

Remoción de Cromo, Hierro y Manganeso de aguas contaminadas utilizando criogeles como adsorbente

Removal of Chromium, Iron and Manganese from contaminated waters using cryogels as adsorbent

Jarquín Pascua, Martha; López Hernández, Maybis; Guillén Castillo, Wilton; Lacayo Romero, Martha

 **Martha Jarquín Pascua**

mjarquin@unan.edu.ni
 Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua,
 Managua, Nicaragua

 **Maybis López Hernández**

mlopezh@unan.edu.ni
 Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua,
 Managua, Nicaragua

 **Wilton Guillén Castillo**

wguillenc@unan.edu.ni
 Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua,
 Managua, Nicaragua

 **Martha Lacayo Romero**

mlacayor@unan.edu.ni
 Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua,
 Managua, Nicaragua

Revista Torreón Universitario

Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua-Managua,
 Nicaragua
 ISSN: 2410-5708
 ISSN-e: 2313-7215
 Periodicidad: Cuatrimestral
 vol. 10, núm. 27, 2021
 revis.torreon.faremc@unan.edu.ni

Recepción: 30 Marzo 2020
 Aprobación: 01 Diciembre 2020

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/jatsRepo/387/3871840012/index.html>

DOI: <https://doi.org/10.5377/torreon.v10i27.10846>

Financiamiento

Fuente: Fondos de Proyectos de Investigación de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua (UNAN-Managua).

El autor o los autores de los artículos, ensayos o investigaciones conceden a la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua (UNAN-Managua) los derechos de edición (copyright) del trabajo enviado, por consiguiente la Universidad cuenta con el derecho exclusivo para publicar el artículo durante el periodo completo de los derechos de autor.

Resumen: El objetivo de este estudio fue remover el cromo (Cr^{3+}), hierro (Fe^{3+}) y manganeso (Mn^{2+}) de aguas contaminadas utilizando macroporos gel de poliacriamina (MPAAG) llamado criogel o hidrogel como material adsorbente. El criogel MPAAG fue preparado a una concentración de 7,5 % (w/v), cuya polimerización se realizó a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 horas. Se adicionó grupos ligados de aminas y carboxilos como el tris (2aminoethyl) amine (TREN) seguido del ácido bromoacético (BA). Las soluciones de los iones de los metales de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} a concentración de 74 mg/L, 24 mg/L y 27 mg/L respectivamente, estuvieron en contacto con el adsorbente (MPAAG-TBA) ajustados a pH 2, 3 y 5 para Cr^{3+} , pH 3 y 5 para Fe^{3+} y pH 3, 5 y 7 para Mn^{2+} ; la solución fue agitada a 200 rpm durante 3 horas; se tomaron alícuotas de 10 ml a los 5, 10, 30, 60, 120 y 180 minutos. La concentración de los metales fue determinada utilizando la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Mediante la aplicación del modelo de isoterma de Langmuir se determinó la capacidad máxima de adsorción para el Cr^{3+} , (7,52 mg/g) a pH 3, Fe^{3+} (1,13 mg/g) a pH 5 y Mn^{2+} (1,51 mg/g) a pH 7. Los resultados obtenidos de la isoterma de adsorción del MPAAG-TBA fue mejor representada por el modelo Freundlich, demostrando una adsorción en multicapas de una superficie heterogénea. Asimismo, el factor de separación fue igual a uno, indicando una adsorción lineal basada en el modelo de isoterma Langmuir. Los resultados indican que el criogel MPAAG-TBA posee propiedades quelantes para la remoción de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} en aguas contaminadas.

Palabras clave: Metales pesados, criogeles, remoción, isothermas de equilibrio.

Abstract: The aim of this study was to remove ions chromium (Cr^{3+}), iron (Fe^{3+}) and manganese (Mn^{2+}) from contaminated waters using polyacryamine gel macropores (MPAAG) called cryogels or hydrogel as adsorbent material. The cryogel MPAAG was prepared at a concentration of 7,5 % (w/v), the polymerization of which was performed at $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 hours. Amine and carboxyl ligand groups such as tris (2aminoethyl) amine (TREN) followed by bromoacetic acid (BA) were added.



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} ions solutions at a concentration of 74 mg/L, 24 mg/L and 27 mg/L respectively were in contact with the adsorbent (MPAAG-TBA) adjusted to pH 2, 3 and 5 to Cr^{3+} , pH 3 y 5 to Fe^{3+} and pH 3, 5 and 7 to Mn^{2+} ; the solution was shaken at 200 rpm for 3 hours; aliquots of 10 ml were taken at 5, 10, 30, 60, 120 and 180 minutes. The concentration of metals was determined using the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique. The maximum adsorption capacity Cr^{3+} was determined (7.52 mg/g) at pH 3, Fe^{3+} (1.13 mg/g) at pH 5 and Mn^{2+} (1.51 mg/g) at pH 7 was determined using Langmuir model. The results of adsorption isotherm of metallic ions on MPAAG-TBA were better represented by the Freundlich model, demonstrating an adsorption in multilayers of a heterogeneous surface. Also, the separation factor was equal to one, indicating a linear adsorption based on the Langmuir isotherm model. The results indicate that the cryogel MPAAG-TBA has chelating properties for the removal of Cr^{3+} , Fe^{3+} and Mn^{2+} in contaminated waters.

Keywords: Heavy metals, cryogels, removal, equilibrium de isotherms.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales generadas por las industrias químicas contienen contaminantes muy nocivos para el medio ambiente. La liberación excesiva de metales pesados al medio ambiente debido a la industrialización y la urbanización ha proyectado un gran problema a nivel mundial (Al-anbakey, 2016). Los iones de metales pesados pueden ser absorbidos y acumulados por organismos vivos debido a que no son biodegradables y son altamente solubles en los ambientes acuáticos. Algunos iones de metales pesados, incluyendo el Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} son significativamente tóxicos para el ser humano si se introducen en la cadena alimentaria y se ingieren más allá de las concentraciones pre-establecida (Fu et al., 2019; Li, Wang, Wu, Chen, & Wu, 2013). En Nicaragua, la remoción de estos iones de metales pesados del agua contaminada es una tarea difícil para los investigadores, ya que la mayoría de las industrias carecen de la tecnología y las instalaciones para tratar las aguas residuales antes de ingresar a los cuerpos receptores (Ur Rehman et al., 2019). La adsorción es uno de los métodos útiles para reducir el contaminante de metales pesados en el medio ambiente (Lesbani, Turnip, Mohadi, & Hidayati, 2015), y es ampliamente adoptada debido a su operación simple, bajo costo y alta eficiencia (Fu et al., 2019). Por lo que ha demostrado su eficiencia y viabilidad económica y ha ganado importancia en aplicaciones industriales (El-Araby, Ibrahim, Mangood, & Abdel-Rahman, 2017). El Laboratorio de Biotecnología de la UNAN-Managua previamente realiza ensayos a escala de laboratorio para la implementación de nuevas tecnologías de geles supermacroporos utilizados como columnas monolíticas o cromatográficas de nano y micropartículas biológicas, que podrían mantenerse mediante la polimerización de monómeros bajo cero grados (Plieva et al., 2006; Şarkaya, Bakhshpour, & Denizli, 2019). Los criogeles también aseguran la idoneidad para trabajar con medios altamente viscosos como los iones metálicos que contienen las aguas residuales. Las estructuras macroporosas interconectadas a los criogeles representan la idoneidad para diversas aplicaciones (Şarkaya et al., 2019).

Por lo tanto, esta investigación tuvo como objetivo remover iones de cromo, hierro y manganeso de aguas contaminadas utilizando como adsorbente criogeles de poliácridamidas los cuales tienen una capacidad de

adsorción eficaz para metales pesados, tomando en consideración ciertos parámetros que influyen como, pH, concentración del metal y tiempo de contacto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Acrilamida (AAM, > 99.9% de pureza, (APS) persulfato de amonio, (AGE) allyl glycidil éter 99%, N,N,N,N-tetra-metil-etilendiamina (TEMED), N,N-metileno bis-acrilamida (MBAAM), (HCl, 37%), ácido clorhídrico, (NaOH) hidróxido de sodio, tris(2-aminoetil) amina (TREN), ácido bromoacético (BA), (TNBS) ácido picrisulfónico, carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y etanol () 96%,

Preparación de los estándares

Para el análisis de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} se utilizó el estándar certificado Inorganic Ventures de 998 ± 4 ; $1,006 \pm 5$ y 999 ± 4 mg/l respectivamente, siendo utilizado para la preparación del rango de trabajo.

Preparación de soluciones a partir de sales de Cromo, Hierro y Manganeso

El experimento fue llevado a cabo en modo batch utilizando sales de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para determinación de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} , las soluciones fueron preparadas a concentraciones de 74, 24 y 27 mg/l respectivamente a un volumen de 300 ml con agua des-ionizada, utilizando el Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) Agilent serie 700.

Polimerización del epoxi pAAM

La metodología empleada para producir los pAAM-criogeles con grupos funcionales epoxi (epoxi pAAM) ha sido descrita previamente (Jarquín, M. & Lacayo M., 2020). Las cantidades apropiadas del monómero fueron las siguientes: 7,6 g de acrilamida; 3,2 g de MBAAM y 2,0 ml de AGE, estos reactivos fueron disueltos en 170 ml de agua des-ionizada para obtener una concentración final de 7,5 w/v%. Seguidamente se desgasificó la solución por 30 minutos y se adicionó 190 μl TEMED. El contenido fue colocado en baño frío durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó 152,6 mg de APS, la mezcla fue agitada rápidamente y luego fueron vertidos en las columnas de vidrio (15 ml, ID 9 mm) que contenían los carriers (moldes) y fueron colocados en un baño termostático a -12°C durante 1 h, luego fueron transferidos a un freezer a -12°C durante 1 hora. Los tubos que contienen el gel, fueron dejados a temperatura ambiente durante 30 minutos y cortados de acuerdo al diámetro del carrier y colocados en agua desionizada. Se realizaron tres lavados con agitación a 100 rpm durante 1 hora para remover cualquier residuo de reactante y finalmente, fueron almacenados a 4°C .

Para comprender el rol de los grupos funcionales en la remoción de los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} utilizando epoxy-MPAAG, se adicionaron los grupos carboxílicos de la siguiente manera: la primera reacción consiste en adicionarle grupos ligandos que son las aminas primarias. Se preparó el buffer de carbonato (NaHCO_3 : Na_2CO_3) 0,2 M a $\text{pH} = 9,2-9,4$ a un volumen de 800 ml se adicionó 5,04 ml de tris(2 aminoethyl) amine

(TREN), posteriormente el epoxy-MPAAG que fue obtenido de la criogelización, se dejó en agitación durante 15 h a 200 rpm, luego el criogel fue lavado con agua desionizada para remover el exceso del reactivo.

Para verificar la unión del grupo TREN en el epoxy-MPAAG fue necesario tomar el gel al azar, el cual se colocó en un vial que contenía 1 ml de carbonato de sodio pH = 8,5 y se adicionó 2 μ l de trinitro benceno-ácido sulfónico (TNBS), el cambio de color amarillo indicó que el ligando del grupo amina fue unido correctamente. Después de haber comprobado la unión del grupo amina se realizó la segunda reacción mediante la adición de un grupo carboxilo a partir de ácido bromoacético (BA) con una relación 4:1 (ácido bromoacético: MPAAG) a pH 8,7 a la que van unidas las aminas primarias de la primera reacción. La reacción se llevó a cabo durante 20 h a 300 rpm. El pH fue ajustado con NaOH concentrado, lo cual debe permanecer por encima de 8,5. El exceso de reactivo fue eliminando mediante enjuagues del MPAAG-TBA con agua desionizada (Jarquín, M. & Lacayo M., 2020).

Influencia del pH y tiempo de contacto sobre el MPAAG-TBA

Las soluciones acuosas para cada metal en estudio fueron preparadas y llevado el proceso experimental por separado a un volumen de 300 ml a concentración para el Cromo 74 mg/L a pH 2, 3 y 5; Hierro 24 mg/L a pH 3 y 5; y Manganeseo 27 mg/L a pH 3, 5 y 7 a partir de las sales de $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y $MnSO_4 \cdot H_2O$ respectivamente. Se adicionaron 30 carriers que contenían 0,672 g de MPAAG-TBA equivalente a su peso seco, se agitó a 200 rpm durante 3 horas. Se tomaron alícuotas de 10 ml a los 5, 10, 30, 60, 120 y 180 minutos a temperatura de laboratorio de $25,5 \pm 2$ °C. Las concentraciones de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} fueron determinadas mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la composición del MPAAG-TBA

El MPAAG-TBA fue preparado a una concentración de 7,5 % (w/v) como lo describe Jarquín et.al. (2020). El proceso de polimerización fue llevado a una temperatura de -12 °C durante una hora mediante el uso de un termostato. La adición de grupos ligandos se realizó primero mediante la adición de los grupos aminas dando positivo mediante la coloración amarillo y el segundo fue la adición de los grupos carboxílicos dispuesto a aceptar los metales en estudio (figura 1).



FIGURA 1
Obtención del criogel y adición de los grupos funcionales

Efecto de pH sobre el adsorbente MPAAG-TBA

El contenido de los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} en la fase acuosa antes y después del proceso de adsorción se determinó utilizando el ICP-OES. La capacidad de adsorción Q_e (mg/g) se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

[Ecuación 1.]

Donde C_o es la concentración inicial del metal en la solución (mg/L); C_e es la concentración del metal en el equilibrio (mg/L); V es volumen de la solución (L) y m es la masas del adsorbente (g) (Jarquín M. & Lacayo M., 2020; Pourjavadi, Abedin-Moghanaki, & Hosseini, 2016).

En la figura 2, se muestra los efectos de pH sobre la capacidad de adsorción sobre el MPAAG-TBA para los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} . La adsorción está estrechamente relacionada con el pH de la solución de Manganese y la capacidad de adsorción aumenta al incrementar el pH observándose que su máxima capacidad de adsorción fue de 1,51 mg/g a pH 7, sin embargo, para el cromo aumentar su pH disminuye gradualmente su capacidad de adsorción siendo la máxima de 7,52 mg/g a pH 3 y para el Hierro su máxima capacidad de adsorción fue de 1,13 a pH 5.

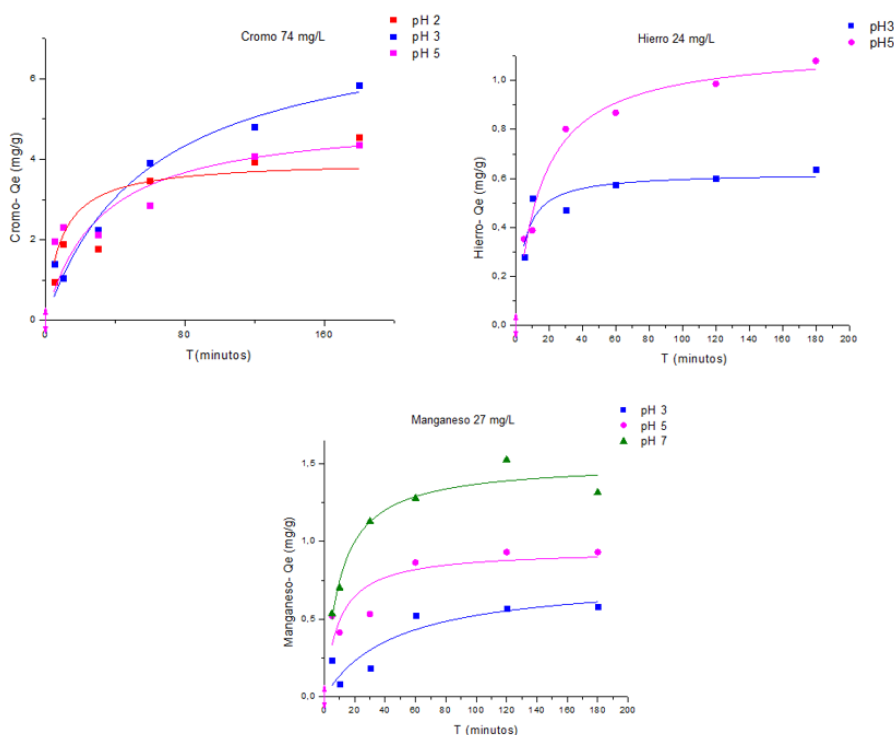


FIGURA 2.

Efecto de pH y el tiempo de contacto con el MPAAG-TBA sobre la máxima capacidad de adsorción de Cromo (74 mg/L), Hierro (24 mg/L) y Manganese (27 mg/L), Langmuir, $m=0,672$ g en 300 ml a 24.5 °C, 200 rpm, 180 minutos. Software origin pro8 V2019 análisis no lineal.

Modelo de adsorción

Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich se usan comúnmente para describir el equilibrio de adsorción en aplicaciones de tratamiento de aguas contaminadas. El equilibrio de isoterma es un parámetro importante para la evaluación del proceso de adsorción, el cual relaciona el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato. El modelo de isoterma de Freundlich supone que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas (López, M. & Lacayo, M., 2020). La ecuación no lineal y linealizada de Freundlich se expresa como:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

[Ecuación 2.]

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

[Ecuación 3.]

Donde K_F y n son las constantes de Freundlich relacionado a la capacidad de adsorción (mg/g) y la intensidad de adsorción respectivamente. La intensidad de adsorción (n) es la constante de equilibrio de adsorción, cuyo valor es indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Jarquín, M. & Lacayo M., 2020; Pliego-Arreaga, Regalado, Amaro-Reyes, & García-Almendárez, 2013); es decir que los valores indican el grado de no linealidad entre la concentración y la adsorción de la siguiente manera: la adsorción es lineal si $n = 1$; la adsorción es un proceso químico si $n < 1$, la adsorción es un proceso físico si $n > 1$ y si n se encuentra en el rango de 1-10 indica que la adsorción es favorable; K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}) representa la cantidad de iones de metal adsorbido sobre el adsorbente para una unidad de concentración en equilibrio y C_e (mg/L) es la concentración en equilibrio (Borhade & Kale, 2017; Desta, 2013; Jarquín, M. & Lacayo, M., 2020).

La isoterma de Langmuir supone que se forma una monocapa del metal sobre una superficie adsorbente relativamente regular, utilizando los grupos parcialmente protonados del adsorbente (López, M. & Lacayo, M., 2020). La ecuación no lineal y linealizada de Langmuir se expresa como:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

[Ecuación 4.]

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_e}$$

[Ecuación 5.]

Donde Q_{max} representa la máxima capacidad de adsorción del metal (mg/g) y b es la constante de adsorción (L/mg) y se encuentra relacionada con la afinidad y la energía de los sitios de unión. Los valores numéricos de Q_{max} y b son obtenidos de la pendiente y el intercepto, respectivamente (Ayawei, Ebelegi, & Wankasi, 2017; Bulut & Baysal, 2006; Foo & Hameed, 2010; Özcan, Gök, & Özcan, 2009; Sari, Tuzen, Citak, & Soylak, 2007).

Las Figuras 3 muestran las ecuaciones linealizadas del modelo de Langmuir y Freundlich, para los diferentes tratamientos, de los cuales el mejor modelo de equilibrio se determinó con base en el coeficiente de correlación (R^2). El equilibrio de adsorción de metal se observa mejor representado por la isoterma de Freundlich para los tres metales, Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} , lo que supone la existencia de adsorción en multicapa en una superficie heterogénea. La capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) se obtuvo para pH 3 en el caso de cromo, pH 5 para el hierro y pH 7 para manganeso, lo que indica que la capacidad de adsorción del MPAAG-TBA se ve influenciado por el pH, presentando comportamientos diferentes para cada metal, es decir que requiere ya sea pH bajos o altos dependiendo del metal de interés a remover. En la tabla 1 se muestran los valores de R^2 y capacidad máxima de adsorción del MPAAG-TBA para ambos modelos.

TABLA 1.
Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para
la adsorción de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} sobre MPAAG-TBA.

Ión metálico	pH	Langmuir			Freundlich			
		Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n	$1/n$	R^2
Cromo	2	5,07	0,03	0,79	0,63	2,60	0,38	0,94
	3	7,52	0,02	0,81	0,48	2,07	0,48	0,94
	5	3,96	0,11	0,96	1,12	3,89	0,26	0,99
Hierro	3	0,62	0,22	0,95	0,29	6,37	0,16	0,98
	5	1,13	0,07	0,95	0,25	3,43	0,29	0,98
Manganeso	3	0,77	0,02	0,66	0,1	2,36	0,42	0,93
	5	0,80	0,11	0,49	0,21	3,59	0,28	0,97
	7	1,51	0,09	0,92	0,45	4,27	0,23	0,98

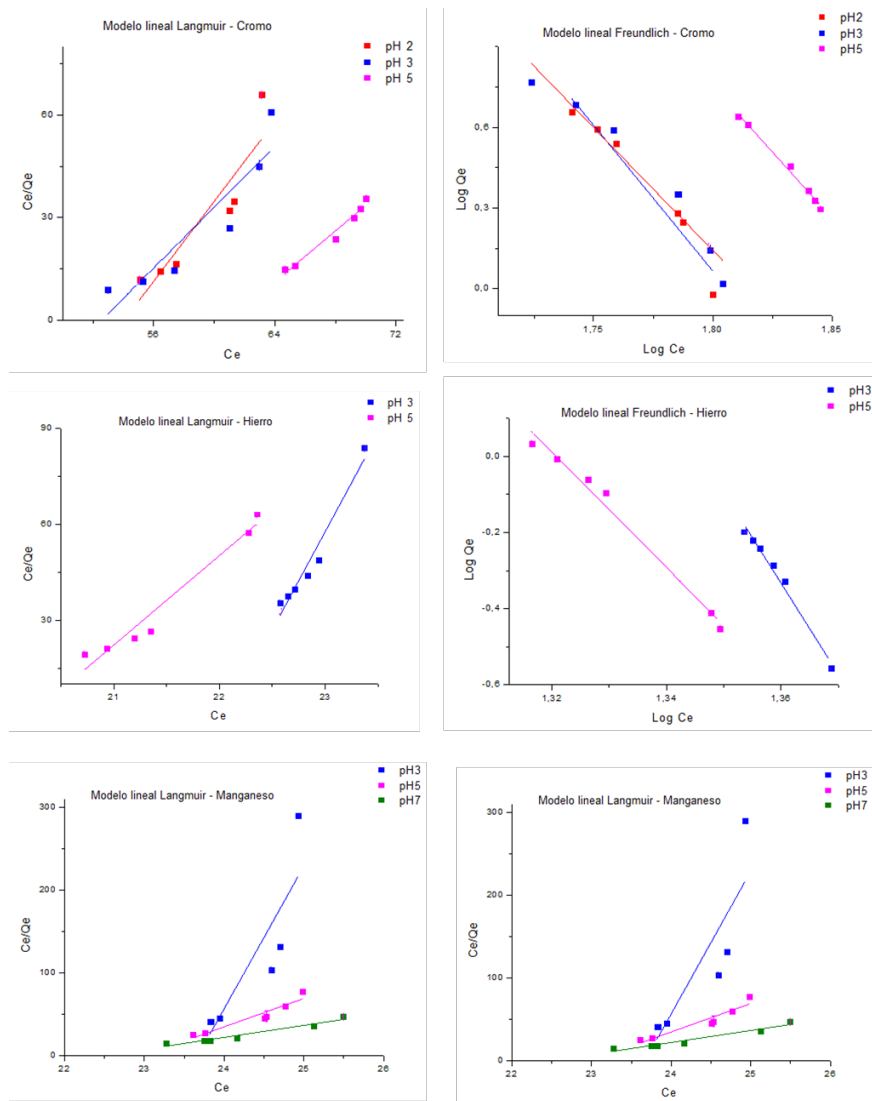


FIGURA 3 Experimento isoterma de adsorción de cromo, hierro y manganeso linealizada por el modelo de Langmuir y Freundlich diferentes pH.

La adsorción de acuerdo a la isoterma de Langmuir se puede expresar en términos de una constante adimensional llamada factor de separación (R_L), también llamado parámetro de equilibrio (López, M. y Lacayo, M., 2020) que se define mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

[Ecuación 6.]

Donde b es la constante de adsorción de Langmuir (mg/g) y C_0 es la concentración inicial del adsorbente (mg/L). Los valores de R_L indican la naturaleza de adsorción y es considerado el indicador más confiable para la isoterma de adsorción. Hay cuatro probabilidades del valor del factor de separación o equilibrio (R_L), es

no favorable cuando $R_L > 1$, lineal cuando $R_L = 1$, favorable cuando $0 < R_L < 1$ e irreversible cuando $R_L = 0$ (Jarquín, M. y Lacayo, M., 2020).

En la tabla 2 muestra que los resultados obtenidos mediante el modelo de isotema de Langmuir el equilibrio de adsorción (R_L) para el cromo, hierro y manganeso sobre MPAAG-TBA se encuentran $R_L=1$, lo que indica que es lineal para los diferentes pH estudiado de cada metal; es decir que no es favorable ni desfavorable.

TABLA 2.
Factor de equilibrio (R_L) del MPAAG-TBA para los diferentes pH

pH	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}
	RL		
2	1,00	-	-
3	1,00	1,00	1,00
5	1,00	1,00	1,00
7	-	-	1,00

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción del criogel para el cromo aumenta al disminuir el pH siendo el pH 3 más óptimo, no obstante, para manganeso y hierro es mayor al aumentar el pH a 7 y 5 respectivamente, alcanzando un equilibrio de adsorción a los 60 minutos.

El equilibrio de adsorción del criogel para el cromo, hierro y manganeso fue mejor representada por la isoterma de Freundlich, indicando una adsorción en multicapas de una superficie heterogénea.

El factor de separación fue igual a uno ($R_L=1$), demostrando una adsorción lineal del MPAAG-TBA para los tres metales en los pH estudiados.

El MPAAG-TBA es un polímero que posee propiedades quelantes que podría ser útil para adsorción de cromo, hierro y manganeso en aguas contaminadas.

AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por los Fondos de Proyecto de Investigación 11201604 de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua (UNAN-Managua).

REFERENCIAS

- Al-anbakey, A. M. (2016). *Removal of Ni (II) Ion from Aqueous Solution Using Hydrogel Bead and AAS Measurement*. *Removal of Ni (II) Ion from Aqueous Solution Using Hydrogel* *Removal of Ni (II) Ion from Aqueous Solution Using Hydrogel Bead and AAS Measurement*. (October 2015).
- Ayawci, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

- Borhade, A. V., & Kale, A. S. (2017). Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution. *Applied Water Science*, 7(8), 4255–4268. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0558-9>
- Bulut, Y., & Baysal, Z. (2006). Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, 78(2), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.03.010>
- Desta, M. B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (eragrostis tef) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 1(1). <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
- El-Araby, H. A., Ibrahim, A. M. M. A., Mangood, A. H., & Abdel-Rahman, A. A.-H. (2017). Sesame Husk as Adsorbent for Copper(II) Ions Removal from Aqueous Solution. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 05(07), 109–152. <https://doi.org/10.4236/gep.2017.57011>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fu, T., Niu, Y., Zhou, Y., Wang, K., Mu, Q., Qu, R., ... Yang, H. (2019). Adsorption of Mn(II) from aqueous solution by silica-gel supported polyamidoamine dendrimers: Experimental and DFT study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97(March), 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.022>
- Jarquín Pascua, M., & Lacayo Romero, M. (2020). Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio en modo batch. *Revista Torreón Universitario*, 9(25), 77–93. <https://doi.org/10.5377/torreon.v9i25.9855>
- López Hernández, M., & Lacayo Romero, M. (2020). Remoción de cromo hexavalente en aguas contaminadas utilizando cáscara de plátano (*Musa paradisiaca*) como adsorbente. *Revista Torreón Universitario*, 8(23), 73–83. <https://doi.org/10.5377/torreon.v8i23.9534>
- Lesbani, A., Turnip, E. V., Mohadi, R., & Hidayati, N. (2015). Study Adsorption Desorption of Manganese(Ii) Using Impregnated Chitin-Cellulose As Adsorbent. *International Journal of Science and Engineering*, 8(2), 104–108. <https://doi.org/10.12777/ijse.8.2.104-108>
- Li, Z., Wang, Y., Wu, N., Chen, Q., & Wu, K. (2013). Removal of heavy metal ions from wastewater by a novel HEA/AMPS copolymer hydrogel: Preparation, characterization, and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1511–1525. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0973-2>
- Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2009). Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 499–509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.002>
- Pliego-Arreaga, R., Regalado, C., Amaro-Reyes, A., & García-Almendárez, B. E. (2013). Revista Mexicana de Ingeniería Química. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(3), 505–511. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62029966013>
- Plieva, F. M., Karlsson, M., Aguilar, M. R., Gomez, D., Mikhalovsky, S., Galaev, I. Y., & Mattiasson, B. (2006). Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1057–1066. <https://doi.org/10.1002/app.23200>
- Pourjavadi, A., Abedin-Moghanaki, A., & Hosseini, S. H. (2016). Synthesis of poly(amidoamine)-graft-poly(methyl acrylate) magnetic nanocomposite for removal of lead contaminant from aqueous media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(10), 2437–2448. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1063-7>
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.078>
- Şarkaya, K., Bakhshpour, M., & Denizli, A. (2019). Ag⁺ ions imprinted cryogels for selective removal of silver ions from aqueous solutions. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54(18), 2993–3004. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1556300>
- Ur Rehman, T., Ali Shah, L., Saeed Khattak, N., Khan, A., Rehman, N., & Alam, S. (2019). Superabsorbent Hydrogels for Heavy Metal Removal. *Trace Elements in the Environment - New Approaches and Recent Advances [Working Title]*, 1–13. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89350>