Universidad Católica de Temuco
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ciencias Matemáticas y Física

Modelación del la Cinética de absorción de metales pesados utilizando el silicato de Aluminio como matriz.

por

Paulina Alé Marivil

Profesor guía

Dr. Karel Mena Ulecia

Actividad Formativa Equivalente, para optar al grado de

Magíster en Matemáticas Aplicadas

Temuco, 13 de diciembre de 2022

Universidad Católica de Temuco

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ciencias Matemáticas y Física

COMISIÓN EVALUADORA

Profesor guía:

. . . . . .

Dr. Karel Mena Ulecia

Profesor informante:

. . . . . .

Profesor informante:

. . . . . .

Profesor informante:

. . . . . .

Director del Programa (Ministro de fe):

. . . . . .

Dr. Jacobo Hernández Montelongo

Temuco, 13 de diciembre de 2022

Perfil de egreso

Magíster en Matemáticas Aplicadas.
Universidad Católica de Temuco.

El egresado del Magíster en Matemáticas Aplicadas es un profesional postgraduado que posee la competencia de aplicar la matemática al análisis de sistemas dinámicos y evolutivos. Específicamente:

Formula ecuaciones diferenciales como modelos matemáticos para obtener una relación cuantitativa entre las variables relevantes de sistemas dinámicos y evolutivos.

Resuelve ecuaciones diferenciales como modelos matemáticos, utilizando técnicas numéricas y analíticas, para obtener valores cuantitativos de la variable respuesta del sistema.

Desarrolla y/o utiliza programas computacionales en la resolución, análisis y aplicación de ecuaciones diferenciales en sistemas dinámicos y evolutivos.

Comunica información científico-matemática con rigurosidad técnica y claridad.

Dedicatoria

A mi gran familia: Mi círculo de hierro

Quiero agradecerles infinitamente por todo el amor que me entregan. Somos una estructura inquebrantable y que ha crecido exponencialmente. Agradezco a las familias que formaron mis hermanos y sobre todo a mis dos grandes amores: mis sobrinos. Ustedes son mi hogar, mi tranquilidad absoluta y la fuerza que necesito a diario. Me siento orgullosa y feliz de que permanezcamos unidos. Están ahí para apoyarme y decirme siempre que yo puedo con todo.

A Edgardo: Mi pareja de vida y eternas aventuras

Eres el gran hombre que camina junto a mi. El pilar fundamental en todos los procesos de mi vida, eres quien me motiva cada día a ser una mejor persona y a superar las tempestades. Gracias a tu paciencia y comprensión, es que pude salir adelante en los momentos de crisis. Secaste mis lágrimas cuando yo no podía hacerlo. A ti que siempre me alientas a más, te digo que éste es un logro de ambos porque sospecho que, si no estuvieses a mi lado, no habría sido posible llegar a la meta y eso me hace amarte aún más.

¡A nuestra Floo!

Gracias por llegar a nuestras vidas. Eres un perrita muy especial en todo sentido, nuestra amiga más fiel en todo momento. Te transformaste en mi sombra durante el teletrabajo. Gracias por estar a mi lado día y noche acompañándome en esas largas y extenuantes jornadas.

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a todos quienes formaron parte de este significativo proceso. En especial, a mi profesor guía **Dr. Karel Mena**. Gracias por enseñarme una estructura de trabajo a través de la cual pudimos llevar a cabo con éxito esta labor. Gracias por confiar en mí y permitirme formar parte de su equipo. Siempre disponible y comprensivo.

Al **Dr. Emilio Cariaga**, a través de quien obtuve el impulso necesario para aventurarme en el magíster. Desde el día que decidí matricularme hasta ahora, que estoy a punto de graduarme.

A **Valeria Carrasco**, mi profesora de pregrado en las asignaturas de geometría de la carrera de Pedagogía Media en Matemáticas de la UCT, cuya carta de recomendación permitió mi incorporación al magíster. Eres una de las mujeres y profesoras más geniales que conozco y sin duda, has dejado una huella en mi corazón.

A **Rossio Romero**, compañera de carrera, de magíster y amiga. Me atrevo a llamarte amiga porque hemos pasado buenos y malos momentos. Recuerdo que no dudaste ni un segundo en inscribirte junto a mi en esta aventura académica y me alegra decir que felizmente nos vamos a graduar juntas, orgullosas cada una por el logro de la otra. Admiro tu espíritu de superación, tu paciencia y apoyo incondicional.

A mis amigos y amigas, quienes fueron las vías de escape en momentos de presión, siempre llenando mis días de alegría. Estoy feliz por el pequeño gran círculo que formamos. Están a mi lado a pesar de la distancia y no tienen impedimento para una junta ya sea breve o extensa.

Finalmente, a todos los familiares que me tendieron una mano, sobre todo en tiempos de pandemia porque me conocen y saben que para mí, no fue fácil. Agradecida hoy y siempre por el soporte que me brindaron en este difícil proceso, por motivarme día a día a dar lo mejor, por creer en mí, por estar presentes en cada etapa de mi vida. Gracias totales, los amo a todos y todas.

Que nadie te diga que no puedes: Poder es querer

Fue un largo proceso que me costó poder terminar. Entre los años 2020 a 2022, viví situaciones muy duras emocionalmente, circunstancias que jamás pensé experimentar, pero estoy orgullosa de decir finalmente que hoy me siento más grande porque he crecido en lo personal y en lo profesional. Espero que se abran muchas puertas para todos los que finalizan esta etapa conmigo. Por último, agregar que si algo he aprendido, es que nunca terminamos de aprender. Muchas gracias.

Abstract

One of the problems that most affects humanity today is the discharge of wastewater to different water resources. Currently it is estimated that more than 7 million tons of wastewater worldwide are discharged into rivers, lakes and reservoirs. Among the most dangerous wastewater are industrial wastewater, mainly due to heavy metals. These problems have become a topic of great relevance, and numerous researchers have tried to design wastewater treatment systems that deal more efficiently with the removal of heavy metals. In this work, we have used absorption-diffusion and absorption-reaction models to study the absorption kinetics of heavy metals in a porous aluminum silicate matrix. The equations were solved analytically and/or numerically and the results were verified using experimental data. The compound synthesized in our laboratory was amorphous aluminum silicate ($Al_2O_{33}SiO_2H_2O$), which is a low-density material, very porous, with low crystallinity, a large surface area, and a high apparent ion exchange capacity. . The kinetics of absorption of heavy metals in aqueous solutions, through models, have shown that $Al_2O_{33}SiO_2H_2O$ has excellent properties as absorbers for this material. The kinetic models show an adsorption that should preferably be physical, where intraparticle diffusion is an aspect to take into account, together with the formation of a layer on a heterogeneous surface. In the studied models, cobalt(II) adjusts to pseudo second order kinetics, the same as Cd^{2+} , so we conclude that the absorption process must be physical. In the case of mercury, the adsorption was adjusted to intraparticle diffusion kinetics and of pseudo second order, by establishing that its sorption process must be by physical diffusion, through adsorption-desorption at different sites.

Resumen

Uno de los problemas que más afectan a la humanidad en la actualidad es la descarga de aguas residuales a los diferentes recursos hídricos. Actualmente se estima que más de 7 millones de toneladas de aguas residuales en todo el mundo son descargadas en ríos, lagos y embalses. Entre las aguas residuales más peligrosas se encuentran las de aguas residuales industriales, principalmente por metales pesados. Estos problemas se han convertido en un tema de gran relevancia, y numerosos investigadores han tratado de diseñar sistemas de tratamiento de aguas residuales que aborden de manera más eficiente la eliminación de metales pesados. En este trabajo, hemos utilizado modelos de absorción-difusión y absorción-reacción para estudiar la cinética de absorción de metales pesados en una matriz porosa de silicato de aluminio. Se resolvieron las ecuaciones de manera analítica y/o numérica y se comprobaron los resultados mediante datos experimentales. El compuesto sintetizado en nuestro laboratorio fue el silicato de aluminio amorfo $(Al_2O_{33}SiO_2H_2O)$, el cual es un material de baja densidad, muy poroso, con baja cristalinidad, una gran área superficial y una alta capacidad aparente de intercambio iónico. La Cinética de absorción de metales pesados en soluciones acuosas, a través de modelos , han demostrado que el $Al_2O_{33}SiO_2H_2O$ tiene excelentes propiedades como absorbentes de este material. Los modelos cinéticos muestran una adsorción que preferentemente debe ser física, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta, junto con la formación de una capa sobre una superficie heterogénea. En los modelos estudiados el cobalto(II) se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden, lo mismo que Cd^{2+} , por lo que concluimos que proceso de absorción debe ser físico. En el caso del mercurio, la adsorción se ajustó a una cinética de difusión intrapartícula y de pseudo segundo orden, al establecer que su proceso de absorción debe ser por difusión física, mediante adsorción-desorción en diferentes sitios.

Índice

1. Introducción **1**

2. Hipótesis y Objetivos **2**

3. Materiales y métodos **3**

3.1. Modelo conceptual 3

3.1.1. Modelos de Absorción-Difusión 4

3.1.2. Modelos de Absorción-Reacción 4

4. Resultados **5**

4.1. Resolución de los Modelos de Absorción. 5

4.1.1. Modelos de Absorción-Reacción. 7

4.2. Comportamiento Experimental de los Modelos de absorción. 10

5. Conclusiones **16**

1. Introducción

La descarga de grandes volúmenes de aguas residuales al medio ambiente es actualmente uno de los principales problemas de contaminación ambiental [1–4]. La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como, por ejemplo: plomo, mercurio, cadmio, arsénico, cromo, entre otros los cuáles son muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida [5]. Estos metales se les denomina *Metales Pesados* debido a que son elementos de alto peso molecular y se encuentran en el centro de la tabla periódica [6]. Al tener estos elementos un alto peso molecular, sus sales suelen precipitar en medio líquido en bajas concentraciones, es por ello la biodegrabilidad es muy baja [7]. Debido a estas características, Muy pocos microorganismos son capaces de captarlos y solo algunas bacterias de plantas que son capaces de metabolizarlos [8], es por esta razón que se plantea que los metales pesados tienen baja biodisponibilidad [9].

Los metales pesados al ser descargados al medioambiente, contaminan las aguas, suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos. La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables en condiciones ambientales [10]. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Existen muchos ejemplos de toxicidad por metales pesados, lo que se busca en este trabajo es poder darle una solución a este gran problema por eso se ha tratado siempre de diseñar sistema de tratamientos más eficientes para captar los metales pesados y una de las estrategias más efectiva es tratar de absorber el metal pesado de una matriz [11].

Debido a estas características, numerosos investigadores se han centrado en el estudio de nuevos métodos capaces de reducir la concentración de metales en agua acuosa [12, 13], y uno de los más populares son los materiales absorbentes [14]. Estos materiales se han utilizado ampliamente para lograr una disminución en la concentración de metales a niveles permisibles para ser descargados [15, 16]. La absorción es muy ventajosa en términos de economía, flexibilidad de trabajo, condiciones operativas sensibles y eliminación costosa, eficiencia y resultado correcto en la eliminación de iones metálicos [12]. En este sentido, se han estudiado muchos materiales de origen natural y sintético [13]. Estos materiales incluyen carbón activados, arcillas, zeolitas, cenizas, dióxido de titanio, bioabsorbentes, óxidos metálicos, como Al_2O_3, entre otros [17]. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales juegan un papel esencial en el desempeño como absorbentes [18], y dentro de estas propiedades, la cinética de absorción es fundamental en el diseño de nueva matrices [19]. Por lo dicho anteriormente se diseñó este estudio con el principal objetivo de profundizar en las propiedades absortivas de ciertos materiales para el diseño de matrices de tratamiento más eficientes.

Una de las técnicas más aplicadas para la eliminación de metales pesados es la absorción [20], la cual es muy ventajosa en términos de economía y viabilidad en la eliminación de iones metálicos [21]. Con respecto a lo mencionado, se han estudiado muchos materiales de origen natural y sintético. Estos materiales incluyen carbones activados [22], arcillas, zeolitas [23], cenizas volantes [24], dióxido de titanio [25], bioabsorbentes [26], óxidos metálicos [27], entre otros [28]. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales juegan un papel esencial en el desempeño de absorbentes [29], Por lo que es necesario profundizar en las propiedades absortivas de ciertos materiales para el diseño de matrices de tratamientos eficientes, motivo por el cual se diseñó este trabajo.

Para realizar un análisis de estos modelos, primero lo abordaremos de una forma analítica, cuyo objetivo es poder linealizar las cuatro ecuaciones diferenciales que los caracterizan. Con respecto a esto, trabajaremos con las condiciones de borde que se toman en cuenta experimentalmente, para obtener resultados numéricos, utilizando herramientas matemáticas entregadas de las otras asignaturas del curso permitiéndonos llegar una ecuación lineal. Nos basaremos en modelos ya propuestos y abordados por diversos autores

2. Hipótesis y Objetivos

Hipótesis de Trabajo

Teniendo en cuenta que los metales pesados son uno de los principales contaminantes en el medioambiente, es posible determinar la cinética de absorción de metales pesados utilizando modelos matemáticos y datos experimentales.

Objetivo General

Determinar la cinética de absorción de metales pesados mediante la resolución de modelos de absorción y la comprobación con datos experimentales.

Objetivos específicos

1. Formular las ecuaciones básicas de los modelos de absorción de metales pesados.
2. Resolver de manera numérica y/o analítica los modelos planteados.
3. Determinar mediante datos experimentales la cinética de absorción de metales pesados utilizando el silicato de aluminio como matriz.

3. Materiales y métodos

La matriz que utilizamos en la parte experimental de este trabajo es el silicato de aluminio amorfo ($Al_2O_3 * 3SiO_2$). Esta matriz fue sintetizada en nuestro laboratorio siguiendo el método Sol-Gel descrito en la Literatura [30]. Este es el procedimiento más factible y directo que se utiliza con mayor frecuencia para obtener este tipo de matrices a nivel de laboratorio.

Para la síntesis de 100 g de silicato de aluminio se utilizó 1 L de $AlCl_3$ a una concentración de 0,66 M y un litro de silicato de sodio a una concentración de 0,99 mol/L. Esta solución se dejó reposar durante 24 h a una temperatura de 30°C, luego se filtró y se lavó con agua desionizada hasta verificar que las aguas madres alcanzaron un pH de 7. Posteriormente se secó a 80 °C, se machacó y se tamizó para obtener una partícula entre 0.125 y 0.200 mm.

Para el estudio cinético de la absorción de los metales pesados, el material sintetizado, previamente secado a 200°C , se puso en contacto con una concentración conocida de los metales pesados en solución. Cada muestra se sometió a la exposición de un metal individual y medimos la capacidad de absorción del material a diferentes intervalos de tiempo. Estos valores permiten establecer el tiempo máximo de absorción y evaluar los resultados mediante los diferentes modelos matemáticos de absorción (Elovich, Difusión intrapartícula, Pseudo-primer y Pseudo-segundo orden) cuyas ecuaciónes serán mencionadas y resueltas en el acápite de *Resultados y Discusión*.

3.1. Modelo conceptual

La adsorción es una de las técnicas más ampliamente aplicadas para la eliminación de contaminantes en aguas naturales y residuales [31–34]. Dentro de los materiales adsorbentes de metales pesados que se utilizan comúnmente incluyen carbón activado [14, 35], tamices moleculares [36], adsorbentes poliméricos [37, 38] y algunos otros materiales de bajo costo [39, 40].

Cuando se trata de adsorción de metales pesados, se deben involucrar aspectos cinéticos y termodinámicos para conocer más detalles sobre el desempeño del material que absorbe [41]. A partir del análisis cinético, se puede establecer la tasa de absorción del material, que determina el tiempo de residencia requerido para completar la reacción de adsorción [42, 43]. En términos generales, la cinética de adsorción es la base para determinar el rendimiento de un lecho fijo o cualquier otro sistema de flujo continuo [44].

En las últimas décadas, se han propuesto varios modelos matemáticos para describir los datos de adsorción,

que generalmente se pueden clasificar en dos tipos [45]:

- **Modelos de Absorción-Difusión.**
- **Modelos de Absorción-Reacción.**

Ambos modelos se aplican para describir el proceso cinético de adsorción; sin embargo, son de naturaleza diferente, los cuales abordaremos a continuación:

3.1.1. Modelos de Absorción-Difusión

Los modelos de Absorción-Difusión se centra en lo que sucede dentro de la matriz absorbente. Este tipo de modelos tienen en cuenta todo lo que sucede dentro de la matriz absorbente y siempre se construyen sobre la base de tres pasos consecutivos [46]:

1. Difusión a través de la película líquida que rodea las partículas adsorbentes, es decir, difusión externa o difusión de película.
2. Difusión en el líquido contenido en los poros y/o a lo largo de las paredes de los poros, lo que se denomina *Difusión Interna o Difusión Intrapartícula*.
3. Adsorción y Desorción entre el adsorbato y los sitios activos, es decir, acción de masas.

Estos son los modelos principales que más se usan para la absorción de metales pesados y en este trabajo desarrollaremos el modelo de *Difusión Intrapartícula*. El modelo de Difusión intrapartícula también es llamado *Modelo de Difusión de Sólidos*, debido a este modelo se basa en la difusión de sólidos homogéneos (HSDM), el cual describe la transferencia de masa que ocurre en una esfera amorfa (matriz absorbente) y una esfera homogénea (Metal Pesado) [47].

3.1.2. Modelos de Absorción-Reacción

Los modelos de Absorción-Reacción se originan a partir de la cinética de la reacción química [48]. Estos modelos se basan en todo el proceso de adsorción [49]. En la actualidad, los modelos de Absorción-Reacción se han empleado ampliamente para describir el proceso cinético de adsorción [50–53]. Los modelos de Absorción-Reacción tratan siempre de ver una reacción entre la matriz absorbente y el metal que va atrapar. En este trabajo analizaremos los siguientes modelos:

- **Modelo Pseudo Primer Orden**: Es el modelo más antiguo (dicen que es el más simple de todos los modelos) y está relacionado con la taza de absorción en función de la capacidad de absorción del material.

- **Modelo Pseudo Segundo Orden**: Se tiene en cuenta que el proceso de absorción viene dado por las interacciones enlazantes entre el metal y la matriz absorbente (Interacciones iónicas).
- **Modelo de Elovich**: Describe una reacción de quimio-absorción en el cual la cantidad de metal sin absorber decrece exponencialmente con respecto al metal no absorbido.

4. Resultados

4.1. Resolución de los Modelos de Absorción.

En el apartado anterior tenemos definidos nuestros modelos ahora definiremos las ecuaciones para cada de ellos y las posibles soluciones que encontramos. Partiremos con los modelos de Absorción-Difusión, que en nuestro caso abordaremos el modelo de *Difusión Intrapartícula*. Este es un modelo típico de difusión sólida homogénea (HSDM), el cual puede describir la transferencia de masa en una esfera amorfa[1] y homogénea [47]. El modelo de *Difusión Intrapartícula* está definido mediante la siguiente ecuación [47]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial q_\tau}{\partial r}\right] \tag{1}$$

En la ecuación-1; D_s representa el Coeficiente de difusión intrapartícula, r es la posición radial de la partícula, q es la cantidad de soluto absorbido, la cual varía con la posición radial (r) en el tiempo (t).

En el año 1956, Crank [54] propuso una ecuación para este modelo, tomando en consideración que la esfera de la matriz absorbente en infinita y está libre de soluto en el instante cero de la experimentación y que la concentración de soluto en la muestra es constante[2]. Bajo estas condiciones la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}sen(\frac{n\pi r}{R})e^{\frac{-D_s n^2\pi^2 t}{R^2}} \tag{2}$$

donde R es el radio total de la partícula. En la ecuación-2, el valor promedio de la concentración de soluto (q) en una partícula esférica está definido como $\bar{q}$ y se representa como:

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3}\int_0^r q(r)r^2 dr \tag{3}$$

[1]Es necesario resaltar que la matriz de silicato de aluminio utilizada en la parte experimental tiene la característica de ser un sólido amorfo, por lo que esta ecuación se ajusta perfectamente al modelo experimental utilizado.

[2]La Resistencia externa se puede despreciar de acuerdo con la concentración de soluto superficial, la cual permanece constante.

donde $q(r)$ es el valor local de la concentración del soluto en la fase sólida. Si insertamos la ecuación-2 la solución de $q(r)$ de la ecuación-3 obtenemos:

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}e^{\frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}} \tag{4}$$

donde q_∞ representa la concentración promedio del soluto en el sólido, en un tiempo infinito. Para largos períodos de tiempo de experimentación (como ocurre realmente en el laboratorio), la ecuación-4 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2}e^{\frac{-D_s \pi^2 t}{R^2}} \tag{5}$$

El objetivo fundamental es linealizar la ecuación-5. Para esto los que hemos realizado es una multiplicación en ambos términos por ln y reordenamos la ecuación para obtener la siguiente expresión:

$$ln\left(1 - \frac{\bar{q}}{q_\infty}\right) = \frac{-D_s \pi^2}{R^2}t + ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) \tag{6}$$

En la ecuación-6 podemos ver la forma de una ecuación lineal ($y = mx + n$), en la cual el término $ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right)$ es una constante:

$$C = ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right)$$

por lo que la ecuación-6 quedará de la siguiente forma:

$$ln\left[1 - \frac{\bar{q}}{R^2}\right] = \frac{-D_s \pi^2}{R^2}t + C \tag{7}$$

En la ecuación-7 el valor del coeficiente de difusión (D_s) se puede determinar ploteando $ln(1 - \bar{q}/q_\infty)\, vs\ t$. Autores como Alkan y colaboradores en el 2007 [55] llamaron al término $\frac{-D_s \pi^2}{R^2}$ como *Coeficiente de Difusión Intrapartícula* (k_{int}) [55]; y encontraron que en muchos casos, la absorción del soluto varía casi proporcionalmente con el $t^{1/2}$, en lugar de, el tiempo de contacto (t), por lo tanto llegamos a la ecuación del *Modelo Cinético de Difusión Intrapartícula*:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \tag{8}$$

donde q_t representa la cantidad de soluto absorbido por gramo de absorbente en el tiempo ($t^{1/2}$). Esta es la ecuación que se utiliza para realizar los gráficos de la simulación de la difusión intrapartícula.

4.1.1. Modelos de Absorción-Reacción.

Como mencionamos anteriormente, los modelos de absorción-reacción se originan de la cinética de las reacciones químicas que ocurren entre el material que sirve como matriz de absorción y el material a absorber [45].

En este acápite comenzaremos con la resolución de la ecuación de *Pseudo Primer Orden*. Este modelo describe el proceso de absorción de compuestos bivalentes mediante la siguiente ecuación [56]:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_{p1}(q_e - q_t) \tag{9}$$

$q_e(mg/g) \Longrightarrow$ Capacidad de absorción en el equilibrio
$q_t(mg/g) \Longrightarrow$ Capacidad de absorción en el tiempo
$k_{p1}(mg/g) \Longrightarrow$ Constante de velocidad de Pseudo Primer Orden.

Para la resolución de esta ecuación, primero definiremos las condiciones de borde, que se derivan de las condiciones experimentales para este modelo, las cuales son las siguientes:

$$q_0 = 0, \quad \tau = 0 \quad q_\tau = q_t \quad \tau = t,$$

Con estas condiciones, obtenemos *la solución exacta* de la forma:

$$\ln(|q_t - q_e|) = \ln(|q_e|) - k_{p_1} t$$

Integrando desde 0 a t y donde además $t \in \mathbb{R}$. Esto es válido, ya que desconocemos como se comporta q_e en base a q_t, pues este último puede está relacionado a un instante dado y por eso se coloca un valor absoluto. Luego, aplicas propiedades en *log* de base 10 y tienes que $ln(10) := 2{,}303$.

Con ello, se obtiene que $log(|q_t - q_e|) = log(|q_e|) - k_{p_1} t$, y luego tomando que $log_{10}(e) = \frac{1}{ln(10)}$, nos queda la ecuación

$$\log_{10}(|q_t - q_e|) = \log_{10}(|q_e|) - \frac{k_{p_1}}{2{,}303} \tag{10}$$

Para el cálculo del coeficiente de regresión (R^2) para esta ecuación, se genera una dependencia que se establece entre $ln(q_e - q_t)$ versus t donde q e es la cantidad en gramos de soluto adsorbido por gramo de adsorbente, q_t representa los gramos de soluto absorbidos por gramo de absorbente (mg/g) a lo largo del

tiempo (t) en min, k_1 es la constante de velocidad de absorción de pseudo primer orden (min^{-1}) y $t_{1/2}$ es la vida media en min.

- Ecuación del modelo Pseudo Segundo Orden:

El modelo de absorción de *Pseudo Segundo Orden*, al igual que el de Pseudo Primer Orden describe el proceso de absorción de compuestos bivalentes, con la diferencia que, este modelo toma en consideración el enlace químico entre iones metálicos divalentes y grupos funcionales polares de la matriz absorbente [27, 56]. Este modelo está definido mediante la siguiente ecuación [56]:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_{p1}(q_e - q_t)^2 \tag{11}$$

$q_e(mg/g) \Longrightarrow$ Capacidad de absorción en el equilibrio
$q_t(mg/g) \Longrightarrow$ Capacidad de absorción en el tiempo
$k_{p2}(mg/g) \Longrightarrow$ Constante de velocidad de Pseudo segundo Orden.
Las condiciones de borde para este modelo dado los requerimientos experimentales son las siguientes:

$$q_0 = 0, \text{ si } \tau = 0 \ , q_\tau = q_t, \text{ si} \tau = t \text{donde} t \in \mathbb{R}$$

Luego de ello, separamos las funciones de distintas variables e integramos la fracción $\frac{1}{(q_e - q_\tau)^2}$ desde q_0 hasta q_t, donde $\tau \in [0, t]$. Para ambos casos (véase los valores de $\tau \in [0, t]$, tales que $q_e > q_\tau$ o $q_e < q_\tau$) y por la simetría de $\frac{1}{(q_e - q_\tau)^2}$ para los valores de τ en el dominio antes descrito, se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p_2} t$$

Para luego despejar q_t y luego obtener la forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{p_2} q_e^2} \tag{12}$$

Para el cálculo del coeficiente de regresión (R^2) para esta ecuación, se genera una dependencia que se establece entre $1/q_t$ versus t, donde q_e es la cantidad en gramos de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g); q_t representa los gramos de soluto absorbidos por gramo de absorbente (mg/g) a lo largo del tiempo (t).

- Ecuación del modelo de Elovich:

El *Modelo de Elovich* es un modelo establecido por Zeldowitsch en el año 1934 [56] para describir la cinética de quimioabsorción del monóxido de carbono en dióxido de manganeso. Este modelo presenta la

siguiente ecuación [56]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = ae^{-\alpha q} \tag{13}$$

$q \Longrightarrow$ Cantidad de metal absorbido en el tiempo (t)

$a \Longrightarrow$ Constante de desorción

$\alpha \Longrightarrow$ Taza de absorción inicial.

Las condiciones de borde para este modelo se definen de la siguiente manera:

$$q_t = 0 \text{ a } t = 0 \quad q_t = q_t \text{ a } t = t$$

Para la solución de esta ecuación tenemos lo siguiente:

$$\int_{q_0}^{q_t} e^{t\alpha q_\tau} \mathrm{d}q_\tau = \int_o^t a\mathrm{q}_\tau \tag{14}$$

$$\frac{1}{\alpha}\int_{\alpha q_0}^{\alpha q_t} e^u \mathrm{d}u = \frac{1}{\alpha}e^{\alpha q_t} - 1 = \alpha t$$

$$\Rightarrow e^{\alpha q_t} = \alpha a t + 1$$

$$\Rightarrow q_t = \frac{1}{\alpha}\ln(\alpha a t + 1) + 0$$

$$\Rightarrow q_t = -\frac{1}{\alpha}\ln\frac{1}{(\alpha a t + 1)}$$

$$\Rightarrow q_t = -\frac{1}{\alpha}\ln\frac{1}{\alpha a(\alpha a t + 1)}.$$

Para $A, B > 0$ se sabe que $\ln(AB) = \ln(A) + \ln(B)$, por lo que $\frac{\ln(1+\alpha a t)}{\alpha}$ es $\frac{1}{\alpha}\ln(\alpha a t(1 + \frac{1}{\alpha a t})) = \ln(|t|) + \ln(\alpha a) + \ln(1 + \frac{1}{\alpha a t})$.Luego, bajo la condición $\alpha a t >> 1$, nos queda que $\ln(1 + \frac{1}{\alpha a t})$ tiende a cero y $\frac{\ln(\alpha a)}{\alpha}$ tiende a $\frac{1}{\alpha}$, sólo si $\alpha a >> 1$. En el caso contrario, este se queda como sugiere la fracción, obteniendo así el resultado

$$q_t = \left(\frac{1}{\alpha}\right)(\ln(|t|) + \ln(\alpha a)) \tag{15}$$

Para el cálculo del coeficiente de regresión (R^2) para esta ecuación, se genera una dependencia que se establece entre q_t versus lnt, donde q_t representa los miligramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g) en el tiempo (t) ; α es la tasa de absorción inicial (mg/min).

4.2. Comportamiento Experimental de los Modelos de absorción.

El análisis de los diferentes modelos cinéticos fue realizado mediante el método estadístico de mínimos cuadrados utilizando el programa RStudio [57, 58]. Los resultados de la absorción de metales pesados por medio del silicato de aluminio amorfo como matriz se presenta a través del coeficiente de correlación (R^2) de los diferentes modelos cinéticos para cada ion, los cuales de muestra en la tabla1.

Tabla 1: Resultados de los modelos cinéticos de absorción de los metales pesados estudiados. Entre paréntesis representamos el coeficiente de regresión R^2 y los números en negrita corresponden al mejor ajuste de la recta.

ions	Pseudo First order	Pseudo Second order	Elovich Model	Intraparticle Diffusion
Pb^{2+}	y=3.478x+6.775 (**0,91**)	y=$2*10^{-3}$x+0.469 (0.37)	y=-0.0784x-2.00 (0.83)	y=0.159x+0.571 (**0,91**)
Cd^{2+}	y=-0.107x-0.068 (0.61)	y=-0.042x+6.469 (**0,99**)	y=0.998x+2.518 (**0,97**)	y=0.1604x+3.739 (0.89)
Co^{2+}	y=2.273x+6.976 (0.73)	y=0.641x+2.913 (**0,98**)	y=7.336x+18.261 (0.85)	y=3.432x+8.773 (**0,89**)
Cu^{2+}	y=1.238x+3.692(**0,99**)	y=1.3703x+3.724 (**0,91**)	y=23.799x+9.821(**0,96**)	y=0.146x+2.807 (**0,97**)
Hg^{2+}	y=2.755x+1.489 (0.88)	y=2.147x+2.141(**0,96**)	y=0.356x+0.109 (0.86)	y=1.356x+0.489 (**0,93**)
Ni^{2+}	y=6.542x+2.465 (**0,98**)	y=1.998x+2.422 (**0,98**)	y=0.440x+2.358 (0.84)	y=3.500x+2.662 (0.89)
Zn^{2+}	y=1.333x+0.937 (0.74)	y=4.290x+1.067 (**0,87**)	y=4.116x+2.715 (0.76)	y=3.992x+1.959(**0,95**)

Como se muestra en la tabla-1, el proceso de absorción del Pb^{2+} se ajusta, preferiblemente, a una cinética de pseudo-primer orden y al modelo de difusión intrapartícula. Este resultado nos lleva a pensar que el proceso de absorción del plomo debe ser de origen físico, con la formación de una monocapa sobre una superficie heterogénea. La difusión intrapartícula es un aspecto fundamental a tener en cuenta. La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo-primer orden de 0,058 min^{-1} con un tiempo de vida media de 11,01 min y una vida útil total de 12 min. La matriz presenta una capacidad de absorción de 1,02 g por gramo de adsorbente.

En el caso del cadmio(II), el proceso de absorción se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden, a diferencia del Pb^{2+}. Este resultado es característico de los procesos físicos de absorción con la formación de monocapas sobre una superficie heterogénea. El proceso se rige por la difusión del metal por adsorción-desorción en diferentes sitios. El proceso de absorción para este metal presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a 0.1944 $mg/g*min$, con un tiempo de vida media de 0,217 min y una velocidad de adsorción inicial de 105,22 $mg/g*min$. La matriz de silicato de aluminio tiene una capacidad de absorción de 0,623 g por gramo de sorbente en un tiempo de 13 min.

En el caso del cobalto(II) el proceso se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden, lo mismo que Cd^{2+}. Este elemento presentó un proceso de absorción de origen físico en los experimentos realizados, el cual podría estar gobernado por la difusión intrapartícula del adsorbato por adsorción-desorción

en diferentes sitios, con formación de una capa de adsorbato sobre una superficie heterogénea. La adsorción del Co^{2+} presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a 0.01944 $mg/g*min$, con un tiempo de vida media de 4,14 min y una tasa de adsorción inicial de 0,242 $mg/g*min$. El producto presenta una capacidad de absorción de 0,99 g por gramo de sorbente en un tiempo de 30 min.

El caso del cobre (II) tuvo un comportamiento bastante distinto. Este elemento tiene un proceso de sorción que se ajustó al modelo cinético pseudo-primer orden y difusión intrapartícula. Estableciendo así que su adsorción debe ser de origen físico, donde un aspecto a tener en cuenta es la difusión del adsorbato, quizás más localizada en un solo sitio. La adsorción de este metal por el silicato de aluminio amorfo presenta una constante de velocidad de pseudo primer orden igual a 0,0536 min^{-1}, con un tiempo de vida media útil de 12,93 min. El cobre tiene una capacidad de absorción de 0,064 g por gramo de sorbente en un tiempo de 60 min.

En el caso del mercurio, la adsorción se ajustó a un modelo de pseudo-segundo orden y cinética de difusión intrapartícula. Se estableció que su proceso de absorción debe ser por difusión física intrapartícula del adsorbato en todos los experimentos realizados. Debería tenerse en cuenta que el proceso de absorción de este metal ocurre mediante procesos de adsorción-desorción en diferentes sitios de manera heterogénea con la formación de una monocapa del metal en solución en la superficie de la matriz de silicato de aluminio amorfo. La adsorción de mercurio presenta una constante de velocidad de pseudo-segundo orden igual a 0,0795 $mg/g*s$, con un tiempo de vida media de 12,03 min y una tasa de adsorción inicial de 0,867 $mg/g*s$. El producto presenta una capacidad de sorción de 0,61 g por gramo de sorbente en un tiempo de 30 min.

El niquel (II) tuvo un comportamiento diferente al del $Hg^{(}2+)$. El proceso de absorción para este metal se ajusta cinéticamente a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. La adsorción de este metal por el material sintetizado debe ser del tipo físico. La difusión intrapartícula del adsorbato debe tenerse en cuenta la posible formación de multicapas sobre una superficie heterogénea. El $Ni^{(}2+)$ presenta una constante de velocidad de pseudo-segundo orden igual a $9{,}10^{-5} g/g*min$, con un tiempo de vida media de 3.33 min y una velocidad de adsorción inicial de 0,300 $g/g*min$. El producto sintetizado en nuestro laboratorio presenta una capacidad de absorción para este metal de 0,69 g por gramo de sorbente en un tiempo de 30 minutos.

En cuanto al zinc (II), su proceso de absorción se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden y

difusión intrapartícula, donde la adsorción debe ser física, y la difusión intrapartícula del adsorbato debe de ocurrir a través de mecanismos de adsorción-desorción en diferentes sitios junto con la formación de monocapas en una superficie heterogénea. El proceso de adsorción para este metal presenta una constante de velocidad de pseudo-segundo orden igual a $1{,}9 * 10^{-4} g/g * min$,con un tiempo de vida media de 16,7 min y una tasa de adsorción inicial de 0,06 $g/g * min$. La matriz de silicato de aluminio amorfo ($Al_2O_{33}SiO_2H_2O$) presenta una tasa de absorción de 0,71 g por gramo de sorbente en un tiempo de 30 min.

En los últimos años, la contaminación del medio ambiente por cromo (Cr) se ha convertido en una preocupación importante [59,60]. Es único entre los metales pesados que se encuentran en aguas residuales industriales, aguas residuales y lodos, ya que puede existir como un catión trivalente y como un anión en estado tetravalente en el rango de pH de las aguas contaminadas con este metal [61]. Es por esta razón que en nuestro trabajo hemos ensayado la capacidad de absorción del silicato de aluminio amorfo como matriz con respecto al cromo III y en forma de anión dicromato ($[Cr_2O_7]^{2-}$).

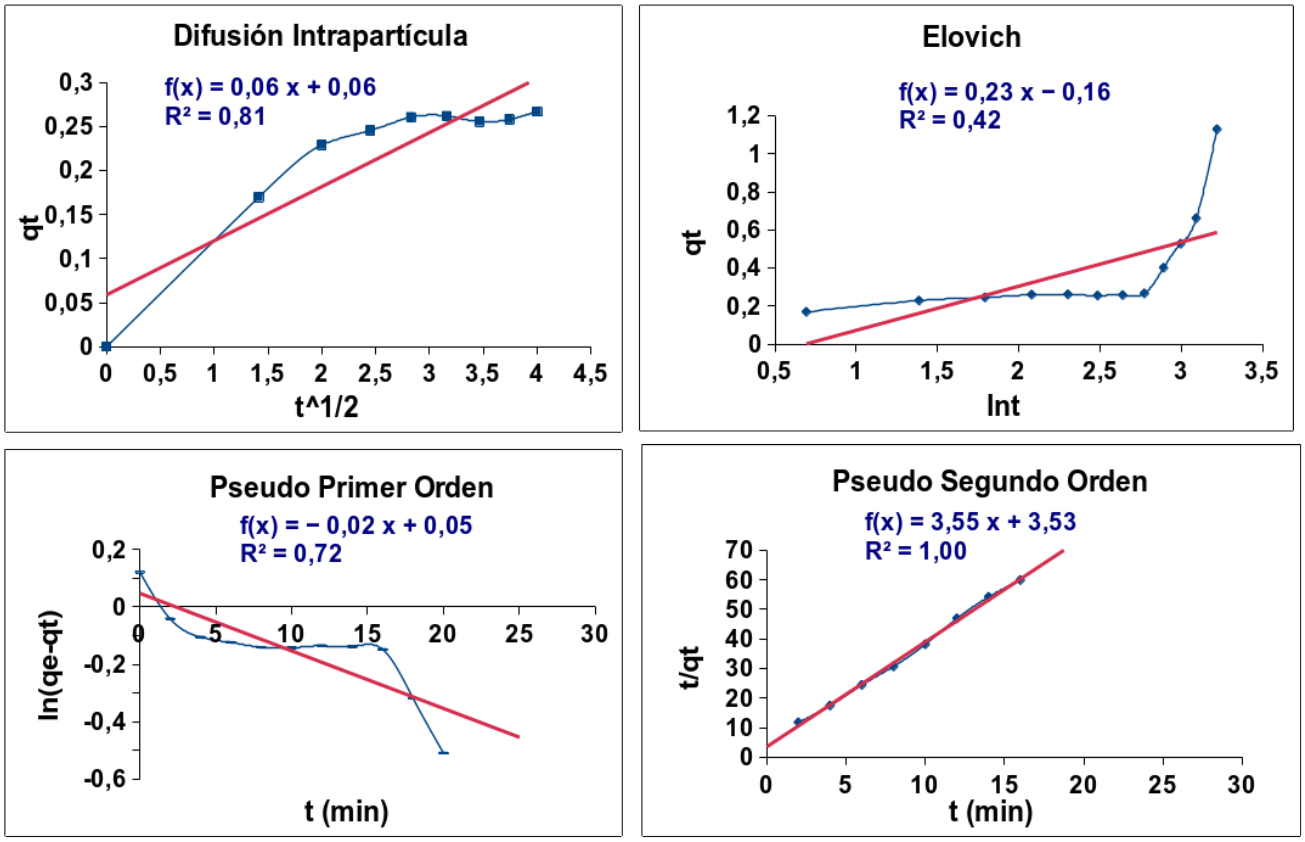

Figura 1: Modelos cinéticos de absorción del cromo (III).

El proceso de absorción del cromo (III) se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden (Figura-1), por lo que se puede decir que el proceso debe ser físico con la formación de monocapas sobre una superficie

heterogénea, gobernado por la difusión del adsorbato por adsorción-desorción en diferentes sitios. El proceso de adsorción de este metal presenta una tasa de pseudo-segundo orden constante igual a 2,54 $g/g * min$, con un tiempo de vida media de 0,31 min y una tasa de adsorción inicial de 3,54 $g/g * min$. Para este elemento, el material sintetizado en nuestro laboratorio presenta una capacidad de absorción de 1,13 g por gramo de adsorbente en un tiempo de 27 min.

El cromo (VI) presenta una cinética más compleja que los otros elementos que hemos estudiado en este trabajo, quizás asociada con la diferencia estructural de la especie de la que forma parte ($[Cr_2O_7]^{2-}$), la cual presenta una densidad de carga negativa ($\delta-$). Como muestra la figura-2, la capacidad de absorción del $Al_2O_{33}SiO_2H_2O$ amorfo para el cromo (VI) no está muy bien definida desde el punto de vista físico o químico, ya que durante los primeros 24 min el proceso de absorción se ajusta al modelo de Elovich (químico), con una posible transformación de especies.

Sin embargo, como se muestra en la figura-2, el proceso de absorción de esta especie tambien se ajusta en cierto grado al modelo de pseudo-primer orden (físico). Este efecto estaría asociado una interacción presumiblemente con el Si(IV) y/o el Al(III), que forman parte de la red de aluminosilicatos y/o con el K(I) presente en la sal de $K_2Cr_2O_7$ utilizada y que forma parte de la matriz. El $[Cr_2O_7]^{2-}$ podría ser adsorbido en la superficie del material e interactuar físicamente con estas especies que presentan una densidad de carga positiva ($\delta+$). Por lo tanto, ambos tipos de interacciones con el material podrían existir simultáneamente en proporciones similares. Una vez transcurridos los 24 min, el adsorbato experimenta un 50 % de desorción, que podría estar asociado con la parte adsorbida más débilmente (la adsorción física) como resultado de las fuerzas de Van der Waals (interacciones moleculares más débiles). En este caso, debe ser más débil que los demás debido a las características superficiales del material.
El análisis de los ajustes lineales de los diferentes modelos cinéticos presentados en la tabla-1, mostraron cinéticas de pseudo-primer orden para los metales Pb(II) y Cu(II), sin embargo para el caso de los metales Cd(II), Co(II), Hg(II), Ni(II), Cr(III) y Zn(II), éstos se ajustaron a una cinética de pseudo-segundo orden. Este último grupo de elementos presenta una patrón de absorción preferentemente físico, con tiempos de vida media bajos. Este patrón de absorción está gobernado por procesos de adsorción/desorción en diferentes sitios.

En todos los casos el proceso de difusión en el material es un aspecto importante a considerar a excepción del Cr(III), el cual presenta una relación carga/radio mucho mayor que los demás (figura-3), lo que parece ser determinante en su proceso de absorción más que en su difusión.

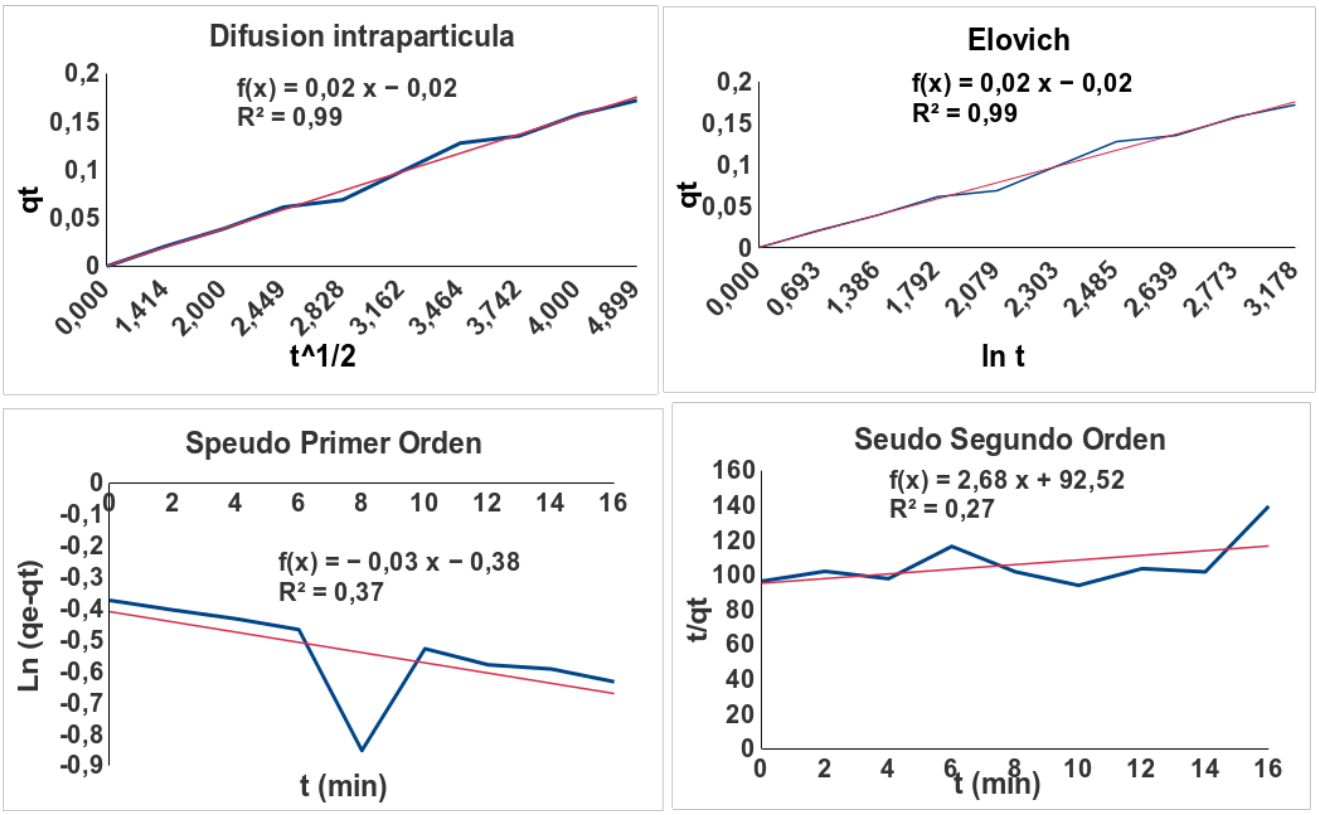

Figura 2: Modelos cinéticos de absorción del dicromato ($]Cr_2O_7]^{2-}$).

Para el caso del cromo (IV), la cinética de absorción es mucho más compleja, debido a que su proceso de desorción ocurre después de los primeros 24 min de iniciado el experimento, con un ajuste lineal a favor del modelo cinético de Elovich y en segundo lugar, el modelo de pseudo-primer orden, lo que pudiera indicar que el $[Cr_2O_7]^{2-}$ quizás esté experimentando una absorción química y física simultáneamente, procesos que ha coincidido con lo mostrado en la literatura consultada [62].

En cuanto a las diferencias existentes en la capacidad de absorción del material para los metales pesados estudiados en este trabajo, observamos que la absorción del $Cr(III) > Pb(II) > Co(II) > Zn(II) > Ni(II) \geq Cd(II) \approx Hg(II) > Cr(VI) > Cu(II)$. Este orden es muy similar a lo encontrado en la relación carga/radio representada en la figura-3, lo que demuestra que hay una marcada influencia de estas propiedades en la capacidad de absorción de la matriz sintetizada para cada metal, a excepción del Cr(III) cuya relación carga/radio podría ser más determinante.

En el caso del mercurio (II), ese se experimentó en forma de sal (cloruro de mercurio II $[HgCl_2]$). Dedido a las características estructurales de esta sal, presenta un marcado carácter covalente con la

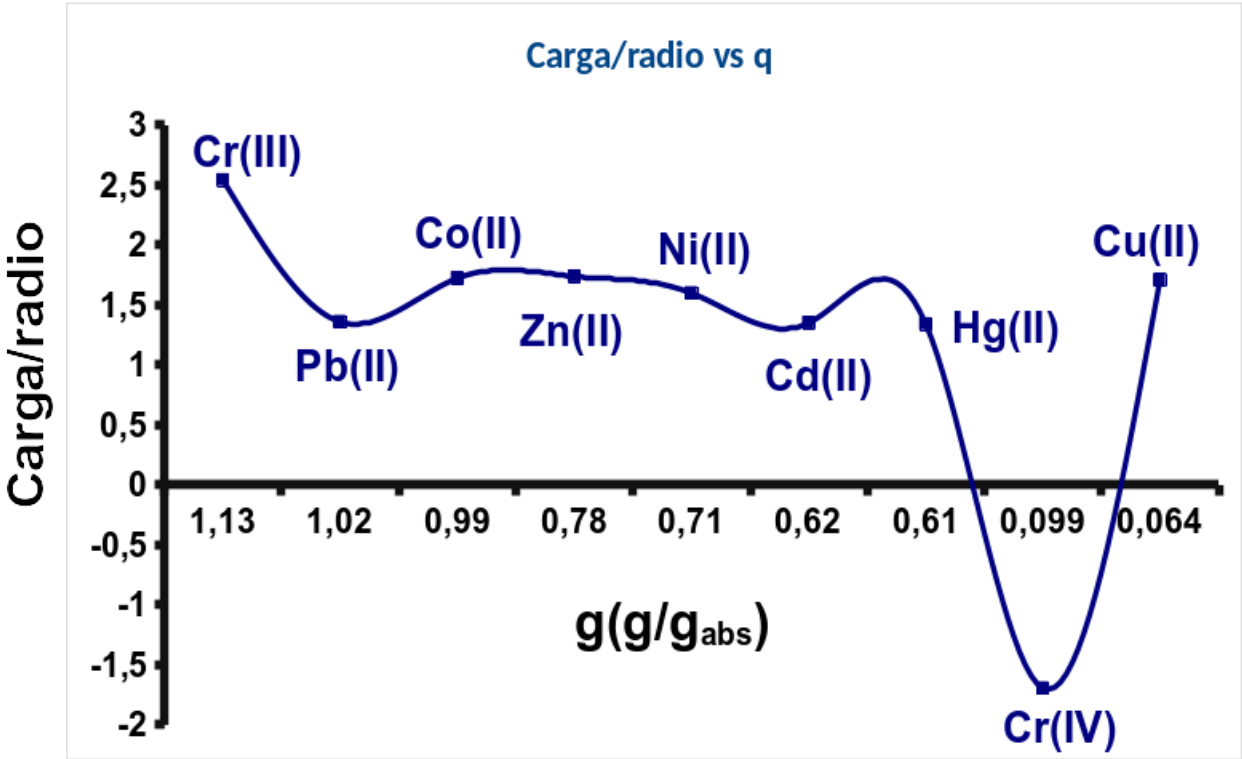

Figura 3: Relación carga/radio vs capacidad de absorción del material para todos los metales pesados estudiados en este trabajo

matriz de $Al_2O_{33}SiO_2H_2O$, lo que limita el proceso de disociación y difusión. Como se muestra en la figura-3, a medida que disminuye la relación carga/radio hay una disminución en la capacidad de absorción. Esto es consistente con el tipo de absorción que se establece para cada metal pesado estudiado, que de manera general el comportamiento fue en su mayoría un proceso de absorción físico en su mayoría [63]. Solo el Pb(II), Cu(II), $[Cr_2O_7]^{2-}$, y en menor medida el Zn(II) presentan una desviación significativa de este comportamiento. El primero (Pb(II)) es consistente con un fenómeno que se presenta en sistemas acuosos relacionado con mayor polarizabilidad y menor entalpía de esta especie [64], lo que les permite difundirse más fácilmente (figura-3) y acercarse a la superficie del sólido e interactuar mejor. Es por esta razón que se plantea que el plomo parece tener la segunda máxima adsorción a pesar de tener la menor relación carga/radio, según lo planteado por varios autores [41,42].

El comportamiento del Zn(II) es consistente con el mismo fenómeno observado en Pb(II) porque tiene una entalpía de hidratación más baja que los otros (aunque no tan pronunciada como Pb(II)). Sus componentes de coordinación en una solución acuosa tienen una estructura tetraédrica, lo cual podría permitir que se muestre un impedimento estérico más bajo, permitiendo que presente un coeficiente de difusión mayor

que el Ni(II). En el caso del Cu(II), el comportamiento de este metal se puede explicar mediante otro fenómeno y es el efecto *Jahn-Teller* [65]. Este efecto está asociado con una elongación de los enlaces dirigidos a lo largo del eje z de la coordenada lo que provoca una deformación del octaedro que podría dificultar su movimiento dentro de la matriz de silicato de aluminio amorfo (esta especie tiene la tasa de adsorción más alta y el coeficiente de difusión efectiva más bajo excepto el mercurio), por tanto este metal podría presentar una menor interacción con toda la superficie activa del material y un menor grado de adsorción [66].

5. Conclusiones

Una vez que hemos realizado este trabajo combinando la modelación matemática con los resultados experimentales concluimos lo siguiente:

- Este material sintetizado en nuestro laboratorio (Silicato de aluminio amorfo), muestra buenas propiedades químicas y físicas como absorbente de iones metálicos. Este Puede ser utilizado en la remoción de aguas contaminadas con metales pesados.
- Los estudios cinéticos muestran una adsorción que preferentemente debe ser física, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta, junto con la formación de una capa sobre una superficie heterogénea.
- El silicato de aluminio hidratado amorfo presenta una buena capacidad de absorción en condiciones de trabajo, con $Cr(III) > Pb(II) > Co(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cd(II) \approx Hg(II) > Cr(VI) > Cu(II)$, para los cuales la difusión y la relación carga/radio de las especies debería tener una influencia importante.
- Silicato de aluminio hidratado amorfo logra reducir la concentración de todos los iones metálicos bajo estudio.

Referencias

[1] Maja Kuzmanović, Julio C. López-Doval, Núria De Castro-Català, Helena Guasch, Mira Petrović, Isabel Muñoz, Antoni Ginebreda, and Damià Barceló. Ecotoxicological risk assessment of chemical pollution in four Iberian river basins and its relationship with the aquatic macroinvertebrate community status. *Science of the Total Environment*, 540:324–333, 2015.

[2] Sabrina Vaz S. Silva, Aurélio Henrique C. Dias, Elaine S. Dutra, Alfredo L. Pavanin, Sandra Morelli, and Boscolli B. Pereira. The impact of water pollution on fish species in southeast region of Goiás, Brazil. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 79(1):8–16, 2016.

[3] Patricia L. Gillis, Rodney McInnis, Joseph Salerno, Shane R. de Solla, Mark R. Servos, and Erin M. Leonard. Municipal wastewater treatment plant effluent-induced effects on freshwater mussel populations and the role of mussel refugia in recolonizing an extirpated reach. *Environmental Pollution*, pages 1–9, 2016.

[4] Rajmund Michalski and Alina Ficek. Environmental pollution by chemical substances used in the shale gas extraction—a review. *Desalination and Water Treatment*, 57(3):1336–1343, 2016.

[5] Godwill Azeh Engwa, Paschaline Udoka Ferdinand, Friday Nweke Nwalo, and Marian N. Unachukwu. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?* IntechOpen, jun 2019.

[6] Karel Mena-Ulecia and Heykel Hernandez. Decentralized peri-urban wastewater treatment technologies assessment integrating sustainability indicators. *Water Science and Technology*, 72(2):214–222, 2015.

[7] Dorothy J. Vesper. Contamination of cave waters by heavy metals. In *Encyclopedia of Caves*, pages 320–325. Elsevier, 2019.

[8] Sambandam Ravikumar, Ik-Keun Yoo, Sang Yup Lee, and Soon Ho Hong. Construction of copper removing bacteria through the integration of two-component system and cell surface display. *Applied biochemistry and biotechnology*, 165(7-8):1674–1681, dec 2011.

[9] Isabel Pizarro, Milagros Gómez-Gómez, Jennifer León, Domingo Román, and M Antonia Palacios. Bioaccessibility and arsenic speciation in carrots, beets and quinoa from a contaminated area of Chile. *The Science of the total environment*, 565:557–563, sep 2016.

[10] Asma Aleem and Abdul Malik. Genotoxicity of water extracts from the River Yamuna at Mathura, India. *Environmental Toxicology*, 18(2):69–77, 2003.

[11] Xiaoping Gan, Wei Li, Chunxia Li, Zhichao Wu, Dan Liu, Bei Huang, Hongping Zhou, and Yupeng Tian. Two analogously structural triphenylamine-based fluorescent "off-on" probes for al3+ via two distinct mechanisms and cell imaging application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239(C):642–651, 2017.

[12] Renu, Madhu Agarwal, and K. Singh. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4):387–419, 11 2016.

[13] Shruti Sarode, Punita Upadhyay, M. A. Khosa, Tony Mak, Abdus Shakir, Sandra Song, and Aman Ullah. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan, jan 2019.

[14] Nurliyana Ariffin, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Mohd Remy Rozainy Mohd Arif Zainol, Mohd Fared Murshed, Hariz-Zain, Meor Ahmad Faris, and Ridho Bayuaji. Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer. In *MATEC Web of Conferences*, volume 97. EDP Sciences, feb 2017.

[15] S. Bensaadi, N. Nasrallah, A. Amrane, M. Trari, H. Kerdjoudj, O. Arous, and M. Amara. Dialysis and photo-electrodialysis processes using new synthesized polymeric membranes for the selective removal of bivalent cations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1):1037–1047, 2017.

[16] Jinyue Yang, Baohong Hou, Jingkang Wang, Beiqian Tian, Jingtao Bi, Na Wang, Xin Li, and Xin Huang. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater, mar 2019.

[17] Zafar Iqbal, Mohd Saquib Tanweer, and Masood Alam. Recent advances in adsorptive removal of wastewater pollutants by chemically modified metal oxides: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 46:102641, 2022.

[18] Farrokh Asadzadeh and Sajad Pirsa. Zein/edta/chlorophyll/nano-clay biocomposite sorbent: Investigation physicochemical properties sorbent and its ability to remove contaminants of industrial wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(5):2109–2127, 2022.

[19] Tao Wan, Tairan Wang, Jian Wang, Songsong He, Qi Tang, Mingrui Yu, and Yang Jia. Absorption thermodynamic and kinetics of heavy metals by magnetic hydrogel nanocomposite absorbents with semi-interpenetrating networks structure. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2022.

[20] Mohammad Reza Afrooz, Bahareh Kamyab Moghadas, and Sajad Tamjidi. Performance of functionalized bacterial as bio-adsorbent for intensifying heavy metal uptake from wastewater: A review study. *Journal of Alloys and Compounds*, 893:162321, 2022.

[21] Ming Hua, Shujuan Zhang, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Lu Lv, and Quanxing Zhang. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212:317 – 331, 2012. Nanotechnologies for the Treatment of Water, Air and Soil.

[22] Marzia Sultana, Mahbub Hasan Rownok, Meherunnesa Sabrin, Md Hafezur Rahaman, and SM Nur Alam. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, 6:100382, 2022.

[23] Jingjun Liu, Zhichen Yuan, Mingliang Yuan, Guanjie Yan, and Tangfeng Xie. Research on the removal of heavy metal ions in water by magnetically modified zeolite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pages 1–13, 2022.

[24] Sadamanti Sireesha, Ankita Agarwal, Khandgave Santosh Sopanrao, I Sreedhar, and KL Anitha. Modified coal fly ash as a low-cost, efficient, green, and stable adsorbent for heavy metal removal from aqueous solution. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–24, 2022.

[25] Jingjing Ren, Liuchun Zheng, Yaoming Su, Peipei Meng, Qianya Zhou, Hao Zeng, Tao Zhang, and Huajian Yu. Competitive adsorption of cd (ii), pb (ii) and cu (ii) ions from acid mine drainage with zero-valent iron/phosphoric titanium dioxide: Xps qualitative analyses and dft quantitative calculations. *Chemical Engineering Journal*, 445:136778, 2022.

[26] Van Hong Thi Pham, Jaisoo Kim, Soonwoong Chang, and Woojin Chung. Bacterial biosorbents, an efficient heavy metals green clean-up strategy: Prospects, challenges, and opportunities. *Microorganisms*, 10(3):610, 2022.

[27] Xin Qi, Hua Yin, Minghan Zhu, Xiaolong Yu, Pengling Shao, and Zhi Dang. Mgo-loaded nitrogen and phosphorus self-doped biochar: High-efficient adsorption of aquatic cu2+, cd2+, and pb2+ and its remediation efficiency on heavy metal contaminated soil. *Chemosphere*, 294:133733, 2022.

[28] Rabia Baby, Mohd Zobir Hussein, Abdul Halim Abdullah, and Zulkarnain Zainal. Nanomaterials for the treatment of heavy metal contaminated water. *Polymers*, 14(3):583, 2022.

[29] Keqi Zhao, Yuan Yang, Hua Peng, Lihua Zhang, Yaoyu Zhou, Jiachao Zhang, Chunyan Du, Junwu Liu, Xu Lin, Nanyi Wang, et al. Silicon fertilizers, humic acid and their impact on physicochemical properties, availability and distribution of heavy metals in soil and soil aggregates. *Science of The Total Environment*, 822:153483, 2022.

[30] Elisabetta Tranquillo, Federico Barrino, Giovanni Dal Poggetto, and Ignazio Blanco. No Title, jan 2019.

[31] Yongjun Sun, Kinjal J. Shah, Wenquan Sun, and Huaili Zheng. Performance evaluation of chitosan-based flocculants with good pH resistance and high heavy metals removal capacity. *Separation and Purification Technology*, 215:208–216, may 2019.

[32] Bourliva Anna, Michailidis Kleopas, Sikalidis Constantine, Filippidis Anestis, and Betsiou Maria. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*, 73(9):5435–5444, may 2015.

[33] Vijay Bahadur Yadav, Ranu Gadi, and Sippy Kalra. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review, feb 2019.

[34] Yudha Gusti Wibowo, Desy Rosarina, Frena Fardillah, Dhani Windra Gusva, and Anis Tatik Maryani. Prosiding Seminar Nasional Hari Air Dunia. Technical report, 2019.

[35] Tamirat Dula, Tariku Nefo Duke, and Tamirat Dula Chaemiso. Removal Methods of Heavy Metals from Laboratory Wastewater Isolation, Structural Elucidation of Alkaloid Constituent and Antimicrobial Activity of Methanol Extract from Berries of Embelia Schimperi View project Heavy metal analysis in traditional medicina.

[36] Chellapandian Kannan, Kumarasamy Muthuraja, and Murugan R. Devi. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245:10–20, jan 2013.

[37] Osamah A Bin-Dahman and Tawfik A Saleh. Synthesis of polyamide grafted on biosupport as polymeric adsorbents for the removal of dye and metal ions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–14, 2022.

[38] Monu Verma, Ingyu Lee, Youngmin Hong, Vinod Kumar, and Hyunook Kim. Multifunctional β-cyclodextrin-edta-chitosan polymer adsorbent synthesis for simultaneous removal of heavy metals and organic dyes from wastewater. *Environmental Pollution*, 292:118447, 2022.

[39] Sandhya Babel and Tonni Agustiono Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3):219–243, 2003.

[40] L Francis Xavier, Benson K Money, Anto John, and B Rohit. Removal of cadmium heavy metal ion using recycled black toner powder. *Materials Today: Proceedings*, 59:649–654, 2022.

[41] Luis A. Romero-Cano, Helena García-Rosero, Linda V. Gonzalez-Gutierrez, Leonardo A. Baldenegro-Pérez, and Francisco Carrasco-Marín. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equili-

brium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 162:195–204, sep 2017.

[42] A. Dehghan Monfared, M. H. Ghazanfari, M. Jamialahmadi, and A. Helalizadeh. Adsorption of silica nanoparticles onto calcite: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DLVO analysis. *Chemical Engineering Journal*, 281:334–344, dec 2015.

[43] Monika Wawrzkiewicz, Małgorzata Wiśniewska, Vladimir M. Gun'ko, and Vladimir I. Zarko. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica–alumina oxide. *Powder Technology*, 278:306–315, jul 2015.

[44] Xiaotao Zhang and Ximing Wang. Adsorption and desorption of nickel(ii) ions from aqueous solution by a lignocellulose/montmorillonite nanocomposite. *PLOS ONE*, 10(2):1–21, 02 2015.

[45] Qili Hu, Shuyue Pang, and Dan Wang. In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: a critical review. *Separation & Purification Reviews*, 51(3):281–299, 2022.

[46] N.K. Lazaridis and D.D. Asouhidou. Kinetics of sorptive removal of chromium(vi) from aqueous solutions by calcined mg–al–co3 hydrotalcite. *Water Research*, 37(12):2875–2882, 2003.

[47] David O Cooney. *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press, 1998.

[48] Fawzi Banat, Sameer Al-Asheh, and Leema Makhadmeh. Preparation and examination of activated carbons from date pits impregnated with potassium hydroxide for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 21(6):597–606, 2003.

[49] Qingye Sun and Linzhang Yang. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water research*, 37(7):1535–1544, 2003.

[50] Z Aksu and E Kabasakal. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-d) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and purification technology*, 35(3):223–240, 2004.

[51] Nadhem K Hamadi, Sri Swaminathan, and Xiao Dong Chen. Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *Journal of hazardous materials*, 112(1-2):133–141, 2004.

[52] Ajay K Jain, Vinod K Gupta, Shubhi Jain, and Suhas. Removal of chlorophenols using industrial wastes. *Environmental science & technology*, 38(4):1195–1200, 2004.

[53] WS Wan Ngah and MAKM Hanafiah. Adsorption of copper on rubber (hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3):521–530, 2008.

[54] J Crank. The mathematics of diffusion oxford at the clarendon press, 1956, 1956.

[55] Mahir Alkan, Özkan Demirbaş, and Mehmet Doğan. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and mesoporous materials*, 101(3):388–396, 2007.

[56] Hui Qiu, Lu Lv, Bing Cai Pan, Qing Jian Zhang, Wei Ming Zhang, and Quan Xing Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5):716–724, 2009.

[57] Ross Ihaka and Robert Gentleman. R: a language for data analysis and graphics. *Journal of computational and graphical statistics*, 5(3):299–314, 1996.

[58] R Core Team. R core team r. r: A language and environment for statistical computing r foundation for statistical computing, vienna, austria; 2016, 2016.

[59] Xiaodong He and Peiyue Li. Surface water pollution in the middle chinese loess plateau with special focus on hexavalent chromium (cr6+): occurrence, sources and health risks. *Exposure and Health*, 12(3):385–401, 2020.

[60] Riti Thapar Kapoor, Manar Fawzi Bani Mfarrej, Pravej Alam, Jörg Rinklebe, and Parvaiz Ahmad. Accumulation of chromium in plants and its repercussion in animals and humans. *Environmental Pollution*, page 119044, 2022.

[61] Amina Othmani, Sara Magdouli, P Senthil Kumar, Ashish Kapoor, Padmanaban Velayudhaperumal Chellam, and Ömür Gökkuş. Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (vi) and cadmium (ii) from wastewater: A review. *Environmental Research*, 204:111916, 2022.

[62] Wencai Cheng, Zhongxiu Jin, Congcong Ding, and Maolin Wang. Retracted article: Simultaneous sorption and reduction of u(vi) on magnetite–reduced graphene oxide composites investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques. *RSC Adv.*, 5:59677–59685, 2015.

[63] Wencai Cheng, Zhongxiu Jin, Congcong Ding, and Maolin Wang. Simultaneous sorption and reduction of U(vi) on magnetite–reduced graphene oxide composites investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques . *RSC Advances*, 5(73):59677–59685, 2015.

[64] Kunrong Zeng, Kadda Hachem, Mariya Kuznetsova, Supat Chupradit, Chia-Hung Su, Hoang Chinh Nguyen, and AS El-Shafay. Molecular dynamic simulation and artificial intelligence of lead ions removal from aqueous solution using magnetic-ash-graphene oxide nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 347:118290, 2022.

[65] Jeanet Conradie. Jahn-Teller effect in high spin d4 and d9 octahedral metal-complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 486:193–199, feb 2019.

[66] Malcolm A. Halcrow. Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials, feb 2013.