



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**EQUILIBRIO Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE
METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE
NANOMATERIALES DE CARBONO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

VALDEZ GARCÍA GÉNESIS DERITH

DIRECTOR:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS



SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., 18 DE SEPTIEMBRE DE 2023

El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT), registro 000897 en el Nivel PNPC Consolidado.

Número de Beca Nacional otorgada por CONACYT: 755548

Número de CVU de Beca Conacyt: 862206

El presente trabajo de Investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí bajo la asesoría del Dr. Roberto Leyva Ramos.



EQUILIBRIO Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE NANOMATERIALES DE CARBONO by Génesis Derith Valdez García is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Mis documentos página 1 de 1

Documentos Compartir Parámetros

<input type="checkbox"/>	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
<input type="checkbox"/>	EQUILIBRIO Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE NANOMATERIALES DE CARBONO 1 part - 0 words	33%	Génesis Derith Valdez García	12 sept 2023 19:28:27	

página 1 de 1



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**EQUILIBRIO Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE
METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA
SOBRE NANOMATERIALES DE CARBONO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

M.C. GÉNESIS DERITH VALDEZ GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS

SINODALES

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza
Presidente

Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos
Miembro

Firma

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Miembro

Firma

Dr. Antonio Aragón Piña
Miembro

Firma

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Miembro

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., 18 DE SEPTIEMBRE DEL 2023

*A mi amado esposo,
por tu amor, apoyo y paciencia.*

Este logro es nuestro.

*A mi querido hijo,
por ser mi razón para esforzarme y mi
fuente inagotable de motivación.*

*A mis queridos padres,
por su amor, sacrificio y constante
apoyo a lo largo de mi vida.*

AGRADECIMIENTO A LAS INSTITUCIONES:

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías
(CONAHCyT)
Beca Nacional 2019 No. 755548

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Instituto de Metalurgia

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO:

A la Dra. Damarys Haidee Carrales Alvarado por su gran apoyo en la revisión de esta tesis, su cooperación para la síntesis de xerogeles, asistencia en el uso de equipos en el laboratorio y en la interpretación de resultados experimentales.

A la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza por su colaboración para la síntesis de Eco-Grafeno y su gran aporte científico para la interpretación de datos experimentales.

A la I.Q. Jitzell Lupita Ruperto García por su dedicación y por trabajar a la par conmigo en la realización de sus prácticas profesionales, su gran apoyo fue importante para el desarrollo del trabajo experimental de un capítulo de esta tesis.

A las maestras Aracely Juárez Martínez y Jovita Mendoza Barrón por su gran apoyo y soporte técnico en el laboratorio.

A las Químicas Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y Korina Loredó Martínez por su cooperación en el análisis de muestras por espectrofotometría de absorción atómica, fueron de gran ayuda.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por su colaboración en la realización e interpretación de los análisis de SEM presentados en esta Tesis.

Al Dr. Francisco Carrasco Marín por su apoyo en la construcción de gráficos e interpretación de los datos experimentales de XPS.

Al Dr. Hiram Joazet Ojeda por su colaboración en el análisis de espectroscopia Raman de los materiales grafénicos.

Al Dr. Uriel Caudillo Flores por su colaboración en la realización de los análisis XPS.

Al M.C. Uziel Ortiz Ramos, Dra. Brenda A. Ximenez López y Dra. Diana E. Villela Martínez por su ayuda en la caracterización de materiales y soporte técnico en el uso de equipos de laboratorio.

A mi Comité Tutorial, Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza, Dra. Paola E. Díaz Flores, Dr. Pedro A. Alonso Dávila, Dr. Raúl Ocampo Pérez y Dr. Antonio Aragón Piña, gracias su dedicación y orientación a lo largo de esta etapa académica. Sus enseñanzas y sus valiosas contribuciones han dejado una huella duradera en mi desarrollo académico.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES:

A Dios, por su presencia constante en mi vida, por haberme brindado la oportunidad de embarcarme en esta aventura académica y por haberme dado la determinación y la perseverancia para superar los desafíos que surgieron en el camino. Por brindarme salud, una familia maravillosa, amigos y mentores, quienes han sido instrumentos de Su gracia en mi vida y me han acompañado en cada paso de esta etapa de mi formación.

A mi compañero de vida, mi esposo, Edmar Alvarez Sánchez, tu apoyo inquebrantable y tu comprensión durante este tiempo han sido fundamentales. Has estado a mi lado en cada paso del camino, animándome en los momentos de duda, celebrando mis logros y brindándome el espacio y el ánimo necesarios para enfocarme en mi investigación. Tu amor y paciencia han sido un pilar de fortaleza para mí. Este logro es nuestro. Te Amo.

A mi hijo Reyes Álvarez Valdez, aunque aún eres muy pequeño para comprender el significado de este logro, quiero agradecerte por llenar mi vida de alegría, inspiración y motivación durante estos años de estudio. Eres mi gran fortaleza, tus sonrisas han iluminado incluso los días más oscuros, recordándome que hay un mundo lleno de maravillas más allá de las páginas de los libros y la pantalla de la computadora. Te amo con todo mi ser.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mis padres, Rosario Calana García Zamora y Gaspar Valdez Valdez, por su gran apoyo y amor a lo largo de toda mi vida y, en particular, durante esta etapa de estudios, su sacrificio y dedicación me han inspirado a ser disciplinada, persistente y a nunca renunciar a mis metas. Sus valores y enseñanzas han moldeado mi ética de trabajo y mi pasión por el aprendizaje. Sin su constante apoyo este logro no habría sido posible. Espero que este logro sea un reflejo de la gratitud que siento hacia ustedes y de mi deseo de hacerlos sentir orgullosos. Los Amo.

A mis hermanos, mis carnalillos Gaspar, Gahel y Gabriel, a través de su amor y gran amistad, he aprendido que la verdadera riqueza de la vida radica en las conexiones que formamos con las personas que más queremos. Cada uno de ustedes ha enriquecido mi vida de distintas maneras, y este logro es, en parte, un testimonio de la influencia positiva que han tenido en mí. Los Amo.

A mi amiga de siempre, Karime, has estado a mi lado, celebrando mis logros como si fueran tuyos, te agradezco por tu amistad leal y por ser una gran amiga. No importa lo que el futuro nos depare, sé que nuestra amistad perdurará a lo largo de los años.

A mis amigos, Uziel, Brenda, Carito y Vianey, por su apoyo inquebrantable, por compartirme sus habilidades técnicas y sus conocimientos, las discusiones de trabajo, sugerencias y ánimos, cada conversación, cada abrazo, las risas compartidas y cada gesto de amistad fueron y han sido cruciales para mantenerme enfocada y motivada en mi trabajo en todo momento.

A mis compañeros de laboratorio Francisco, Alberto, Ceci, Lupita, Diana y Damarys, gracias por todo su apoyo en el laboratorio, sus sugerencias, las risas y las pláticas amenas que compartimos.

A La maestra Aracely por siempre estar presente cuando la necesitaba, por su gran apoyo y soporte, estoy muy agradecida por todos sus consejos y por animarme cada que las cosas se ponían difíciles.

A la maestra Jovita por sus sabios consejos, sus pláticas y por su gran apoyo en mis primeros años en el laboratorio.

A la maestra Bety, por siempre llegar al laboratorio a contagiarnos de su energía siempre positiva y por sus interesantes pláticas, a la maestra Alma por siempre sorprendernos con un detalle, sus consejos y charlas, a Talía y Alejandra, muchas gracias por la amena convivencia, son unas lindas personas.

Agradecimientos Especiales

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi respetado asesor, el Dr. Roberto Leyva Ramos, su guía y mentoría han sido invaluable para mí a lo largo de este proceso. Su paciencia y voluntad de compartir su sabiduría me han impulsado a alcanzar estándares más altos de excelencia académica. Gracias por sus consejos, críticas constructivas y dirección. No sólo me ha enseñado a ser una mejor estudiante e investigadora, sino que también me ha inspirado a ser una persona más comprometida y apasionada por mi área de estudio. Gracias por darme la oportunidad de trabajar bajo la guía de un investigador tan reconocido como usted y por la cálida acogida que he recibido de su familia científica.

A la Maestra Rosa María Guerrero Coronado, quiero agradecerle por su amabilidad, sus atenciones y cariño durante este tiempo. Su hospitalidad, y su alegría que la caracteriza han hecho que mi experiencia en este doctorado sea aún más enriquecedora.

A ambos les agradezco por su generosidad y dedicación y su influencia positiva en mi vida académica.

RESUMEN

Se estudió la velocidad de adsorción de los cationes metálicos, Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II) en solución acuosa sobre Fibra de Carbón Activado (FCA) y los datos experimentales se interpretaron satisfactoriamente por el modelo de difusión en el volumen del poro (MDVP). Además, se encontró que la difusión intrafibra de los cationes metálicos se ve obstaculizada o restringida considerablemente por efectos de exclusión, fricción y obstrucción. La difusión restringida de cationes metálicos en la adsorción en FCA se analizó e interpretó satisfactoriamente utilizando las correlaciones reportadas en la literatura.

Se llevó a cabo un estudio cinético detallado para diferentes sistemas de adsorción, por medio de los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), orden n , Elovich y Bangham. Además, se evaluó el efecto de la cantidad adsorbida sobre los valores de las constantes cinéticas y se demostró la importancia de la cantidad y distribución de los datos experimentales en el cálculo de las constantes cinéticas de adsorción.

Se sintetizó un xerogel orgánico (XO) nanoestructurado a partir de fenol y formaldehído y se comparó su capacidad para adsorber Cd(II) con xerogeles orgánicos conteniendo las arcillas sepiolita y vermiculita (XO-Sep y XO-Ver). En este estudio se demostró que la adición de arcillas incrementó la capacidad para adsorber Cd(II), las capacidades de adsorción decrecieron en el orden siguiente: XO-Sep > XO-Ver > XO. La caracterización completa de estos materiales reveló que los xerogeles cuentan con estructura mesoporosa, morfología esférica y presentan carácter ácido. Se evaluaron los efectos del pH, temperatura y fuerza iónica de la solución y los resultados revelaron que el mecanismo de adsorción involucra principalmente interacciones electrostáticas entre el catión metálico y la superficie del adsorbente cargada negativamente. Además, se encontró una contribución parcial de intercambio catiónico.

Por último, se sintetizó eco-grafeno (EG) por una ruta de síntesis amigable con el medio ambiente, y se modificó su química superficial, incrementando la selectividad del material hacia el catión metálico Cd^{+2} . La capacidad de adsorción del EG se incrementó considerablemente al modificar su estructura química y se evaluó el efecto de las condiciones de operación en la capacidad de adsorción del EG modificado. Los resultados indicaron que las fuerzas electrostáticas e intercambio iónico juegan un papel importante en el proceso de adsorción de Cd(II) sobre EG.

PALABRAS CLAVE

Adsorción; metales pesados; fibra de carbón activado; xerogeles; eco-grafeno.

ABSTRACT

The adsorption rate of the metallic cations of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in an aqueous solution on Activated Carbon Fiber (ACF) was studied, and the experimental data were satisfactorily interpreted by the pore volume diffusion model (MDVP). In addition, it was found that intrafiber diffusion of metal cations is considerably hindered or restricted by exclusion, frictional, and obstruction or blocking effects. The restricted or hindered diffusion of metal cations during adsorption on ACF was successfully analyzed and interpreted using correlations reported in the literature.

A through kinetic study in different adsorption systems was carried out using pseudo-first order (PFO), pseudo second order (PSO), nth order, Elovich and Bangham kinetic models. In addition, the effect of the mass adsorbed on the values of the kinetic constants was evaluated, and the importance of obtaining sufficient and well-distributed experimental data in calculating the adsorption kinetic constants was demonstrated.

A nanostructured organic xerogel (XO) was synthesized from phenol and formaldehyde, and its capacity for adsorbing Cd(II) was compared with organic xerogels containing sepiolite and vermiculite clays (XO-Sep and XO-Ver). This study showed that adding clays increased the adsorption capacity towards Cd(II), and the adsorption capacities decreased in the following order: XO-Sep > XO-Ver > XO. The complete characterization of these materials revealed that the xerogels have a mesoporous structure, spherical morphology, and an acidic surface nature. The effects of pH, temperature and ionic strength of the solution were evaluated, and the results revealed that the adsorption mechanism mainly involves electrostatic interactions between the metal cation and the negatively charged surface of the adsorbent. In addition, a partial contribution of cation exchange was found.

Finally, an eco-graphene (EG) was synthesized by an environmentally friendly synthesis route, and its surface chemistry was modified, increasing the selectivity of the EG towards the Cd²⁺ metal cation. The EG adsorption capacity increased considerably by modifying its surface chemical characteristics, and the effect of operating conditions on the adsorption capacity of modified EG was evaluated. The results indicated that electrostatic forces and ion exchange play an essential role in the adsorption of Cd(II) on the modified EG.

KEYWORDS

Adsorption; heavy metals; activated carbon fiber; xerogels; eco-graphene.

ÍNDICE

ÍNDICE	xiii
ÍNDICE DE TABLAS	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
PUBLICACIONES, CONGRESOS y RECONOCIMIENTOS	xix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
2.1 Contaminación del agua	3
2.2 Contaminación por metales pesados	4
2.2.1 Cadmio	4
2.2.2 Níquel	7
2.2.3 Cobre	10
2.2.4 Zinc	12
2.3 Contaminación por metales pesados en México y legislación ambiental	14
2.4 Técnicas de remoción de metales pesados	17
2.4.1 Precipitación química	18
2.4.2 Intercambio iónico	18
2.4.3 Separación por membranas	19
2.4.4 Coagulación-floculación	19
2.4.5 Tratamiento electroquímico	20
2.4.6 Adsorción	20
2.5 Materiales adsorbentes	22
2.5.1 Fibra de carbón activado	27
2.5.2 Xerogeles orgánicos y de carbono	28
2.5.3 Eco-Grafeno y Eco-Grafeno modificado	31
2.6 Modelos de isotermas de adsorción	32
2.6.1 Modelo de Isoterma de Langmuir	33

2.6.2	Modelo de Isotherma de Freundlich	33
2.6.3	Modelo de Isotherma de Radke-Prausnitz	33
2.7	Velocidad de adsorción	34
2.8	Justificación	35
2.9	Hipótesis	36
2.10	Objetivos	36
2.10.1	Objetivo general	36
2.10.2	Objetivos específicos	36
CAPÍTULO 3. DIFUSIÓN RESTRINGIDA DE CATIONES METÁLICOS EN LA VELOCIDAD DE ADSORCIÓN SOBRE FIBRA DE CARBÓN ACTIVADO		38
3.1	INTRODUCCIÓN	38
3.1.1	Modelos difusionales	41
3.2	METODOLOGÍA	46
3.2.1	Fibra de carbón activado (FCA)	46
3.2.2	Sustancias y reactivos	46
3.2.3	Caracterización textural	46
3.2.4	Caracterización morfológica	50
3.2.5	Método para cuantificar la concentración de metales pesados en solución acuosa	50
3.2.6	Obtención de datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración	52
3.3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
3.3.1	Propiedades morfológicas y texturales	54
3.3.2	Isothermas de adsorción de metales pesados sobre FCA	56
3.3.3	Determinación de parámetros de transporte de masa	58
3.3.4	Interpretación de datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración por MDVP	59
3.3.5	Difusión restringida en la velocidad de adsorción de cationes metálicos en FCA	63
3.4	CONCLUSIONES	69
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES		70

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	72
NOMENCLATURA	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de metales pesados en agua para uso y consumo humano, así como en aguas para riego agrícola.	17
Tabla 2.2. Capacidades de diferentes materiales adsorbentes para adsorber metales pesados.	25
Tabla 3.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de metales pesados en solución acuosa. Fuente de luz de lámpara de cátodo hueco y flama de aire/acetileno.	51
Tabla 3.2. Propiedades de textura de la FCA.	55
Tabla 3.3. Parámetros y porcentajes de desviación de las isothermas de adsorción de metales pesados sobre FCA.	57
Tabla 3.4. Condiciones experimentales de las cinéticas de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa sobre FCA.	62
Tabla 3.5. Valores de $K_p K_r$ determinados con las ecuaciones (3.42) a (3.45).	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de especiación de cadmio en solución acuosa a $T = 25^{\circ}\text{C}$ y concentración total de cadmio de 500 mg/L.	5
Figura 2.2. Diagrama de especiación de níquel en solución acuosa. Concentración total de níquel de 500 mg/L.	8
Figura 2.3. Diagrama de especiación de cobre en solución acuosa. Concentración total de 500 mg/L.	11
Figura 2.4. Diagrama de especiación de zinc en solución acuosa. Concentración total de zinc de 500 mg/L.	13
Figura 2.5. Mecanismo de polimerización de resorcinol y formaldehído.	30
Figura 3.1. Ilustración esquemática de las etapas de la velocidad global de adsorción.	42
Figura 3.2. Representación esquemática del adsorbedor de lecho empacado diferencial (ALED).	52
Figura 3.3. a) Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaños de poro de la FCA.	55
Figura 3.4. Fotomicrografías de FCA a diferentes magnificaciones, a) $\times 100$, b) $\times 500$, c) $\times 2000$ y d) $\times 5000$.	56
Figura 3.5. Isotermas de adsorción de Cd(II) a $\text{pH} = 7$, Cu(II) a $\text{pH} = 4$, Ni(II) a $\text{pH} = 7$ y Zn(II) a $\text{pH} = 6$, sobre FCA.	58
Figura 3.6. Curvas de decaimiento de la concentración de metales pesados a diferente pH y concentraciones iniciales de la solución durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan el modelo MDVP.	60
Figura 3.7. Curvas de decaimiento de la concentración de metales pesados a diferente pH y concentraciones iniciales de la solución, durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan el modelo MDVP.	63
Figura 3.8. Curvas de decaimiento de concentración de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan la predicción del MDVP.	66
Figura 3.9. Representación del Efecto de la cantidad adsorbida de cada ion metálico sobre $(\text{De}, \text{p})_{\text{Exp}}$ en el proceso de adsorción sobre FCA.	67

Figura 3.10. Efecto de la cantidad adsorbida en el equilibrio de Cd(II) sobre el coeficiente de difusión efectivo adimensional.

69

PUBLICACIONES, CONGRESOS y RECONOCIMIENTOS

PUBLICACIONES

Artículo

Valdez-García, G. D. y Leyva-Ramos, R. (2023). Hindered diffusion of heavy metal cations in the adsorption rate on activated carbon fiber. *Chemical Engineering Research and Design*, **196**, 556-567.

CONGRESOS

Presentaciones Modalidad Oral

“Adsorción de Cd(II) y Pb(II) en Solución Acuosa sobre Materiales Novedosos de Carbón” en la Red Temática, Gestión de la Calidad y Disponibilidad del Agua. Izúcar de Matamoros, Puebla (2019).

Equilibrio y Cinética de Adsorción de Cd(II) en Solución Acuosa sobre Novedosos Materiales Carbonosos” en el V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde por la Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, Nvo. León, México (2019).

Equilibrio y Cinética de Adsorción de Cd(II) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado” en el Primer Foro Virtual de Adsorción en México por la Asociación Mexicana de Adsorción (2021).

“Equilibrio y Cinética de Adsorción de Metales Pesados en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado” en el II Virtual Pre-Workshop of Adsorption Catalysis and Porous Materials. Universidad de Los Andes y Universidad de América (2021).

“Equilibrio de Adsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa sobre Microesferas de Xerogel Orgánico con Sepiolita y Vermiculita” en el IV Workshop of Adsorption Catalysis and Porous Materials. Universidad de Los Andes y Universidad de América. Bogotá, Colombia (2022).

“Eliminación de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Adsorción sobre Eco-Grafeno y Eco-Grafeno Modificado” en The World Conference on Carbon. Cancún, México (2023).

Presentaciones Modalidad Póster

“Equilibrio de Adsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa sobre Microesferas de Xerogel Orgánico con Sepiolita y Vermiculita” en el Primer Foro Estatal del Agua, Universidad Autónoma de San Luis Potosí y el H. Ayuntamiento de la Capital. San Luis potosí, México (2022).

“Eliminación de Cadmio en Solución Acuosa por Adsorción sobre Eco-Grafeno y Eco-Grafeno Modificado” en la “1ª Jornada Académica del Día del Químico 2022, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP” en San Luis Potosí, S.L.P., México (2022).

Reconocimientos

Mejor Presentación Oral “Equilibrio y Cinética de Adsorción de Metales Pesados en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado” en el II Virtual Pre-Workshop of Adsorption Catalysis and Porous Materials. Universidad de Los Andes y Universidad de América (2021).

2do Lugar en el concurso de Pósters “Equilibrio de Adsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa sobre Microesferas de Xerogel Orgánico con Sepiolita y Vermiculita” en el Primer Foro Estatal del Agua, Universidad Autónoma de San Luis Potosí y el H. Ayuntamiento de la Capital. San Luis potosí, México (2022).

2do Lugar en el concurso de Pósters “Eliminación de Cadmio en Solución Acuosa por Adsorción sobre Eco-Grafeno y Eco-Grafeno Modificado” en la “1ª Jornada Académica del Día del Químico 2022, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP” en San Luis Potosí, S.L.P., México (2022).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En un mundo en constante transformación por la acelerada expansión urbana, el aumento de la población y la creciente industrialización, los recursos naturales se están sobreexplotando sin precedentes (Joseph et al., 2019; Adejumo et al., 2018). Actualmente, dos de los desafíos más apremiantes a los que se enfrentan los seres humanos son la disponibilidad limitada y la calidad comprometida del agua, debido a la contaminación de este recurso esencial para la vida en el planeta (Zamora-Ledezma et al., 2021). Explorar las causas y las implicaciones de la contaminación del agua, es esencial para comprender la complejidad de los problemas y buscar soluciones efectivas que aseguren un futuro sostenible y saludable para todos.

La contaminación del agua es un problema grave y es ocasionada por diversas fuentes naturales y humanas, entre éstas últimas se incluyen las actividades industriales y mineras, prácticas agrícolas, uso inadecuado de productos químicos, contaminación atmosférica e inadecuado manejo de desechos (Haseena et al., 2017). Una de las causas más significativas es la descarga de aguas residuales sin tratar en cuerpos de agua naturales. Las aguas residuales contienen una variedad de contaminantes, como son: productos químicos tóxicos, nutrientes en exceso y microorganismos, que afectan la calidad del agua y amenazan la salud humana (Chaudhry y Malik, 2017). También, la escorrentía agrícola y urbana descargan fertilizantes, pesticidas y productos químicos contaminando ríos y lagos (Evans et al., 2018; Akhtar et al., 2021). Entre los numerosos contaminantes que afectan el agua, los metales pesados, como el cadmio, plomo, níquel, cobre y zinc, son particularmente preocupantes debido a sus efectos tóxicos y acumulativos (Chowdhury et al., 2016). Una vez en el agua, los metales pesados pueden ser absorbidos por organismos acuáticos y acumularse en la cadena alimentaria, llegando finalmente a los seres humanos (Akpor et al., 2014). La exposición crónica a estos metales puede causar daños graves a la salud, al acumularse en un órgano por encima de los límites estándar, y pueden originar enfermedades neurológicas, renales, cardiovasculares y diversos tipos de cáncer, entre otras afecciones (Briffa et al., 2020).

En México, existen NORMAS oficiales que establecen los límites máximos permisibles de metales pesados en agua para uso y consumo humano; sin embargo, se han detectado niveles por encima de los límites establecidos en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como, en ambientes costeros y marinos (Covarrubias y Peña-Cabriales, 2017).

El tratamiento del agua contaminada se puede llevar a cabo usando distintos métodos para eliminar y separar metales pesados de diferentes aguas residuales. Entre los cuales están los tratamientos electroquímicos (electrocoagulación, electro-flotación y electrodeposición), procesos fisicoquímicos (precipitación química, intercambio de iones), procesos de filtración por membrana, procesos de fotocatalisis y adsorción (Azimi et al., 2017). Este último proceso, ha demostrado ser muy efectivo para eliminar contaminantes presentes en soluciones acuosas (Duan et al., 2020; Wadhawan et al., 2020).

En el tratamiento de aguas, la adsorción consiste en la acumulación de una sustancia o contaminante en fase acuosa sobre una superficie sólida, lo que permite eliminarla de la solución acuosa. Este proceso es altamente selectivo y puede ser adaptado para eliminar diferentes tipos de contaminantes, incluyendo los metales pesados (Wang y Guo et al., 2020). La operación de adsorción es relativamente fácil y de bajo costo, entre los materiales más utilizados en la adsorción de metales pesados se encuentran las zeolitas, arcillas, biomateriales naturales o modificados y diversos materiales carbonosos (Chai et al., 2021; Burakov et al., 2018). Los materiales carbonosos se han utilizado principalmente para remover contaminantes orgánicos del agua, y cuentan con la química superficial adecuada para adsorber cationes metálicos, e incluso, es bien conocido que su estructura química puede fácilmente modificarse para promover la adsorción de cationes (Bhatnagar et al., 2013). En general, se considera que un adsorbente adecuado es aquel que logra una combinación eficaz entre una alta capacidad de adsorción, propiedades de textura que favorezcan la velocidad de adsorción, selectividad, regeneración, estabilidad química/térmica y factibilidad práctica de costo y disponibilidad (Gupta et al., 2021).

Este trabajo de investigación contribuye al desarrollo y optimización de la técnica de adsorción para remover metales pesados del agua, utilizando materiales nanoestructurados como adsorbentes; Fibra de Carbón Activado (FCA), Grafeno (EG) y Xerogeles Orgánicos (XO) con Sepiolita (XO-Sep) y Vermiculita (XO-Ver). El objetivo de este trabajo es sintetizar y evaluar las capacidades de XO, XO-Sep, XO-Ver y EG para adsorber Cd(II) en solución acuosa, así como determinar las condiciones óptimas de adsorción (pH, temperatura, fuerza iónica de la solución) para cada sistema y estudiar la reversibilidad de los procesos de adsorción. Asimismo, llevar a cabo el estudio completo de la velocidad de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) sobre FCA e interpretar los datos experimentales usando modelos difusionales y cinéticos.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua

El agua es un recurso esencial para la vida en la tierra. Actualmente, contar con disponibilidad de agua de buena calidad es uno de los más grandes desafíos a nivel mundial para la humanidad, ya que tener acceso a agua potable es un derecho humano básico de todas las personas.

Si bien, el planeta Tierra está cubierto en su mayor parte por agua, sólo alrededor del 2 % de toda esta agua se puede considerar para uso humano ya que el resto, es decir el 98 %, es agua de mar. Del 2 % del agua disponible para uso humano, únicamente el 0.036 % es accesible, siendo el 1.96 % restante, agua presente en los casquetes polares, pozos subterráneos y acuíferos (Jayaswal et al., 2018). Aunado a la poca disponibilidad, los recursos de agua dulce están dejando progresivamente de estar disponibles para consumo humano debido a la gran contaminación. Actualmente, el mundo enfrenta una gran crisis de calidad de agua. Esto se atribuye al incremento exponencial de la contaminación, debido a la rápida industrialización, la urbanización y la falta de conciencia entre las personas para considerar el agua como un recurso vital. Por lo anterior, aproximadamente el 80 % de la población mundial enfrenta problemas relacionados con el suministro y la calidad del agua. Los impactos en la salud de la población debido a la disminución de la calidad del agua, por contaminación y tratamientos deficientes de aguas residuales son motivo de creciente preocupación, lo que está relacionado con la transmisión de enfermedades (Li y Wu, 2019; Mumbi y Watanabe, 2022). Según la organización mundial de la salud (OMS), el 80% de las enfermedades son transmitidas por el agua. El agua potable en varios países no cumple con los estándares establecidos por la OMS y el 3.1 % de las muertes en el mundo ocurren debido a la falta de higiene y mala calidad del agua (Haseena, 2017).

La contaminación del agua puede ser causada por procesos naturales como el cambio climático, desastres naturales y diferentes factores geológicos, además de actividades antropogénicas como la industrialización, actividades agrícolas y desarrollo urbano (Akhtar et al., 2021). Los diversos tipos de contaminantes del agua se pueden clasificar en contaminantes orgánicos, patógenos, desechos agrícolas, sólidos y sedimentos en suspensión, contaminación térmica, contaminantes radiactivos, nano-contaminantes y contaminantes inorgánicos como sales y metales (Ghangrekar y Chatterjee, 2018 a). Según estimaciones de la OMS, aproximadamente

1.6 millones de personas mueren cada año por enfermedades prevenibles relacionadas con el agua, como la diarrea, y el 90 % de estas muertes son niños menores de 5 años.

2.2 Contaminación por metales pesados

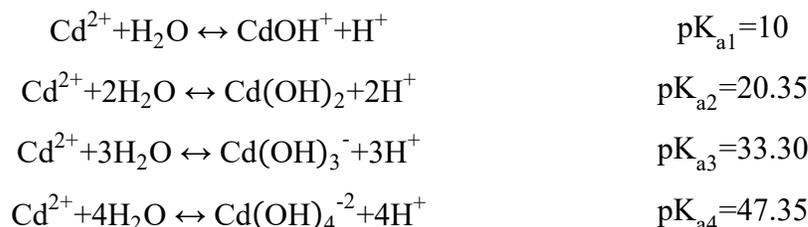
Entre los diferentes contaminantes que comúnmente aparecen en los cuerpos de agua, la presencia de metales pesados se ha convertido en una seria amenaza debido a su extrema toxicidad y tendencia a la acumulación en las cadenas alimentarias (Akhtar et al., 2021). Los metales pesados son el grupo de elementos con una densidad atómica superior a $4\pm 1 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, Cd, Cr, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, Sn y Zn (Srivastav et al., 2020).

Debido a la alta solubilidad y la gran capacidad de los metales pesados para transportarse en medios acuosos, los efluentes de aguas residuales contaminados con metales sin tratar o tratados inadecuadamente causan una variedad de impactos en la salud y el medio ambiente cuando se liberan en cuerpos de agua (Akpor, 2014). De estos iones metálicos, la mayoría son altamente solubles en agua, siendo posible que se incorporen en los organismos animal, vegetal y humano (Burakov et al., 2018). Cuando los humanos consumen estos metales pesados a través del agua potable o alimentos, pueden generar cáncer, enfermedades del sistema nervioso, daños en los órganos vitales e incluso la muerte (Joseph et al., 2019). Estos contaminantes son no biodegradables y persisten en el medio ambiente. La acumulación de metales pesados también puede tener un efecto adverso sobre la flora y la fauna acuáticas y puede constituir un problema de salud pública, cuando los organismos contaminados se consumen como alimentos (Ghangrekar y Chatterjee, 2018).

2.2.1 Cadmio

El cadmio (Cd) fue descubierto por primera vez en 1817 como una impureza del carbonato de zinc. Es un metal brillante con un matiz azulado y muy suave ya que se puede cortar con un cuchillo (Newton, 2010). Es un elemento del grupo IIB de la tabla periódica de los elementos, es un metal de transición, su masa atómica es 112.411 g/mol y número atómico 48. Se caracteriza como un metal pesado por su densidad de 8.64 g/cm^3 , tiene una electronegatividad de 1.69 y sus puntos de ebullición y fusión son $765 \text{ }^\circ\text{C}$ y $320.9 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (Greenwood et al., 1997; Newton, 2010).

En solución acuosa se presenta solamente en el estado de oxidación +2, puede formar diferentes hidrocomplejos en función del pH de la solución, las reacciones de formación y las constantes de equilibrio de los diferentes hidrocomplejos, las cuales se presentan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):



En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de especiación del cadmio en solución acuosa en función del pH a T = 25 °C y a una concentración total de Cd(II) de 500 mg/L. Este diagrama se obtuvo empleando las constantes de equilibrio de las reacciones antes mencionadas. En este diagrama se nota que la especie Cd²⁺ predomina a pH menores de 8 y, a partir de este pH, se empieza a formar la especie Cd(OH)⁺. A pH mayores de 9 se encuentran las especies Cd(OH)₂, Cd(OH)₃⁻ y Cd(OH)₄²⁻.

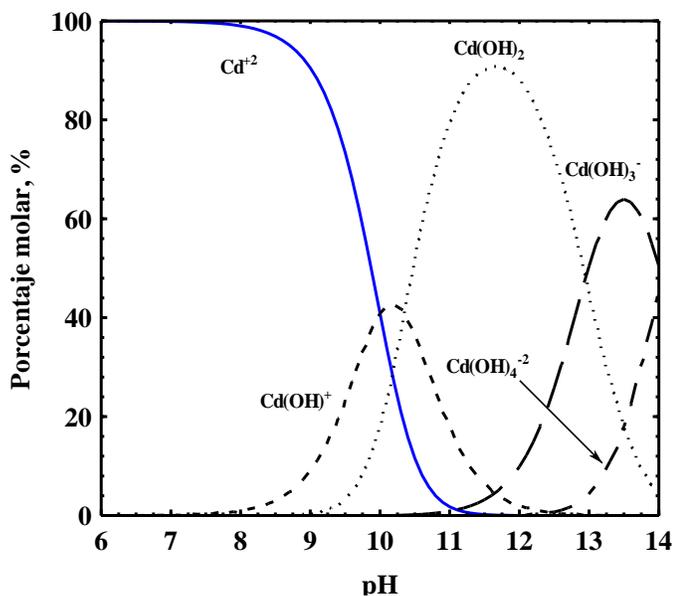


Figura 2.1. Diagrama de especiación de cadmio en solución acuosa a T = 25°C y concentración total de cadmio de 500 mg/L.

La producción mundial de cadmio ronda las 14,000 toneladas anuales. Su principal productor mundial es Canadá, seguido por Estados Unidos, Australia, México, Japón y Perú que producen una cantidad de cadmio importante en el mundo. El cadmio se obtiene principalmente como subproducto de la fundición de zinc a partir de su mineral, la esfalerita (Fatima et al., 2019).

La mayor aplicación del cadmio es la producción de baterías cadmio-níquel, además, de que se usa en la preparación de pigmentos, aleaciones, agente anticorrosivo, galvanoplastia, enchapados, estabilizador para plásticos, fertilizantes fosfatados y esmaltes cerámicos, entre otros (Kubier et al., 2019; Zhang et al., 2019; Yuan et al., 2019; Carolin et al., 2017). Las fuentes principales de contaminación por cadmio son las actividades antropogénicas como las antes mencionadas; sin embargo, se ha reportado que la combustión de combustibles fósiles, los lixiviados de vertederos y el uso excesivo de fertilizantes fosfatados contribuyen sustancialmente a la contaminación por cadmio (Suhani et al., 2021). Además, el nivel de contaminación del agua potable por cadmio se puede atribuir a la corrosión de las tuberías de suministro de agua galvanizadas y los tanques de almacenamiento de agua que en su mayoría están enchapados con Cd y Zn (Mahmood et al., 2019).

Por otra parte, el cadmio ocupa la séptima posición de acuerdo con la clasificación de la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estados Unidos (ATSDR). Asimismo, ha sido clasificado como carcinógeno del grupo I para los seres humanos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 1993) (Hayat et al., 2019). Este elemento, puede ingresar en el ser humano por las siguientes vías: i) oral, al beber agua contaminada y a través de la ingesta de alimentos (hojas de vegetales, granos, cereales, frutas, vísceras animales y pescado); ii) por la inhalación de partículas durante actividades industriales en personas laboralmente expuestas y el consumo de cigarrillos, cuyo nivel de cadmio está asociado al suelo donde crece el tabaco; iii) vía dérmica (Reyes et al., 2016; Billal et al., 2022).

La exposición a cadmio se ha asociado con enfermedades crónicas, como diabetes, hipertensión, nefropatía y aterosclerosis (Fatima et al., 2019), además de que puede causar insuficiencia renal, trastornos óseos, trastornos neurológicos, problemas del sistema reproductivo masculino e incluso cáncer (Zhang et al., 2019). De acuerdo con el nivel de exposición, los síntomas inmediatos pueden incluir náuseas, vómitos, calambres abdominales, disnea y debilidad muscular (Akpor et al., 2014).

La contaminación del agua con metales pesados es un problema alarmante debido a los riesgos para la salud cuando el agua contaminada se utiliza como agua para consumo humano o como agua para riego agrícola. Se ha reportado que Japón y China son los países más afectados en el mundo por la exposición al cadmio (Mahmood et al., 2019).

En el año 1912, se desarrolló en Japón la enfermedad Itai-Itai (que significa ouch-ouch) y es ocasionada por cadmio, la cual se volvió endémica entre los habitantes de la cuenca del río Jinzu. En esta región, el río fue contaminado con metales pesados principalmente cadmio, por efluentes provenientes de una mina. El agua del río Jinzu se utilizaba no sólo para el cultivo de arroz, sino también para uso doméstico y como agua potable. En consecuencia, se produjo una intoxicación crónica por cadmio entre los habitantes de la comunidad. Las principales características de la enfermedad son la osteomalacia y la osteoporosis, dolor óseo intenso y disfunción tubular renal (Aoshima, 2016).

Un estudio de aguas superficiales y subterráneas contaminadas con cadmio efectuado recientemente, en dos ciudades de Sudáfrica, arrojó resultados similares a los de la propagación de la enfermedad Itai-Itai (Elumalai et al., 2017). Por otro lado, un análisis cualitativo en agua, sedimentos y camarón blanco del Mar Rojo (Jizan, Arabia Saudita) mostró que el nivel de cadmio y otros metales pesados era superior a los estándares de la OMS, lo cual representa un riesgo para la salud de la comunidad (Mortuza y Al-Misned, 2017).

2.2.2 Níquel

En 1751 el químico sueco Axel Cronstedt obtuvo por primera vez níquel a partir de la niccolita (NiAs) (Greenwood et al., 1997). El níquel (Ni) es un metal de color similar a la plata, tiene la superficie brillante, es dúctil y maleable. Su punto de fusión es de 1555 °C y su punto de ebullición es de aproximadamente 2835 °C. La densidad del níquel es de 8.90 g/cm³, casi nueve veces la densidad del agua. Además, el níquel es uno de los cinco elementos naturales ferromagnéticos. Se encuentra comúnmente en combinación con azufre y hierro en la pentlandita, con azufre en la millerita y con arsénico en la niccolita o niquelita, está presente en el suelo, mar, meteoritos y salmuera de volcanes inactivos (Newton, 2010; Das et al., 2018; Genchi et al., 2020).

El diagrama de especiación del níquel se exhibe en la Figura 2.2. Se observa que este metal puede formar varias especies en solución acuosa, y que la especie Ni⁺² predomina en solución a

pH menor de 7.5. Las constantes de equilibrio de cada especie se enlistan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):

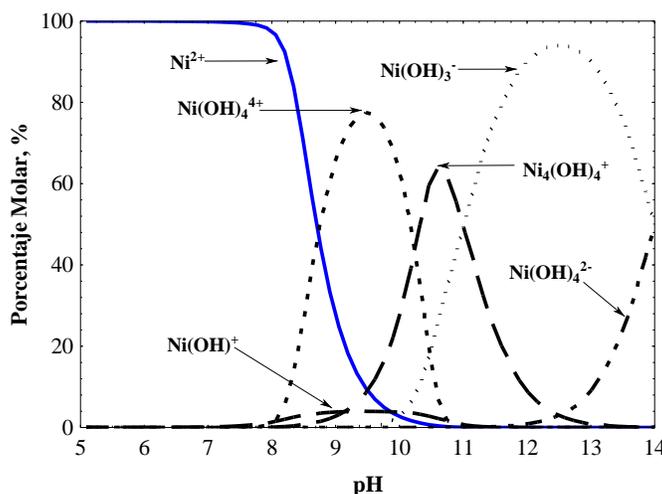
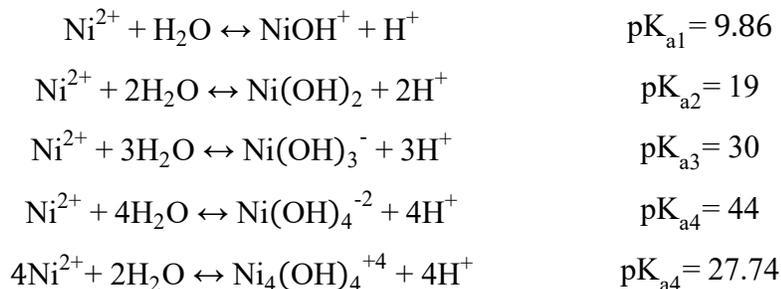


Figura 2.2. Diagrama de especiación de níquel en solución acuosa. Concentración total de níquel de 500 mg/L.

Los depósitos más grandes de minerales de níquel se encuentran en Sudbury (Canadá), Siberia y Nueva Caledonia en el Pacífico Sur de Francia. En 1997, la producción mundial de níquel se acercaba a 1 millón de toneladas por año y aumentó hasta 2.7 millones de toneladas métricas anuales en 2021. Los países con mayor producción son Indonesia, Filipinas, Rusia, Nueva Caledonia, Canadá, Australia, China, Brasil y Cuba (Klein y Costa, 2022). El níquel se utiliza en una amplia gama de aplicaciones debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas. El níquel es resistente a la corrosión, oxidación, estable térmicamente a las altas temperaturas y muy dúctil. Este elemento se utiliza en joyas de bajo costo, utensilios domésticos de acero inoxidable, equipos eléctricos, armamento y monedas, además de que se utiliza en una amplia variedad de procesos, tales como la producción de aleaciones como el acero inoxidable, galvanoplastia, fabricación de

baterías de níquel-cadmio, producción de herramientas electrónicas y catalizador en la industria química y alimentaria (Al-Abbad y Al-Dwairi, 2021; Genchi et al, 2020).

La gran generación de productos que contienen níquel conduce inevitablemente a la contaminación del medio ambiente por este metal y sus productos secundarios. A niveles traza, el Ni es un micronutriente, aunque no existe evidencia que denote el valor nutricional del Ni en humanos; no obstante, se ha reconocido como un nutriente esencial para algunos microorganismos, plantas y especies animales (Al-Abbad y Al-Dwairi, 2021). Por otro lado, si se ingiere en exceso es un contaminante tóxico e influye en la salud animal y humana (Buxton et al., 2019). La ingesta excesiva de Ni(II) tiene efectos graves para la salud, como dermatitis, edema renal, dolor gastrointestinal, fibrosis pulmonar, enfermedades cardiovasculares, renales y cáncer (Islam et al., 2019). La exposición de los seres humanos al níquel se presenta principalmente por la ingesta oral a través del agua y los alimentos, las verduras suelen contener cantidades importantes de níquel. Se han encontrado altos niveles de Ni en legumbres, espinacas, lechuga y nueces y además en ciertos productos comestibles, como el polvo de hornear y el cacao en polvo (Genchi et al., 2020).

A principios de la década de 1930 se reportaron casos de dermatitis como consecuencia del manejo de compuestos de níquel; también existieron incidencias elevadas de cáncer de pulmón en Alemania, además, en 1958 se reportó una mayor incidencia de cáncer de pulmón y nasal en trabajadores expuestos al níquel (Barceloux, 1999). En 1994 se publicó un informe cualitativo del aumento de abortos espontáneos y malformaciones congénitas estructurales en recién nacidos, cuyas madres trabajaban en la refinería rusa de níquel en Monchegorsk; las trabajadoras estuvieron expuestas a una mezcla de compuestos de níquel solubles en agua, así como a níquel metálico (Buxton et al., 2019). Por otro lado, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos clasificaron los compuestos de níquel como carcinógenos basándose en estudios experimentales en humanos y animales (Das et al., 2018).

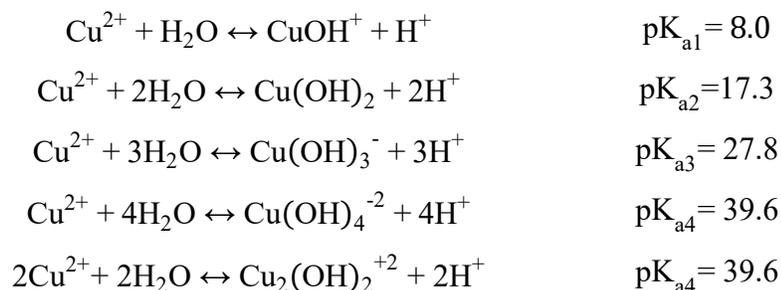
Entre los estudios que evidencian los efectos adversos del contacto y consumo de níquel destacan los reportados por Sundermann et al. (1988), que informaron sobre la dificultad para respirar y vértigo entre los trabajadores de galvanoplastia que accidentalmente bebieron agua contaminada con cloruro de níquel. Un estudio con ratas demostró que las ratas que consumieron

agua contaminada con sulfato de níquel sufrieron una reducción severa del peso corporal y graves problemas renales (Vyskočil et al., 1994).

2.2.3 Cobre

El cobre (Cu) es un mineral no ferroso de color marrón rojizo que ha sido utilizado durante miles de años por muchas culturas. Fue uno de los primeros elementos conocidos por los humanos. Su descubrimiento data de tiempos prehistóricos. El color distintivo del cobre hizo que fuera fácil de identificar. Los primeros humanos usaban el cobre para muchos propósitos, incluyendo joyas, herramientas y armas. El cobre es un metal de transición, tiene un punto de fusión de 1083 °C y de ebullición de 2595 °C, y su densidad es de 8.96 g/cm³ (Newton, 2010; Anant et al., 2018).

El cobre en solución acuosa puede formar varios hidrocomplejos y las constantes de equilibrio de cada especie se presentan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):



En la Figura 2.3 se presenta el diagrama de especiación, el cual se obtuvo a partir de las constantes de equilibrio y se observa que la presencia de la especie Cu²⁺ predomina a un pH menor de 5.

El cobre fue utilizado por primera vez por el hombre hace más de 10 000 años. Diferentes artículos de cobre han sido descubiertos en el Medio Oriente y otros lugares que se han fechado alrededor de 8700 a.C. Hoy en día, el cobre y las aleaciones de cobre siguen siendo uno de los principales grupos de metales comerciales, ocupando el tercer lugar después del hierro y el aluminio en producción y consumo. Es ampliamente utilizado, debido a sus propiedades como alta conductividad eléctrica y térmica, resistencia a la corrosión, estabilidad química, maleable y presenta buena resistencia a la fatiga y la fuerza (Li et al., 2017; Al-Saydeh et al., 2017; Davis, 2001). Este elemento se usa ampliamente para cables y alambres, contactos eléctricos, en la

elaboración de monedas y una amplia variedad de accesorios que se emplean para hacer pasar corriente eléctrica (Anant et al., 2018; Davis, 2001).

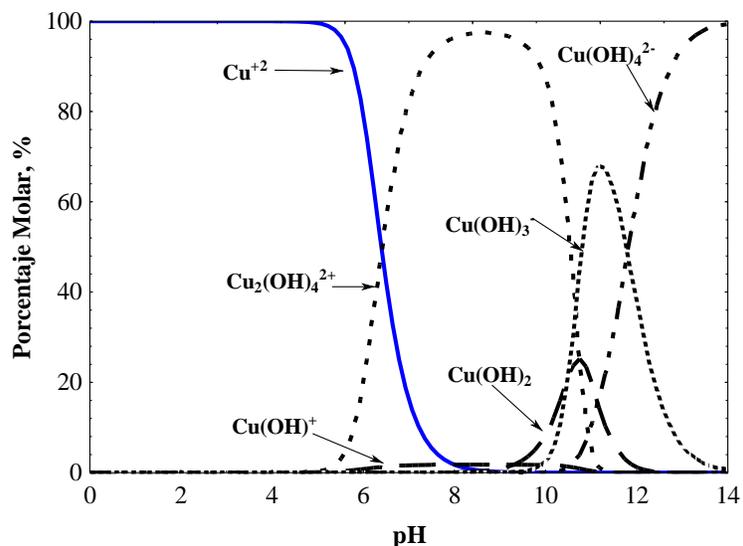


Figura 2.3. Diagrama de especiación de cobre en solución acuosa. Concentración total de 500 mg/L.

En la actualidad, la demanda de este metal sigue siendo alta y se encuentra en altas concentraciones en aguas residuales, ya que se considera un metal de uso común en muchas aplicaciones industriales. La producción de cobre es una fuente de contaminación, desde la minería y la molienda, pasando por el procesamiento hidrometalúrgico y pirometalúrgico hasta la refinación. La producción de cobre tiene significativos impactos adversos en la atmósfera, la calidad de las aguas superficiales y subterráneas y el suelo (Rehman et al., 2019; Anant et al., 2018).

Las aguas residuales contaminadas con cobre deben tratarse antes de descargarlas al medio ambiente (Anant et al., 2018). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) informó que el límite máximo permisible de iones de cobre en los efluentes industriales es de 1.3 mg/L, en tanto que la Organización Mundial de la Salud afirmó que el contenido de iones de cobre en el agua potable no debe exceder los 2 mg/L (Al-Saydeh et al., 2017).

Un aumento de la concentración de cobre en el organismo conduce a problemas toxicológicos. Las respuestas adversas más próximas después de la exposición aguda al cobre se

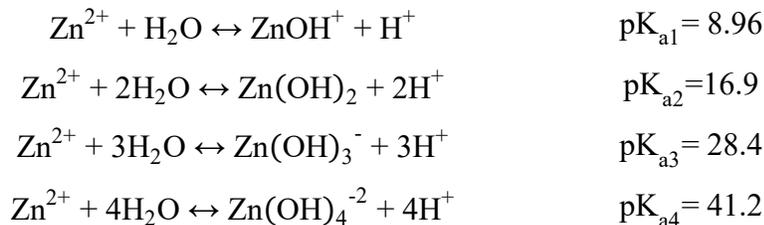
originan en el estómago, provocando náuseas, vómitos, dolor estomacal, malestar gastrointestinal, calambres, convulsiones y diarrea. Por lo anterior, es necesario controlar su concentración en la alimentación diaria (Malhotra et al., 2020).

El envenenamiento crónico por cobre no ocurre con frecuencia en humanos; sin embargo, se ha reportado la acumulación hepática de cobre en humanos por la desactivación de los sistemas que regulan la adsorción y facilitan la excreción de cobre, esto lleva a la cirrosis hepática, conocida como enfermedad de Wilson (Krstic et al., 2018). Esta enfermedad es el ejemplo más conocido de toxicidad crónica por cobre, es un trastorno genético en el que se acumula cobre en el hígado (De Romaña et al., 2011). También se ha reportado que la exposición prolongada al cobre puede causar la destrucción de los glóbulos rojos, lo que posiblemente provoque anemia. Por otro lado, en algunos estudios de animales que recibieron altas dosis de cobre, se han observado efectos en el desarrollo y crecimiento, como retraso en la formación de huesos (Rehman et al., 2019). En cuanto a su grado carcinogénico, el cobre actualmente está categorizado por la EPA como carcinógeno del Grupo D (evidencia inadecuada para clasificar) y aún no ha sido revisado para ubicarlo en una de las nuevas categorías de clasificación de cáncer (Mahurpawar et al., 2015).

2.2.4 Zinc

Las aleaciones y los compuestos de zinc se conocen desde al menos 1300 a.C. No obstante, el zinc metálico no se conoció ni se usó hasta mucho tiempo después. La razón es que el zinc (Zn) se sublima fácilmente cuando se calienta. En el siglo XIII, se inventó en la India un proceso para extraer zinc de sus minerales por condensación (Porter, 1991; Newton, 2010; Barak y Helmke, 1993). Este elemento es un metal de color blanco azulado con una superficie brillante. No es dúctil ni maleable a temperatura ambiente. Sin embargo, a temperaturas superiores a 100 °C, el zinc se vuelve maleable. Sus puntos de fusión y ebullición son de 419.5 °C y 907 °C, respectivamente, y presenta una densidad de 7.14 g/cm³ (Greenwood et al., 1997; Barak y Helmke, 1993).

El zinc sólo presenta el estado de oxidación +2 y puede formar los hidrocomplejos que se presentan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):



El diagrama de especiación se muestra en la Figura 2.4 y se observa que a pH menor de 7 se encuentra presente la especie Zn^{2+} en solución.

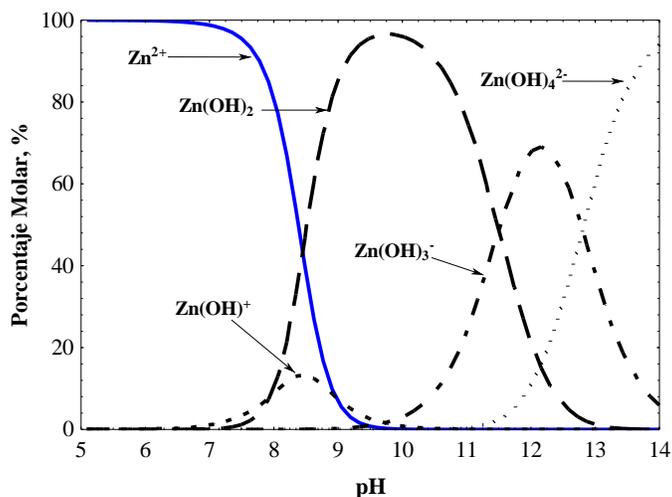


Figura 2.4. Diagrama de especiación de zinc en solución acuosa. Concentración total de zinc de 500 mg/L.

Las aplicaciones más importantes del zinc incluyen aleaciones con cobre (latón), bronce, aluminio y magnesio, y en la producción de fertilizantes y productos para el cuidado personal. Así mismo, el óxido se emplea en la industria química, farmacéutica, cosmética, de pinturas, del caucho y agrícola y, al igual que otros metales, el zinc se puede reciclar indefinidamente, sin cambiar sus propiedades físicas ni su valor económico (Van Genderen et al., 2016; Pola et al., 2020). No obstante, la aplicación predominante del zinc se encuentra en el proceso de galvanización del acero aumentando la durabilidad y la vida útil de los productos de construcción, transporte y consumo. En general, cerca de la mitad del zinc producido se emplea en el acero galvanizado (Van Genderen et al., 2016).

En cuanto a la producción mundial, China es el mayor productor de zinc; en 2017 produjo 5.10 millones de toneladas (Meylan et al., 2017). La producción de zinc está acompañada del

elevado consumo de energía, generación de residuos sólidos, emisión de gases de efecto invernadero y descarga de iones de metales pesados a los cuerpos de agua, lo cual, representa un grave riesgo para el medio ambiente, los recursos y la salud humana (Tao et al., 2019).

En particular, el zinc es un microelemento vital, ya que la deficiencia de zinc produce retraso en el crecimiento, anorexia, maduración sexual retrasada, anemia por deficiencia de hierro y alteraciones del gusto (Stefanidou et al., 2005). En concentraciones muy bajas es prácticamente no tóxico para los organismos vivos. Además, es el único elemento que no es sistemáticamente tóxico, ni carcinogénico, mutagénico o teratogénico. Sin embargo, existen casos documentados de intoxicación aguda y crónica por zinc (Stefanidou et al., 2005). Se ha reportado que, en exceso, ejerce efectos tóxicos que incluyen enfermedades cardiovasculares, dificulta la absorción y la estabilidad co-enzimática y eso puede provocar mareos y fatiga (Wei et al., 2021).

Diversas investigaciones han reportado que el consumo de agua contaminada con zinc puede originar signos de enfermedades gastrointestinales y modificaciones en los tejidos blandos (Sankhla et al., 2019). Algunos estudios han reportaron toxicidad crónica del zinc en especies acuáticas, lo cual representa un posible riesgo ambiental de aguas superficiales (Andarani et al., 2020). Un estudio demostró que la ingesta prolongada de suplementos de zinc que oscilan entre 50 mg/día y 300 mg/día se ha asociado con leucopenia, neutropenia, anemia sideroblástica, disminución de las concentraciones de cobre plasmático y reducción de la actividad de las enzimas que contienen cobre y alteración del metabolismo de las lipoproteínas y alteración de la función inmunitaria (Sandstead 1995).

2.3 Contaminación por metales pesados en México y legislación ambiental

En México, como en otros países en desarrollo, existen grandes desigualdades en el suministro de agua y saneamiento entre las zonas urbanas y rurales. En nuestro país, 35 millones de mexicanos se encuentran en situación de baja disponibilidad de agua (CONAGUA, 2018). Aunado a esto, de los 51 ríos principales de México, 35 se encuentran altamente contaminados (CONAGUA, 2016).

La contaminación por metales pesados en México ha incrementado notablemente en los últimos 30 años y se debe principalmente a actividades antropogénicas como la minería, la

metalúrgica, la agricultura y el transporte automotriz. Se ha reportado la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como, en ambientes costeros y marinos (Covarrubias y Peña-Cabriales, 2017). Por ejemplo, en 1996, en el Valle del Mezquital, Hidalgo se evaluó la concentración de metales pesados en aguas residuales empleadas en riego agrícola, encontrándose que la concentración de cadmio en el agua superó el valor máximo permisible de calidad del agua para riego agrícola (Vázquez-Alarcón et al., 2001). En 2017, la evaluación de la calidad química del agua de pozo para riego de campos productores de maíz en la Comarca Lagunera, México, reveló que la concentración de cadmio rebasó los límites establecidos (Azpilcueta-Pérez et al., 2017).

Por otro lado, la falta de acceso a un sistema de agua potable o la deficiencia en el suministro, a través de redes de agua potable, ha obligado a las poblaciones rurales a buscar fuentes alternativas para cubrir su necesidad, aunque estén contaminadas. Por ejemplo, en las comunidades agrícolas al casco urbano de la ciudad de Puebla se consume agua del río Atoyac, el cual es uno de los ríos más contaminados del país. En estas localidades existen serios problemas relacionados con el abastecimiento del servicio de agua potable, y el agua del río, no puede ser utilizada para fines domésticos por su alto grado de contaminación. Por lo tanto, tienen que extraer agua del subsuelo; sin embargo, un estudio de la química del agua de pozos de la región reveló que las concentraciones de Fe, Ni y Al superaron los límites máximos permisibles con base en la Normatividad Oficial Mexicana (Pérez-Castresana et al., 2019). Una situación similar se reportó en un estudio de la calidad del agua subterránea empleada en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán; de las 106 cabeceras municipales, el 72% de los sistemas de agua potable excedieron los límites establecidos de cadmio (Ávila et al., 2004).

La minería en México es una de las principales causas de la contaminación ambiental por metales pesados, debido principalmente al manejo inadecuado de sus residuos denominados “jales mineros” (Covarrubias y Peña-Cabriales, 2017). Recientemente, en una comunidad minera en el norte de México se analizaron muestras de agua subterránea y se encontraron concentraciones de metales pesados (Cu, Ni, Zn y Cd) por encima de la concentración máxima permitida por la regulación mexicana (Alcázar-Medina et al., 2020). También, en un pueblo minero en el Estado de México, la concentración de metales como Cd, Zn y Cu en aguas superficiales excedieron los límites máximos permisibles para el consumo humano (Lizárraga-Mendiola et al., 2008). En la

parte sur del Estado de Chihuahua, también se practica la minería, y la situación de la contaminación del agua para uso doméstico y consumo humano de la localidad no es la excepción. Un estudio de la calidad del agua reveló que la concentración de zinc y cadmio se encuentran por encima del límite permisible establecido por la normatividad vigente (Rodríguez et al., 2012). Este problema también se ha detectado en el Estado de Zacatecas, el cual es un estado minero, y se ha reportado la presencia de niveles elevados de cadmio en sangre y orina en niños (Trejo-Acevedo et al.2009).

Así mismo, en el estado de Puebla y la parte centro-norte del Estado de Veracruz, México, se analizaron muestras de agua para consumo humano, y los resultados mostraron que 50 % de las muestras tomadas presentaron concentraciones por encima de los límites permisibles para cadmio (Mancilla-Villa et al., 2012). En la laguna de San Andrés, Aldama, Tamaulipas, y en aguas del río Chontalcuatlán, el manantial de Tenería y las presas San Marcos y El Sombrerito en Taxco de Alarcón, Guerrero, también se encontraron concentraciones de cadmio elevadas (Vázquez-Sauceda et al., 2005; Sánchez-Montoya et al., 2019).

Los límites máximos permisibles de cadmio, cobre, níquel y zinc para el agua de consumo humano en nuestro país se establecen en las Normas Oficiales Mexicanas vigentes: NOM-127-SSA1-2021, Salud Ambiental. Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional. La Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y Servicios, establece las especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Además, la OMS establece valores máximos recomendados de metales pesados en el agua de consumo (Ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de metales pesados en agua para uso y consumo humano, así como en aguas para riego agrícola.

Legislación Ambiental	Límites Máximos Permisibles (mg/L)			
	Cadmio	Níquel	Zinc	Cobre
Agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-2021)	0.003	0.07	5.0	2.0
Agua envasada para uso y consumo humano (NOM-201-SSA1-2015)	0.003	0.02	NE	1
Descargas residuales en aguas y bienes nacionales (Rios (A), Embalses naturales y artificiales (B) y Suelos(C)) en promedio mensual, para su uso en riego agrícola. (NOM-001-SEMARNAT-2021)	A = 0.2	A = 2.0	A = 10	A = 4.0
	B = 0.2	B = 2.0	B = 10	B = 4.0
	C = 0.5	C = 2.0	C = 10	C = 4.0
Agua potable para uso y consumo humano (OMS, 2022)	0.003	0.07	NE	2

2.4 Técnicas de remoción de metales pesados

La disponibilidad de agua potable con buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población. Los efectos del consumo de agua contaminada con metales pesados incluyen la bioacumulación de metales pesados en las cadenas alimentarias y toxicidad para los sistemas biológicos. Por lo anterior, es vital la purificación del agua contaminada para evitar enfermedades y pérdidas de vidas humanas (Villegas Aguilar et al., 2003).

Generalmente, las unidades de tratamiento de agua municipales e industriales combinan procesos de tratamiento primario, secundario y terciario (Briffa et al., 2020). El tratamiento primario se enfoca en la remoción de materia orgánica y sólidos en suspensión a través de procesos físicos y químicos. Los tratamientos secundarios (anaeróbicos o aeróbicos) se basan en microorganismos naturales capaces de convertir los contaminantes orgánicos e inorgánicos en sustancias más simples y no tóxicas (Zamora-Ledezma et al., 2021). En los tratamientos terciarios

se eliminan contaminantes que no se separaron en las etapas anteriores, y entre estos contaminantes se encuentran metales pesados. Estos últimos son altamente tóxicos aún en muy bajas concentraciones. Algunos de los procesos terciarios de mayor aplicación para efluentes que contienen metales pesados son la precipitación, tratamientos electroquímicos, separación por membranas, tecnologías de intercambio iónico y adsorción (Bolisetty et al., 2019; Yenkie et al., 2019; Sharma et al., 2014; Song et al., 2018).

2.4.1 Precipitación química

La precipitación química es uno de los procesos más utilizados para la remoción de metales pesados de efluentes inorgánicos en la industria debido a la simpleza de operación. Los procesos de precipitación química producen precipitados insolubles de metales pesados como hidróxido, sulfuro, carbonato y fosfato (Yadav et al., 2020). El mecanismo de este proceso se basa en hacer reaccionar los metales disueltos en la solución con un agente precipitante. En el proceso de precipitación se forman partículas sólidas muy finas y se utilizan sustancias químicas como precipitantes, coagulantes y floculantes para aumentar el tamaño de las partículas y eliminarlas como lodos (Gunatilake, 2015). Por lo general, este método produce una cantidad excesiva de lodos, considerados como residuos peligrosos y con alto contenido de agua. Debido que los precipitados de metales insolubles son difíciles de tratar y eliminar, se requieren métodos adicionales como el proceso de filtración y sedimentación. Luego, el agua tratada puede ser reutilizada o vertida en el entorno. Sin embargo, la precipitación química requiere una gran cantidad de sustancias químicas para precipitar los metales (Carolin et al., 2017).

2.4.2 Intercambio iónico

En este proceso, se produce un intercambio iónico reversible entre las fases sólida y líquida. En particular, una sustancia insoluble (sólido) elimina los iones de una solución y libera otros iones de carga similar en una cantidad químicamente equivalente (Kurniawan et al., 2006). Los materiales de intercambio iónico más comunes son las resinas orgánicas sintéticas. Normalmente, el uso de una resina de intercambio iónico adecuada puede separar eficaz y económicamente iones de metales en el agua. En el caso de los metales pesados, la resina cargada saturada se puede regenerar y recuperar los metales por elución con los reactivos adecuados (Zamora-Ledezma et al., 2021). Este método presenta algunas desventajas, principalmente que la eliminación de iones

suele ser limitada y, además, el costo operativo suele ser alto (Crini y Lichtfouse, 2018; Carolin et al., 2017).

2.4.3 Separación por membranas

Las tecnologías basadas en membranas para la purificación del agua incluyen varias tecnologías avanzadas y diversas, que muestran un gran potencial para eliminar varios tipos de contaminantes con alta eficiencia. Estos procesos de separación se pueden clasificar en ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, membranas nanohíbridas y electrodiálisis (Qasem et al., 2021; Zhao et al., 2016; Gunatilake, 2015). Los mecanismos de separación que se llevan a cabo en este proceso consisten en el tamizado por tamaño, difusión a través de membrana y exclusión. En la eliminación de metales pesados, los métodos de membranas pueden brindar una solución confiable y, generalmente, no requiere aditivos químicos ni tratamientos térmicos. Además, no involucran cambios de fase, son amigables con el medio ambiente y relativamente simples de fabricar, operar, escalar y controlar. A pesar de las ventajas antes mencionadas, estas tecnologías pueden presentar ensuciamiento severo y elevado consumo de energía (Bolisetty et al., 2019).

2.4.4 Coagulación-floculación

La coagulación-floculación se puede emplear para tratar aguas residuales que contienen metales pesados. El proceso de coagulación inicia al agregar un coagulante que desestabiliza las partículas coloidales y causa la sedimentación. La coagulación se define como la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, mientras que la floculación es la aglomeración de las partículas desestabilizadas. Generalmente, se realiza con el fin de aumentar el tamaño de las partículas en flóculos voluminosos (Parmar y Thakur, 2013). Los coagulantes tradicionales son el aluminio, el sulfato ferroso y el cloruro férrico. Los floculantes mayormente aplicados son el cloruro de polialuminio, el sulfato poliférrico y la poliacrilamida (Fu y Wang, 2011). Generalmente, los floculantes son naturales y biodegradables. Algunas desventajas de esta técnica son la generación de grandes volúmenes de lodo, la toxicidad, la selectividad para algunos metales, ineficiencia cuando se usan coagulantes naturales y complejidad para escalamiento (Qasem et al., 2021).

2.4.5 Tratamiento electroquímico

Este método consiste en la recuperación de los metales pesados en estado metálico elemental mediante el uso de reacciones anódicas y catódicas en una celda electroquímica. Algunos métodos electroquímicos incluyen técnicas de electrocoagulación, electrodeposición y electroflotación. Estos métodos se han reportado como eficientes en la eliminación de iones de metales pesados en aguas residuales (Vardhan et al., 2019).

En general, los procesos electroquímicos no requieren productos químicos adicionales, su operación es rápida y presentan alta eficiencia de eliminación. Sin embargo, son técnicas selectivas y los electrodos deben reemplazarse después de cierto tiempo, además de que sus costos suelen ser altos. Aunado a esto, se requiere de energía eléctrica para su funcionamiento y esto hace que esta tecnología tenga un costo relativamente más alto (Shrestha et al., 2021).

2.4.6 Adsorción

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial en el que los contaminantes disueltos (solutos) se transfieren de la fase líquida a la superficie sólida del adsorbente (Wang y Guo, 2020a). Durante las últimas décadas, la técnica de adsorción se ha aplicado ampliamente para el tratamiento de aguas, ya que presenta varias ventajas tales como diseño sencillo, bajo costo, fácil mantenimiento y alta eficiencia (Dotto y McKay, 2020; Chakraborty et al., 2020). Además, ofrece la posibilidad de regenerar el adsorbente y recuperar el adsorbato mediante un proceso de desorción. Este último proceso, es inverso a la adsorción, ya que los iones de adsorbato se transfieren desde la superficie del adsorbente a la fase líquida. De esta manera, los adsorbentes se pueden regenerar para usarse varias veces, por lo que es un proceso rentable y de alta eficiencia (Tripathi y Rawat Ranjan, 2015).

La adsorción generalmente se clasifica en dos tipos, fisisorción y quimisorción, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas de interacción involucradas en el proceso. La fisisorción se presenta cuando las interacciones son electrostáticas, incluidas las fuerzas de London, las fuerzas dipolo-dipolo y las interacciones de Van der Waals (Al-Ghouti y Da'ana, 2020). Mientras que, la quimisorción ocurre cuando el adsorbato se une covalentemente al adsorbente mediante el intercambio o la transferencia de electrones, con interacciones más fuertes en comparación con la adsorción física. La fisisorción se presenta a bajas temperaturas y es

reversible, en tanto que la quimisorción ocurre en un amplio intervalo de temperaturas, es más específica e irreversible (Sims et al., 2019).

Existen diferentes factores que influyen en la eficiencia de un proceso de adsorción y los principales factores se discuten a continuación (Pourhakkak et al., 2021; Rathi y Kumar, 2021; Leyva-Ramos, 2010):

- Propiedades de textura del adsorbente. La adsorción es un fenómeno superficial y por esta razón, las características de la superficie o de textura del material adsorbente juegan un papel importante en este proceso. La mayoría de los materiales adsorbentes tienen estructura porosa, y los poros se clasifican por su diámetro en microporos, mesoporos y macroporos. En la evaluación de la estructura porosa se consideran principalmente los tres parámetros siguientes: área superficial específica, volumen y tamaño de los poros. El tamaño de partícula también se debe considerar, ya que entre más pequeño sea el tamaño de partícula, mayor será la superficie exterior por unidad de masa. De esta manera, la fase líquida tendrá mayor contacto con la fase sólida. Por otro lado, estas propiedades deben considerarse para el diseño de los sistemas de adsorción; por ejemplo, un material con un tamaño de partícula muy pequeño no es aplicable para todos los procesos, como en el uso de columnas empacadas con adsorbente.
- Naturaleza del soluto. Algunas propiedades del soluto suelen afectar significativamente el proceso de adsorción tales como la solubilidad. La eliminación de contaminantes insolubles o poco solubles en agua es más fácil y requiere de menor costo que los agentes altamente solubles. Además, la alta afinidad de las moléculas polares para adherirse a las moléculas de agua y permanecer en medios acuosos hace que su proceso de separación sea más difícil y costoso en comparación a los adsorbatos no polares. Por otro lado, la forma geométrica de la molécula también es un factor importante, las moléculas con tamaños grandes no se pueden difundir a través de los poros del material y alcanzar los sitios activos, ocasionando la disminución en la capacidad del material para adsorber esta molécula.
- pH de la solución. Dependiendo de la naturaleza del sistema, el pH puede afectar el equilibrio de adsorción. El pH es el factor más importante que afecta la distribución de la carga sobre la superficie del adsorbente y, además, la distribución de las diferentes especies presentes en la solución y el grado de ionización.

- Temperatura. El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del material depende del tipo de adsorbente (de naturaleza endotérmica o exotérmica) y de las condiciones experimentales. Generalmente, si el proceso de adsorción es exotérmico, al aumentar la temperatura disminuye la capacidad de adsorción. Contrariamente, si es endotérmico la cantidad adsorbida se favorece al incrementar la temperatura. Este parámetro puede influir o no en el proceso de adsorción, así como en la reversibilidad del equilibrio de adsorción.
- Tiempo de contacto. Es necesario conocer el tiempo que requiere el sistema para alcanzar el equilibrio de adsorción, y con esto garantizar que el proceso de adsorción se complete. Si el adsorbente y el adsorbato están en contacto durante un período de tiempo suficiente, se alcanza el equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de soluto que permanece en la solución.
- Competencia con otras moléculas de solutos. Los contaminantes en el tratamiento de aguas residuales suelen ser una combinación de varios contaminantes en lugar de un solo soluto. La presencia de otros componentes puede promover o dificultar conjuntamente la capacidad de adsorción del material.

2.5 Materiales adsorbentes

La elección, desarrollo y caracterización del material adsorbente son importantes para diseñar un proceso de adsorción. Los materiales adsorbentes deben ser materiales no tóxicos y presentar las características siguientes (Dotto y McKay, 2020):

- Bajo costo y disponibilidad. Generalmente, el adsorbente representa aproximadamente el 70% de los costos operativos y, en consecuencia, es necesario que el material sea de fácil acceso y económico.
- Estabilidad química. El agua que se desea tratar posee diferentes características químicas como pH, fuerza iónica, conductividad, etc., que pueden afectar al adsorbente. Por lo tanto, el material requiere estabilidad química ante determinadas condiciones de operación.
- Estabilidad mecánica. Cuando el tratamiento se desea realizar de manera continua, en columnas empacadas, es necesario que el adsorbente también tenga estabilidad mecánica para evitar que el material sea pulverizado o destruido.

- Considerable capacidad de adsorción. La cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbente debe ser considerable. A mayor capacidad de adsorción, menor cantidad de material necesario para el tratamiento. Para lograr esto, se requiere una alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, además, es importante que el material posea un área superficial y un volumen de poros considerable. Asimismo, debe tener grupos funcionales en la superficie, que pueden interactuar con los contaminantes. Estas características afectan directamente la capacidad de adsorción del material.
- Alta eficiencia. El porcentaje de remoción de un contaminante en el agua y transferido al adsorbente debe ser alto, para asegurar que se alcance la calidad deseable del agua, de acuerdo con la normativa aplicable.
- Rápida velocidad de adsorción. Las características del adsorbente deben permitir que se logre una considerable capacidad de adsorción y una rápida velocidad de adsorción.
- Regeneración y reutilización. Es deseable que el adsorbente se pueda regenerar fácilmente y se reutilice más de una vez, lo que reduce sustancialmente los costos de operación.

Sin duda, diseñar o desarrollar adsorbentes que cumplan con las características antes mencionadas, conlleva a procesos de adsorción más eficientes para el tratamiento del agua. En los últimos años, la literatura disponible sobre el uso de adsorbentes para el tratamiento de aguas ha incrementado a un ritmo acelerado. Sin embargo, aún hay aspectos que requieren mayor atención, por lo que es necesario continuar con la investigación, desarrollo, evaluación y optimización de nuevos adsorbentes (Singh et al., 2018).

En la actualidad, se han estudiado numerosos adsorbentes de diferente naturaleza para la adsorción de metales pesados. Se han empleado materiales naturales o modificadas, de origen mineral, orgánico o biológico; por ejemplo, carbones activados, zeolitas, minerales arcillosos, subproductos industriales, desechos agrícolas, biomasa, materiales poliméricos, entre otros (Burakov et al., 2018).

Entre estos adsorbentes, el carbón activado es el material más estudiado y se ha implementado universalmente como adsorbente en la purificación del agua; debido a su estructura porosa, elevada superficie específica y composición química. Los carbones activados comerciales se pueden encontrar en forma granular, en polvo, tela y fibras (Chai et al., 2021). En el caso de la adsorción de metales pesados, el carbón activado se ha reportado extensamente ya que los cationes metálicos

se pueden adsorber sobre diferentes grupos funcionales tales como fenólicos, lactónicos, carboxílicos y otros. Además, el carbón activado se puede modificar mediante procesos físicos y químicos para incrementar la capacidad de adsorción (Qasem et al., 2021).

Por otro lado, los adsorbentes minerales como las zeolitas, la sílice y las arcillas se consideran buenos candidatos para la purificación del agua con bajos costos de operación, satisfactoria capacidad de intercambio de cationes, selectividad, hidrofílicos, y capacidad de hinchamiento (Yadav et al., 2020; Zhao et al., 2016; Rakhym et al., 2020).

Los biomateriales también se han aplicado ampliamente como adsorbentes eficientes para la adsorción de metales pesados. La propiedad fundamental de un bio-adsorbente es su afinidad hacia los metales pesados y que está compuesto por lignina y celulosa; estos componentes contienen lignocelulosa y taninos, además de varios grupos funcionales como amina, hidroxilo, carboxilo, carbonilo y tiol; estos últimos pueden contribuir a una mayor afinidad hacia los iones metálicos (Bilal et al., 2022). Los desechos agrícolas también se han reportado como biomateriales capaces de remover metales pesados del agua. Se han estudiado residuos de arroz, cáscaras de cacahuates, nuez, pistacho y almendras, desechos de frutas como la cáscara de limón, de naranja, de plátano, entre otros (Joseph et al., 2019). Los materiales de desecho animal también tienen potencial para adsorber iones de metales pesados, los cuales comprenden algunas proteínas fibrosas, carbonato de calcio, quitina y proteínas orgánicas. Algunos ejemplos son los desechos de aves como plumas de gallina, cáscara y membrana de huevo, caparazón de cangrejo, caparazones de moluscos, escamas de pescado y compuestos óseos (Srivastava et al., 2016).

En los últimos años, se han efectuado varios estudios sobre el desarrollo de nuevos adsorbentes, en particular materiales nanoestructurados como nanomateriales a base de grafeno, óxidos de grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, geles de carbono, fullerenos, estructuras metal-orgánicas (MOFs) y otros más recientes como el nitruro de carbono grafitico (Gusain et al., 2020; Duan et al., 2020; Wadhawan et al., 2020). Estos materiales se caracterizan por sus propiedades anticorrosivas, resistencia mecánica, estabilidad térmica y conductividad eléctrica (Chai et al., 2021). Adicionalmente, algunos de ellos presentan adecuadas propiedades de textura y química superficial variada, lo que permite que la adsorción sea efectiva. En la Tabla 2.2 se presentan las capacidades de diferentes materiales para adsorber Cd(II), Cu (II), Ni(II) y Zn(II).

Tabla 2.2. Capacidades de diferentes materiales adsorbentes para adsorber metales pesados.

Material	Condiciones	Metal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Caolinita	T = 25 °C pH = 5.3	Cd(II)	0.82	Matlok et al., 2015
Zeolita modificada con Mg	T = 25 °C pH = 7	Cd(II)	4.0	Choi et al., 2016
Clinoptilolita Bentonita Vermiculita	T = 25 °C pH = 7	Cd(II)	12.93 30.92 33.08	Coronado-Oyarvide, 2015
Óxido de grafeno-sílica porosa	T = 25 °C	Cd(II)	48.00	Wang et al., 2015
Hidrocarbonizado de lirio acuático natural (HCLAN)	pH = 6.5 T = 25°C	Cd(II)	155.2	Vázquez-Mendoza, 2021
Óxido Grafítico	pH = 5.7 T amb	Cd(II) Ni(II) Cu(II)	83.8 62.3 72.6	Tan et al., 2015
Aserrín Modificado	T = 25 °C pH = 7	Cd(II)	120.50	Salazar-Rábago, 2015
Aerogeles de carbon	T = 25°C pH = 7	Cd(II)	15.53	Kadirvelu et al., 2008

Tabla 2.2. Continuación.

Material	Condiciones	Metal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Fibra-PAN modificada con Tiosemicarbazida	T = 25 °C pH = 6.4	Cd(II)	165.24	Deng et al., 2016
CMK-3 Oxidado	T = 25°C pH = 5	Cd(II)	48.00	Barczak et al., 2015
Cáscara de Nuez	T = 25 °C pH = 4	Cu(II) Ni(II)	20 18.9	SenthilKumar et al., 2011
Cáscara de coco modificada	T = 25 °C pH = 6	Zn(II)	60.41	Amuda et al., 2007
Cáscara de limón modificada	T = 25 °C pH = 5	Ni(II)	36.74	Villen-Guzman et al., 2019
Residuos de pescado	T = 22 °C pH = 4	Cu(II)	2.1	El-Haouti et al., 2018
Bio-Char de cáscara de arroz	T = 28 °C pH = 6	Cd(II)	93.5	Huang et al., 2020
Cáscara de naranja modificada	T = 45 °C pH = 7	Cd(II)	76.92	Gupta y Nayak, 2012
Nanotubos de carbono de pared múltiple	T amb pH = 7	Ni(II)	7.53	Lu y Liu, 2006
Nitruro de carbono grafítico (g-C ₃ N ₄)	T = 25°C pH = 6	Zn(II) Cd(II)	281.3 168.9	Guo et al., 2018
Metal Organic Framework Based on UiO-66	T amb pH=4.6	Cd(II) Zn(II)	225.05 287.06	Efome et al., 2018

2.5.1 Fibra de carbón activado

La fibra de carbón activado (FCA) presenta características especiales en comparación con los carbones activados ya sea granulares o en polvo (Jiménez et al., 2017). La FCA muestra elevada área de superficie específica y alta porosidad con estructuras de poros bien definidas en su superficie y cuenta con una elevada concentración de sitios ácidos. Dichas características hacen que la FCA presente una considerable capacidad de adsorción (Hassan et al., 2019; Saha et al., 2017). Una de las características más importantes que hace a la FCA un material adsorbente muy especial, es su distribución del tamaño de poros, la cual se compone mayormente de microporos, una cantidad insignificante de mesoporos y una macroporosidad casi nula. Estas características provocan que la velocidad de adsorción sea más rápida (Amaral et al., 2017). Además, la FCA se puede empacar en una columna de flujo continuo sin caídas de presión importantes o problemas de obstrucción de la columna, lo que permite una operación hidrodinámica más sencilla (Wei et al., 2015).

La FCA ha atraído una atención significativa en los últimos años, debido a su gran potencial para diversas aplicaciones industriales de pequeña y gran escala. Su porosidad le permite tener aplicaciones en campos de investigación predominantes tales como almacenamiento de gas natural, como adsorbente en la industria de metales pesados, en el tratamiento y purificación de agua y aire, en el almacenamiento de energía (Saha et al., 2017) y aplicaciones electroquímicas como supercapacitores. Además, se ha utilizado en la industria textil para la confección de ropa de protección personal, telas domésticas, máscaras médicas, filtración y como soporte catalítico (Hassan et al., 2019; Amaral et al., 2017).

Los principales precursores para la obtención de FCA son el rayón, el acrílico, el poliacrilonitrilo (PAN), el novoloide (resina fenólica) y materiales biológicos como lignocelulosa (Zheng et al., 2014; Hassan et al., 2019). Las etapas involucradas en la producción de FCA son hilado, estabilización, pretratamiento, carbonización/pirólisis y activación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los pasos de hilado, pretratamiento y estabilización dependen del precursor y no siempre se incluyen en la producción de FCA (Hassan et al., 2019). Cuando el precursor se encuentra en forma granular o pulverizado, es necesaria la conversión de estos materiales en fibras continuas, mediante el proceso de hilado (Zhang et al., 2017). Por otro lado, el pretratamiento, como la impregnación con ácido o pre-oxidación, a veces se requiere previo a la carbonización

para que la FCA tenga una mejor resistencia, rendimiento y capacidad de adsorción (Duan et al., 2016).

En general, las etapas principales de producción de FCA son la carbonización, seguido de la etapa de activación, ya sea usando métodos de activación física o química (Li et al., 2015). La carbonización es el proceso mediante el cual la fibra se trata a altas temperaturas en una condición inerte entre 800 y 3000 °C y la temperatura máxima de carbonización depende de los tipos de fibra de carbono (Jiménez et al., 2017). La activación física consta de dos pasos, primeramente, un proceso de pirólisis en atmósfera inerte normalmente a 400-600 °C, antes de la gasificación con gases oxidantes como vapor de agua o CO₂, para desarrollar la porosidad a una temperatura más alta, generalmente a 800-950 °C. La porosidad de las FCAs depende del tipo de gas oxidante, temperatura y tiempo de activación, así como de la naturaleza de la fibra precursora (Yue et al., 2017). Por el contrario, la activación química se efectúa en una sola etapa que incluye impregnación con una sustancia química como ZnCl₂, KOH o H₃PO₄, y la porosidad de los carbones activados es originada mediante reacciones de deshidratación del reactivo activador (Li et al., 2015). La ventaja más importante de la activación química frente a la activación física es que la FCA se activa a una temperatura más baja y requiere menos tiempo de activación. Una desventaja del proceso de activación química es la necesidad de una etapa de lavado debido a las impurezas que forma el agente activador, las cuales puede afectar las propiedades químicas de la FCA (Jiménez et al., 2017)

En este proyecto se empleó una FCA fabricada comercialmente por la compañía Kynol, obtenida a partir de una resina fenólica denominada Novoloid, denominada como ACN 211-15. La FCA a base de resinas fenólicas presenta las ventajas de ser baratas, bajo contenido de impurezas minerales y cenizas (Hassan et al., 2019). Adicionalmente, se caracterizan por presentar resistencia térmica, durabilidad, resistencia mecánica, baja toxicidad y facilidad de procesamiento (Lee et al., 2014).

2.5.2 Xerogeles orgánicos y de carbono

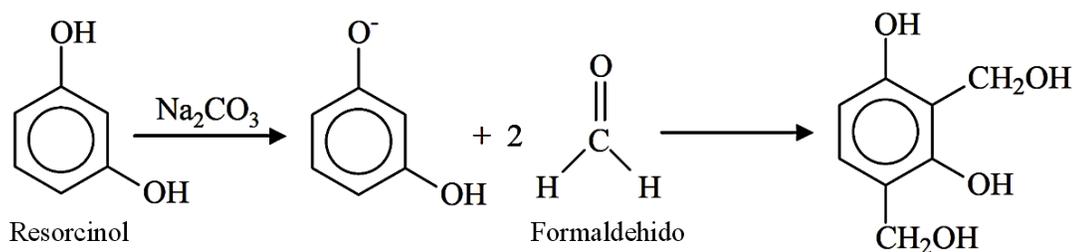
En los últimos años, los xerogeles orgánicos y de carbono han despertado gran interés y significativa relevancia entre la comunidad científica como resultado de sus diversas aplicaciones en la separación de gases, purificación de agua, soporte de catalizadores, material para electrodos

y almacenamiento de hidrógeno (Pillai et al., 2020). Los xerogeles han demostrado ser materiales de gran valor añadido como consecuencia del control sobre la porosidad y la química superficial, que puede ser controlada y diseñada ajustando las variables de síntesis, tanto físicas como químicas (Flores-López et al., 2021).

Uno de los métodos de síntesis más utilizados para la producción de geles de carbón se describió por primera vez en los trabajos científicos de Pekala et al., (1989), en los cuales se describe la obtención de un gel de carbono de morfología monolítica por policondensación sol-gel de resorcinol con formaldehído (Ver Figura 2.5). La polimerización se efectuó usando un catalizador básico en una relación molar de 1:2 de resorcinol y formaldehído (Pekala, 1989). Se reportó que la forma y las propiedades finales de los geles dependen del pH, tipo de solvente, la concentración de reactivos, tipo del catalizador, temperatura y tiempo de la síntesis, entre otros factores (Rey-Raap et al., 2014a). La morfología de los geles de carbono es uno de los factores más importantes a la hora de considerar su aplicación. Se han reportado varios tipos de morfologías: monolitos, microesferas, películas delgadas, panales, entre otros (Zapata-Benabithé et al., 2013; Sharma et al., 2009).

En general, se reporta que los tres pasos principales para la formación de geles orgánicos son gelificación, curado y secado (Moreno et al., 2013). Dependiendo del método de secado aplicado para eliminar el solvente, los geles se clasifican en tres categorías principales: aerogeles, criogeles y xerogeles. Si se realiza con aire caliente, la evaporación del solvente hace que la estructura porosa se colapse como resultado de los cambios en la tensión superficial interfacial del solvente sobre las interfaces vapor-líquido formadas en los poros, dando lugar a un material más denso llamado xerogel (Pillai et al., 2020). Por otro lado, el secado supercrítico es útil para mantener la estructura porosa durante el secado, ya que el disolvente de los poros se elimina en condiciones supercríticas y la estructura porosa puede estar libre de la fuerza capilar durante el secado. Mediante el uso de secado supercrítico, es posible producir un gel de carbono altamente poroso, es decir, un aerogel de carbono. La liofilización también es eficaz para evitar que la estructura porosa se contraiga, ya que el disolvente de los poros se elimina por sublimación al vacío y, en consecuencia, la fuerza capilar no se ejerce sobre la estructura porosa, con este método se obtiene un carbón mesoporoso llamado criogel (Yamamoto et al., 2004).

► **Reacción de Adición :**



► **Reacción de Condensación :**

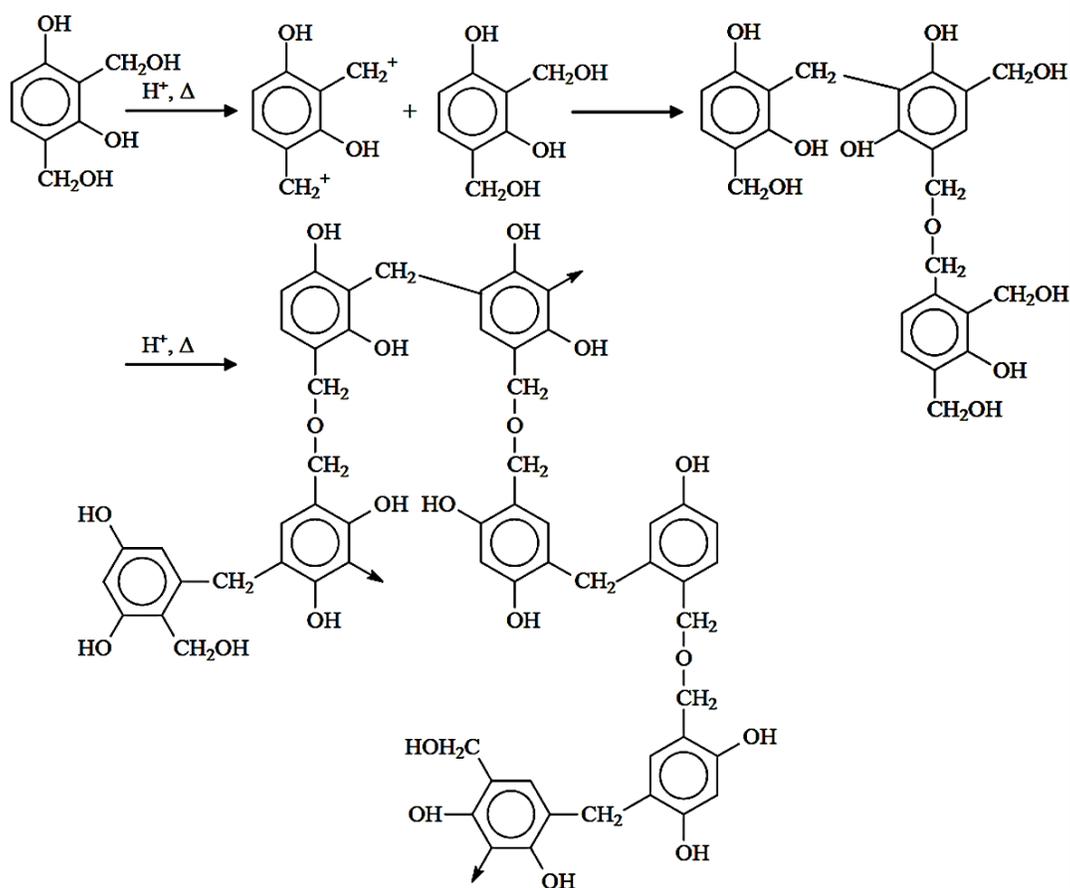


Figura 2.5. Mecanismo de polimerización de resorcinol y formaldehído.

No solo es necesaria una porosidad adecuada para obtener un material óptimo para una aplicación específica, sino que la química de la superficie también juega un papel importante. La química superficial de los xerogeles orgánicos es diferente a la de xerogeles carbonizados. Cuando tiene lugar la policondensación entre el resorcinol y el formaldehído, queda una alta concentración

de grupos hidroxilo en la superficie. Sin embargo, el tratamiento térmico que se aplica a xerogeles orgánicos para obtener un material térmicamente estable (xerogel de carbono) hace que se descompongan estos grupos superficiales de oxígeno, lo que lleva a una estructura carbonosa más condensada que consta mayormente de carbono. Por lo tanto, la química superficial de los xerogeles orgánicos y de carbono son totalmente diferentes (Alonso-Buenaposada et al., 2016).

2.5.3 Eco-Grafeno y Eco-Grafeno modificado

El grafeno es un material bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 , dispuestos en una red hexagonal con una distancia de 0.142 nm entre dos átomos de carbono (Kaur et al., 2018). Este material ha llamado mucho la atención en los últimos años, debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, térmicas y mecánicas (Bhuyan et al., 2016). En virtud de sus diversas propiedades, el grafeno presenta un gran potencial para aplicarse en diferentes áreas, incluyendo electrónica, sensores, energía, catálisis y adsorción (Liu et al., 2016). El grafeno se obtuvo por primera vez en forma de pequeñas láminas del orden de varias micras a través de la exfoliación mecánica del grafito con cinta adhesiva (Novoselov, 2004); aunque, este método proporciona grafeno de la más alta calidad, no es la técnica ideal para la obtención de grafeno a mayor escala. En los últimos años se han establecido diversas técnicas para la síntesis de grafeno a mayor escala, incluida la escisión mecánica (exfoliación), exfoliación química, síntesis química y síntesis por deposición química de vapor (CVD), que representan los métodos más utilizados en la actualidad (Bhuyan et al., 2016).

Las estructuras y propiedades de los materiales carbonosos se pueden modificar de manera efectiva mediante la incorporación de heteroátomos donantes o aceptores de electrones como nitrógeno, fósforo y azufre. Este método se ha utilizado eficazmente para modificar en gran medida la química superficial de dichos materiales, ya que se cambian las distribuciones de electrones en la superficie (Mohamed et al., 2019; Liu et al., 2016). Se encuentra reportado que uno de los procesos más efectivos para aumentar el potencial del nanomaterial de carbono como adsorbente es mediante el uso de modificaciones químicas al material por el dopaje de sus átomos. Nanomateriales como el grafeno y grafeno dopado se han reportado ampliamente como eficientes adsorbentes de gases (Rad et al., 2016).

En este contexto, uno de los elementos dopantes más comunes del grafeno es el nitrógeno. El grafeno dopado con nitrógeno ha despertado la atención, debido a sus propiedades significativamente mejoradas en comparación con las del grafeno prístino (Xu et al., 2018). En particular, el nitrógeno se considera un dopante ideal para el grafeno en relación con su tamaño atómico comparable al del carbono y su alta electronegatividad (Guo et al., 2013). Se han probado varios métodos de síntesis de grafeno dopado con nitrógeno (N), como la deposición química de vapor, tratamientos con plasma, tratamientos térmicos y descarga por arco. El método hidrotermal tiene ventajas sobre estos procesos, incluidas sus condiciones suaves, la capacidad de controlar el nivel de dopaje, bajo costo, equipo sin complicaciones y que es amigable con el ambiente (Gorenskaia et al., 2020). Las láminas de grafeno dopadas con átomos de N generan tres tipos de configuraciones de enlaces comunes dentro de la red, incluyendo al N piridínico, N grafítico y N pirrólico (Lu et al., 2013).

En este proyecto se estudió la síntesis de grafeno dopado con nitrógeno mediante hidrólisis y tratamiento hidrotérmico de glucosa en condiciones suaves, utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y solución de amoníaco (NH_4OH) como agentes de control estructural. Esta síntesis considera ligeras modificaciones a la ruta propuesta por Mohamed et al., (2019) y cumple con los principios de la química verde, además, es sencilla y de alto rendimiento.

2.6 Modelos de isotermas de adsorción

Existen diferentes modelos de isotermas de adsorción y entre los más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich, Radke-Prausnitz, Temkin y Sips (Al-Ghouti y Da'ana, 2020). En sistemas líquido-sólido, es importante aclarar que el hecho de que un determinado modelo de isoterma ajuste satisfactoriamente los datos de equilibrio de adsorción no corrobora que el mecanismo de adsorción ocurre de acuerdo a los principios fundamentales que sustentan el modelo que mejor ajustó los datos (Leyva-Ramos, 2007). Algunos modelos son empíricos, carecen de soporte teórico y los mecanismos de adsorción no se pueden obtener mediante estos modelos (Wang y Guo, 2020). De manera general, los modelos de isotermas de adsorción se utilizan para describir mediante una expresión matemática el equilibrio de adsorción, representando la cantidad de soluto adsorbida sobre el material adsorbente (fase sólida) contra la concentración al equilibrio del soluto en solución (fase líquida) a una determinada temperatura (Foo y Hameed, 2010; Al-Ghouti y Da'Ana).

A continuación, se describen los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz.

2.6.1 Modelo de Isotherma de Langmuir

Este modelo de isoterma de adsorción se desarrolló originalmente para la descripción de la adsorción de gases. Supone que, i) la adsorción sólo ocurre en una monocapa, ii) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente, iii) en cada sitio sólo se puede retener una molécula de adsorbato, iv) todos los sitios son energéticamente equivalentes y la superficie es uniforme, y v) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes (Saadi et al., 2015)

La isoterma de Langmuir se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m KC}{1+KC} \quad (2.1)$$

Donde C es la concentración de soluto en el equilibrio, mg/L; q es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g; q_m es la máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mg/g; K es la constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg.

2.6.2 Modelo de Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich supone que la adsorción se produce en una superficie heterogénea, y que la cantidad adsorbida aumenta exponencialmente con el incremento de la concentración (Bonilla et al., 2017). La isoterma de adsorción de Freundlich se expresa matemáticamente como:

$$q = kC^{1/n} \quad (2.2)$$

Donde k es la constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$; n es la intensidad de la adsorción.

2.6.3 Modelo de Isotherma de Radke-Prausnitz

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

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

Donde a es una constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g; b es una constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L ^{β} /mg ^{β} ; β es una 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, y es la isoterma lineal cuando el término bC^β es mucho menor que la unidad.

2.7 Velocidad de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción proporciona información sobre la velocidad de adsorción y los mecanismos de transporte de masa involucrados en el proceso de adsorción (Wang y Guo, 2020). Además, la capacidad y velocidad de adsorción representan los criterios más importantes para determinar la eficiencia de un material adsorbente y es fundamental para el diseño de los sistemas de adsorción (Aljeboree et al., 2017).

En las últimas décadas, se han propuesto diferentes modelos matemáticos para describir la velocidad de adsorción, y en general se pueden clasificar como modelos cinéticos y modelos difusionales. Ambos se aplican para describir la velocidad de adsorción; sin embargo, sus principios básicos son bastante diferentes (Qiu et al., 2009).

Los modelos de difusión por adsorción se fundamentan considerando tres etapas consecutivas (Leyva Ramos y Geankoplis, 1985; Wang y Guo, 2020). La primera etapa es el transporte externo de masa. En este paso, el adsorbato se transfiere a través de la película líquida que rodea al adsorbente, por transporte molecular y transporte convectivo desde el seno de la solución hasta la superficie externa del material adsorbente; la diferencia de concentraciones entre la solución y la superficie del material son la fuerza impulsora de este mecanismo. La segunda etapa es la difusión intraparticular, y consiste en la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente, desde la superficie externa de la partícula hasta los sitios activos del adsorbente; este mecanismo puede ser controlado por difusión en el volumen de los poros, difusión superficial, o bien, una combinación de ambos. La tercera etapa es la adsorción del soluto en los sitios activos del adsorbente; esta última etapa es representada por la isoterma de adsorción considerando que la concentración en la solución y en la superficie se encuentran en equilibrio.

Por otro lado, los modelos cinéticos se originan a partir de la cinética de la reacción química y no consideran los mecanismos de transporte de masa mencionados anteriormente. Estos modelos posiblemente brinden información poco confiable, ya que consideran que la velocidad global de adsorción depende únicamente de la velocidad de adsorción en un sitio activo y se representa como la velocidad de una reacción química. En los modelos cinéticos se desprecian los efectos difusionales; sin embargo, la mayoría de los materiales adsorbentes cuentan con estructura porosa. Por lo tanto, es importante emplear un modelo que contemple el transporte externo de masa, la difusión intraparticular y la adsorción en un sitio activo, de forma que permita predecir correctamente la velocidad de adsorción. La determinación correcta de los parámetros de adsorción de los modelos permite optimizar las rutas del mecanismo de adsorción, expresar la dependencia de las propiedades superficiales con la capacidad de adsorción y, así, diseñar los sistemas de adsorción de manera efectiva y en condiciones experimentales óptimas (Largitte y Pasquier, 2016).

2.8 Justificación

La investigación sobre la técnica de adsorción de metales pesados en el agua y el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes es esencial en el contexto de la creciente preocupación por la contaminación del agua por metales pesados.

La contaminación del agua por metales pesados es un problema global que afecta tanto a la salud humana como al medio ambiente. Metales como el cadmio, el plomo, el cobre, níquel y zinc son altamente tóxicos incluso en concentraciones bajas y pueden causar graves problemas de salud, incluyendo enfermedades cardiovasculares, daño neurológico, trastornos renales y cáncer cuando se consumen a través del agua potable contaminada. Además, estos contaminantes representan una amenaza significativa para la fauna acuática y la cadena alimentaria en ecosistemas acuáticos.

Si bien existen métodos de tratamiento de agua para eliminar metales pesados, como la precipitación química y la coagulación-floculación, estos métodos no siempre son eficaces, especialmente en situaciones de alta concentración o en entornos donde las condiciones de tratamiento convencionales no son siempre viables. En este trabajo se propone la investigación y desarrollo de técnicas basadas en la adsorción en solución acuosa y el desarrollo de materiales adsorbentes innovadores, lo cual es fundamentales para abordar esta problemática.

La investigación en esta área fomenta la innovación tecnológica al buscar soluciones más eficaces y económicas para el tratamiento del agua contaminada.

Por otro lado, la investigación en técnicas de adsorción puede desempeñar un papel fundamental en garantizar que las regulaciones señaladas en la normatividad mexicana se cumplan y que el agua suministrada a las comunidades sea segura para el consumo humano. Esto es crucial para proteger la salud pública y prevenir enfermedades relacionadas con la exposición a metales pesados.

2.9 Hipótesis

Los materiales de carbono nanoestructurados, debido a sus propiedades únicas de alta área superficial, porosidad controlable y afinidad química hacia los metales pesados, serán altamente efectivos en la adsorción de metales pesados del agua contaminada. Se espera que estos materiales demuestren una mayor capacidad de adsorción y eficiencia en la remoción de metales pesados en comparación con los materiales adsorbentes convencionales, lo que podría ofrecer una solución prometedora para mitigar la contaminación del agua por metales pesados.

2.10 Objetivos

2.10.1 Objetivo general

Estudiar la velocidad de adsorción de Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II) sobre fibra de carbón activado (FCA) utilizando un modelo difusional. Interpretar datos experimentales de velocidad de adsorción de diferentes sistemas de adsorción por modelos cinéticos. Adicionalmente, evaluar el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre dos xerogeles orgánicos (XO) con sepiolita y vermiculita (XO-Sep y XO-Ver) y elucidar el mecanismo de adsorción. Por último, obtener grafeno por un método de síntesis amigable con el medio ambiente (EG) y modificar su estructura química con ácido cítrico (EG/AC) para maximizar su capacidad para adsorber Cd(II) en solución acuosa, evaluar el equilibrio de adsorción de ambos materiales y elucidar el mecanismo de adsorción.

2.10.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la FCA para conocer sus propiedades morfológicas y de textura.

- Llevar a cabo los experimentos de velocidad de adsorción y obtener las curvas de decaimiento de la concentración de los metales pesados sobre FCA e interpretar los datos experimentales por el modelo de difusión en el volumen del poro (MDVP).
- Interpretar por modelos cinéticos los datos experimentales de velocidad de adsorción de los sistemas: Cd(II) sobre FCA, Sepiolita, Vermiculita y Bentonita, Tetraciclina (TTC) sobre bentonita, Piridina (PNA) sobre carbón activado granular (CAG), fenol sobre organoarcilla (OA), Se(IV) sobre carbón activado (CA) y Ampicilina (AMP) sobre FCA.
- Sintetizar xerogel orgánico (XO) y llevar a cabo los experimentos del equilibrio de adsorción de XO, XO-Sep y XO-Ver para adsorber Cd(II).
- Realizar la caracterización textural, morfológica y fisicoquímica de XO, XO-Sep y XO-Ver.
- Evaluar los efectos de pH, fuerza iónica y temperatura de la solución sobre las capacidades de adsorción de XO-Sep y XO-Ver, además de estudiar la reversibilidad del material con mayor capacidad de adsorción y, de acuerdo con los resultados obtenidos, elucidar el mecanismo de adsorción.
- Sintetizar EG y modificar su estructura química con soluciones de diferente concentración de AC.
- Evaluar la capacidad de adsorción del EG y de los materiales EG/AC.
- Caracterizar el EG y el EG/AC que presentó la mayor capacidad para adsorber Cd(II) por diferentes técnicas para conocer sus propiedades de textura, morfología y sus características físicas y químicas.
- Elucidar el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre EG/AC mediante la evaluación de los efectos de pH, temperatura y fuerza iónica de la solución y evaluar la reversibilidad del proceso de adsorción.

CAPÍTULO 3. DIFUSIÓN RESTRINGIDA DE CATIONES METÁLICOS EN LA VELOCIDAD DE ADSORCIÓN SOBRE FIBRA DE CARBÓN ACTIVADO

3.1 INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en agua representa un grave riesgo, por su elevada toxicidad. Dependiendo del tipo de metal o metaloide, pueden causar afecciones a los humanos que varían desde daños en órganos vitales hasta desarrollo de cáncer. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA, 1979) ha incluido al níquel, cadmio, cobre y zinc en su lista de contaminantes prioritarios. Además, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 2012) ha clasificado al cadmio y al níquel como carcinógenos humanos.

El cadmio es un metal que puede causar alteraciones a nivel enzimático, renal, respiratorio y digestivo, etc. (Buendía-Valverde, 2018; Reyes et al., 2016; Ramírez, 2002; Meena et al., 2005). Por otro lado, la exposición a altas concentraciones de zinc puede provocar insuficiencia renal y hepática, degeneración muscular e irritación gastrointestinal (Akpor et al., 2014; Ahamed y Lichtfouse, 2021). La exposición excesiva al cobre puede provocar trastornos neurológicos, gástricos y renales (Briffa et al., 2020; Anan et al., 2018), y, por otra parte, el níquel puede causar dermatitis crónica, enfermedades cardiovasculares y problemas respiratorios (Ahamed y Lichtfouse, 2021).

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados es ocasionada por fuentes naturales como erupciones volcánicas, incendios forestales, erosión y meteorización de rocas y minerales. La contaminación por metales también puede ser causada por actividades antropogénicas como la quema de combustible, actividades agrícolas e industriales como el acabado y enchapado de metales, minería, uso de fertilizantes químicos, fabricación de semiconductores y pinturas y producción de textiles, entre otras (Burakov et al., 2018; Joseph et al., 2019; Sun et al., 2013).

El proceso de separación basado en adsorción se ha convertido en la alternativa más prometedora para reemplazar las técnicas convencionales de remoción de metales pesados en solución acuosa (Carolin et al., 2017). Existen numerosos adsorbentes de diferentes características superficiales que pueden emplearse en forma natural, o modificados para eliminar los iones de

metales pesados nocivos presentes en los efluentes de aguas residuales. Entre los adsorbentes más utilizados se encuentran las zeolitas, arcillas y distintos carbones activados (CA) (Matlok et al., 2015; Choi et al., 2016; Wang et al., 2015; Deng et al., 2016; Barczak et al., 2015). Se han sintetizado varios adsorbentes novedosos con elevadas capacidades para adsorber metales pesados, entre estos el aserrín de madera modificado con ácido cítrico (Salazar-Rabago y Leyva-Ramos, 2016) y partículas de gel core/shell de poliestireno-poli (N-isopropilmetacrilamida-ácido acrílico) (Naseem et al., 2019).

La fibra de carbón activado (FCA) se obtiene principalmente mediante pretratamiento, carbonización y activación de fibras poliméricas de acrílico, rayón, poliacrilonitrilo (PAN) y novoloid (Hassan et al., 2020; Zheng et al., 2014). La FCA se puede sintetizar como tipo fieltro o tela y es un material carbonoso, cuya superficie contiene diferentes grupos funcionales, entre estos destacan los sitios ácidos, principalmente carboxílicos, lactónicos y fenólicos (Li et al., 2015). De acuerdo con lo reportado en la literatura, la FCA natural y modificada con ácido ha sido ampliamente utilizada para adsorber cationes metálicas (Leyva-Ramos et al., 2004; Leyva-Ramos et al., 2011). La capacidad del CA y la FCA para adsorber metales pesados se atribuye comúnmente al intercambio iónico y a la atracción electrostática entre los cationes metálicos en solución y la superficie de CA o FCA cargada negativamente (Leyva-Ramos et al., 2004; Mohan y Singh, 2002; Li et al., 2003; Zaini et al., 2010; Deng et al., 2016; Leyva-Ramos et al., 2011; Wei et al., 2015).

La FCA es un material con abundante microporosidad, elevadas áreas específicas y distribución de tamaños de poros estrechos, mientras que los carbones activados granulares (CAG) y en polvo tienen una estructura porosa más compleja que consta de microporos, mesoporos y macroporos. Además, el diámetro promedio de la fibrilla de la FCA (0.006-0.017 mm) es 100 veces más pequeño que el diámetro de partícula del CAG (1-3 mm) (Leyva-Ramos et al., 2007). Debido al pequeño diámetro de las fibras, la FCA cuenta con una gran superficie externa expuesta a la solución (Brasquet et al., 1996). Como resultado, la velocidad de adsorción en la FCA es mucho más rápida, debido a la distancia de difusión intraparticular más corta y a la elevada área de superficie externa.

El estudio de la cinética de adsorción es muy importante, ya que representa uno de los criterios más importantes para determinar la eficiencia de un material adsorbente (Aljeboree et al.,

2017). En la literatura, se han reportado diferentes modelos para la interpretación de la velocidad global de adsorción, entre los cuales, se encuentran los modelos cinéticos y los modelos difusionales. Los modelos cinéticos son modelos muy simples, consideran que la velocidad global de adsorción depende únicamente de la velocidad de adsorción en un sitio activo y se representa como la velocidad de una reacción química. En los modelos cinéticos se desprecia la difusión intraparticular; sin embargo, la mayoría de los materiales adsorbentes cuentan con estructura porosa. Por lo tanto, es esencial aplicar un modelo de velocidad de adsorción que contemple la difusión intraparticular, así como la transferencia externa de masa. El modelo difusional permite predecir correctamente la velocidad de adsorción y elucidar la etapa controlante de la velocidad global de adsorción.

De acuerdo con lo reportado en literatura, diferentes modelos difusionales han interpretado satisfactoriamente la velocidad de adsorción de contaminantes en varios adsorbentes. La cinética de adsorción de Cd(II) y Zn(II) sobre CAG se representó satisfactoriamente usando un modelo difusional, suponiendo que la difusión intraparticular ocurre únicamente por la difusión en el volumen de los poros (MDVP) (Leyva-Ramos et al., 2005), y los resultados corroboraron que la velocidad de adsorción global no dependía del transporte externo de masa. Leyva-Ramos et al. (2010) estudiaron la cinética de adsorción de fluoruro en carbonizado de hueso e interpretaron satisfactoriamente los datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración mediante un modelo de difusión, asumiendo que la difusión de fluoruro en el volumen de poros controlaba la velocidad de adsorción. Asimismo, la velocidad de adsorción de tres tetraciclinas sobre dos carbones activados se analizó adecuadamente mediante un modelo difusional, considerando que los mecanismos de difusión intraparticular de las tetraciclinas son la difusión superficial y difusión en el volumen de los poros (Ocampo-Pérez et al., 2015).

En otros estudios de velocidad de adsorción, se ha observado que en materiales microporosos, la difusión intraparticular del adsorbato puede depender de otros factores que restringen o dificultan la difusión molecular dentro de los poros, reduciendo significativamente la velocidad de adsorción. Leyva-Ramos et al., (2007) evaluaron la cinética de adsorción del pentaclorofenol (PCF) sobre FCA tipo fieltro, y en este caso, el MDVP representó satisfactoriamente los datos experimentales; sin embargo, los resultados confirmaron que la difusión de poros de PCF se redujo significativamente por efectos de difusión restringida u obstaculizada. En otro estudio, la cinética de adsorción de piridina, fenol, ácido naftalenosulfónico,

pentaclorofenol y azul de metileno sobre tela de carbón activado (TCA) se analizó utilizando modelos difusionales, y los resultados revelaron que el mecanismo de transferencia de masa que controlaba la velocidad de adsorción dependía del tamaño molecular del compuesto orgánico (Leyva- Ramos et al., 2012). Por el contrario, en el estudio de la velocidad de adsorción de moléculas más pequeñas (fenol y piridina), la transferencia externa de masa controló la cinética de adsorción global. En comparación, la velocidad de adsorción global para moléculas más grandes se rigió exclusivamente por la difusión en el volumen de poros reducida u obstaculizada debido a los efectos de exclusión, fricción y obstrucción (Leyva-Ramos et al., 2012).

La difusión restringida o impedida se presenta en sistemas donde el diámetro molecular del adsorbato es ligeramente menor que el diámetro del poro del adsorbente. Se han reportado los siguientes tres efectos de restricción: exclusión estérica, fricción entre las paredes de los poros y las moléculas, y la obstrucción de la difusión de los poros causada por moléculas adsorbidas en la superficie de los poros, que bloquea o hace más pequeña el área transversal del poro.

Se realizó una revisión de la literatura técnica y no se encontraron trabajos sobre difusión restringida en estudios de la velocidad de adsorción de metales pesados en FCA, que son materiales microporosos y la velocidad de adsorción probablemente se ve afectada por la difusión obstaculizada. Además, la difusión restringida puede interpretarse considerando los factores de impedimento causados por los efectos de exclusión estérica, fricción en las paredes de los poros y obstrucción. Este último, es inducido por los cationes metálicos ya adsorbidos en las paredes de los poros de la FCA. Este proyecto tiene como objetivo analizar la velocidad de adsorción global de los cationes Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Ni(II) en FCA y evaluar el impacto de la difusión restringida en la velocidad de adsorción global de estos cationes metálicos.

3.1.1 Modelos difusionales

La velocidad de adsorción de contaminantes sobre adsorbentes porosos ha sido estudiada mediante la interpretación de modelos difusionales que consideran tres etapas que ocurren simultáneamente (Leyva-Ramos y Geankoplis, 1994; Leyva-Ramos y Geankoplis 1985). Estas etapas son: 1) Transporte externo de masa, 2) Difusión intraparticular, y 3) Adsorción en un sitio activo dentro de los poros. Las tres etapas se ilustran en la Figura 3.1.

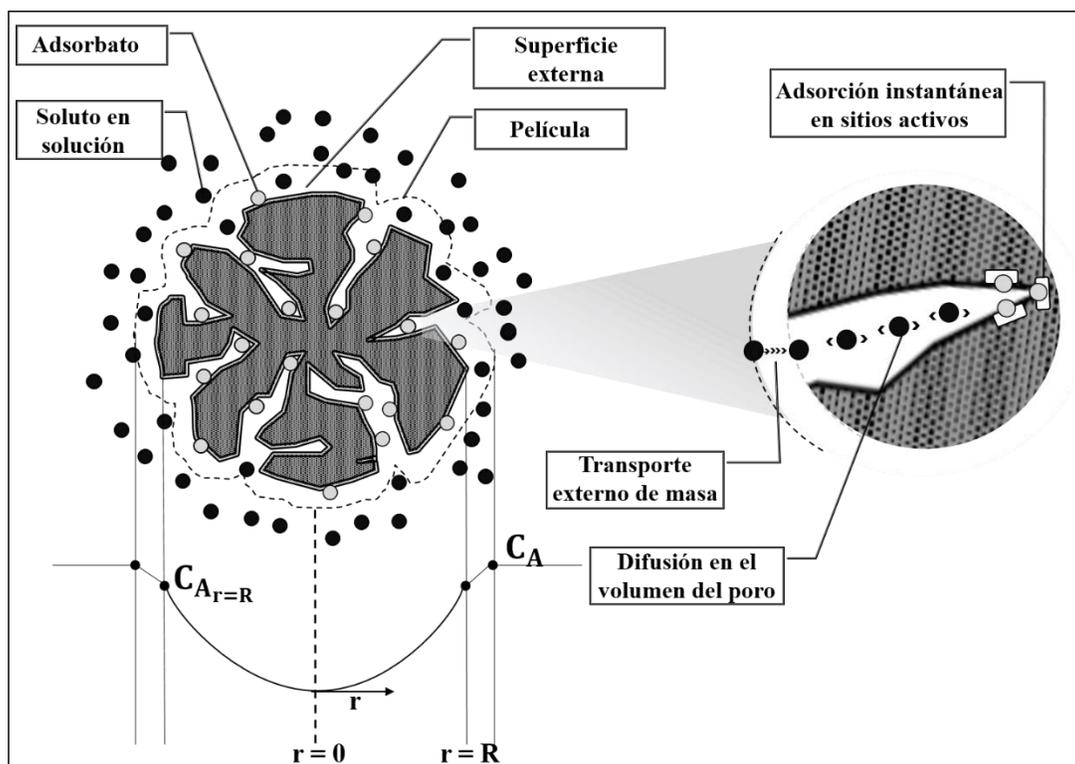


Figura 3.1. Ilustración esquemática de las etapas de la velocidad global de adsorción.

El modelo se desarrolló para un adsorbente discontinuo o lote que tiene una determinada masa de adsorbente (fase sólida) y un determinado volumen de una solución acuosa con una determinada concentración del soluto o contaminante.

El modelo difusional empleado para la interpretación de la velocidad de adsorción de los diferentes metales en solución sobre FCA se basó en las siguientes suposiciones: (i) El transporte de masa desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la FCA se representa por un coeficiente de transporte de masa; ii) La difusión intraparticular ocurre por difusión en el volumen del poro (difusión tipo Fick); y iii) La velocidad de adsorción en un sitio activo es instantánea. Además, se considera que los filamentos de la FCA son cilíndricos.

El modelo difusional para este sistema se obtiene efectuando balances de masa en ambas fases del sistema de adsorción (fase sólida y fase líquida). El balance de masa en la solución acuosa se representa con la ecuación diferencial ordinaria siguiente:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (3.1)$$

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (3.2)$$

Donde:

- C_A = Concentración de metal en solución acuosa, mg/L.
- C_{A0} = Concentración inicial de metal en solución acuosa, mg/L.
- $C_{Ar}|_{r=R}$ = Concentración del metal en la superficie externa de la partícula a $r = R$, mg/L.
- k_L = Coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida, cm/s.
- m = Masa de FCA, g.
- S = Área externa por unidad de masa de la FCA, cm^2/g .
- V = Volumen de la solución, mL.

La ecuación (3.1) indica que la velocidad de decaimiento de la concentración del metal en la solución es igual al transporte de masa de soluto desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la partícula del adsorbente.

Al realizar un balance de masa en la fase sólida, sobre un elemento diferencial cilíndrico dentro de la fibrilla de la FCA, se obtiene la ecuación diferencial parcial siguiente:

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(D_{e,p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) \right] \quad (3.3)$$

El lado izquierdo de la ecuación (3.3) indica que el soluto dentro de la partícula se acumula en el volumen de los poros y en la superficie. El lado derecho representa el transporte intraparticular o intrafibra del catión metálico y se debe únicamente a la difusión en el volumen de los poros.

Las condiciones iniciales y de frontera necesarias para resolver la ecuación (3.3) son las siguientes:

$$C_{Ar} = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.5)$$

$$D_{e,p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (3.6)$$

Donde:

- C_{Ar} = Concentración del metal dentro de la partícula a una distancia r , mg/L.
 D_{ep} = Coeficiente de difusión efectivo, cm^2/s .
 D_s = Coeficiente de difusión superficial, cm^2/s
 ε_p = Fracción hueca de las partículas.
 ρ_p = Densidad de las partículas del adsorbente, g/cm^3 .
 q = Masa de cadmio adsorbida, mg/g.
 r = Distancia radial, cm.

Al considerar que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo es instantánea, entonces la cantidad de metal adsorbida, q , se encuentra en equilibrio con la concentración de metal en la solución dentro de los poros. Este equilibrio se representa por la isoterma de adsorción, la cual es la relación matemática entre C_{Ar} y q , y se representa como:

$$q = f(C_{Ar}) \quad (3.7)$$

El modelo difusional representado por las ecuaciones (3.1) - (3.6) es el modelo de difusión en el volumen de los poros (MDVP). La difusión intrafibra o intraparticular se estimó evaluando el coeficiente efectivo de difusión $D_{e,p}$ por medio de la siguiente ecuación (Leyva-Ramos y Geankplis, 1985):

$$D_{e,p} = \frac{D_{AB} \varepsilon_p}{\tau_p} \quad (3.8)$$

El factor de tortuosidad, τ_p corrige la trayectoria de la difusión, ya que los poros de la FCA no son rectos y su área de sección transversal varía a lo largo de la trayectoria de difusión. Es decir, que este factor es un parámetro característico de cada material y permite relacionar la trayectoria de la difusión dentro de los poros. Leyva-Ramos y Geankplis (1994) reportaron que τ_p varía de 2 a 6.5 para carbones activados, lo cual ha sido verificado en diferentes estudios sobre difusión intraparticular de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre carbones activados (Ocampo Pérez et al., 2010; Leyva-Ramos et al., 2005). De lo anterior, Leyva-Ramos y Geankplis (1994) sugirieron emplear un $\tau_p = 3.5$ para carbones activados.

Normalmente, el modelo difusional se expresa en forma adimensional definiendo los siguientes parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} \phi_A &= \frac{C_A}{C_{A0}} & \xi &= \frac{r}{R} & \theta &= \frac{D_{AB}t}{R^2} \\ \eta_A &= \frac{C_{Ar}}{C_{A0}} & \alpha &= \frac{3V}{mSR} & \omega &= \frac{\rho_p q_0}{C_{A0}} \times 1000 \\ \chi_1 &= \frac{D_{ep}}{D_{AB}} & \chi_2 &= \frac{D_s}{D_{AB}} & N_{sh} &= \frac{2k_L R}{D_{AB}} \end{aligned}$$

Substituyendo estos parámetros, el MDVP expresa en forma adimensional de la siguiente manera ($\chi_1 \neq 0, \chi_2 = 0$):

$$\frac{d\phi_A}{d\theta} = \frac{-3N_{sh}}{2\alpha} (\phi_A - \eta_A |_{\xi=1}) \quad (3.9)$$

$$\phi_A = 1 \quad \theta = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \eta_A}{\partial \theta} = \frac{\chi_1}{(\varepsilon_p + \omega F'(\eta_A)) \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \right) \quad (3.11)$$

$$\eta_A = 0 \quad \theta = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = \frac{N_{sh}}{2\chi_1} (\phi_A - \eta_A |_{\xi=1}) \quad (3.13)$$

En el MDVP adimensional, la isoterma de adsorción se debe expresar en forma adimensional usando las relaciones siguientes:

$$\frac{q}{q_0} = F(\eta_A) \quad (3.14)$$

$$q_0 = f(C_{A0}) \quad (3.15)$$

Además, la derivada de la isoterma de adsorción en forma adimensional se evalúa con la ecuación siguiente:

$$F'(\eta_A) = \frac{dF(\eta_A)}{d\eta_A} \quad (3.16)$$

El modelo de la isoterma de Radke-Prausnitz en forma adimensional se expresa de la siguiente manera:

$$F(\eta_A) = \frac{\eta_A \gamma_p}{1 + \eta_A^\beta (\gamma_p - 1)} \quad (3.17)$$

$$F'(\eta_A) = \frac{\gamma_p \left[1 + \eta_A^\beta (\gamma_p - 1) (1 - \beta) \right]}{\left[1 + \eta_A^\beta (\gamma_p - 1) \right]^2} \quad (3.18)$$

Donde los parámetros γ_L y γ_p se definen como:

$$\gamma_L = 1 + KC_{A0} \quad (3.19)$$

$$\gamma_p = 1 + bC_{A0}^\beta \quad (3.20)$$

3.2 METODOLOGÍA

3.2.1 Fibra de carbón activado (FCA)

La fibra de carbón activado empleada en este proyecto es de tipo comercial, su presentación es en fieltro, denominada ACN-211-15 y fabricada por la compañía Kynol a partir de una resina fenólica, Novoloid. Antes de su uso, la FCA se lavó en varias ocasiones con agua destilada para eliminar posible suciedad y se secó en un horno a 100°C durante 24 h.

3.2.2 Sustancias y reactivos

Se prepararon soluciones patrón de cada metal a una concentración de 1000 mg/L. En matraces volumétricos de 1 L, se añadió determinada cantidad de cada reactivo y se disolvió hasta el aforo con agua desionizada, las sustancias utilizadas fueron de grado reactivo. En la solución patrón de cadmio se utilizó una masa de 2.74 g de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ suministrado por la marca Sigma-Aldrich, las soluciones de cobre y níquel se prepararon con 3.33 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y 4.95 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de la marca Analytica y la solución patrón de Zn se preparó con 4.55 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ proveído por Golden-Bell.

3.2.3 Caracterización textural

La fisisorción de gases se ha convertido en uno de los procedimientos más utilizados para determinar las propiedades de textura de una amplia gama de materiales porosos. Es una técnica experimental basada en la adsorción de un gas (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) por medio de interacciones tipo van der Waals (Thommes et al., 2015).

Las propiedades de textura de la FCA se determinaron en un equipo de fisisorción de nitrógeno, marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. En el análisis, primeramente, se secaron

aproximadamente 0.04 g de muestra a 100 °C por un periodo de 24 h, posteriormente, la FCA se desgasificó con la finalidad de remover humedad y posibles impurezas presentes. Una vez completado el proceso de desgasificación, la muestra se colocó en el puerto de análisis para iniciar el proceso de fisisorción de nitrógeno.

El análisis se lleva a cabo midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido (V) a una cierta presión de nitrógeno en el equilibrio (P) y a una temperatura de 77 K, que es la temperatura normal de ebullición del nitrógeno líquido. Los datos de equilibrio de adsorción se presentan en forma de isoterma de adsorción-desorción, la cual relaciona el volumen adsorbido de nitrógeno (V) y la presión de equilibrio (o presión relativa, P/P^0), y V está referido a la presión y temperatura estándares (0 °C y 1 atm). Las isotermas de adsorción-desorción proporcionan información útil sobre la estructura porosa del adsorbente, y es la base para evaluar el área de superficie específica del material poroso y la distribución del tamaño de los poros, así como el diámetro y volumen de los poros (Bardestani et al., 2019).

La determinación del área específica de los materiales se realizó por medio del método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET), el cual se representa por el modelo matemático siguiente en su forma lineal:

$$\frac{1}{V\left(\frac{P}{P^0}-1\right)} = \left(\frac{1}{V_m C}\right) + \left[\left(\frac{c-1}{V_m C}\right)\left(\frac{P}{P^0}\right)\right] \quad (3.21)$$

Donde:

P = Presión del N_2 en el equilibrio, atm.

P^0 = Presión de vapor de saturación del N_2 a 77 K, 1 atm.

V = Volumen de N_2 adsorbido referido a presión y temperatura estándares (0 °C, 1 atm), cm^3/g .

V_m = Volumen necesario para formar una monocapa de N_2 sobre el material adsorbente, referido a presión y temperatura estándares, cm^3/g .

Empleando el valor de V_m estimado con la ecuación del método BET y considerando el área proyectada de una molécula de N_2 a las condiciones estándar de presión y temperatura, el área específica de la FCA se determinó usando la expresión matemática siguiente:

$$S_{\text{BET}} = \left(\frac{P_S V_m}{RT_S} \right) (N_A S_{N_2}) \quad (3.22)$$

Donde:

- N_A = Número de Avogadro, moléculas/mol.
- P_S = Presión estándar, 1 atm.
- R = Constante universal de los gases, atm/mol K.
- S_{BET} = Área específica del material adsorbente determinada por método BET, m²/g.
- S_{N_2} = Área proyectada por una molécula de N₂, nm²/molécula.
- T_S = Temperatura estándar, 273.15 K.
- V_m = Volumen de N₂ adsorbido en una monocapa sobre la superficie del material.

En el caso de isotermas del tipo I, IV y V, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, el volumen total de poros, V_p (cm³/g), se calcula a partir de la regla propuesta por Gurvich (1915), que considera que el volumen total de poros corresponde al volumen de N₂ líquido adsorbido a una presión relativa de $P/P^0 = 0.95$. Por lo tanto, V_p se estima mediante la expresión siguiente:

$$V_p = \frac{1.547 \times V_{N_2, \text{ads}}}{1000} \quad (3.23)$$

Donde $v_{N_2, \text{ads}}$ es el volumen de N₂ adsorbido a presiones relativas de $P/P^0 \approx 0.95$, cm³ STP/g.

El diámetro promedio de los poros, d_p (nm), se determinó usando el valor del volumen promedio de poros y la ecuación siguiente:

$$d_p = \frac{4 \times V_p}{S_{\text{BET}}} \quad (3.24)$$

También, se determinaron las propiedades microporosas de la FCA y el área de microporos se evaluó aplicando el modelo propuesto por Dubinin-Radushkevich que se representa por la siguiente ecuación:

$$\ln(W) = \ln(W_0) - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left(\ln \frac{P}{P^0} \right)^2 \quad (3.25)$$

Donde:

- E_0 = Energía característica de adsorción, KJ/mol.
- R = Constante de los gases, 8.314×10^{-3} , KJ/mol K.

- W = Volumen de nitrógeno adsorbido a una determinada presión relativa, cm³/g.
 W₀ = Volumen de los microporos, cm³/g.

La anchura media de los microporos, L₀, se evalúa con la ecuación siguiente (Stoeckli y Ballerin, 1991):

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (3.26)$$

$$E_0 = \frac{1}{\beta \sqrt{-m_{DR}}} \quad (3.27)$$

Donde L₀ representa la anchura media de los microporos, nm. Cabe destacar que la ecuación (3.26) se aplica solamente para valores de E₀ comprendidos en el intervalo de 20 a 42 KJ/mol.

El área específica de los microporos, S_{Mic}, se evaluó con la siguiente ecuación:

$$S_{Mic} = \frac{2000 \times W_0}{L_0} \quad (3.28)$$

Además, se determinó la densidad del sólido (ρ_s) por el método de desplazamiento de helio utilizando un picnómetro de helio, Micromeritics, Accupic 1330. La densidad de las partículas del material adsorbente (ρ_p) y la fracción hueca o porosidad (ε_p) se estimaron a partir de las propiedades anteriores y las siguientes ecuaciones:

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1 + V_p \rho_s} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_s}} \quad (3.30)$$

El diámetro promedio de los filamentos o fibrillas (d_f) de la FCA se determinó mediante observación de varios filamentos de FCA en un microscopio electrónico de barrido.

El área externa por unidad de masa de la FCA, (S), se estimó usando la ecuación (3.31) y considerando que la FCA presenta geometría cilíndrica.

$$S = \frac{S_{\text{ext}}}{m} = \frac{n \pi d_f L}{n \left(\frac{\pi d_f^2}{4} \right) L \rho_p} = \frac{4}{d_f \rho_p} \quad (3.31)$$

3.2.4 Caracterización morfológica

La morfología de la FCA se observó con un microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) por sus siglas en inglés, marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Se utilizó esta técnica dado que, proporciona información sobre la morfología, topografía, textura y la composición de las superficies de los materiales mediante la emisión de un haz de electrones que se impacta y escanea secuencialmente sobre la muestra; estos electrones interactúan con la superficie y las señales que son evocadas por dicha interacción son interpretadas por detectores. Las señales recopiladas en serie se combinan para formar una imagen de alta definición (Inkson, 2016; Henning y Adhikari, 2017).

El procedimiento de análisis se describe a continuación. El material se secó a una temperatura de 100 °C por 24 h con la finalidad de eliminar posible humedad. Para el análisis se colocó una pequeña muestra de FCA en un portamuestras de aluminio y se introdujo en la cámara de análisis del microscopio y se estabilizó a condiciones de alto vacío (10^{-4} torr). Posteriormente, se inició en análisis morfológico estableciendo condiciones de voltaje de aceleración, corriente, distancia de trabajo y tamaño de abertura. Se emplearon electrones secundarios para observar la topografía y electrones retrodispersados y rayos X para corroborar la composición del material.

3.2.5 Método para cuantificar la concentración de metales pesados en solución acuosa

La concentración de cada metal en solución acuosa se determinó por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro de doble haz, marca Varian, modelo SpectrAA-220. La espectroscopia de absorción atómica se fundamenta en que todos los átomos o iones tienen la capacidad para absorber luz o la energía (fotones) a una longitud de onda específica, la cantidad de luz absorbida a esa longitud de onda es directamente proporcional a la concentración de los iones o átomos absorbentes (Lagalante, 2004; Van Loon, 2012).

La solución se atomiza con una flama de aire/acetileno, luego, los átomos libres se exponen a la luz, producida por una lámpara de cátodo hueco, y pasan a estados electrónicos excitados. Desde aquí, el detector mide la intensidad del haz de luz y la convierte en datos de absorción. Las

condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para la cuantificación de los dos metales se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de metales pesados en solución acuosa. Fuente de luz de lámpara de cátodo hueco y flama de aire/acetileno.

Metal	Intervalo de concentración (mg/L)	Corriente de la lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Ancho efectivo de banda (nm)
Cadmio	4-40	4.0	228.8	0.5
	40-500		326.1	
Cobre	4-80	2.4	217.9	0.2
	80-500		249.2	0.5
Níquel	10-100	4.0	351.5	0.2
	100-500			
Zinc	4-28	5.0	213.9	1
	100-500		307.6	

Se midió la absorbancia de cada muestra y la concentración se calculó mediante una curva de calibración. Esta última se preparó midiendo las absorbancias de soluciones patrón de cada metal en un intervalo de concentraciones de 1 a 500 mg/L. Las soluciones patrón se prepararon a partir de una solución estándar de 1000 mg/L y una solución de fuerza iónica constante 0.01 N de NaOH y HNO₃.

Los datos de la curva de calibración, concentración vs. absorbancia, se ajustaron por medio del modelo siguiente:

$$\text{Conc} = \text{Abs}/[a \times (\text{Abs})^2 + b \times \text{Abs} + c] \quad (3.32)$$

Donde:

- a = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.
- Abs = Absorbancia.
- b = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.
- c = Constante de ajuste del polinomio, L/mg.
- Conc = Concentración del metal en solución acuosa, mg/L.

3.2.6 Obtención de datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración

Los experimentos para evaluar la velocidad de adsorción de metales pesados sobre FCA se llevaron a cabo en un adsorbedor de lecho empacado diferencial (ALED) como el que se muestra en la Figura 3.2.

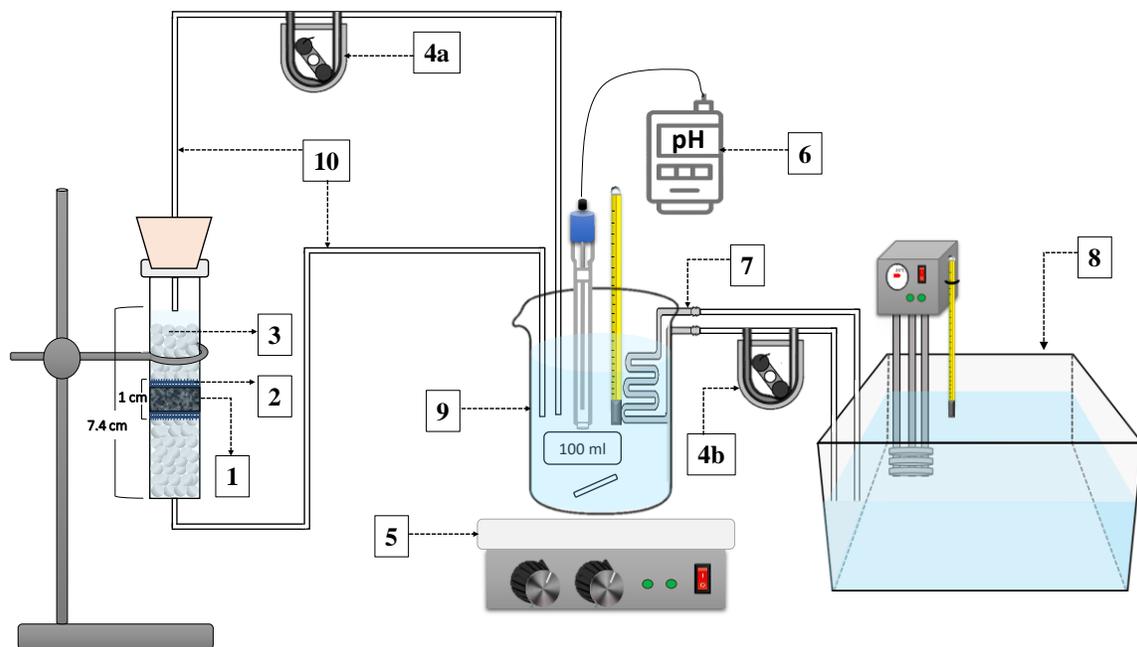


Figura 3.2. Representación esquemática del adsorbedor de lecho empacado diferencial (ALED).

Este sistema, descrito por Leyva-Ramos et al. (2007), consta de una columna de polietileno (diámetro interno de 1.98 cm y altura de 8.4 cm) empacada con FCA (1) cortada en círculos de diámetro similar al diámetro interno de la columna. El empacado de la columna se realizó en los siguientes pasos. Primero se colocaron perlas de poliestireno (65 perlas aprox.) (3), después se

colocaron tres capas de malla de fibra de vidrio (2), una capa de determinada cantidad de FCA cortada en círculos de diámetro similar al diámetro interno de la columna y sobre esta capa se colocaron nuevamente tres capas de malla de fibra de vidrio y encima perlas de poliestireno (65 esferas aprox.). Las perlas y la malla de fibra de vidrio se colocaron con el fin de lograr un flujo uniforme de la solución acuosa a través del lecho empacado de la FCA. La altura de las capas de malla de fibra de vidrio y FCA fue de aproximadamente 1 cm.

El recipiente de alimentación (9) es un vaso de precipitados que contiene 100 mL de la solución del metal, la cual se mantuvo en agitación continua empleando una parrilla de agitación magnética (5). La temperatura de la solución se mantiene constante mediante un serpentín (7) de tubo de vidrio circulando agua de un baño con temperatura constante (8) utilizando una bomba peristáltica (4b). Además, el pH de la solución se determinó continuamente durante el proceso de adsorción por medio de un potenciómetro (6) y se mantuvo constante adicionando gotas de soluciones 0.01 N de NaOH y HNO₃. La parte superior e inferior de la columna se encuentran conectadas con el recipiente de alimentación por medio de mangueras de plástico (1.79 mm de diámetro) (10). La solución del metal se alimenta por la parte superior de la columna a través de la manguera de alimentación y empleando una bomba peristáltica (4a). De esta forma, la solución se hace fluir en el lecho de manera descendente y el flujo volumétrico es controlado por la bomba peristáltica. La solución efluente de la columna se recircula al recipiente de alimentación.

El procedimiento para obtener los datos experimentales de la caída de concentración de cada metal se describe a continuación. Primeramente, se empacó la columna con cierta cantidad de FCA como se describió anteriormente, luego, en el recipiente de alimentación se vertió un determinado volumen de la solución de fuerza iónica constante sin metal y se agitó constantemente mediante el agitador magnético. Se encendió la bomba peristáltica (3a) para alimentar la solución al ALED y recircular la solución al recipiente de alimentación. Este paso aseguró que los vacíos en el lecho empacado y los poros de la FCA se llenaran con la solución acuosa. El pH se mantuvo constante añadiendo gotas de soluciones de NaOH o HNO₃ 0.01 N según fuera necesario. Después, una vez estabilizado el sistema al pH correspondiente, se apagó la bomba peristáltica, se añadió un determinado volumen de la solución estándar del metal y se tomó una alícuota de 1 ml de la solución del recipiente de alimentación para corroborar la concentración inicial del metal. Se encendió la bomba peristáltica y la solución de alimentación en agitación se alimentó al lecho

empacado. El cronómetro se encendió tan pronto como la solución fluyó fuera del lecho empacado. Se monitoreó el pH de la solución y se mantuvo constante añadiendo gotas de soluciones de NaOH o HNO₃ 0.01 N según fuera necesario. El muestreo de la solución (1 ml) se realizó en tiempos específicos y la concentración de metal en las muestras se cuantificó mediante el método analítico descrito anteriormente. El ALED se mantuvo en operación hasta que la solución de metal y la FCA alcanzaron el equilibrio. Después de 45 min, se observó que la concentración de metal en la solución del recipiente se mantuvo constante en todas las corridas y se dedujo que era la concentración de equilibrio, C_{Ae}.

La masa adsorbida de metal en el equilibrio, q_e, se calculó a partir de la siguiente relación:

$$q_e = \frac{(C_{A0}V_0) - \sum_1^N C_i V_s - (C_{Ae}V_f)}{m} \quad (3.33)$$

$$V_f = V_0 + V_{Ad} - NV_s \quad (3.34)$$

Donde C_{A0}, es la concentración inicial de metal en solución acuosa (mg/L); C_i, representa la concentración de metal de la muestra *i* tomada de la solución del adsorbedor (mg/L) y C_{Ae}, la concentración de la solución metálica en el equilibrio, (mg/L); V₀, es el volumen inicial de la solución metálica (L); V_s, el volumen de cada muestra tomada de la solución metálica en el adsorbedor (mg/L); V_f, representa el volumen final de la solución metálica en el adsorbedor (mg/L) y V_{Ad}, es el volumen añadido de solución buffer de NaOH o HNO₃ 0.01 N para mantener el pH constante en el adsorbedor (L).

3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.3.1 Propiedades morfológicas y texturales

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la FCA a 77K se presenta en la Figura 3.3. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 2014) esta forma de isoterma es del tipo I, la cual, es característica de materiales altamente microporosos. Se aprecia que la isoterma presenta un hombro ancho a bajas presiones relativas; este comportamiento es típico en materiales que poseen microporos más grandes y mesoporos estrechos. Las propiedades de textura del material se presentan en la Tabla 3.2. El área específica BET de la FCA es de 1282.5 m²/g, y el diámetro promedio de los poros es de 1.76 nm. Además, el valor del volumen de microporos, W₀, determinado por el método de Dubinin-Radushkevich representa aproximadamente el 88%

del volumen total de los poros, V_p . Estos resultados corroboran que la FCA es principalmente microporosa.

Por otro lado, en la Figura 3.3 b) se exhibe la distribución del volumen de los poros y el porcentaje de volumen acumulado; estas gráficas se obtuvieron aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT). La gráfica del porcentaje de volumen acumulado muestra que aproximadamente el 88% del volumen de los poros corresponde a microporos. Esto se debe a que la distribución del tamaño de los poros indica que sus tamaños de poro más frecuentes son menores a 2 nm, los cuales fueron 0.8, 1.3 y 1.15 nm. Las propiedades de textura determinadas para la FCA se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura (Berber-Mendoza et al., 2013; Leyva-Ramos et al., 2012; Díaz-Flores et al., 2006; Rangel-Méndez y Streat, 2002).

Tabla 3.2. Propiedades de textura de la FCA.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _p ^a (cm ³ /g)	d _p (nm)	S _{mic} ^b (m ² /g)	W ₀ ^c (cm ³ /g)	L ₀ ^d (nm)	ρ _p (g/cm ³)	ε _p ^e
FCA	1282.5	0.57	1.76	961.5	0.5	1.03	0.64	0.36

^a Volumen total de poros determinado a $P/P^0 \approx 0.99$.

^b Área específica de los microporos estimado con el método de Dubinin-Radushkevich.

^c Volumen de microporos calculado con el método de Dubinin-Radushkevich.

^d Anchura media de los microporos evaluada con la ecuación de Stoeckli-Ballerini.

^e Fracción hueca de las partículas del material.

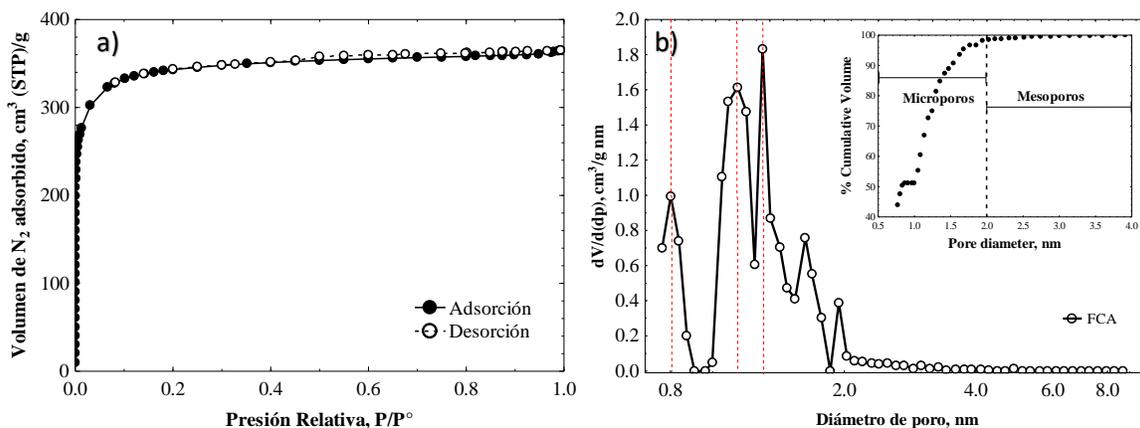


Figura 3.3. a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaños de poro de la FCA.

En cuanto a la morfología de la FCA, en las Figuras 3.4 a) y b) se muestran las fotomicrografías del material obtenidas por SEM utilizando electrones secundarios. En dichas imágenes se aprecia que la FCA consta de filamentos o fibrillas cilíndricas que se encuentran entretejidos en forma desordenada, cada filamento presenta un diámetro de aproximadamente 10 μm .

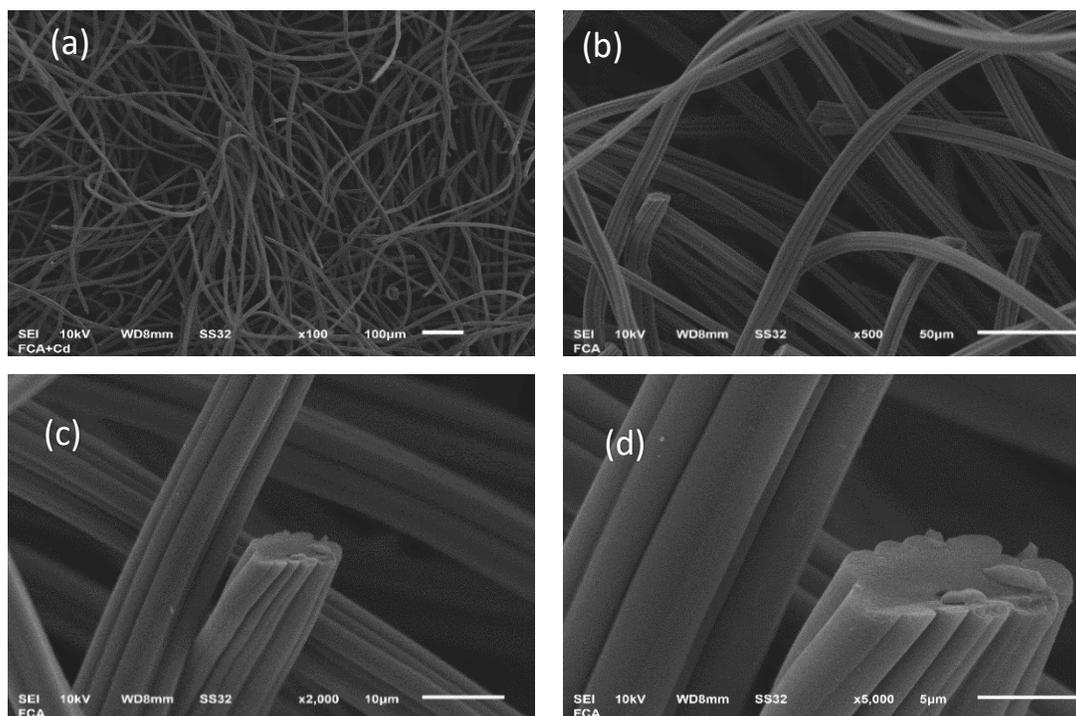


Figura 3.4. Fotomicrografías de FCA a diferentes magnificaciones, a) $\times 100$, b) $\times 500$, c) $\times 2000$ y d) $\times 5000$.

3.3.2 Isotermas de adsorción de metales pesados sobre FCA

Las isotermas de adsorción de cada metal sobre FCA se obtuvieron de forma dinámica utilizando el ALED. Los datos experimentales en el equilibrio de adsorción se interpretaron por medio de los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz, dichos modelos se describieron en la Sección 2.6. Los parámetros de ajuste y los porcentajes de desviación obtenidos con cada modelo se enlistan en la Tabla 3.3. Se consideró que la isoterma de Radke-Prausnitz interpretó mejor los datos experimentales, ya que este modelo presentó los menores porcentajes de desviación.

Tabla 3.3. Parámetros y porcentajes de desviación de las isothermas de adsorción de metales pesados sobre FCA.

Metal	Freundlich			Langmuir			Radke-Prausnitz			
	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 ($\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$)	β	%D
Cd(II)	7.854	3.03	7.4	50.68	0.031	13.9	3.54	0.260	0.776	5.7
Cu(II)	2.996	2.97	7.8	13.21	0.112	6.2	2.81	0.464	0.822	2.5
Ni(II)	3.385	4.18	3.7	9.41	0.249	9.7	7.74	1.769	0.819	2.8
Zn(II)	2.364	3.50	1.1	8.45	0.143	10.5	2.91	0.808	0.806	0.03

En la Figura 3.5 se muestran las isothermas de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) sobre FCA, las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos fueron a $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.01$ N. El pH de la solución de cada metal se seleccionó considerando el diagrama de especiación correspondiente y el pH de la solución al cual se obtuvo la mayor capacidad de adsorción en estudios preliminares. En los experimentos de Ni(II) y Cd(II) el pH de la solución fue de $\text{pH} = 7$, para Zn(II) a $\text{pH} = 6$ y Cu(II) a $\text{pH} = 4$ para Cu(II). De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 3.5, la capacidad de la FCA para adsorber cada metal decrece en el orden siguiente: Cd(II) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II). A una concentración al equilibrio de 50 mg/L, la FCA presentó una capacidad para adsorber Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) de 27.7, 11.17, 8.67 y 7.31 mg/g, respectivamente.

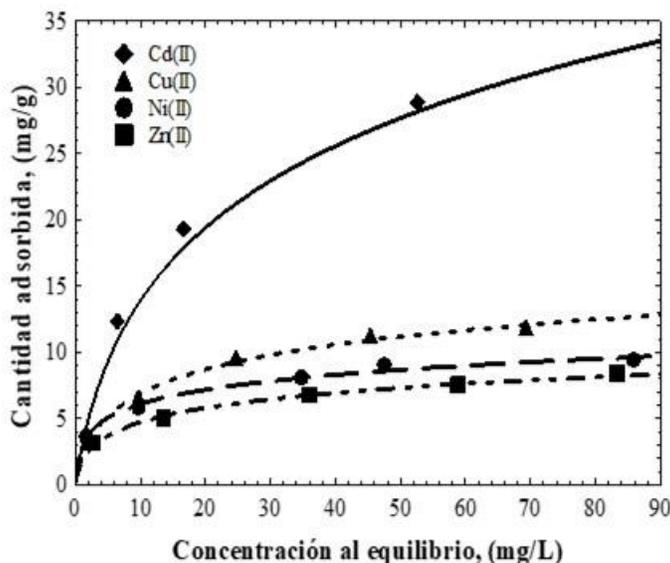


Figura 3.5. Isotermas de adsorción de Cd(II) a pH = 7, Cu(II) a pH = 4, Ni(II) a pH = 7 y Zn(II) a pH = 6, sobre FCA.

La afinidad de cada metal hacia la superficie de la FCA se puede explicar con la teoría Hard Soft Acid–Base, en la cual se emplea el término softness o suavidad. La suavidad del Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) es 3.04, 2.85, 2.82 y 2.34, respectivamente (Misono et al., 1967). Al analizar, se aprecia que la capacidad de adsorción siguió el mismo orden que la suavidad, lo cual corrobora que la afinidad del catión metálico se asocia con la suavidad de cada metal.

3.3.3 Determinación de parámetros de transporte de masa

La difusividad molecular de cada soluto se determinó considerando que cada solución se preparó con su respectiva sal, estas sales se disocian en iones Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ y NO³⁻, por lo tanto, la difusividad molecular de cada soluto se estimó con la ecuación de la difusividad para electrolitos binarios (Cussler, 1984), la cual se representa por la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{D} = \frac{|z_1|D_1 + |z_2|D_2}{D_1D_2 (|z_1| + |z_2|)} \tag{3.35}$$

Los valores de los coeficientes de difusión de dilución infinita de Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ y NO³⁻ son $D_{Cd^{2+}}^0 = 0.719 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Cu^{2+}}^0 = 0.720 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Ni^{2+}}^0 = 0.679 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Zn^{2+}}^0 = 0.710 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_{NO_3^-}^0 = 1.902 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Newman, 1973). Sustituyendo estos valores

en la ecuación (3.35) y usando los valores absolutos de las cargas de los iones, $|z|$, se obtuvo el valor del coeficiente de difusividad iónica de cada soluto:

$$\begin{aligned} D_{\text{Cd}^{2+}} &= 1.228 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{\text{Cu}^{2+}} &= 1.229 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{\text{Ni}^{2+}} &= 1.188 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{\text{Zn}^{2+}} &= 1.219 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Además, se estimó el coeficiente de transporte externo de masa k_L por el método propuesto por Furusawa y Smith (1973). Este procedimiento se fundamenta en que a $t = 0$, $C_A \rightarrow C_{A0}$ y $C_{AR} \rightarrow 0$, y, sustituyendo estos valores en la condición frontera se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{d\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)}{dt} \right]_{t=0} = \left(\frac{d\phi_A}{dt} \right)_{t=0} = \frac{-mSk_L}{V} \quad (3.36)$$

El lado izquierdo representa la pendiente de los datos experimentales de la curva de decaimiento de concentración adimensional en $t = 0$ y ésta pendiente se calculó utilizando la siguiente ecuación y los dos primeros datos experimentales en $t = 0$ cuando $C_A = C_{A0}$ y $t_1 = 0.33$ min cuando $C_A = C_{A1}$.

$$\frac{1}{C_{A0}} \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{t=0} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{C_{A1} - C_{A0}}{t_1 - 0} = \frac{-mSk_L}{V} \quad (3.37)$$

3.3.4 Interpretación de datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración por MDVP

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento correspondientes a la velocidad de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) sobre FCA se interpretaron con el modelo de difusión en el volumen del poro (MDVP), empleando las ecuaciones (3.1) a (3.6). Este modelo supone que la difusión intrafibra e intraparticular de los cationes metálicos ocurre exclusivamente por difusión en el volumen de los poros ($D_{e,p} \neq 0$), excluyendo la difusión superficial ($D_s = 0$). El $D_{e,p}$ de los cationes metálicos se estimó siguiendo la ecuación (3.8) y sustituyendo D_{AB} por la difusividad iónica de cada metal determinada con la ecuación (3.35). Los factores de tortuosidad en carbones activados, τ_p , han sido reportados en la literatura en diferentes trabajos de velocidad de adsorción.

Leyva-Ramos y Geankoplis (1994) obtuvieron valores de τ_p en un intervalo de 2 a 6.5, sugiriendo un valor de $\tau_p = 3.5$ para carbones activados. Diferentes autores han verificado estos valores en estudios de difusión de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre carbones activados obteniendo factores de tortuosidad dentro del intervalo antes mencionado (Ocampo Pérez et al., 2010; Leyva-Ramos et al., 2005). En este trabajo se utilizó $\tau_p = 3.5$ para FCA, como sugirieron Leyva-Ramos y Geankoplis (1994) para el carbón activado.

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración de los experimentos Cd_E2, Cu_E4, Ni_E1 y Zn_E2 se presentan en la Figura 3.6. Las líneas punteadas representan el MDVP, empleando $D_{e,p}$ determinado con $\varepsilon_p = 0.36$, $\tau_p = 3.5$ y D_{AB} , la difusividad iónica de cada metal. Los valores de $D_{e,p}$ para Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Ni(II) son 1.27×10^{-6} , 1.26×10^{-6} , 1.27×10^{-6} y 1.23×10^{-6} cm^2/s . La interpretación del MDVP se obtuvo resolviendo numéricamente las ecuaciones (3.1) – (3.6) utilizando el software COMSOL Multiphysics. Se puede apreciar en la Figura 3.6 que las curvas de decaimiento de la concentración predichas por el modelo MDVP sobreestimaron los datos experimentales del equilibrio de adsorción, es decir, el comportamiento evaluado por este modelo mostró una velocidad de adsorción mucho más rápida que la velocidad de adsorción real.

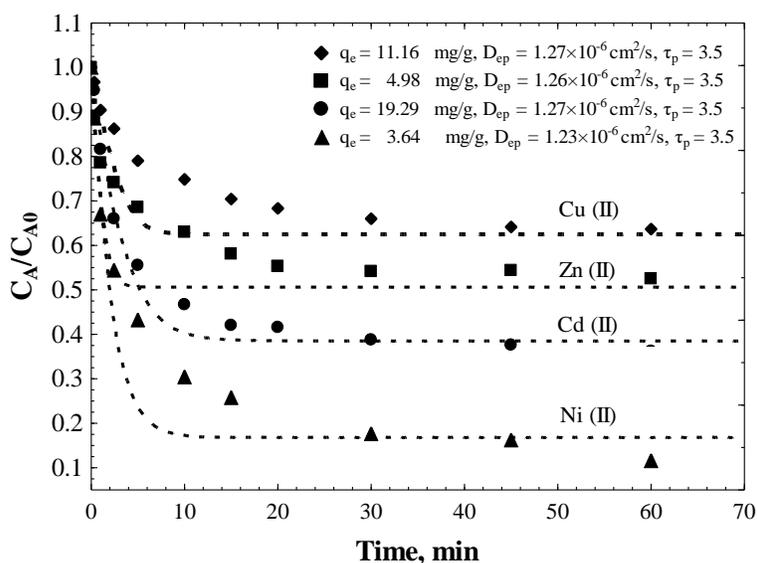


Figura 3.6. Curvas de decaimiento de la concentración de metales pesados a diferente pH y concentraciones iniciales de la solución durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan el modelo MDVP.

Como se observa en la Figura 3.6, la línea punteada indica la predicción del modelo MDVP y muestra que el equilibrio de adsorción se alcanza en 6, 3, 10 y 5 min para Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Ni(II); sin embargo, los datos experimentales muestran que el equilibrio de adsorción se alcanza en aproximadamente 45 min. Es decir, la velocidad de adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Ni(II) sobre FCA es alrededor de 7.5 veces más lenta que la estimada por el MDVP considerando un factor $\tau_p = 3.5$.

De acuerdo con los resultados anteriores, se decidió realizar la interpretación de las curvas de decaimiento de la concentración, resolviendo el modelo MDVP numéricamente, ajustando el modelo a los datos experimentales. Para cada experimento se determinó el valor del coeficiente de difusividad efectivo óptimo, $(D_{e,p})_{Exp}$, es decir, se obtuvo la mejor predicción del MDVP reduciendo el valor de $D_{e,p}$, esto es, incrementando el valor de τ_p , hasta que el error de la predicción del modelo fuera mínima con respecto a los datos experimentales. El ajuste se obtuvo minimizando la función objetivo siguiente:

$$\text{Función Objetivo} = \sum (\phi_{A, \text{exp}} - \phi_{A, \text{pred}})^2 = \text{Mínimo} \quad (3.38)$$

Como criterio de mejor ajuste se determinó el porcentaje de desviación promedio de cada experimento mediante la ecuación siguiente:

$$\%DES\text{V} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\phi_{A, \text{exp}} - \phi_{A, \text{pred}}}{\phi_{A, \text{pred}}} \right| \right) \times 100 \% \quad (3.39)$$

Los valores obtenidos de $(D_{e,p})_{Exp}$ y los %DES\text{V} se presentan en la Tabla 3.4. En la Figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos, las líneas continuas representan la predicción del MDVP usando $(D_{e,p})_{Exp}$ para las curvas de decaimiento de la concentración de los Exp. No. Cu_E4, Zn_E2, Cd_E2 y Ni_E1 y se aprecia que el MDVP interpretó satisfactoriamente los datos experimentales de los cuatro cationes metálicos. Sin embargo, los valores obtenidos de $(D_{e,p})_{Exp}$ para Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Ni(II) son 227, 114, 19 y 35 veces menores que los valores de $D_{e,p}$ que se calcularon con $\tau_p = 3.5$. Adicionalmente, en la Tabla 3.4 se muestran los valores de τ_p determinados con los valores óptimos de $(D_{e,p})_{Exp}$ para todos los experimentos. Por ejemplo, en los Exp. No. Cu_E4, Zn_E2, Cd_E2 y Ni_E1, los valores de τ_p son 790, 401, 66.3 y 124, respectivamente. El valor de τ_p de un material como la FCA, no puede ser tan elevado y es constante, por lo que, estos valores carecen de significado físico.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales de las cinéticas de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa sobre FCA.

Exp. No.	C _{A0} (mg/L)	m (g)	C _{Ae} (mg/L)	q _e (mg/g)	k _L ×10 ⁴ (cm/s)	(D _{e,p}) _{Exp} ×10 ⁸ (cm ² /s)	%Desv	τ _{p,NR}	D _{Corr}
Cd_E1	25.5	0.1553	6.45	12.3	11.2	7.44	5.6	59.7	0.304
Cd_E2	46.5	0.1550	16.65	19.3	4.35	6.70	4.9	66.3	0.274
Cd_E3	97.6	0.1558	52.65	28.9	4.23	4.73	2.5	94.0	0.193
Cd_E4	197	0.1555	139.30	37.0	7.46	1.68	1.9	264	0.069
Cd_E5	413	0.1550	335.10	50.5	6.89	1.63	1.2	273	0.067
Cu_E1	9.9	0.2502	2.05	3.14	4.30	2.09	8.0	212	0.080
Cu_E2	26	0.2501	9.75	6.50	2.39	0.98	6.1	452	0.038
Cu_E3	48.6	0.2503	24.7	9.55	2.12	0.71	10.6	628	0.027
Cu_E4	73.35	0.2504	45.4	11.16	1.16	0.56	1.5	790	0.022
Cu_E5	98.88	0.2503	69.33	11.80	2.54	0.28	1.8	1607	0.011
Ni_E1	10.8	0.2501	1.75	3.64	4.09	3.45	21	124	0.119
Ni_E2	24.3	0.2502	9.75	5.84	1.18	1.01	7.5	426	0.035
Ni_E3	54.9	0.2503	34.75	8.05	4.42	0.70	2.9	615	0.024
Ni_E4	70.2	0.2504	47.60	9.05	3.71	0.43	0.5	988	0.015
Ni_E5	109	0.2502	85.95	9.37	1.43	0.34	1.2	1257	0.012
Zn_E1	10.6	0.2501	2.80	3.12	3.12	2.32	6.0	190	0.099
Zn_E2	26.0	0.2500	13.55	4.98	3.89	1.10	2.9	401	0.047
Zn_E3	53.0	0.2504	36.10	6.75	2.91	0.70	1.4	626	0.030
Zn_E4	77.6	0.2503	58.85	7.49	2.15	0.48	1.3	911	0.021
Zn_E5	104	0.2500	83.35	8.36	2.66	0.36	0.7	1235	0.015

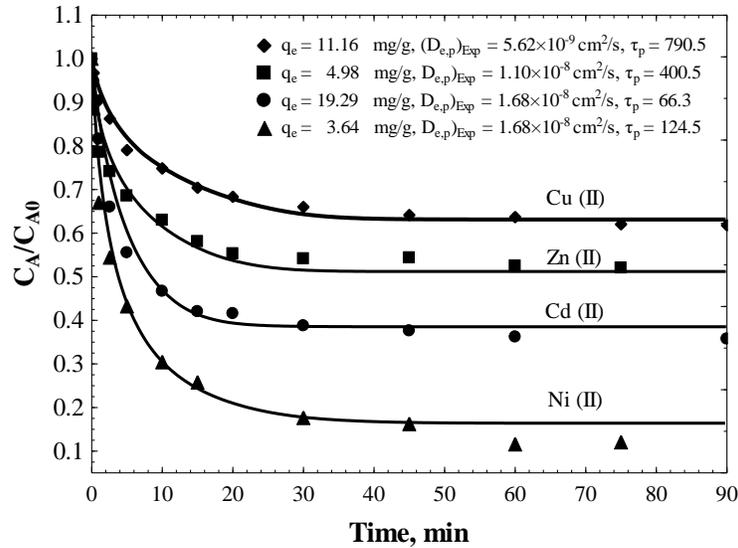


Figura 3.7. Curvas de decaimiento de la concentración de metales pesados a diferente pH y concentraciones iniciales de la solución, durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan el modelo MDVP.

Los valores de $(D_{e,p})_{Exp}$ y τ_p estimados con la ecuación (3.8) se incluyen en la Tabla 3.4. Estos valores de τ_p se denominaron $\tau_{p,NR}$ para indicar que se calcularon considerando que no hay restricción u obstáculo en la difusión de cationes metálicos dentro de los poros. Las estimaciones de $\tau_{p,NR}$ oscilaron entre 59.7 y 1607. Estos resultados confirman que se está produciendo una difusión restringida u obstaculizada, disminuyendo considerablemente la difusión intraparticular o intrafibra del Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Ni(II) durante la adsorción sobre FCA.

3.3.5 Difusión restringida en la velocidad de adsorción de cationes metálicos en FCA

Varias ecuaciones y correlaciones se han propuesto para corregir los efectos de difusión restringida. Saterfield et al. (1969) propusieron la ecuación siguiente:

$$D_{e,p} = \frac{D_{AB} \epsilon_p K_p K_r}{\tau_p} \tag{3.40}$$

Donde $D_{e,p}$ es el coeficiente efectivo de difusión corregido por los efectos de restricción, y K_p y K_r representan los factores de restricción por exclusión y por fricción, respectivamente. Estos parámetros son función del cociente del diámetro de la molécula y/o ion ($d_{m,i}$) y el diámetro promedio de los poros de la FCA (d_p), que se denomina λ y se representa por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{d_{m,i}}{d_p} \tag{3.41}$$

Los diámetros iónicos de los cationes metálicos hidratados ($d_{m,i}$) del Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} son 0.838, 0.808, 0.86 y 0.852 nm, respectivamente (Nightingale, 1959). El valor de λ para cada catión metálico se presentan en la Tabla 3.5 y se determinó sustituyendo los valores de diámetros iónicos $d_{m,i}$ y el d_p (Tabla 3.2) en la ecuación (3.41).

Tabla 3.5. Valores de $K_p K_r$ determinados con las ecuaciones (3.42) a (3.45).

Correlación	$K_p K_r$			
	$\lambda=0.47487$	$\lambda=0.4827$	$\lambda=0.4578$	$\lambda=0.4873$
	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
Renkin (1954)	0.0555	0.0520	0.0641	0.0500
Dechadilok y Deen (2006)	0.0588	0.0550	0.0676	0.0529
Bungay y Brenner (1973)	0.0531	0.0493	0.0618	0.0473

Diferentes correlaciones se han reportado para estimar los valores de K_p y K_r considerando que la geometría de los poros es cilíndrica y las moléculas del soluto son esférica. Renkin (1954) propuso las ecuaciones (3.42) y (3.43) para el cálculo de K_p y K_r para $\lambda < 0.4$.

$$K_p = (1 - \lambda)^2 \tag{3.42}$$

$$K_r = (1 - 2.104 \lambda + 2.09 \lambda^3 - 0.95 \lambda^5) \tag{3.43}$$

Además, Dechadilok y Deen (2006) correlacionaron los resultados reportados por Higdon y Muldowney (1995) y Mavrouniotis y Brenner (1988), y sugirieron la siguiente ecuación:

$$K_p K_r = 1 + \frac{9}{8} \lambda \text{Ln}(\lambda) - 1.56034 \lambda + 0.528155 \lambda^2 + 1.91521 \lambda^3 - 2.81903 \lambda^4 + 0.270788 \lambda^5 + 1.10115 \lambda^6 - 0.435933 \lambda^7 \tag{3.44}$$

Esta correlación sólo es válida para valores de λ menores de 0.9.

También, Bungay y Brenner (1973) propusieron la siguiente correlación para estimar K_r para valores de λ menores a 1.

$$K_r = \frac{6\pi}{K_t} \quad (3.45)$$

$$K_t = \frac{9\pi^2\sqrt{2}}{4} (1-\lambda)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1-\lambda)^n \right] + \sum_{n=0}^4 (a_{n+3}) \lambda^n$$

Donde $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77,293/50,400$, $a_3 = -22.5083$, $a_4 = -5.6117$, $a_5 = -0.3363$, $a_6 = -1.216$ y $a_7 = 1.647$.

En la Tabla 3.5 se presentan los valores calculados de $K_p K_r$ empleando las ecuaciones antes mencionadas, y se puede observar que las tres ecuaciones predicen valores muy similares. Sin embargo, se seleccionaron los valores de $K_p K_r$ determinados con la ecuación de Dechadilok y Deen (2006) debido a que esta ecuación se aplica para λ menores de 0.9. Los valores de $K_p K_r$ para los cuatro cationes metálicos indican que la difusión intrafibra es significativamente afectada por el efecto de difusión restringida.

En la Tabla 3.4 se observa que los valores de $(D_{e,p})_{Exp}$ decrecen aumentando la masa de metal adsorbido sobre FCA en el equilibrio, q_e . La dependencia de $(D_{e,p})_{Exp}$ con respecto a q_e se analizó realizando experimentos a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II), Cd(II), Ni(II) y Zn(II) y manteniendo constantes todas las demás variables de operación. Como resultado, se obtuvieron diferentes valores de q_e para cada experimento. En las Figuras 3.8 a) – d) se muestran los datos experimentales de las curvas de decaimiento de concentración correspondientes a los Exp. Nos. Cd_E1-Cd_E5, Cu_E1-Cu_E5, Ni_E1-Ni_E5 y Zn_E1-Zn_E5 y también, se presentan las curvas de decaimiento que predice el modelo MDVP y los valores de q_e y $(D_{e,p})_{Exp}$ de cada experimento. Como era de esperarse q_e aumentó a medida que se aumentó la concentración inicial de soluto (Ver Tabla 3.4). Los resultados de estos experimentos corroboran que $(D_{e,p})_{Exp}$ disminuyó aumentando q_e (Ver Figura 3.9).

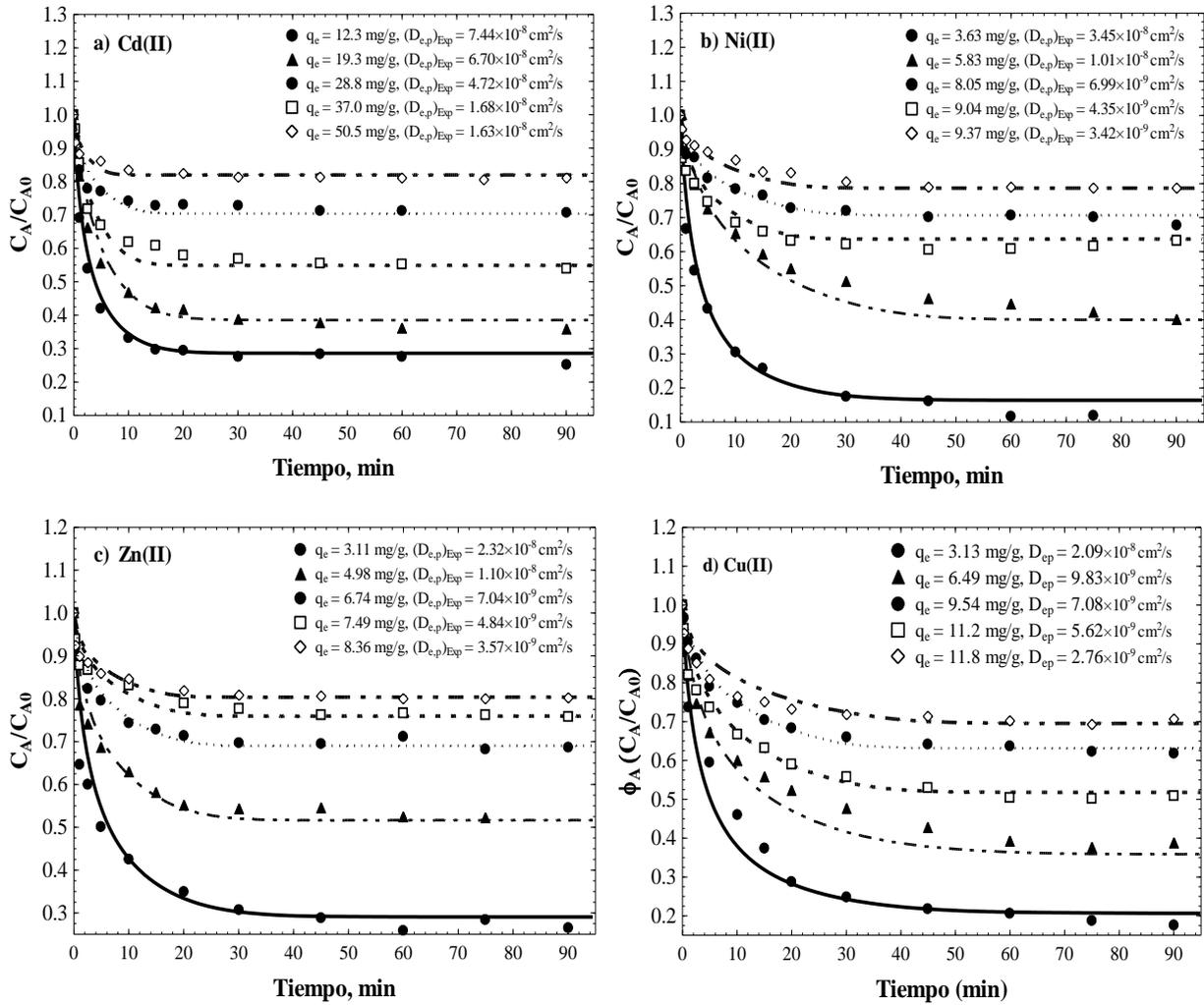


Figura 3.8. Curvas de decaimiento de concentración de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) durante el proceso de adsorción sobre FCA. Las líneas representan la predicción del MDVP.

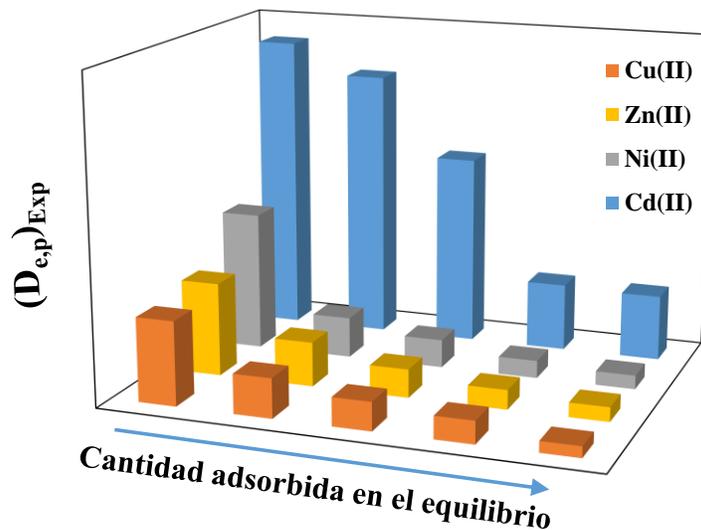


Figura 3.9. Representación del Efecto de la cantidad adsorbida de cada ion metálico sobre $(D_{e,p})_{Exp}$ en el proceso de adsorción sobre FCA.

Este comportamiento indica que la difusión de los cationes dentro de los microporos se reduce aumentando q_e . Este efecto se puede atribuir a que los cationes metálicos adsorbidos sobre la superficie de los microporos de la FCA bloquean el área de difusión de los cationes dentro de los microporos. Esta forma de restricción a la difusión intraparticular fue observada en la velocidad de adsorción de pentaclorofenol sobre FCA y de ácido naftalensulfónico, azul de metileno y pentaclorofenol sobre tela de carbón activado (Leyva-Ramos et al., 2012).

Saterfield et al. (1973) modificaron la ecuación (3.40) para incluir los efectos de obstrucción o bloqueo causado por las moléculas que se encuentran adsorbidas. La ecuación propuesta por Saterfield y et al. (1973) es la siguiente:

$$D_{e,p} = \frac{D_{AB} \varepsilon_p K_p K_r K_a}{\tau} \tag{3.46}$$

Donde el factor K_a corrige el valor de $D_{e,p}$ considerando los efectos de restricción por obstrucción del catión metálico adsorbido. Leyva-Ramos et al. (2007) propusieron que la ecuación (3.46) se exprese de la forma siguiente:

$$\frac{D_{e,p}}{D_{AB} \varepsilon_p K_p K_r} = D_{corr} = \frac{K_a}{\tau_p} \tag{3.47}$$

Donde D_{Corr} es un coeficiente efectivo de difusión intraparticular adimensional. Esta ecuación permite la evaluación de τ_p ya que la ecuación (3.47) tiende a $1/D_{\text{Corr}} \rightarrow \tau$ cuando $q_e \rightarrow 0$ y $K_a \rightarrow 1$.

Los valores de D_{Corr} calculados con la ecuación (3.47) se encuentran reportados en la Tabla 3.4. En la Figura 3.10 se graficaron los datos experimentales de $1/D_{\text{Corr}}$ vs. q_e para cada sistema. Es importante mencionar que la cantidad adsorbida se expresa en meq/g ($q_{e,m}$) ya que los cuatro cationes presentan diferentes pesos equivalentes, estos datos experimentales se interpretaron mediante la correlación siguiente:

$$\frac{1}{D_{\text{Corr}}} = \tau_p e^{\alpha q_{e,m}} \quad (3.48)$$

Donde α es una constante de ajuste, g/meq. Esta ecuación fue propuesta por Leyva-Ramos et al. (2012) para interpretar los efectos de obstrucción o bloqueo de compuestos orgánicos en la velocidad de adsorción sobre FCA. Los valores de α y τ_p se estimaron ajustando la ecuación (3.48) a los datos experimentales $1/D_{\text{Corr}}$ vs $q_{e,m}$. Los mejores valores de α y τ_p se calcularon por un método de mínimos cuadrados empleando el software *STATISTICA*.

Como se muestra en la Figura 3.10, la correlación anterior (3.48) representó razonablemente bien los datos experimentales. Los valores de τ_p evaluados a partir de la velocidad de adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) sobre FCA fueron 2.42, 2.62, 2.38 y 3.17, respectivamente. Estos valores están muy cerrados, y la media aritmética de τ_p fue 2.64. Valores similares de τ_p se han reportado para la velocidad de adsorción y la difusión restringida de pentaclorofenol en FCA ($\tau_p = 2.99$) (Leyva-Ramos et al., 2007) y ácido naftalenosulfónico, pentaclorofenol y azul de metileno en TCA ($\tau_p = 2.7$) (Leyva -Ramos et al., 2012).

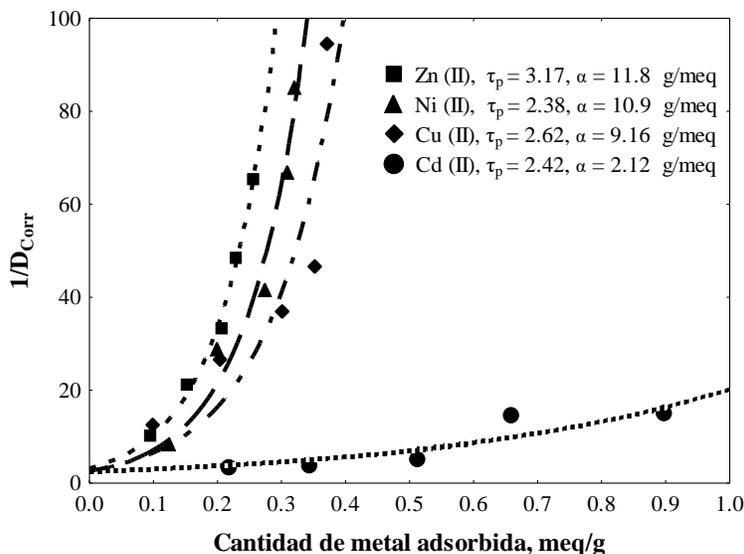


Figura 3.10. Efecto de la cantidad adsorbida en el equilibrio de Cd(II) sobre el coeficiente de difusión efectivo adimensional.

3.4 CONCLUSIONES

El MDVP interpretó satisfactoriamente las curvas de decaimiento de la concentración experimental para la adsorción de Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II) sobre FCA a 25 °C y pH de 7, 4, 6 y 7, respectivamente. Este resultado corroboró que la velocidad de adsorción global de cada metal en FCA es controlada por difusión intraparticular, debido exclusivamente a la difusión de cationes metálicos en el volumen de los poros de la FCA. El modelo MDVP estimó valores muy altos del factor de tortuosidad para la FCA, esto reveló que la difusión intrafibra de los cationes metálicos se restringe considerablemente por los efectos de exclusión, fricción y obstrucción. Estos efectos de restricción o impedimento se atribuyen al hecho de que el diámetro iónico de los cationes metálicos hidratados está muy cerca de los diámetros promedio de los poros de la FCA. La difusión restringida de cationes metálicos en la adsorción en FCA se analizó e interpretó exhaustivamente utilizando las correlaciones reportadas en la literatura. El coeficiente de difusión efectiva se corrigió considerando estos factores de restricción, los cuales se evaluaron utilizando las ecuaciones propuestas por Dechadilok y Deen (2006) y Satterfield et al. (1973). Los factores de tortuosidad para la difusión intrapartícula de Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en FCA fueron similares; el valor promedio obtenido de τ fue de 2.64. Este valor corresponde a la naturaleza del sistema y es acorde a lo reportado en trabajos previos

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de la velocidad de adsorción de los cationes metálicos, Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II) sobre FCA en solución acuosa reveló que, la velocidad de adsorción global de cada metal en FCA es controlada por difusión intraparticular, debido exclusivamente a la difusión de los cationes metálicos en el volumen de los poros de la FCA, dado que, se logró interpretar las curvas de decaimiento de la concentración de cada metal por el MDVP. Sin embargo, estos resultados indicaron que la difusión intrafibra de los cationes metálicos se ve obstaculizada o restringida considerablemente por efectos de exclusión, fricción y obstrucción. Estos efectos de impedimento se atribuyeron al hecho de que el diámetro iónico de los cationes metálicos hidratados está muy cerca de los diámetros de poro promedio de la FCA. La difusión restringida de cationes metálicos en la adsorción en FCA se analizó e interpretó satisfactoriamente utilizando las correlaciones reportadas en la literatura.

Al llevar a cabo el estudio cinético de diferentes sistemas de adsorción, se concluyó que, tanto los modelos cinéticos como los modelos difusionales predicen un comportamiento matemático similar de los datos cinéticos experimentales para ciertos intervalos de tiempo y cantidad adsorbida; sin embargo, los modelos cinéticos son modelos empíricos y carecen de significados físicos específicos. Por lo que, es imposible investigar los mecanismos de transferencia de masa mediante estos modelos, dado que, las consideraciones son limitadas para comprender la naturaleza del proceso cinético de adsorción. Además, es de gran importancia emplear una cantidad de datos experimentales suficientes, en especial, los datos en la zona de decaimiento drástico de concentración, para obtener valores confiables de los diferentes parámetros.

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de un xerogel orgánico (XO) y se comparó su capacidad para adsorber Cd(II) con xerogeles orgánicos con arcillas (XO-Sep y XO-Ver). Este estudio demostró que las arcillas promueven la adsorción de Cd(II) y que las capacidades de adsorción siguieron el orden XO-Sep > XO-Ver > XO. La caracterización completa de estos materiales reveló que los xerogeles cuentan con estructura mesoporosa, morfología esférica y presentan carácter ácido. Por otro lado, al variar el pH de la solución, las capacidades de adsorción mostraron una tendencia clara a incrementar con el aumento del pH de la solución y, también, se encontró que el aumento de la fuerza iónica de la solución causa una disminución de la cantidad

adsorbida, lo cual se atribuyó a la participación de las fuerzas electrostáticas atractivas entre el ion positivo y la superficie del material negativa, por lo que, el mecanismo de adsorción elucidado involucra la interacción electrostática entre el catión metálico y la superficie del adsorbente cargada negativamente. Además, se propone que la presencia de la arcilla en los xerogeles involucra una contribución parcial del mecanismo de intercambio iónico.

Por último, se logró sintetizar un material grafénico por una ruta de síntesis amigable con el medio ambiente, y se modificó su química superficial con ácido cítrico (AC) para generar mayor selectividad del material hacia el catión metálico Cd(II). La capacidad de adsorción del Eco-Grafeno (EG) incrementó considerablemente al modificar su estructura química y al evaluar las condiciones de operación del sistema, que incrementó significativamente al aumentar el pH de la solución. Además, la presencia de otros iones provocó una disminución de la cantidad adsorbida como resultado del aumento de la fuerza iónica de la solución. Esto indicó que las fuerzas electrostáticas e intercambio iónico juegan un papel importante en el proceso de adsorción de Cd(II) sobre EG/AC-0.5M.

De acuerdo con el aprendizaje obtenido en cada uno de los proyectos de adsorción abordados en esta Tesis es posible concluir lo siguiente. En general, la técnica de adsorción es una herramienta valiosa en el tratamiento de aguas, debido a su eficiencia, bajo impacto ambiental, flexibilidad operativa y versatilidad en la eliminación de contaminantes y, especialmente, en la remoción de metales pesados. No obstante, su éxito depende del conocimiento y comprensión de las características específicas de los contaminantes presentes en el agua a tratar y sobre todo de la selección adecuada de los adsorbentes y condiciones operativas. Es importante seguir en constante investigación para dar lugar a la creación de adsorbentes que cumplan con las características principales que distinguen a un material como buen adsorbente.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ahamed, M. I., y Lichtfouse, E. (2021). *Water pollution and remediation: Heavy metals*. Springer.
- Aharoni, C., Sideman, S., Hoffer, E. (1979). Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 29, 404-412.
- Ahmad, S. Z. N., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., Yusof, N., Yusop, M. Z. M., Aziz, F., 2020. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere*. 248, 126008.
- Akhtar, N., Syakir Ishak, M. I., Bhawani, S. A., Umar, K. (2021). Various natural and anthropogenic factors responsible for water quality degradation: A review. *Water*, 13, 2660.
- Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., Olaolu, D. T. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2, 37-43.
- Al-Abbad, E. A., Al Dwairi, R. A. (2021). Removal of nickel (II) ions from water by Jordan natural zeolite as sorbent material. *J. Saudi Chem. Soc.*, 25, 101233.
- Alcázar-Medina, F. A., Núñez-Núñez, C. M., Villanueva-Fierro, I., Antileo, C., Proal-Nájera, J. B. (2020). Removal of heavy metals present in groundwater from a northern Mexico mining community using *Agave tequilana* Weber extracts. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19, 1187-1199.
- Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceram. Int.*, 45, 14439-14448.
- Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*, 393, 122383.
- Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S. K., Biswas, M. C. (2020). Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. *Int. J. Env. Sci. Technol.*, 17, 4095-4132.

- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 10, S3381-S3393.
- Alonso-Buenaposada, I. D., Calvo, E. G., Montes-Morán, M. A., Narciso, J., Menéndez, J. A., Arenillas, A., 2016. Desiccant capability of organic xerogels: Surface chemistry vs porous texture. *Microporous Mesoporous Mater.* 232, 70-76.
- Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A. (2012). *IR: theory and practice of infrared spectroscopy*. Springer Science and Business Media.
- Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., Zaidi, S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 56, 35-44.
- Álvarez, S., Ribeiro, R. S., Gomes, H. T., Sotelo, J. L., García, J. (2015). Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chem. Eng. Res. Des.*, 95, 229-238.
- Amaral, M. A. D., Matsushima, J. T., Rezende, M. C., Gonçalves, E. S., Marcuzzo, J. S., Baldan, M. R. (2017). Production and characterization of activated carbon fiber from textile PAN fiber., *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 9, 423-430.
- Amuda, O. S., Giwa, A., Bello, I. A. (2007). Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem. Eng. J.*, 36, 174-181.
- Anant, J. K., Inchulkar, S. R., Bhagat, S. (2018). An overview of copper toxicity relevance to public health. *EJPMR*, 5, 232-237.
- Andarani, P., Yokota, K., Saga, M., Inoue, T., Matsumoto, Y. (2020). Study of zinc pollution in river water: Average mass balance based on irrigation schedule. *River Res. Appl.*, 36, 1286-1295.
- Andrade-Guel, M., Cabello-Alvarado, C., Cruz-Delgado, V. J., Bartolo-Perez, P., De León-Martínez, P. A., Sáenz-Galindo, A., Ávila-Orta, C. A. (2019). Surface modification of graphene nanoplatelets by organic acids and ultrasonic radiation for enhance uremic toxins adsorption. *Materials*, 12, 715.

- Antonio, P., Iha, K., Suárez-Iha, M. E. V. (2007). Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. *J. Colloid Inter. Sci.*, 307, 24-28.
- Aoshima, K. (2016). Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **62**, 319-326.
- Aprile, F., Lorandi, R. (2012). Evaluation of cation exchange capacity (CEC) in tropical soils using four different analytical methods. *J. Agricult. Sci.*, **4**, 278.
- Arias, F., Sen, T. K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.*, 348, 100-108.
- Ávila, J. P., Sansores, A. C., Ceballos, R. P. (2004). Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México. *Ingeniería*, **8**, 165-179.
- Awadallah-F, A., Elkhatat, A. M., Al-Muhtaseb, S. A. (2011). Impact of synthesis conditions on meso-and macropore structures of resorcinol-formaldehyde xerogels. *J. Mater. Sci.*, **46**, 7760-7769.
- Azizian, S., Niknam, Z., Rombi, E. (2012). Adsorption of pentafluorophenol onto powdered, granular, and cloth activated carbons. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 33, 206-212.
- Azpilcueta Pérez, M. E., Pedroza Sandoval, A., Sánchez Cohen, I., Salcedo Jacobo, M. D. R., Trejo Calzada, R. (2017). Calidad química del agua en un área agrícola de maíz forrajero (*Zea mays* L.) en la Comarca Lagunera, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, **33**, 75-83.
- Baes, C.F. y Mesmer, R. E. (1976). *The hydrolysis of cations*. Krieger Publishing Company. Malabar Florida.
- Baltrėnaitė-Gedienė, E., Leonavičienė, T., Baltrėnas, P. (2020). Comparison of Cu(II), Mn(II) and Zn(II) adsorption on biochar using diagnostic and simulation models. *Chemosphere*, 245, 125562.

- Barak, P., Helmke, P. A. (1993). The chemistry of zinc. In *Zinc in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Zinc in Soils and Plants' held at The University of Western Australia, 27–28 September, 1993* (pp. 1-13). Springer Netherlands.
- Barceloux, D. G., Barceloux, D. (1999). Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, *37*(2), 239-258.
- Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., Tyszczyk-Rotko, K., Dobrowolski, R., Dąbrowski, A. (2015). Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, *211*, 162-173.
- Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *Can. J. Chem. Eng.*, *97*, 2781-2791.
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *J. Clean. Prod.*, *142*, 3809-3821.
- Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Cerino-Cordoba, F. J., Mendoza-Barron, J., Garcia, H. A., Flores-Cano, J. V. (2013). Role of carboxylic sites in the adsorption of nickel (II) and zinc (II) onto plain and oxidized activated carbon fibers. *Water, Air, & Soil Pollution*, *224*, 1604.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.*, *219*, 499-511.
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not?. *J. Control. Release*, *235*, 337-351.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.*, *6*, 65-83.

- Bian, Y., Bian, Z. Y., Zhang, J. X., Ding, A. Z., Liu, S. L., Wang, H. (2015). Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal. *Appl. Surf. Sci.*, **329**, 269-275.
- Bilal, M., Ihsanullah, I., Younas, M., Shah, M. U. H. (2021). Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review. *Sep. Purif. Technol.*, **278**, 119510.
- Boehm, H. P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **32**, 759-769.
- Bolisetty, S., Peydayesh, M., Mezzenga, R. (2019). Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 463-487.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E. (2017). Adsorption processes for water treatment and purification (Vol. 256). Cham: Springer International Publishing.
- Bosco, S. D., Jimenez, R. S., Vignado, C., Fontana, J., Geraldo, B., Figueiredo, F. C. A., Carvalho, W. A. (2006). Removal of Mn (II) and Cd (II) from wastewaters by natural and modified clays. *Adsorption*, **12**, 133-146.
- Bottom, R. (2008). Thermogravimetric analysis. Principles and applications of thermal analysis, 87-118.
- Brasquet, C., Roussy, J., Subrenat, E., Le Cloirec, P. (1996). Adsorption of micropollutants onto fibrous activated carbon: association of ultrafiltration and fibers. *Wat. Sci. Technol.*, **34**, 215-222.
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- Buendía-Valverde, M., Trejo-Téllez, L. I., Corona-Torres, T., Aguilar-Rincón, V. H. (2018). Cadmio, talio y vanadio afectan diferencialmente la germinación y crecimiento inicial de tres variedades de chile. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **34**, 737-749.

- Bungay, P. M. y Brenner, H. (1973). The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled pore. *Int. J. Multiph. Flow*, **1**, 25-33.
- 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. *Ecotoxicology and environmental safety*, **148**, 702-712.
- Buxton, S., Garman, E., Heim, K. E., Lyons-Darden, T., Schlekat, C. E., Taylor, M. D., Oller, A. R. (2019). Concise review of nickel human health toxicology and ecotoxicology. *Inorganics*, **7**, 89.
- Canzano, S., Iovino, P., Leone, V., Salvestrini, S., Capasso, S. (2012). Use and misuse of sorption kinetic data: A common mistake that should be avoided. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **30**, 217-225.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 2782-2799.
- Caroni, A. L. P. F., De Lima, C. R. M., Pereira, M. R., Fonseca, J. L. C. (2009). The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. *J. Colloid Inter. Sci.*, **340**, 182-191.
- Carrales-Alvarado, D. H., Leyva-Ramos, R., Bailon-Garcia, E., Carrasco-Marin, F., Villela-Martinez, D. E., 2023. Synthesis, characterization, and application of pristine and clay-templated carbon xerogel microspheres for removing diclofenac and heavy metals from water solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30**, 34684-34697.
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *J. Clean. Prod.*, **296**, 126589.
- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., Susan, A. B. H. (2022). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **102**, 342-379.

- Chang, D. W., Baek, J. B. (2016). Eco-friendly synthesis of graphene nanoplatelets. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15281-15293.
- Chen, X., Wang, X., Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fuller. Nanot. Carbon Nanostructures*, **28**, 1048-1058.
- Cheung, C. W., Porter, J. F., McKay, G. (2000). Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Sep. Purif. Technol.*, **19**, 55-64.
- 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.
- Chowdhury, S., Mazumder, M. J., Al-Attas, O., Husain, T., 2016. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Sci. Total Environ.* **569**, 476-488.
- Chowdhury, S., Saha, P. (2011). Adsorption kinetic modeling of safranin onto rice husk biomatrix using pseudo-first-and pseudo-second-order kinetic models: Comparison of linear and non-linear methods. *Clean-Soil, Air, Water*, **39**, 274-282.
- Clogston, J. D., Patri, A. K. (2011). Zeta potential measurement. Characterization of nanoparticles intended for drug delivery, **63-70**.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). (2018). Estadísticas del Agua en México 2017. Mexico: SEMARNAT.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2012. Atlas del agua en Mexico. Mexico: SEMARNAT.
- Coronado-Oyarvide, P., 2015, Equilibrio y Velocidad de Adsorción de Cadmio(II) sobre Arcillas Naturales y Clinoptilolita, Tesis para Obtener el Título de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.

- Covarrubias, S. A., Cabriales, J. J. P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **33**, 7-21.
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **17**, 145-155.
- Cussler, E. L. (1984). *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press.
- Das, K. K., Reddy, R. C., Bagoji, I. B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., Biradar, M. S. (2018). Primary concept of nickel toxicity—an overview. *J. Basic Clin. Physiol. Pharmacol.*, **30**, 141-152.
- Das, R. S., Agrawal, Y. K. (2011). Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vib. Spectrosc.*, **57**, 163-176.
- Davis, J. R. (Ed.). (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international.
- Dawood, S., Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, **46**, 1933-1946.
- De Romaña, D. L., Olivares, M., Uauy, R., Araya, M. (2011). Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **25**, 3-13.
- De Souza, E. C., Pimenta, A. S., da Silva, A. J. F., do Nascimento, P. F. P., Ighalo, J. O., 2021. Oxidized eucalyptus charcoal: a renewable biosorbent for removing heavy metals from aqueous solutions. *Biomass Convers. Biorefin.* 1-15.
- Dechadilok, P. y Deen, W. M. (2006). Hydrance factors for diffusion and convection in pores. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6953-6959.
- 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.
- Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Hernández-Hernández, L. E., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., Lamine, A. B., 2021. Preparation of an avocado seed

- hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling. *J. Chem. Eng.*
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2015) Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. (SSA), México.
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2021) Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. (SSA), México.
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2021) Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. (SSA), México.
- Diaz-Flores, P. E., Leyva-Ramos, R., Guerrero-Coronado, R. M., Mendoza-Barron, J. (2006). Adsorption of pentachlorophenol from aqueous solution onto activated carbon fiber. *Industrial & engineering chemistry research*, **45**, 330-336.
- Dotto, G. L., McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**, 103988.
- Duan, C., Ma, T., Wang, J., Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *J. Water Process Eng.*, **37**, 101339.
- Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 73-93.
- Efome, J. E., Rana, D., Matsuura, T., Lan, C. Q. (2018). Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 18619-18629.
- El Haouti, R., Anfar, Z., Chennah, A., Amaterz, E., Zbair, M., El Alem, N., Ezahri, M. (2019). Synthesis of sustainable mesoporous treated fish waste as adsorbent for copper removal. *Groundw. Sustain. Dev.*, **8**, 1-9.

- ElKhatat, A. M., Al-Muhtaseb, S. A. (2011). Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced materials*, **23**, 2887-2903.
- El-Nemr, M. A., Abdelmonem, N. M., Ismail, I. M., Ragab, S., El Nemr, A. (2020). Ozone and ammonium hydroxide modification of biochar prepared from *Pisum sativum* peels improves the adsorption of copper (II) from an aqueous medium. *Env. Proc.*, **7**, 973-1007.
- Elovich, S. Y., Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents: 2. Experimental verification of the equation for the adsorption isotherm from solutions. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, **11**, 198-203.
- El-Shafey, O., El-Shafey, S., Fathy, N., 2022. Mesoporous carbon xerogels adsorbents for adsorption of cadmium and p-nitrophenol pollutants: kinetic and equilibrium studies. *Egypt. J. Chem.* **65**, 487-497.
- Elumalai, V., Brindha, K., Lakshmanan, E. (2017). Human exposure risk assessment due to heavy metals in groundwater by pollution index and multivariate statistical methods: a case study from South Africa. *Water*, **9**, 234.
- Fan, X., Parker, D. J., Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Res.*, **37**, 4929-4937.
- Fan, Z., Zhang, Q., Li, M., Niu, D., Sang, W., Verpoort, F. (2018). Investigating the sorption behavior of cadmium from aqueous solution by potassium permanganate-modified biochar: quantify mechanism and evaluate the modification method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**, 8330-8339.
- Farivar, F., Yap, P. L., Karunagaran, R. U., Losic, D. (2021). Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *J. Carbon Res. C*, **7**, 41.
- Fatima, G., Raza, A. M., Hadi, N., Nigam, N., Mahdi, A. A. (2019). Cadmium in human diseases: It's more than just a mere metal. *Indian J. Clin. Biochem.*, **34**, 371-378.
- Faust, S. D., Aly, O. M. (2018). *Chemistry of water treatment*. CRC press.

- Firdaous, L., Fertin, B., Khelissa, O., Dhainaut, M., Nedjar, N., Chataigné, G., Dhulster, P. (2017). Adsorptive removal of polyphenols from an alfalfa white proteins concentrate: Adsorbent screening, adsorption kinetics and equilibrium study. *Sep. Purif. Technol.*, **178**, 29-39.
- Fitaroni, L. B., Venâncio, T., Tanaka, F. H., Gimenez, J. C., Costa, J. A., Cruz, S. A. (2019). Organically modified sepiolite: thermal treatment and chemical and morphological properties. *Appl. Clay Sci.*, **179**, 105149.
- Flores-López, S. L., Karakashov, B., Ramírez-Montoya, L. A., Menéndez, J. A., Fierro, V., Arenillas, A., Celzard, A. (2021). Effect of the porosity and microstructure on the mechanical properties of organic xerogels. *J. Mater. Scien.*, **56**, 10312-10325.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and bioenergy*, **35**, 3257-3261.
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.*, **92**, 407-418.
- Fungaro, D. A., Graciano, J. E. (2007). Adsorption of zinc ions from water using zeolite/iron oxide composites. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **25**, 729-740.
- Furusawa, T. y Smith, J. M. (1973). Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 197-203.
- Garcia-Reyes, R. B., Rangel-Mendez, J. R. (2010). Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. *Bioresour. Technol.*, **101**, 8099-8108.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17**, 679.
- Georgieva, V. G., Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Vlaev, L. T. (2015). Adsorption kinetics of Cr (VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *J. Molec. Liq.*, **208**, 219-226.
- Ghangrekar, M. M., Chatterjee, P. (2018). Water pollutants classification and its effects on environment. *Carbon nanotubes for clean water*, **11-26**.

- Ghiloufi, I., Khezami, L., El Mir, L., 2015. Nanoporous activated carbon for fast uptake of heavy metals from aqueous solution. *Desalination Water Treat.* **55**, 935-944.
- Girgis, B. S., Alaya, M. N., El-Sherif, I. Y., Attia, A. A., Fathy, N. A., 2011. Development of porosity and copper (II) ion adsorption capacity by activated nano-carbon xerogels in relation to treatment schemes. *Adsorp. Sci. Technol.* **29**, 943-961.
- Golabia, M., Shokripoura, H., Moazeda, H., Haghhighib, N. J. (2019). Investigation of biosorption on *Ceratophyllum demersum* L. biomass: removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.*, **157**, 118-128.
- González-López, M. E., Laureano-Anzaldo, C. M., Pérez-Fonseca, A. A., Arellano, M., Robledo-Ortíz, J. R. (2022). A critical overview of adsorption models linearization: methodological and statistical inconsistencies. *Sep. Purif. Rev.*, **51**, 358-372.
- Gorenskaia, E. N., Kholkhoev, B. C., Makotchenko, V. G., Ivanova, M. N., Fedorov, V. E., Burdukovskii, V. F. (2020). Hydrothermal synthesis of N-doped graphene for supercapacitor electrodes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**, 3258-3264.
- Gorgulho, H. F., Gonçalves, F., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., 2009. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon.* **47**, 2032-2039.
- Greczynski, G., Hultman, L. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. *Prog. Mater. Sci.*, **107**, 100591.
- Greenwood N. N., Earnshaw A. (1997). *Chemistry of the elements*. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann.
- Grishechko, L. I., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Szczurek, A., Kuznetsov, B. N., Celzard, A. (2016). Biosourced, highly porous, carbon xerogel microspheres. *RSC advances*, **6**, 65698-65708.
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, **1**, 14.
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, **1**, 12-18.

- Gunda, R., Madireddy, B. S., Dash, R. K. (2018). Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide using volumetric method by a novel approach without NaNO_2 or NaNO_3 . *Appl. Nanosci.*, **8**, 751-758.
- Guo, H. L., Su, P., Kang, X., Ning, S. K. (2013). Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2248-2255.
- Guo, S., Wu, K., Gao, Y., Liu, L., Zhu, X., Li, X., Zhang, F. (2018). Efficient removal of Zn (II), Pb (II), and Cd (II) in waste water based on magnetic graphitic carbon nitride materials with enhanced adsorption capacity. *J. Chem. Engin. Data*, **63**, 3902-3912.
- Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G. (2006). Adsorption of Ni (II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.*, **295**, 21-32.
- Gurvitsch, L., 1915. Physicochemical attractive force. *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* 47, 805-827.
- Gusain, R., Kumar, N., Ray, S. S. (2020). Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coord. Chem. Rev.*, **405**, 213111.
- Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., Usman, M., Liu, L., Ulhassan, Z., Yang, X., 2021. Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil-plant system. *Environ. Technol. Innov.* **23**, 101598.
- Hasanpour, M., Hatami, M., 2020. Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study. *Adv. Colloid Interface Sci.* **284**, 102247.
- Haseena, M., Malik, M. F., Javed, A., Arshad, S., Asif, N., Zulfiqar, S., Hanif, J. (2017). Water pollution and human health. *Environmental Risk Assessment and Remediation*, **1**, 16-19.
- Hassan, M. F., Sabri, M. A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., Hussain, M. (2020). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications: A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **145**, 104715.

- Hayat, M. T., Nauman, M., Nazir, N., Ali, S., Bangash, N. (2019). Environmental hazards of cadmium: past, present, and future. In *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 163-183). Academic Press.
- Hekmatzadeh, A. A., Karimi-Jashni, A., Talebbeydokhti, N., Kløve, B. (2013). Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination*, **326**, 125-134.
- Henning, S., Adhikari, R. (2017). Scanning electron microscopy, ESEM, and X-ray microanalysis. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* (pp. 1-30). Elsevier.
- Higdon, J. J. L., Muldowney, G. P. (1995). Resistance functions for spherical particles, droplets and bubbles in cylindrical tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, **298**, 193-210.
- Himeno, S., Aoshima, K. (Eds.). (2019). *Cadmium toxicity: new aspects in human disease, rice contamination, and cytotoxicity*. Springer.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **16**, 243-255.
- Hongo, T., Yoshino, S., Yamazaki, A., Yamasaki, A., Satokawa, S., 2012. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Appl. Clay Sci.* **70**, 74-78.
- Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Lu, G. Q. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *J. Colloid Interf. Sci.*, **308**, 191-199.
- Huang, F., Gao, L. Y., Wu, R. R., Wang, H., Xiao, R. B. (2020). Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd²⁺ by silicon-rich biochar. *Sci. Total Environ.*, **731**, 139163.
- Hubbe, M. A. (2022). Insisting upon meaningful results from adsorption experiments. *Sep. Purif. Rev.*, **51**, 212-225.
- Ibarra-Hernández, A., Vega-Rios, A., Osuna, V. (2018). Synthesis of graphite oxide with different surface oxygen contents assisted microwave radiation. *Nanomaterials*, **8**, 106.

- Igwe, J. C., Abia, A. A., Ibeh, C. A. (2008). Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **5**, 83-92.
- Inglezakis, V. J., Stylianou, M., Loizidou, M., 2010. Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite. *J. Phys. Chem. Solids*. **71**, 279-284.
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead publishing.
- International Agency for Research on Cancer. (2012). IARC monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans. List of Classifications. 1-132.
- Islam, M. A., Awual, M. R., Angove, M. J. (2019). A review on nickel (II) adsorption in single and binary component systems and future path. *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 103305.
- Jayaswal, K., Sahu, V., Gurjar, B. R. (2018). Water pollution, human health and remediation. *Water remediation*, 11-27.
- Jiang, R., Fu, Y. Q., Zhu, H. Y., Yao, J., Xiao, L. (2012). Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: adsorption kinetics and equilibrium. *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, E540-E549.
- Jiménez, V., Sánchez, P., Romero, A. (2017). Materials for activated carbon fiber synthesis. In *Activated carbon fiber and textiles*. Woodhead Publishing. 21-38.
- Jirglová, H., Maldonado-Hódar, F. J. (2010). Chemical interactions of surface-active agents with growing resorcinol-formaldehyde gels. *Langmuir*, **26**, 16103-16109.
- Job, N., Panariello, F., Marien, J., Crine, M., Pirard, J. P., Léonard, A., 2006. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids*. **352**, 24-34.
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R., Park, C. M., Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, **229**, 142-159.

- Joshi, P., Manocha, S. (2017). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles. *Mater. Today: Proceed.*, **4**, 10455-10459.
- Juengchareonpoon, K., Wanichpongpan, P., Boonamnuyvitaya, V. (2021). Graphene oxide and carboxymethylcellulose film modified by citric acid for antibiotic removal. *Journal of Environ. Chem. Eng.*, **9**, 104637.
- Kadirvelu, K., Goel, J., Rajagopal, C. (2008). Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, **153**, 502-507.
- Kaur, M., Kaur, M., Sharma, V. K. (2018). Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **259**, 44-64.
- Khan, Z. H., Gao, M., Qiu, W., Islam, M. S., Song, Z. (2020). Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution. *Chemosphere*, **246**, 125701.
- Klein, C. B., Costa, M. A. X. (2022). Nickel. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 615-637). Academic Press.
- Kosa, S. A., Al-Zhrani, G., Salam, M. A. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem. Engin. J.*, **181**, 159-168.
- Krika, F., Azzouz, N., Ncibi, M. C. (2016). Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian J. Chem.*, **9**, S1077-S1083.
- Krstić, V., Urošević, T., Pešovski, B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.*, **192**, 273-287.
- Kubier, A., Wilkin, R. T., Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: a review. *J. Appl. Geochem.*, **108**, 104388.
- Kumari, A., Mandal, A., Singh, N. (2019). Kinetics and isotherm modeling of azoxystrobin and imidacloprid retention in biomixtures. *J. Env. Sci. Health.*, **54**, 118-128.

- Kundu, S., Xia, W., Busser, W., Becker, M., Schmidt, D. A., Havenith, M., & Muhler, M. (2010). The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 4351-4359.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Engin. J.*, **118**, 83-98.
- Lagalante, A. F. (2004). Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **34**, 173-189.
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, **24**, 1-39.
- Largitte, L., Pasquier, R. J. C. E. R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Engin. Res. Des.*, **109**, 495-504.
- Largo, F., Haounati, R., Akhouairi, S., Ouachtak, H., El Haouti, R., El Guerdaoui, A., Addi, A. A., 2020. Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *J. Mol. Liq.* **318**, 114247.
- Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Djokic, V., Radovanovic, Z., Janackovic, D., Petrovic, R. (2010). Iron-modified sepiolite for Ni²⁺ sorption from aqueous solution: an equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *J. Chem. Engin. Data*, **55**, 5681-5689.
- Lee, S. H., Md Tahir, P., Lum, W. C., Tan, L. P., Bawon, P., Park, B. D., Abdullah, U. H. (2020). A review on citric acid as green modifying agent and binder for wood. *Polymers*, **12**, 1692.
- Lee, T., Ooi, C. H., Othman, R., Yeoh, F. Y. (2014). Activated carbon fiber-the hybrid of carbon fiber and activated carbon. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **36**, 118-136.
- Leyva Ramos, R, Sánchez Castillo, M.A., Hernández Sánchez, M. V., Guerrero Coronado, R.M., 2001. Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **17**, 129-136.

- Leyva Ramos, R., Díaz Flores, P. E., Guerrero Coronado, R. M., Mendoza Barrón, J., Aragón Piña, A. (2004). Adsorción de Cd (II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. *Revista de la Sociedad Química de México*, **48**, 196-202.
- 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, in: Litter, M. I. Sancha, A.M., Ingallinella, A.M. (Eds.), *IBEROARSEN, Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*, CYTED, Argentina 3, pp. 43–50.
- Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M. S., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R. M., Mendoza-Barron, J. (2011). Adsorption of lead (II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. *Adsorption*, **17**, 515-526.
- Leyva-Ramos, R., Diaz-Flores, P. E., Leyva-Ramos, J., Femat-Flores, R. A. (2007). Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers. *Carbon*, **45**, 2280-2289.
- Leyva-Ramos, R., Geankoplis, C. J. (1985). Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical engineering science*, **40**, 799-807.
- Leyva-Ramos, R., Geankoplis, C. J. (1994). Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **72**, 262-271.
- Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Mendoza-Barron, J. (2012). External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, **183**, 141-151.
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J. R., Bernal-Jacome, L. A. y Mendoza-Berber M. S. (2005). Intraparticle diffusion of cadmium and zinc ions during adsorption from aqueous solution on activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **8**, 924-933.

- Leyva-Ramos, R., Rangel-Méndez, J. R., Mendoza-Barrón, J., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, 1997. Adsorption of Cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon, *Water Sci. Technol.*, **35**, 205-211.
- Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellín-Castillo, N. A., Sanchez-Polo, M. (2010). Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chem. Engin. J.*, **158**, 458-467.
- Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellín-Castillo, N. A., Sanchez-Polo, M. (2010). Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chem. Engin. J.*, **158**, 458-467.
- Li, J., Ng, D. H., Song, P., Kong, C., Song, Y., Yang, P. (2015). Preparation and characterization of high surface area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and Bioenergy*, **75**, 189-200.
- Li, L., Pan, D. A., Li, B., Wu, Y., Wang, H., Gu, Y., Zuo, T. (2017). Patterns and challenges in the copper industry in China. *Resour. Conserv. Recycl.*, **127**, 1-7.
- Li, M., Li, W., Liu, S. (2011). Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydr. Res.*, **346**, 999-1004.
- Li, P., Wu, J. (2019). Drinking water quality and public health. *Expos. Health*, **11**, 73-79.
- Li, R., Shahbazi, A. (2015). A review of hydrothermal carbonization of carbohydrates for carbon spheres preparation. *Trends in Renewable Energy*, **1**, 43-56.
- Li, W. C., Lu, A. H., Guo, S. C., 2001. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde. *Carbon*. **39**, 1989-1994.
- Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wei, B. (2003). Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, **41**, 2787-2792.
- Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Prog. Mater. Sci.*, 101089.

- Lin, C., Luo, W., Luo, T., Zhou, Q., Li, H., Jing, L. (2018). A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism. *J. Clean. Prod.*, **196**, 626-634.
- Lin, C., Ritter, J. A. (1997). Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*, **35**, 1271-1278.
- Liu, F., Huang, K., Ding, S., Dai, S. (2016). One-step synthesis of nitrogen-doped graphene-like meso-macroporous carbons as highly efficient and selective adsorbents for CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, **4**, 14567-14571.
- Liu, H., Gao, Q., Dai, P., Zhang, J., Zhang, C., Bao, N. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from lotus stalk with guanidine phosphate activation: sorption of Cd (II). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **102**, 7-15.
- Lizárraga-Mendiola, L., González-Sandoval, M. R., Durán-Domínguez, M. C., Márquez-Herrera, C. (2009). Geochemical behavior of heavy metals in a Zn–Pb–Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico). *Environ. Monit. Assess.*, **155**, 355-372.
- López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Radovic, L. R. (2003). Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, **41**, 2020-2022.
- Lowry, G. V., Hill, R. J., Harper, S., Rawle, A. F., Hendren, C. O., Klaessig, F., Rumble, J. (2016). Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environ. Sci.: Nano.*, **3**, 953-965.
- Lu, C., Liu, C. (2006). Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1932-1940.
- Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., Shao, W. (2009). Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, **95**, 145-152.

- Lu, Y. F., Lo, S. T., Lin, J. C., Zhang, W., Lu, J. Y., Liu, F. H., Li, L. J. (2013). Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport. *ACS nano*, **7**, 6522-6532.
- Lunardi, C. N., Gomes, A. J., Rocha, F. S., De Tommaso, J., Patience, G. S. (2021). Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. *Can. J. Chem. Engin.*, **99**, 627-639.
- Luo, J., Yu, D., Hristovski, K. D., Fu, K., Shen, Y., Westerhoff, P., Crittenden, J. C. (2021). Critical review of advances in engineering nanomaterial adsorbents for metal removal and recovery from water: mechanism identification and engineering design. *Environ. Sci. Technol.*, **55**, 4287-4304.
- Mahmood, Q., Asif, M., Shaheen, S., Hayat, M. T., Ali, S. (2019). Cadmium contamination in water and soil. In *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 141-161). Academic Press.
- Mahmoodi, N. M., Najafi, F., Khorramfar, S., Amini, F., Arami, M. (2011). Synthesis, characterization and dye removal ability of high capacity polymeric adsorbent: Polyaminoimide homopolymer. *J. Hazard. Mater.*, **198**, 87-94.
- Mahurpawar, M. (2015). Effects of heavy metals on human health. *Int. J. Res. Granthaalayah*, **530**, 1-7.
- Maksin, D., Kljajević, S. O., Đolić, M., Marković, J. P., Ekmešćić, B., Onjia, A., Nastasović, A. (2012). Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. *Hemijska industrija*, **66**, 795-804.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 537-546.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, **473**, 51-87.
- Maldonado-Hódar, F. J., Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. (1999). Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*, **37**, 1199-1205.

- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Abbasi, H. (2018). Surface modification of graphene oxide by citric acid and its application as a heterogeneous nanocatalyst in organic condensation reaction. *Carbon Lett.*, **27**, 42-49.
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Abbasi, H. (2018). Surface modification of graphene oxide by citric acid and its application as a heterogeneous nanocatalyst in organic condensation reaction. *Carbon Lett.*, **27**, 42-49.
- Malhotra, N., Ger, T. R., Uapipatanakul, B., Huang, J. C., Chen, K. H. C., Hsiao, C. D. (2020). Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish. *Nanomaterials*, **10**, 1126.
- Mancilla-Villa, Ó. R., Ortega-Escobar, H. M., Ramírez-Ayala, C., Uscanga-Mortera, E., Ramos-Bello, R., Reyes-Ortigoza, A. L. (2012). Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Rev. Int. de Contam. Ambient.*, **28**, 39-48.
- Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., Hameed, B. H. (2017). Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *Int. J. Biol. Macromol.*, **98**, 233-239.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2003. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. *Sep. Sci. Technol.* **38**, 57-76.
- Matłok, M., Petrus, R., Warchoń, J. K. (2015). Equilibrium study of heavy metals adsorption on kaolin. *Ind. Engin. Chem. Res.*, **54**, 6975-6984.
- Mavrovouniotis, G. M., Brenner, H. (1988). Hindered sedimentation, diffusion, and dispersion coefficients for brownian spheres in circular cylindrical pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, **124**, 269-283.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, **122**, 161-170.
- Méndez-Díaz, J. D., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A., Medellín-Castillo, N. A. (2010). Kinetic study of the adsorption of

- nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *J. Colloid Interface Sci.*, **345**, 481-490.
- Meylan, G., Reck, B. K. (2017). The anthropogenic cycle of zinc: Status quo and perspectives. *Resour. Conserv. Recycl.*, **123**, 1-10.
- Mezener, N. Y., Bensmaili, A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem. Engin. J.*, **147**, 87-96.
- Mi, X., Huang, G., Xie, W., Wang, W., Liu, Y., Gao, J. (2012). Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions. *Carbon*, **50**, 4856-4864.
- Mi, Y., Hu, W., Dan, Y., Liu, Y. (2008). Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Mater. Lett.*, **62**, 1194-1196.
- Ming, D. W., Dixon, J. B., 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays Clay Miner.* **35**, 463-468.
- Misono, M., Ochiai, E. I., Saito, Y., Yoneda, Y. (1967). A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2685-2691.
- Mohamed, M. A., Elessawy, N. A., Carrasco-Marín, F., Hamad, H. A. (2019). A novel one-pot facile economic approach for the mass synthesis of exfoliated multilayered nitrogen-doped graphene-like nanosheets: new insights into the mechanistic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 13611-13622.
- Mohan, D., Singh, K. P. (2002). Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. *Water research*, **36**, 2304-2318.
- Mohan, D., Singh, K. P., Sinha, S., Gosh, D. (2004). Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials. *Carbon*, **42**, 2409-2421.
- Moiseenko, T. I., Gashkina, N. A. (2018). Biogeochemistry of cadmium: anthropogenic dispersion, bioaccumulation, and ecotoxicity. *Geochem. Inter.*, **56**, 798-811.

- Morales-Torres, S., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Carrasco-Marín, F., 2010. Textural and mechanical characteristics of carbon aerogels synthesized by polymerization of resorcinol and formaldehyde using alkali carbonates as basification agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10365-10372.
- Moral-Rodríguez, A. I., Leyva-Ramos, R., Carrasco-Marín, F., Bautista-Toledo, M. I., Pérez-Cadenas, A. F., (2020). Adsorption of diclofenac from aqueous solution onto carbon xerogels: effect of synthesis conditions and presence of bacteria. *Wat. Air and Soil Poll.* **231**, 1-12.
- Moreno, A. H., Arenillas, A., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M., Menéndez, J. A. (2013). Carbonisation of resorcinol–formaldehyde organic xerogels: effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **100**, 111-116.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**, 83–94.
- Mortuza, M. G., Al-Misned, F. A. (2017). Environmental contamination and assessment of heavy metals in water, sediments and shrimp of Red Sea Coast of Jizan, Saudi Arabia. *J. Aquat. Pollut. Toxicol.*, **1**, 5.
- Motahari, S., Heidari, B. S., Motlagh, G. H., 2015. Resorcinol formaldehyde xerogels modified with mercapto functional groups as mercury adsorbent. *J. Appl. Polym. Sci.* 132.
- Mumbi, A. W., Watanabe, T. (2022). Cost estimations of water pollution for the adoption of suitable water treatment technology. *Sustainability*, **14**, 649.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Das, S. K. (2009). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina. *J. Colloid Inter. Sci.*, **333**, 14-26.
- Naseem, K., Begum, R., Wu, W., Usman, M., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G., Farooqi, Z. H. (2019). Adsorptive removal of heavy metal ions using polystyrene-poly (N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) core/shell gel particles: adsorption isotherms and kinetic study. *J. Mol. Liq.*, **277**, 522-531.

- Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Assefi, M., Maroufi, S., Sahajwalla, V. (2019). Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. *J. Hazard. Mater.*, **371**, 389-396.
- Newman J. S. (1973). *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall.
- Newton D. (2010). *Chemical Elements*. 2nd Edition. Gale Cengage Learning.
- Ni, R., Huang, Y., Yao, C. (2009). Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the gemini surfactants. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **96**, 943-947.
- Nightingale Jr, E. R. (1959). Phenomenological theory of ion solvation. Effective radio of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1381-1387.
- Noordover, B. A., Duchateau, R., van Benthem, R. A., Ming, W., Koning, C. E. (2007). Enhancing the functionality of biobased polyester coating resins through modification with citric acid. *Biomacromolecules*, **8**, 3860-3870.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, **306**, 666-669.
- Ocampo-Pérez R., 2011, *Modelado de las Cinéticas de Adsorción y Procesos de Oxidación Avanzada para la Eliminación de Contaminantes Orgánicos en Solución Acuosa*, Tesis para Obtener el Título de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.
- Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. (2010). Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chem. Eng. J.*, **165**, 133-141.
- Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R. M. (2011). Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models. *J. Colloid Inter. Sci.*, **364**, 195-204.
- Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Flores-Cano, J. V., Sánchez-Polo, M. (2015). Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase. *Chemical Engineering Research and Design*, **104**, 579-588.

- Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J. D., Sánchez-Polo, M. (2012). Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, **385**, 174-182.
- Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B., Modise, S. J. (2010). Kinetic and pseudo-second-order modeling of lead biosorption onto pine cone powder. *Ind. Engin. Chem. Res.*, **49**, 2562-2572.
- Orlando, A., Franceschini, F., Muscas, C., Pidkova, S., Bartoli, M., Rovere, M., Tagliaferro, A. (2021). A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors*, **9**, 262.
- Ortiz-Anaya I., 2020, Adsorción de Ampicilina y Trimetoprima en Solución Acuosa sobre Diversos Materiales Carbonosos, Tesis para Obtener el Título de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.
- Ortiz-Ramos U., 2020, Adsorción de Tetraciclina en Solución Acuosa sobre Bentonita Natural y Modificada y otras Arcillas Naturales, Tesis para Obtener el Título de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.
- Oyedoh A, E., Ekwonu C, M., 2016. Experimental investigation on chromium (VI) removal from aqueous solution using activated carbon resorcinol formaldehyde xerogels. *Acta Polytechnica*.
- Özer, A. (2007). Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *J. Hazard. Mater.*, **141**, 753-761.
- Özkaya, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, **129**, 158-163.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J. V., (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *J. Chem. Eng.* **225**, 535-546.

- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., (2014). Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto vermiculite. *Appl. Clay Sci.* **88**, 10-17.
- Padilla-Ortega, E., Medellín-Castillo, N., Robledo-Cabrera, A., (2020). Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd (II). *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 103850.
- Pan, X., Wang, J., Zhang, D. (2009). Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*, **249**, 609-614.
- Parmar, M., Thakur, L. S. (2013). Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. *Int. J. Plant Animal Env. Sci.*, **3**, 143-157.
- Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., Ren, W. (2018). Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nat. Communicat.*, **9**, 145.
- Pekala, R. W., Alviso, C. T. (1992). Carbon aerogels and xerogels. *MRS Online Proceedings Library*, **270**, 3-14.
- Pérez Castresana, G., Castañeda Roldán, E., García Suastegui, W. A., Morán Perales, J. L., Cruz Montalvo, A., Handal Silva, A. (2019). Evaluation of health risks due to heavy metals in a rural population exposed to Atoyac River pollution in Puebla, Mexico. *Water*, **11**, 277.
- Petersen, R. R., Christensen, J. F., Jørgensen, N. T., Gustafson, S., Lindbjerg, L. A., Yue, Y. (2021). Preparation and thermal properties of commercial vermiculite bonded with potassium silicate. *Thermochimica Acta*, **699**, 178926.
- Pillai, A., Kandasubramanian, B., (2020). Carbon xerogels for effluent treatment. *J. Chem. amp; Eng. Data.* **65**, 2255-2270.
- Pola, A., Tocci, M., Goodwin, F. E. (2020). Review of microstructures and properties of zinc alloys. *Metals*, **10**, 253.
- Porter, F. C. (1991). *Zinc handbook: properties, processing, and use in design.* Crc Press.

- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., Haghdoost, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. In *Interface Science and Technology.*, **33**, 1-70.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. J. C. E. J. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Engin. J.*, **140**, 32-42.
- Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscianska, J., Pietrzak, R., 2018. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **543**, 109-117.
- Qasem, N. A., Mohammed, R. H., Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, **4**, 36.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ-Sc A.*, **10**, 716-724.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ-Sc A.*, **10**, 716-724.
- Rad, A. S., Shabestari, S. S., Jafari, S. A., Zardoost, M. R., Mirabi, A. (2016). N-doped graphene as a nanostructure adsorbent for carbon monoxide: DFT calculations. *Molecular physics*, **114**, 1756-1762.
- Rakhym, A. B., Seilkhanova, G. A., Kurmanbayeva, T. S. (2020). Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Mater. Today: Proc.*, **31**, 482-485.
- Ramimoghadam, D., Hussein, M. Z. B., Taufiq-Yap, Y. H. (2012). The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. *Int. J. Molec. Sci.*, **13**, 13275-13293.
- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Anales de la Facultad de Medicina* **63**, 51-54. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. In *Anales de la Facultad de Medicina*, **63**, 51-64. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Rangel-Mendez, J. R., Streat, M. (2002). Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research*, **36**, 1244-1252.
- Rathi, B. S., Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environ. Pollut.*, **280**, 116995.
- Rebelo, A. H. S., Ferreira, J. M. F. (2017). Comparison of the cadmium removal efficiency by two calcium phosphate powders. *J. Environ. Chem. Engin.*, **5**, 1475-1483.
- Rehman, M., Liu, L., Wang, Q., Saleem, M. H., Bashir, S., Ullah, S., Peng, D. (2019). Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 18003-18016.
- Renkin, E. M. (1954). Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. *The Journal of general physiology*, **38**, 225.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Clean. Eng. Technol.*, **1**, 100032.
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz-Lagos, M., González-Jimenez, E.E. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en Salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, **16**, 66-77.
- Rey-Raap, N., Menéndez, J. A., Arenillas, A. (2014). Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon*, **78**, 490-499.
- Rey-Raap, N., Menéndez, J. A., Arenillas, A., 2014. RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale. *Microporous Mesoporous Mater.* **195**, 266-275.
- Robati, D. (2013). Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *J. Nanostruct. Chem.*, **3**, 1-6.

- Rodríguez, L. M., Torres, E., Sáenz, L., del Carmen Avitia, M., Rodríguez, G., Herrera, E., Acosta, D. (2012). Contamination of Water for Domestic Use and Human Consumption by Heavy Metals Derived from Mining Activity in Parral, Chihuahua, Mexico. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **1**, 286-294.
- Rostron, P., Gaber, S., Gaber, D. (2016). Raman spectroscopy, review. *laser*, **21**, 24.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. S. (2014). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press. 2da Edición.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2007). Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics. *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 15100-15110.
- Ruiz-Salazar C. V., 2000, Equilibrio y Velocidad de Adsorción de Selenio (IV) y Selenio (VI) en Solución Acuosa sobre Carbono Activado, Tesis para Obtener el Título de Maestra en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 787-799.
- Sabah, E., Ouki, S., 2017. Adsorption of pyrene from aqueous solutions onto sepiolite. *Clays and Clay Mineral.* **65**, 14-26.
- Saha, D., Grappe, H. A. (2017). Adsorption properties of activated carbon fibers. In *Activated Carbon Fiber and Textiles*. Woodhead Publishing. 143-165.
- Salazar-Rábago, J. J., 2015, Eliminación de Compuestos Orgánicos e Inorgánicos por Procesos de Biosorción y Oxidación Avanzada, Tesis para Obtener el Título de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.

- Salazar-Rabago, 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. *J. Environ. Manage.*, **169**, 303-312.
- Salgot, M., Folch, M. (2018). Wastewater treatment and water reuse. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **2**, 64-74.
- Sánchez Montoya, G., Talavera Mendoza, O., Hernandez Flores, G., Elvia, D. V., Ramirez Guzman, A. H., Galarza Brito, Z. S. (2019). Potentially toxic elements determination and chemical-microbiological analysis of potable water in Taxco de Alarcón, Guerrero. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. **36**, 147-158.
- Sandstead, H. H. (1973). Zinc nutrition in the United States. *Am. J. Clin. Nutr.*, **26**, 1251-1260.
- Sankhla, M. S., Kumar, R., Prasad, L. (2019). Zinc impurity in drinking water and its toxic effect on human health. *Indian J. Med. Forensic. Med. Toxicol.* **17**, 84-87.
- Satterfield, C. N., Colton, C. K., Pitcher Jr, W. H. (1973). Restricted diffusion in liquids within fine pores. *AIChE Journal*, **19**, 628-635.
- SE, A., Gimba, C., Uzairu, A., Dallatu, Y. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Res. J. Chem. Sci.*, **2231**, 606X.
- Seifi, L., Torabian, A., Kazemian, H., Bidhendi, G. N., Azimi, A. A., Farhadi, F., Nazmara, S. (2011). Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles. *Water, Air, Soil Pollut.*, **219**, 443-457.
- SenthilKumar, P., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., Sivanesan, S. (2011). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, **266**, 63-71.
- Shang, Y., Xu, H., Li, M., Zhang, G. (2017). Preparation of N-doped graphene by hydrothermal method and interpretation of N-doped mechanism. *Nano*, **12**, 1750018.
- Shao, Y., Wang, X., Kang, Y., Shu, Y., Sun, Q., Li, L. (2014). Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. *J. Colloid Inter. Sci.*, **429**, 25-33.

- Sharma, H., Rawal, N., Mathew, B. B. (2015). The characteristics, toxicity and effects of cadmium. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 1-9.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 105688.
- Sims, R. A., Harmer, S. L., Quinton, J. S. (2019). The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers*, **11**, 410.
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S. (2018). Water purification by using adsorbents: a review. *Environ. Technol. Innov.*, **11**, 187-240.
- Song, J., Wang, X., Chang, C. T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- Song, M., Wei, Y., Cai, S., Yu, L., Zhong, Z., Jin, B. (2018). Study on adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} with different carbon based adsorbents. *Sci.Total Environ.*, **618**, 1416-1422.
- Souza, E. C., Pimenta, A. S., Da Silva, A. J. F., 2021. Oxidized eucalyptus charcoal: a renewable biosorbent for removing heavy metals from aqueous solutions. *Biomass Convers. Biorefin.* **13**, 4105–4119.
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P., Bhatnagar, A. (2020). Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, **12**, 3561.
- Stähelin, P. M., Valério, A., Ulson, S. M. D. A. G., da Silva, A., Valle, J. A. B., de Souza, A. A. U. (2018). Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process. *Fuel*, **231**, 45-52.
- Stefanidou, M., Maravelias, C., Dona, A., Spiliopoulou, C. (2006). Zinc: a multipurpose trace element. *Archives of toxicology*, **80**, 1-9.
- Stoeckli, H.F., Ballerini, L., 1991. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* **70**, 557-559.

- Suhani, I., Sahab, S., Srivastava, V., Singh, R. P. (2021). Impact of cadmium pollution on food safety and human health. *Curr. Opin. Toxicol.*, **27**, 1-7.
- Sukhbaatar, B., Yoo, B., Lim, J. H. (2021). Metal-free high-adsorption-capacity adsorbent derived from spent coffee grounds for methylene blue. *RSC advances*, **11**, 5118-5127.
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., Alam, S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engine. Technol.*, **6**, 100382.
- Sun, C., Liu, J., Wang, Y., Sun, L., Yu, H. (2013). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*, **92**, 517-523.
- Sun, C., Qiu, J., Zhang, Z., Marhaba, T. F., Zhang, Y., Zhang, W. (2016). Characterization of citric acid-modified clam shells and application for aqueous lead (II) removal. *Water, Air, Soil Pollut.*, **227**, 1-11.
- Sunderman Jr, F. W., Dingle, B., Hopper, S. M., Swift, T. (1988). Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. *Am. J. Ind. Med.*, **14**, 257-266.
- Suriyanon, N., Punyapalakul, P., Ngamcharussrivichai, C. (2013). Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem. Engin. J.*, **214**, 208-218.
- Tan, K. L., Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.*, **74**, 25-48.
- Tan, P., Sun, J., Hu, Y., Fang, Z., Bi, Q., Chen, Y., Cheng, J. (2015). Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J. Hazard. Mater.*, **297**, 251-260.
- Tang, J., Lv, H., Gong, Y., Huang, Y. (2015). Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. *Bioresour. Technol.*, **196**, 355-363.

- Tao, M., Zhang, X., Wang, S., Cao, W., Jiang, Y. (2019). Life cycle assessment on lead–zinc ore mining and beneficiation in China. *J. Clean. Prod.*, **237**, 117833.
- Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G. (2008). Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **107**, 161-168.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051-1069.
- Trejo-Acevedo, A., Díaz-Barriga, F., Carrizales, L., Domínguez, G., Costilla, R., Ize-Lema, I., ... & Pérez-Maldonado, I. N. (2009). Exposure assessment of persistent organic pollutants and metals in Mexican children. *Chemosphere*, **74**, 974-980.
- Tripathi, A., Ranjan, M. R. (2015). Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. *J Bioremed. Biodeg*, **6**, 315.
- Tseng, R. L., Wu, P. H., Wu, F. C., Juang, R. S. (2014). A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *J. Chem. Eng.*, **237**, 153-161.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (1979). Water-Related environmental fate of 129 priority pollutants. (Report EPA/440/4-79/029b). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vagheti, J. C., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., Dias, S. L. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, **162**, 270-280.
- Van der Heide, P. (2011). X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices. John Wiley and Sons.
- Van Genderen, E., Wildnauer, M., Santero, N., Sidi, N. (2016). A global life cycle assessment for primary zinc production. *Int. J. Life Cycle Assess*, **21**, 1580-1593.
- Van Loon, A. T. (2012). Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods. Elsevier.

- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J. Mol. Liq.*, **290**, 111197.
- Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *J. Molec. Liq.*, 121416.
- Vázquez-Alarcón, A., Justin-Cajuste, L., Siebe-Grabach, C., Alcántar-González, G. (2001). Cadmio, Níquel y Plomo en Agua Residual, Suelo y Cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*, **35**, 267-274.
- Vázquez-Mendoza, C., 2021, Remoción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Adsorción sobre Hidrocarbonizado de Lirio Acuático., Tesis para Obtener el Título de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, CIEP.
- Vázquez-Sauceda, M. D. L. L., Aguirre-Guzmán, G., Sánchez-Martínez, J. G., Pérez-Castañeda, R. (2011). Cadmium, lead and zinc concentrations in water, sediment and oyster (*Crassostrea virginica*) of San Andres Lagoon, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol. B. Environ. Contam. Tox.*, **86**, 410-414.
- Verma, A., Kumar, S., Kumar, S. (2016). Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies. *J. Env. Chem. Engin.*, **4**, 4587-4599.
- Villegas Aguilar, P. J., Prieto García, J. O., Pérez de Armas, A. J., Bucki Wasserman, B., Mollineda Trujillo, Á. (2003). Eliminación de metales pesados con carbones activados obtenidos mediante activación con vapor de agua del Marabú (*Leptoptilus Crumeniferus*). *Avances en energías renovables y medio ambiente*, **7**, 13-16.
- Villen-Guzman, M., Gutierrez-Pinilla, D., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C., Rodriguez-Maroto, J. M., Arhoun, B. (2019). Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. *Environ. Res.*, **179**, 108849.
- Violante, A., Pucci, M., Cozzolino, V., Zhu, J., Pigna, M. (2009). Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate. *J. Colloid Inter. Sci.*, **333**, 63-70.

- Vyskočil, A., Senft, V., Viau, C., Cížková, M., Kohout, J. (1994). Biochemical renal changes in workers exposed to soluble nickel compounds. *Hum. Exp. Toxicol.*, **13**, 257-261.
- Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., Mehta, S. K. (2020). Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *J. Water Proc. Eng.*, **33**, 101038.
- Wang, G., Wang, B., Park, J., Wang, Y., Sun, B., Yao, J. (2009). Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon*, **47**, 3242-3246.
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, **258**, 127279.
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.*, **390**, 122156.
- Wang, W., Wang, A., 2019. Vermiculite nanomaterials: Structure, properties, and potential applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals*. 415-484. Elsevier.
- Wang, X., Pei, Y., Lu, M., Lu, X., Du, X. (2015). Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. *J. Mater. Sci.*, **50**, 2113-2121.
- Wei, W., Kim, S., Song, M. H., Bediako, J. K., Yun, Y. S. (2015). Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **57**, 104-110.
- Wei, Z., Gu, H., Van Le, Q., Peng, W., Lam, S. S., Yang, Y., Sonne, C. (2021). Perspectives on phytoremediation of zinc pollution in air, water and soil. *Sustain. Chem. Pharm.*, **24**, 100550.
- Wu, D., Fu, R., Sun, Z., Yu, Z. (2005). Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde. *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 915-921.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2001). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Res.*, **35**, 613-618.
- Wu, J. B., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 1822-1873.

- Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H. M. (2009). Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, **47**, 493-499.
- Wu, Z., Zhong, H., Yuan, X., Wang, H., Wang, L., Chen, X., Wu, Y. (2014). Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Res.*, **67**, 330-344.
- Xu, H., Ma, L., Jin, Z. (2018). Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. *J. Ener. Chem.*, **27**, 146-160.
- Yadav, M., Gupta, R., Arora, G., Yadav, P., Srivastava, A., Sharma, R. K. (2020). Current status of heavy metal contaminants and their removal/recovery techniques. In *Contaminants in our water: identification and remediation methods*. American Chemical Society. 41-64.
- Yamamoto, T., Endo, A., Ohmori, T., Nakaiwa, M. (2004). Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation. *Carbon*, **42**, 1671-1676.
- Yang, B., Yu, C., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z., Lei, L., (2015). N-doped carbon xerogels as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *RSC Adv.* **5**, 7182-7191.
- Yang, Y., Yang, M., Zheng, Z., Zhang, X. (2020). Highly effective adsorption removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) from aqueous solution using calcined layer-like Mg-Al hydrotalcites nanosheets. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **27**, 13396-13408.
- Yao, J., Chen, Y., Yu, H., Liu, T., Yan, L., Du, B., Cui, Y., 2016. Efficient and fast removal of Pb (II) by facile prepared magnetic vermiculite from aqueous solution. *RSC Adv.* **6**, 101353-101360.
- Yenkie, K. M., Burnham, S., Dailey, J., Cabezas, H., Friedler, F. (2019). Generating Efficient Wastewater Treatment Networks: An integrated approach comprising of contaminant properties, technology suitability, plant design, and process optimization. *Comput. Aided. Chem. Eng.* **46**, 1603-1608.
- Yuan, Z., Luo, T., Liu, X., Hua, H., Zhuang, Y., Zhang, X., Ren, J. (2019). Tracing anthropogenic cadmium emissions: From sources to pollution. *Sci. Total Environ.*, **676**, 87-96.

- Yue, Z., Economy, J. (2017). Carbonization and activation for production of activated carbon fibers. *Activated carbon fiber and textiles*, 61-139.
- Yusuf, M., Elfighi, F. M., Zaidi, S. A., Abdullah, E. C., Khan, M. A. (2015). Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, **5**, 50392-50420.
- Zaini, M. A. A., Amano, Y., Machida, M. (2010). Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of hazardous materials*, **180**, 552-560.
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environ. Technol. Innov.*, **22**, 101504.
- Zapata-Benabithé, Z., Carrasco-Marín, F., de Vicente, J., Moreno-Castilla, C. (2013). Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol–formaldehyde mixtures with varying dilution ratios: Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances. *Langmuir*, **29**, 6166-6173.
- Zhang, C., Shan, B., Tang, W., Zhu, Y. (2017). Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere. *Bioresour. Technol.*, **238**, 352-360.
- Zhang, H., Reynolds, M. (2019). Cadmium exposure in living organisms: A short review. *Sci. Total Environ.*, **678**, 761-767.
- Zhang, T., Zhao, Y., Muhetaer, M., Wang, K., 2020. Silver nanoparticles cross-linked polyimide aerogels with improved high temperature microstructure stabilities and high mechanical performances. *Microporous Mesoporous Mater.* **297**, 110035.
- Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **100**, 6509-6518.
- Zheng, J., Zhao, Q., Ye, Z. (2014). Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste. *Applied Surface Science*, **299**, 86-91.

- Zhou, J. H., Sui, Z. J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y. C., Yuan, W. K. (2007). Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, **45**, 785-796.
- Zhu, F., Li, L., Xing, J. (2017). Selective adsorption behavior of Cd (II) ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization: Adsorption performance and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, **321**, 103-110.

NOMENCLATURA

$(D_{e,p})_{Exp}$	=	Coefficiente de difusividad efectivo óptimo, cm^2/s .
$(\Delta H_{ads})_q$	=	Calor isostérico de adsorción, J/mol.
$C_{S_{act}}$	=	Concentración de sitios activos, meq/g.
C_{Ar}	=	Concentración del metal dentro de la partícula a una distancia r , mg/L.
$C_{Ar} _{r=R}$	=	Conc. de soluto en la superficie externa de la partícula a $r = R$, mg/L.
D_{ep}	=	Coefficiente de difusión efectivo, cm^2/s .
D_s	=	Coefficiente de difusión superficial, cm^2/s .
k_L	=	Coefficiente de transporte externo de masa en fase líquida, cm/s.
ϵ_p	=	Fracción hueca de las partículas.
ρ_p	=	Densidad de las partículas del adsorbente, g/cm^3 .
a	=	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g.
Abs	=	Absorbancia.
AC	=	Ácido cítrico.
ALED	=	Adsorbedor de lecho empacado diferencial.
AMP	=	Ampicilina.
b	=	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L^β/mg^β .
C	=	Concentración de soluto en el equilibrio, mg/L.
C_1	=	Concentración del metal a T_1 y a un mismo valor de q en el equilibrio, mg/L.
C_2	=	Concentración del metal a T_2 y a un mismo valor de q en el equilibrio, mg/L.
CA	=	Carbón activado.

C_A	=	Concentración de soluto en solución acuosa, mg/L.
C_{A0}	=	Concentración inicial de soluto en solución acuosa, mg/L.
CAG	=	Carbón activado granular.
C_e	=	Concentración de soluto al equilibrio mg/L.
C_F	=	Conc. de soluto en el equilibrio al final del proceso de adsorción, mg/L.
C_i	=	Conc. de metal de la muestra i tomada de la solución del adsorbedor (mg/L)
CIC	=	Capacidad de intercambio catiónico, meq/100g.
C_T	=	Concentración de la solución titulate, meq/L.
D_{corr}	=	Coefficiente de difusividad efectivo adimensional.
$d_{m,i}$	=	Diámetro de la molécula i , nm.
d_p	=	Diámetro promedio de los poros, nm.
E_0	=	Energía característica de adsorción, KJ/mol.
EG	=	Eco-Grafeno.
FCA	=	Fibra de carbón activado.
k	=	Constante de la isoterma de Freundlich, $\text{mg}^{-1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$.
K	=	Constante de la isoterma de Langmuir, L/mg.
k_1	=	Constante de velocidad de adsorción de primer orden, (min^{-1}).
k_2	=	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden, ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$).
K_a	=	Factor de restricción por obstrucción.
k_n	=	Constante de velocidad de orden n , $(\text{g/mg})_{n-1} \text{min}^{-1}$.
K_p	=	Factor de restricción por exlución.
K_r	=	Factor de restricción por fricción.

L_0	=	Anchura media de microporos, nm.
m	=	Masa de adsorbente, g.
MDVP	=	Modelo de difusión en el volumen del poro.
n	=	Constante de la isoterma de freundlich, intensidad de la adsorción.
N	=	Número de datos experimentales.
N_A	=	Número de Avogadro, moléculas/mol.
OA	=	Organoarcilla.
P	=	Presión del N_2 en el equilibrio, atm.
P^0	=	Presión de vapor de saturación del N_2 a 77 K, 1 atm.
PE	=	Peso equivalente, mg/meq.
PFO	=	Modelo cinético de pseudo primer orden.
pH_{PIE}	=	pH en el que ocurre el punto isoeléctrico.
PNA	=	Piridina.
P_S	=	Presión estándar, 1 atm.
PSO	=	Modelo cinético de pseudo segundo orden.
PZ	=	Potencial Zeta.
q	=	Masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.
q_{calc}	=	Cantidad de soluto adsorbido calculada con la isoterma de adsorción, mg/g.
q_d	=	Masa de soluto que no se desorbió, mg/g.
$q_{d,rev}$	=	Cantidad de soluto que permaneció adsorbida al final del exp, mg/g.
q_{e0}	=	Cantidad de soluto adsorbido al inicio de la desorción, mg/g.
q_{exp}	=	Masa de soluto adsorbido determinada experimentalmente, mg/g.

Q_i	=	Cantidad adsorbida del ion correspondiente, meq/100g.
q_m	=	Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mg/g.
q_t	=	Cantidad de soluto adsorbida a determinado tiempo, (mg/g).
R	=	Constante universal de los gases, atm/mol K.
r	=	Distancia radial, cm.
S	=	Área externa por unidad de masa de la FCA, cm^2/g .
S	=	Área externa por unidad de masa, cm^2/g .
SAT	=	Sitios ácidos totales, meq/g.
S_{BET}	=	Área específica del adsorbente determinada por método BET, m^2/g .
S_{MIC}	=	Área específica de los microporos, cm^2/g .
S_{N_2}	=	Área proyectada por una molécula de N_2 , $\text{nm}^2/\text{molécula}$.
T_s	=	Temperatura estándar, 273.15 K.
TTC	=	Tetraciclina.
V	=	Volumen de la solución, mL.
V_{Ad}	=	Volumen añadido de solución buffer de NaOH o HNO_3 0.01 N, (L).
V_f	=	Volumen final de la solución metálica en el adsorbedor (mg/L).
V_p	=	Volumen promedio de poros, cm^3/g .
V_T	=	Volumen de la solución titulante, L.
W	=	Volumen de nitrógeno adsorbido a una determinada presión relativa, cm^3/g .
W_0	=	Volumen de los microporos, cm^3/g .
XO	=	Xerogel orgánico.
XO-Sep	=	Xerogel orgánico con sepiolita.

XO-Ver	=	Xerogel orgánico con vermiculita.
β	=	Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.
ΔZ	=	Delta de potencial Zeta, mv.
ρ_s	=	Densidad del sólido, g/cm ³ .
ρ_s	=	Densidad del sólido, g/cm ³ .
τ_p	=	Factor de tortuosidad.