, 3(1), 1-19.
- Smolyakov, B. S. (2012). Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1214-1219.

- Soltan, M. E., Rashed, M. N. (2003). Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 321-334.
- Song, L., Zhang, S., Wu, X., Wang, Z., Wei, Q. (2012). Self-assemble, growth mechanism, and optical properties of complex and oriented 3D CdCO₃ pyramids consist of single crystal parallel tetrahedrons. *Chemical Engineering Journal*, 195, 15-21.
- Sooknah, R. (2000). A review of the mechanisms of pollutant removal in water hyacinth systems. *University of Mauritius Research Journal*, 6, 49-57.
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., Li, Z. (2017). Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 584-592.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133-164.
- Thommes, M., Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 20(2-3), 233-250.
- Ulfa, S. M., Chamidah, N., Kurniawan, A. (2019). Adsorption of Cu (II) in Aqueous Solution by Modified Sawdust Cellulose. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 239, 012008, 1-7.
- Vanavanichkul, T., Le, G. T., Lawagon, C. P., Sano, N., Viriya-empikul, N., Faungnawakij, K., Charinpanitkul, T. (2021). Step-by-step conversion of water hyacinth waste to carbon nanohorns by a combination of hydrothermal treatment, carbonization and arc in water processes. *Diamond and Related Materials*, 111, 108222, 1-40.
- Wilson, J. R., Holst, N., Rees, M. (2005). Determinants and patterns of population growth in water hyacinth. *Aquatic Botany*, 81(1), 51-67.
- Wu, S., Zhang, K., Wang, X., Jia, Y., Sun, B., Luo, T., Meng, F., Jin, Z., Lin, D., Shen, W., Kong, L., Liu, J. (2015). Enhanced adsorption of cadmium ions by 3D sulfonated reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1292-1302.

- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., Ro, K. S. (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200, 673-680.
- Yan, S. H., Song, W., Guo, J. Y. (2017). Advances in management and utilization of invasive water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) in aquatic ecosystems—a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(2), 218-228.
- Yu, J., Tang, T., Cheng, F., Huang, D., Martin, J. L., Brewer, C. E., Grimm, R. L., Zhou, M. Luo, H. (2021). Waste-to-wealth application of wastewater treatment algae-derived hydrochar for Pb (II) adsorption. *MethodsX*, 8, 101263, 1-14.
- Zambianchi, M., Durso, M., Liscio, A., Treossi, E., Bettini, C., Capobianco, M. L., Melucci, M., Aluigi, A., Kovtun, A., Ruani, G., Corticelli, F., Brucale, M., Palermo, V., Navacchia, M. L. (2017). Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*, 326, 130-140.
- Zheng, J. C., Feng, H. M., Lam, M. H. W., Lam, P. K. S., Ding, Y. W., Yu, H. Q. (2009). Removal of Cu (II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 780-785.
- Zheng, J. C., Liu, H. Q., Feng, H. M., Li, W. W., Lam, M. H. W., Lam, P. K. S., Yu, H. Q. (2016). Competitive sorption of heavy metals by water hyacinth roots. *Environmental Pollution*, 219, 837-845.
- Zhou, R., Zhang, M., Li, J., Zhao, W. (2020). Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb²⁺ removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104198.

NOMENCLATURA

% Ac.	=	Porcentaje de volumen total acumulado, %.
% D	=	Porcentaje de desviación, %.
% Desorción	=	Porcentaje de desorción, %.
Abs	=	Absorbancia u.a.
a	=	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g.
a	=	Constante de ajuste del polinomio de la curva de calibración.
b	=	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson, (L/mg) ^β .
b	=	Constante de ajuste del polinomio de la curva de calibración.
c	=	Constante de ajuste del polinomio, L/mg.
C	=	Relación exponencial con la energía de adsorción de la monocapa, por lo cual, el valor calculado debe ser siempre positivo.
C _{AT}	=	Concentración de ácidos totales, meq/g.
C _{Ca}	=	Concentración de ácidos carboxílicos, meq/g.
C _e	=	Concentración final del contaminante, mg/L.
C _{ed}	=	Concentración en el equilibrio del experimento de desorción, mg/L.
CIC	=	Capacidad de intercambio catiónico, meq/100g
C _f	=	Concentración final de la solución neutralizante, eq/L.
C _i	=	Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L.
C _{i,calc}	=	Concentración calculada mediante la ecuación de mejor ajuste, mg/L.
C _{i,exp}	=	Concentración determinada experimentalmente, mg/L.
C _o	=	Concentración inicial del contaminante, mg/L.
Conc	=	Concentración del metal en solución acuosa, mg/L.
C _{Sact}	=	Concentración de sitios activos, meq/g.
C _T	=	Concentración de la solución titulante, meq/L.
d _p	=	Diámetro promedio de los poros, nm.
HCLA	=	Hidrocarbonizado de lirio acuático.

NOMENCLATURA

HCLA-AC	=	Hidrocarbonizado de lirio acuático modificado con ácido cítrico.
I	=	Fuerza iónica, N.
i	=	Corresponde a cada dato de la curva de calibración.
LAN	=	Lirio acuático natural.
LAN-AC	=	Lirio acuático natural modificado con ácido cítrico.
m	=	Masa de adsorbente, g.
N	=	Número de datos experimentales
N_A	=	Número de Avogadro, 6.022×10^{23} moléculas/mol.
$[Na^+]$	=	Concentración de iones Na^+ , mg/L
n_d	=	Orden de difracción, normalmente toma el valor de la unidad.
P^o	=	Presión de saturación de N^2 a 77 K.
P	=	Presión de N^2 en el equilibrio, atm.
PE_+	=	Peso equivalente de cada ion, mg/meq.
PE_{Na^+}	=	Peso equivalente de Na^+ , 23 mg/meq.
pH_{PIE}	=	Punto isoeléctrico.
P_s	=	Presión estándar, 1 atm.
q	=	Masa adsorbida de cada compuesto.
q_0	=	Masa de Cd(II) adsorbida al inicio del experimento de desorción, mg/g.
q_d	=	Masa de Cd(II) adsorbida al final del experimento de desorción, mg/g.
$q_{d,rev}$	=	Masa de Cd(II) adsorbida asumiendo un porcentaje de reversibilidad del 100%, mg/g.
$q_{exp\ i}$	=	Masa adsorbida experimental del experimento “i”, mg/g.
$q_{cal\ i}$	=	Masa adsorbida calculada del experimento “i”, mg/g.
Q_+	=	Cantidad adsorbida o desorbida de cada ion, meq/100g.
S	=	Área externa por unidad de masa de adsorbente, m^2/g .
S_{BET}	=	Área específica determinada por el método BET, m^2/g .
S_{meso}	=	Área de los mesoporos, m^2/g .

NOMENCLATURA

S_{N_2}	=	Área proyectada por una molécula de N_2 , 0.162 nm^2 /molécula.
T	=	Temperatura, ° C
t_m	=	Espesor estándar de capas múltiples, nm.
t_p	=	Espesor de la película, nm.
T_s	=	Temperatura estándar, 273.15 K.
V_i	=	Volumen inicial de la neutralizante, L.
V_m	=	Volumen de N_2 gas adsorbido que forma una monocapa sobre la superficie del material sólido, cm^3 /g.
V_m	=	Volumen de la muestra de la solución neutralizante, L.
V_T	=	Volumen requerido de la solución titulante, L.
$V_{N_2, \text{gas}}$	=	Volumen de N_2 gas adsorbido medido a condiciones estándar de presión y temperatura, cm^3 /g.
V_p	=	Volumen total de poro, cm^3 /g.
ΔC_+	=	Cambio de la concentración de cada ion del inicio al final del experimento de adsorción de Cd(II), mg/L.
Δt_p	=	Cambio del espesor de la película, nm.
ΔV_{liq}	=	Cambio del volumen de N_2 líquido adsorbido cm^3 /g.
ΔV_{gas}	=	Cambio del volumen de N_2 gas adsorbido, cm^3 /g.
ΣS	=	Área externa acumulada por unidad de masa de adsorbente, m^2 /g.
ΣV_p	=	Volumen total de poro acumulado, cm^3 /g.
λ_d	=	Constante del haz monocromático, 0.15406 nm.
θ	=	Ángulo de difracción; d001 es el espaciamento basal correspondiente al plano (001), nm.

APÉNDICE A

**DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO DE
ADSORCIÓN INDIVIDUAL DE METALES PESADOS
EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE LOS MATERIALES
ADSORBENTES**

A. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de cadmio sobre los materiales adsorbentes.

Tabla A.1. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-3-1	0.050	0	0.0350	95.84	9
		10	0.0350	95.84	9
HC-3-2	0.050	0	0.111	304.3	9
		10	0.109	298.9	9
HC-3-3	0.050	0	0.353	499.9	10
		10	0.344	485.9	10
HC-3-4	0.050	0	0.419	608.6	10
		10	0.410	592.9	10
HC-3-5	0.049	0	0.524	800.8	10
		10	0.513	779.2	10

Tabla A.2. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-4-1	0.050	0	0.0347	68.36	1
		10	0.0298	59.26	1
HC-4-2	0.050	0	0.139	234.2	1
		10	0.113	196.9	1

Tabla A.2. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-4-3	0.050	0	0.203	323.1	1
		10	0.172	281.5	1
HC-4-4	0.050	0	0.330	499.2	1
		10	0.295	448.5	1
HC-4-5	0.050	0	0.395	598.1	1
		10	0.360	542.7	1
HC-4-6	0.050	0	0.489	767.8	1
		10	0.460	710.4	1

Tabla A.3. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-5-1	0.050	0	0.0334	65.96	1
		10	0.0172	35.08	1
HC-5-2	0.049	0	0.135	228.8	1
		10	0.101	179.2	1
HC-5-3	0.050	0	0.202	322.3	1
		10	0.156	258.9	1
HC-5-4	0.050	0	0.331	500.2	1
		10	0.277	423.8	1
HC-5-5	0.050	0	0.396	599.9	1
		10	0.345	520.4	1

Tabla A.3. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-5-6	0.050	0	0.497	784.8	1
		10	0.456	702.8	1

Tabla A.4. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-6-1	0.050	0	0.0270	50.18	5
		10	0.0122	23.18	5
HC-6-2	0.050	0	0.0890	153.0	5
		10	0.0601	106.8	5
HC-6-3	0.050	0	0.202	316.6	5
		10	0.153	247.9	5
HC-6-4	0.050	0	0.342	512.5	5
		10	0.284	429.8	5
HC-6-5	0.050	0	0.398	597.1	5
		10	0.341	511.9	5
HC-6-6	0.050	0	0.513	800.2	5
		10	0.465	709.2	5

Tabla A.5. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6.5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-6.5-1	0.0504	0	0.0317	49.86	7
		10	0.014	21.89	7
HC-6.5-2	0.0505	0	0.094	150.75	7
		10	0.0654	103.99	7
HC-6.5-3	0.0497	0	0.1818	297.99	7
		10	0.142	230.66	7
HC-6.5-4	0.050	0	0.299	500.2	7
		10	0.248	411.3	7
HC-6.5-5	0.050	0	0.359	601.7	7
		10	0.300	500.9	7
HC-6.5-6	0.050	0	0.478	799.4	7
		10	0.415	695.9	7

Tabla A.6. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 7, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-7-1	0.050	0	0.0257	47.85	5
		10	0.298	11.86	6
HC-7-2	0.050	0	0.0920	157.7	5
		10	0.0160	30.22	5

Tabla A.6. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-7-3	0.050	0	0.201	315.2	5
		10	0.0170	32.06	6
HC-7-4	0.050	0	0.347	519.8	5
		10	0.0218	40.82	5
HC-7-5	0.049	0	0.405	608.4	5
		10	0.0219	41.00	5
HC-7-6	0.049	0	0.514	801.0	5
		10	0.0370	67.80	5

Tabla A.7. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-3-1	0.050	0	0.0310	46.98	18
		10	0.0249	37.74	18
HCAC-3-2	0.050	0	0.125	191.1	18
		10	0.112	170.4	18
HCAC-3-3	0.050	0	0.0191	293.4	18
		10	0.173	265.7	18
HCAC-3-4	0.050	0	0.309	484.5	18
		10	0.287	447.3	18
HCAC-3-5	0.050	0	0.366	580.6	18
		10	0.344	543.2	18

Tabla A.8. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-4-1	0.050	0	0.0319	48.35	18
		10	0.0119	17.99	18
HCAC-4-2	0.050	0	0.126	191.1	18
		10	0.0871	132.2	18
HCAC-4-3	0.049	0	0.187	287.2	18
		10	0.143	217.8	18
HCAC-4-4	0.050	0	0.372	591.0	18
		10	0.312	488.2	18
HCAC-4-5	0.050	0	0.478	785.8	18
		10	0.417	670.8	18

Tabla A.9. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-5-1	0.050	0	0.0319	48.35	18
		10	0.00690	10.46	18
HCAC-5-2	0.050	0	0.125	191.1	18
		10	0.0773	117.3	18
HCAC-5-3	0.050	0	0.187	287.2	18
		10	0.125	191.1	18

Tabla A.9. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-5-4	0.050	0	0.306	479.2	18
		10	0.246	381.2	18
HCAC-5-5	0.050	0	0.372	591.0	18
		10	0.313	489.8	18
HCAC-5-6	0.050	0	0.478	785.8	18
		10	0.423	683.3	18

Tabla A.10. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-6-1	0.050	0	0.0320	43.07	11
		10	0.0707	2.200	12
HCAC-6-2	0.050	0	0.106	143.9	11
		10	0.274	9.340	12
HCAC-6-3	0.050	0	0.209	288.8	11
		10	0.0860	116.6	11
HCAC-6-4	0.049	0	0.345	490.4	11
		10	0.220	304.9	11
HCAC-6-5	0.050	0	0.411	594.2	11
		10	0.285	400.0	11
HCAC-6-6	0.049	0	0.536	800.2	11
		10	0.411	593.4	11

Tabla A.11. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 3, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-3-1	0.050	0	0.0180	27.70	22
		10	0.0110	16.17	23
LAC-3-2	0.049	0	0.0689	104.3	22
		10	0.0570	83.24	23
LAC-3-3	0.050	0	0.108	162.1	22
		10	0.0920	133.8	23
LAC-3-4	0.050	0	0.170	253.0	22
		10	0.154	222.9	23
LAC-3-5	0.050	0	0.214	317.6	22
		10	0.199	288.6	23
LAC-3-6	0.050	0	0.276	411.3	22
		10	0.263	380.8	23

Tabla A.12. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 4, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-4-1	0.050	0	0.0180	27.70	22
		10	0.00730	10.74	23
LAC-4-2	0.050	0	0.0689	104.3	22
		10	0.0450	65.82	23

Tabla A.12. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-4-3	0.050	0	0.108	162.1	22
		10	0.0760	0.740	23
LAC-4-4	0.050	0	0.170	253.0	22
		10	0.138	200.0	23
LAC-4-5	0.050	0	0.214	317.6	22
		10	0.182	264.0	23
LAC-4-6	0.050	0	0.276	411.3	22
		10	0.249	360.4	23

Tabla A.13. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-5-1	0.050	0	0.0355	54.30	22
		10	0.00900	13.90	22
LAC-5-2	0.050	0	0.158	235.4	22
		10	0.105	158.7	22
LAC-5-3	0.050	0	0.206	306.0	22
		10	0.153	228.0	22
LAC-5-4	0.050	0	0.285	425.2	22
		10	0.226	335.7	22
LAC-5-5	0.050	0	0.399	611.8	22
		10	0.345	520.2	22

Tabla A.13. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-5-6	0.050	0	0.509	819.8	22
		10	0.464	730.2	22

Tabla A.14. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-6-1	0.050	0	0.0180	27.70	22
		10	0.00730	10.74	23
LAC-6-2	0.050	0	0.0689	104.3	22
		10	0.0450	65.82	23
LAC-6-3	0.050	0	0.108	162.1	22
		10	0.0760	110.7	23
LAC-6-4	0.050	0	0.170	253.0	22
		10	0.138	200.0	23
LAC-6-5	0.050	0	0.214	317.6	22
		10	0.182	264.0	23

Tabla A.15. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-15-1	0.050	0	0.0261	40.06	2
		10	0.0122	18.62	2
HC-15-2	0.049	0	0.0854	133.9	2
		10	0.0639	99.47	2
HC-15-3	0.050	0	0.184	296.7	2
		10	0.141	225.0	2
HC-15-4	0.050	0	0.302	498.5	2
		10	0.267	438.5	2
HC-15-5	0.049	0	0.367	609.6	2
		10	0.332	549.6	2
HC-15-6	0.050	0	0.455	757.4	2
		10	0.420	698.5	2

Tabla A.16. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-35-1	0.0506	0	0.0253	38.82	2
		10	0.0105	16.02	2
HC-35-2	0.0508	0	0.0864	135.56	2
		10	0.0582	90.42	2

Tabla A.16. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-35-3	0.0502	0	0.1797	289.8	2
		10	0.1321	210.28	2
HC-35-4	0.05	0	0.3048	503.37	2
		10	0.2491	407.84	2
HC-35-5	0.050	0	0.357	592.7	2
		10	0.301	497.7	2
HC-35-6	0.050	0	0.468	778.2	2
		10	0.409	680.6	2

Tabla A.17. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-15-1	0.0498	0	0.0321	48.04	19
		10	0.0011	1.63	19
HCAC-15-2	0.0503	0	0.1307	200.23	19
		10	0.0563	84.73	19
HCAC-15-3	0.05	0	0.191	296.96	19
		10	0.1144	174.57	19

Tabla A.17. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-15-4	0.050	0	0.297	474.2	19
		10	0.223	349.8	19
HCAC-15-5	0.050	0	0.342	553.5	19
		10	0.261	413.8	19
HCAC-15-6	0.050	0	0.471	789.1	19
		10	0.397	651.1	19

Tabla A.18. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-35-1	0.049	0	0.0321	48.04	19
		10	0.00130	1.930	19
HCAC-35-2	0.050	0	0.131	200.2	19
		10	0.0650	95.03	19
HCAC-35-3	0.050	0	0.191	296.9	19
		10	0.125	191.1	19
HCAC-35-4	0.050	0	0.297	474.1	19
		10	0.236	371.1	19
HCAC-35-5	0.050	0	0.342	553.5	19
		10	0.282	448.6	19
HCAC-35-6	0.050	0	0.471	789.1	19
		10	0.416	686.6	19

Tabla A.19. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 15 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-15-1	0.049	0	0.0335	54.51	25
		10	0.00810	13.12	25
LAC-15-2	0.050	0	0.209	345.6	25
		10	0.159	262.0	25
LAC-15-3	0.050	0	0.336	549.4	25
		10	0.280	460.6	25
LAC-15-4	0.049	0	0.397	643.2	25
		10	0.336	550.4	25
LAC-15-5	0.050	0	0.517	814.5	25
		10	0.444	713.4	25

Tabla A.20. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 35 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-35-1	0.050	0	0.033	54.51	25
		10	0.00500	8.100	25
LAC-35-2	0.050	0	0.209	345.6	25
		10	0.160	264.0	25
LAC-35-3	0.049	0	0.336	549.4	25
		10	0.282	463.8	25

Tabla A.20. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-35-4	0.050	0	0.397	643.2	25
		10	0.344	562.1	25
LAC-35-5	0.050	0	0.517	814.5	25
		10	0.459	734.2	25

Tabla A.21. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-0.1-1	0.050	0	0.0269	45.09	3
		10	0.0146	24.64	3
HC-0.1-2	0.050	0	0.0909	148.1	3
		10	0.0639	105.2	3
HC-0.1-3	0.050	0	0.184	293.1	3
		10	0.153	244.3	3
HC-0.1-4	0.049	0	0.298	474.1	3
		10	0.262	415.1	3
HC-0.1-5	0.050	0	0.356	572.7	3
		10	0.319	509.0	3
HC-0.1-6	0.050	0	0.468	785.8	3
		10	0.431	710.1	3

Tabla A.22. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-0.5-1	0.050	0	0.0220	44.52	4
		10	0.0190	38.71	4
HC-0.5-2	0.050	0	0.0765	439.5	4
		10	0.0700	129.0	4
HC-0.5-3	0.050	0	0.162	267.4	4
		10	0.147	245.8	4
HC-0.5-4	0.050	0	0.285	452.4	4
		10	0.268	425.0	4
HC-0.5-5	0.050	0	0.342	553.7	4
		10	0.322	516.0	4
HC-0.5-1	0.050	0	0.446	800.0	4
		10	0.430	754.9	4

Tabla A.23. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-0.1-1	0.050	0	0.0299	47.34	20
		10	0.00220	3.410	20
HCAC-0.1-2	0.050	0	0.114	190.6	20
		10	0.0599	96.83	20

Tabla A.23. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-0.1-3	0.050	0	0.167	286.7	20
		10	0.109	182.6	20
HCAC-0.1-4	0.050	0	0.270	482.7	20
		10	0.208	363.7	20
HCAC-0.1-5	0.050	0	0.324	585.7	20
		10	0.258	459.7	20
HCAC-0.1-6	0.050	0	0.434	786.3	20
		10	0.361	655.1	20

Tabla A.24. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-0.5-1	0.050	0	0.0263	46.94	21
		10	0.00590	10.56	21
HCAC-0.5-2	0.050	0	0.104	183.8	21
		10	0.0601	106.7	21
HCAC-0.5-3	0.050	0	0.164	287.4	21
		10	0.114	201.1	21
HCAC-0.5-4	0.050	0	0.268	465.8	21
		10	0.215	375.0	21
HCAC-0.5-5	0.050	0	0.318	549.5	21
		10	0.264	458.1	21

Tabla A.24. (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-0.5-6	0.050	0	0.418	719.2	21
		10	0.360	620.6	21

Tabla A.25. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.1 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-0.1-1	0.050	0	0.0340	50.86	26
		10	0.0102	15.01	26
LAC-0.1-2	0.049	0	0.141	225.3	26
		10	0.101	157.4	26
LAC-0.1-3	0.050	0	0.204	333.9	26
		10	0.160	257.1	26
LAC-0.1-4	0.050	0	0.330	558.5	26
		10	0.279	468.5	26
LAC-0.1-5	0.050	0	0.394	668.2	26
		10	0.334	565.6	26
LAC-0.1-6	0.050	0	0.426	901.7	26
		10	0.464	782.1	26

Tabla A.26. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN-AC a pH = 6, I = 0.5 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-0.5-1	0.050	0	0.0325	54.35	27
		10	0.0205	34.27	27
LAC-0.5-2	0.050	0	0.136	228.8	27
		10	0.112	188.1	27
LAC-0.5-3	0.050	0	0.196	332.2	27
		10	0.170	287.5	27
LAC-0.5-4	0.050	0	0.320	555.3	27
		10	0.288	497.2	27
LAC-0.5-5	0.050	0	0.381	671.4	27
		10	0.343	597.9	27
LAC-0.5-6	0.050	0	0.405	898.2	27
		10	0.458	828.7	27

Tabla A.27. Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cd(II) sobre LAN a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAN-6-1	0.050	0	0.0350	47.61	9
		10	0.0182	24.79	9

Tabla A.27 (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAN-6-2	0.050	0	0.0350	95.84	10
		10	0.0182	49.80	10
LAN-6-3	0.050	0	0.111	150.9	9
		10	0.0845	114.8	9
LAN-6-4	0.050	0	0.111	304.4	10
		10	0.0845	231.8	10
LAN-6-5	0.050	0	0.223	608.9	10
		10	0.195	534.1	10

Tabla A.28 Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Zn(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-ZN-1	0.050	0	0.00730	48.66	14
		10	0.00450	30.24	14
HC-ZN-2	0.050	0	0.00760	50.62	14
		10	0.00460	30.90	14
HC-ZN-3	0.050	0	0.0461	290.4	14
		10	0.0399	252.0	14
HC-ZN-4	0.050	0	0.0752	482.6	14
		10	0.0692	440.5	14
HC-ZN-5	0.050	0	0.0880	579.2	14
		10	0.0824	535.7	14

Tabla A.29 Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cu(II) sobre HCLA a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	FD	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-CU-1	0.050	0	0.257	1	48.48	15
		10	0.181	1	33.54	15
HC-CU-2	0.050	0	0.0779	10	150.1	15
		10	0.0655	10	127.4	15
HC-CU-3	0.050	0	0.156	10	290.4	15
		10	0.142	10	265.0	15
HC-CU-4	0.050	0	0.251	10	470.8	15
		10	0.237	10	443.0	15
HC-CU-5	0.050	0	0.296	10	570.9	15
		10	0.285	10	543.8	15

Tabla A.30 Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Zn(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-ZN-1	0.050	0	0.00890	54.32	24
		10	0.00480	29.40	24
HCAC-ZN-2	0.050	0	0.0182	110.1	24
		10	0.0110	67.01	24
HCAC-ZN-3	0.050	0	0.0536	314.3	24
		10	0.0413	244.8	24

Tabla A.30 (Continuación).

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-ZN-4	0.050	0	0.0914	518.6	24
		10	0.0786	451.0	24
HCAC-ZN-5	0.050	0	0.109	611.8	24
		10	0.0954	539.5	24
HCAC-ZN-6	0.050	0	0.146	791.0	24
		10	0.130	713.3	24

Tabla A.31 Datos experimentales correspondientes a la adsorción de Cu(II) sobre HCLA-AC a pH = 6, I = 0.01 N, T = 25 °C y V = 40 mL.

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-CU-1	0.050	0	0.0480	43.91	29
		10	0.0329	29.98	29
HCAC-CU-2	0.050	0	0.190	181.0	29
		10	0.140	131.3	29
HCAC-CU-3	0.050	0	0.294	290.4	29
		10	0.239	231.4	29
HCAC-CU-4	0.050	0	0.448	472.7	29
		10	0.394	405.6	29

Tabla A.32 Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HC-D6-1	0.050	0	0.0270	50.18	5
		10 (Ads pH=6)	0.0122	23.18	5
		10 (Des pH=6)	0.00270	6.620	8
HC-D6-2	0.050	0	0.0890	153.0	5
		10 (Ads pH=6)	0.0601	106.8	5
		10 (Des pH=6)	0.00970	23.77	8
HC-D6-3	0.050	0	0.202	316.6	5
		10 (Ads pH=6)	0.153	247.9	5
		10 (Des pH=6)	0.0155	37.98	8
HC-D6-4	0.050	0	0.342	512.5	5
		10 (Ads pH=6)	0.284	429.9	5
		10 (Des pH=6)	0.0185	45.33	8
HC-D6-5	0.050	0	0.398	597.1	5
		10 (Ads pH=6)	0.341	511.9	5
		10 (Des pH=6)	0.0200	49.01	8
HC-D6-6	0.050	0	0.513	800.2	5
		10 (Ads pH=6)	0.465	709.2	5
		10 (Des pH=6)	0.0210	51.46	8

Tabla A.33. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre HCLA-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
HCAC-D6-1	0.050	0	0.0319	48.85	22
		10 (Ads pH=6)	0.0120	17.64	23
		10 (Des pH=6)	0.00460	5.810	28
HCAC-D6-2	0.050	0	0.125	187.9	22
		10 (Ads pH=6)	0.0350	51.26	23
		10 (Des pH=6)	0.0107	13.57	28
HCAC-D6-3	0.049	0	0.187	278.7	22
		10 (Ads pH=6)	0.118	171.1	23
		10 (Des pH=6)	0.0128	16.26	28
HCAC-D6-4	0.050	0	0.306	458.6	22
		10 (Ads pH=6)	0.197	285.0	23
		10 (Des pH=6)	0.0169	21.52	28
HCAC-D6-5	0.050	0	0.372	564.9	22
		10 (Ads pH=6)	0.256	371.1	23
		10 (Des pH=6)	0.0173	22.04	28
HCAC-D6-6	0.050	0	0.478	756.4	22
		10 (Ads pH=6)	0.389	570.3	23
		10 (Des pH=6)	0.0212	27.08	28

Tabla A.34. Datos experimentales correspondientes a la adsorción-desorción de Cd(II) sobre LAN-AC a I = 0.01 N, T = 25 °C, V = 40 mL, adsorción a pH = 6 y desorción a pH = 6

Exp. No.	Masa (g)	Tiempo de equilibrio (días)	Absorbancia (u.a)	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
LAC-D6-1	0.050	0	0.0355	54.30	22
		10 (Ads pH=6)	0.00730	11.28	22
		10 (Des pH=6)	0.00300	3.780	28
LAC-D6-2	0.050	0	0.158	235.4	22
		10 (Ads pH=6)	0.0765	115.6	22
		10 (Des pH=6)	0.00490	6.190	28
LAC-D6-3	0.050	0	0.206	306.0	22
		10 (Ads pH=6)	0.107	161.4	22
		10 (Des pH=6)	0.0112	14.21	28
LAC-D6-4	0.050	0	0.285	425.2	22
		10 (Ads pH=6)	0.168	250.0	22
		10 (Des pH=6)	0.0189	24.10	28
LAC-D6-5	0.050	0	0.399	611.8	22
		10 (Ads pH=6)	0.289	430.9	22
		10 (Des pH=6)	0.0220	28.11	28
LAC-D6-6	0.050	0	0.509	819.8	22
		10 (Ads pH=6)	0.414	638.2	22
		10 (Des pH=6)	0.235	30.06	28

APÉNDICE B

**CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA
DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE
CADMIO (II), COBRE (II) Y ZINC (II) EN SOLUCIÓN
ACUOSA**

B. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de cadmio (II) en solución acuosa.

Tabla B.1. Curva de calibración 1. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
50.0	0.0250	50.00	0.000	1.11
100	0.0520	99.10	0.904	
300	0.192	308.9	2.98	
500	0.325	491.8	1.64	
700	0.454	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00149354 \times \text{Abs}^2 + 0.00106776 \times \text{Abs} + 0.00047234}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.2. Curva de calibración 2. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 800 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0130	20.05	0.0260	0.608
100	0.0640	99.32	0.685	
300	0.186	302.9	0.0310	
500	0.296	492.6	2.38	
700	0.423	706.5	0.527	
800	0.513	847.8	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.0003159 \times \text{Abs}^2 - 0.00026949 \times \text{Abs} + 0.00065831}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.3. Curva de calibración 3. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0120	20.45	2.24	2.41
100	0.0560	92.86	7.14	
300	0.189	300.4	0.125	
500	0.324	516.4	3.28	
700	0.422	692.6	1.05	
850	0.496	844.7	0.623	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00071796 \times \text{Abs}^2 + 0.00035446 \times \text{Abs} + 0.00058754}$				$R^2 = 0.996$

Tabla B.4. Curva de calibración 4. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.00900	20.00	0.00300	0.410
100	0.0530	101.8	1.84	
300	0.185	300.0	0.000	
500	0.312	499.0	0.200	
700	0.409	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00228243 \times \text{Abs}^2 + 0.00121649 \times \text{Abs} + 0.00046855}$				$R^2 = 0.997$

Tabla B.5. Curva de calibración 5. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
50.0	0.0270	50.00	0.000	2.13
100	0.0530	95.59	4.41	
300	0.203	317.5	5.85	
500	0.333	499.8	0.0300	
700	0.449	682.5	2.49	
850	0.537	850.0	0.001	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00115188 \times \text{Abs}^2 + 0.00083521 \times \text{Abs} + 0.00051636}$				$R^2 = 0.998$

Tabla B.6. Curva de calibración 6. Intervalo de concentración de Cd(II) de 5 a 10 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	<u>% Desv.</u>
5.00	0.146	5.000	0.000	0.000
10.0	0.269	10.00	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.2509 \times \text{Abs}^2 + 0.085999 \times \text{Abs} + 0.02201}$				$R^2 = 1.00$

Tabla B.7. Curva de calibración 7. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0130	20.00	0.00600	2.01
100	0.0570	91.04	8.95	
300	0.183	300.9	0.294	

Tabla B.7. (Continuación).

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
500	0.295	492.1	1.57	2.01
700	0.422	708.5	1.22	
850	0.509	849.8	0.0190	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00029158 \times \text{Abs}^2 - 0.00023348 \times \text{Abs} + 0.0006429}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.8. Curva de calibración 8. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
50.0	0.0210	50.48	0.954	0.580
100	0.0410	400.0	0.000	
300	0.121	296.9	1.03	
500	0.202	500.0	0.000	
700	0.279	695.1	0.705	
850	0.341	856.6	0.779	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00000866 \times \text{Abs}^2 + 8.05 \times 10^{-12} \times \text{Abs} + 0.00040814}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.9. Curva de calibración 9. Intervalo de concentración de Cd(II) de 50 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.00800	22.70	13.5	2.14
50.0	0.0190	51.44	2.88	

Tabla B.9. (Continuación).

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	<u>% Desv.</u>
100	0.034	92.82	7.18	2.14
300	0.109	300.0	0.000	
500	0.181	495.6	0.884	
700	0.262	713.4	1.91	
850	0.314	850.0	0.000	
Conc = $\frac{\text{Abs}}{0.00010321 \times \text{Abs}^2 - 0.00000221 \times \text{Abs} + 0.00036585}$				R² = 0.999

Tabla B.10. Curva de calibración 10. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0150	20.30	1.48	0.110
50.0	0.0370	50.19	0.389	
100	0.074	100.1	0.142	
300	0.218	300.0	0.000	
500	0.353	499.8	0.0400	
700	0.471	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00041421 \times \text{Abs}^2 + 0.0000068 \times \text{Abs} + 0.00073319}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.11. Curva de calibración 11. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0150	20.55	2.75	0.390
50.0	0.0370	49.57	0.868	
100	0.0750	101.3	1.27	
300	0.217	300.3	0.115	
500	0.351	499.7	0.0530	
700	0.476	699.9	0.0180	
850	0.564	849.9	0.0100	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.0000097 \times \text{Abs}^2 - 0.00000898 \times \text{Abs} + 0.0007458}$				$R^2 = 0.997$

Tabla B.12. Curva de calibración 12. Intervalo de concentración de Cd(II) de 3 a 20 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
3.00	0.0950	3.000	0.0400	1.11
5.00	0.152	4.910	1.80	
10.0	0.297	10.25	2.49	
20.0	0.524	19.98	0.0950	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00384878 \times \text{Abs}^2 - 0.01545 \times \text{Abs} + 0.033261}$				$R^2 = 0.996$

Tabla B.13. Curva de calibración 13. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0150	19.50	2.47	0.290
50.0	0.0380	50.14	0.284	
100	0.0740	99.49	0.511	
300	0.217	300.0	0.000	
500	0.351	503.4	0.672	
700	0.471	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.0000067561 \times \text{Abs}^2 - 0.00015649 \times \text{Abs} + 0.00076188}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.14. Curva de calibración 14. Intervalo de concentración de Zn(II) de 50 a 500 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
50.0	0.00740	49.32	1.37	1.30
100	0.0153	100.0	0.000	
200	0.0320	201.6	0.826	
400	0.0610	382.8	4.30	
500	0.0770	500.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00481148 \times \text{Abs}^2 + 0.0004823 \times \text{Abs} + 0.00014675}$			$R^2 = 0.998$	

Tabla B.15. Curva de calibración 15. Intervalo de concentración de Cu(II) de 3 a 75 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
3.00	0.0140	2.840	5.27	0.230
5.00	0.0250	4.990	0.227	
10.0	0.0510	10.00	0.000	
20.0	0.106	20.01	0.0470	
50.0	0.262	49.57	0.858	
75.0	0.365	75.00	0.000	
Conc = $\frac{\text{Abs}}{-0.01641821 \times \text{Abs}^2 + 0.0061721 \times \text{Abs} + 0.00480883}$				R ² = 0.999

Tabla B.16. Curva de calibración 16. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0140	19.91	0.464	0.770
50.0	0.0360	49.96	0.0770	
100	0.0730	101.6	1.66	
300	0.206	299.5	0.157	
500	0.332	509.8	1.96	
700	0.432	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.0003159 \times \text{Abs}^2 - 0.00026949 \times \text{Abs} + 0.00065831}$				$R^2 = 0.996$

Tabla B.17. Curva de calibración 17. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0150	20.94	4.71	0.860
50.0	0.0350	50.07	0.131	
100	0.0670	95.90	4.10	
300	0.206	300.0	0.000	
500	0.338	502.9	0.578	
700	0.453	697.6	0.343	
850	0.536	850.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00024989 \times \text{Abs}^2 + 0.00000093 \times \text{Abs} + 0.00069706}$				$R^2 = 0.996$

Tabla B.18. Curva de calibración 18. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0130	20.46	2.30	1.27
50.0	0.0310	47.44	5.12	
100	0.0650	99.95	0.047	
300	0.196	301.1	0.381	
500	0.320	501.8	0.360	
700	0.431	696.8	0.446	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00024583 \times \text{Abs}^2 + 0.000000985 \times \text{Abs} + 0.00065973}$				$R^2 = 0.997$

Tabla B.19. Curva de calibración 19. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0130	19.82	0.913	0.705
50.0	0.0330	50.00	0.000	
100	0.0640	96.56	3.35	
300	0.193	300.5	0.183	
500	0.312	500.2	0.0450	
700	0.424	700.0	0.000	
850	0.500	844.4	0.656	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.0003159 \times \text{Abs}^2 - 0.00026949 \times \text{Abs} + 0.00065831}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.20. Curva de calibración 20. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0110	18.12	9.39	1.68
50.0	0.0310	49.93	0.145	
100	0.0570	92.46	7.53	
300	0.174	300.1	0.0280	
500	0.281	503.4	0.682	
700	0.385	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00063359 \times \text{Abs}^2 - 0.00049117 \times \text{Abs} + 0.00064576}$				$R^2 = 0.997$

Tabla B.21. Curva de calibración 21. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
20.0	0.0140	20.39	1.96	2.28
50.0	0.0280	49.96	0.0700	
100	0.0590	105.2	5.17	
300	0.160	281.0	6.32	
500	0.288	500.0	0.000	
700	0.416	714.7	2.10	
850	0.496	850.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00000677 \times \text{Abs}^2 + 0.00000859 \times \text{Abs} + 0.00055804}$			$R^2 = 0.999$	

Tabla B.22. Curva de calibración 22. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
10.0	0.00700	10.66	6.62	3.55
20.0	0.0140	21.88	9.41	
50.0	0.0310	47.34	5.32	
100	0.0650	98.69	1.31	
300	0.212	315.8	5.27	
500	0.332	500.0	0.000	
700	0.448	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00059861 \times \text{Abs}^2 + 0.00025811 \times \text{Abs} + 0.00064536}$			$R^2 = 0.996$	

Tabla B.23. Curva de calibración 23. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
10.0	0.00700	10.59	5.91	1.25
20.0	0.0150	21.89	9.45	
50.0	0.0330	48.49	3.01	
100	0.0680	100.0	0.0400	
300	0.215	311.4	3.80	
500	0.343	499.6	0.0810	
700	0.468	696.1	0.555	
850	0.559	850.1	0.0130	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00027729 \times \text{Abs}^2 + 0.00011716 \times \text{Abs} + 0.00067899}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.24. Curva de calibración 24. Intervalo de concentración de Zn(II) de 50 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
100	0.0160	100.0	0.0160	0.490
200	0.0330	200.0	0.000	
300	0.0510	302.6	0.862	
400	0.0680	396.5	0.872	
500	0.0860	493.9	1.20	
700	0.127	700.1	0.0140	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00000251 \times \text{Abs}^2 + 0.00014775 \times \text{Abs} + 0.00016253}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.25. Curva de calibración 25. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 850 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0140	22.06	10.3	1.15
50.0	0.0300	49.12	1.76	
100	0.0610	100.1	0.161	
500	0.304	500.0	0.000	
700	0.454	726.9	3.84	
850	0.544	850.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.0003159 \times \text{Abs}^2 - 0.00026949 \times \text{Abs} + 0.00065831}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.26. Curva de calibración 26. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0120	18.28	8.61	0.690
50.0	0.0330	49.94	0.123	
100	0.0640	97.44	2.56	
500	0.297	500.4	0.0730	
700	0.413	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00063019 \times \text{Abs}^2 - 0.00048889 \times \text{Abs} + 0.00068445}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.27. Curva de calibración 27. Intervalo de concentración de Cd(II) de 20 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0110	17.88	10.6	1.21
50.0	0.0300	50.00	0.000	
100	0.0630	104.8	4.81	
500	0.290	500.0	0.000	
700	0.395	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00019856 \times \text{Abs}^2 - 0.000000543 \times \text{Abs} + 0.00059837}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.28. Curva de calibración 28. Intervalo de concentración de Cd(II) de 10 a 700 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	% Desv.
20.0	0.0150	19.85	0.748	0.330
50.0	0.0380	50.00	0.000	
100	0.0760	101.2	1.20	
300	0.211	300.0	0.000	
500	0.339	502.0	0.408	
700	0.464	700.0	0.000	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{0.00056814 \times \text{Abs}^2 - 0.00054489 \times \text{Abs} + 0.00079424}$				$R^2 = 0.999$

Tabla B.29. Curva de calibración 29. Intervalo de concentración de Cu(II) de 50 a 600 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desv.	$\overline{\% \text{ Desv.}}$
50.0	0.0560	51.42	2.84	0.240
100	0.107	100.0	0.000	
200	0.208	199.3	0.334	
300	0.304	301.9	0.627	
400	0.389	400.0	0.000	
500	0.470	501.6	0.319	
600	0.541	599.0	0.167	
$\text{Conc} = \frac{\text{Abs}}{-0.00022393 \times \text{Abs}^2 - 0.00025361 \times \text{Abs} + 0.00110592}$			$R^2 = 0.999$	