



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA.

TESIS

**DESARROLLO DE UN HIDROGEL PARA LA
ELIMINACIÓN DE CADMIO**

**Para obtener el título de
MAESTRO EN QUÍMICA**

PRESENTA

Q. Yair Ordoñez Carbajal

Directora

Dra. Irma Pérez Silva

Mineral de la Reforma, Hgo., México., Julio 2024

Número de control: ICBI-AAQ/855/2024

Asunto: Autorización de impresión

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE.**

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“DESARROLLO DE UN HIDROGEL PARA LA ELIMINACIÓN DE CADMIO”**, realizada por el sustentante **Yair Ordoñez Carbajal** con **número de cuenta 318598** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 27 de junio de 2024

El Comité Tutorial

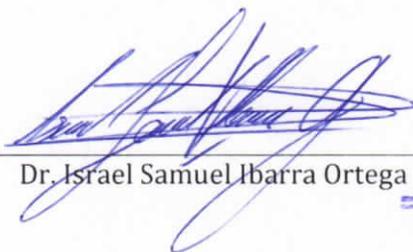


Dra. Irma Pérez Silva
Directora de Tesis

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega



Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 827960 otorgada para la realización de mis estudios de maestría

Agradecimientos personales

Sin duda, esta etapa de mi vida ha sido una de las más importantes, marcada por un esfuerzo gigantesco y un significativo crecimiento personal. Este trabajo representa más de dos años de dedicación, simbolizando el camino que he recorrido para llegar hasta aquí. Quiero expresar mi profundo agradecimiento:

A mis padres, quienes han sido un pilar fundamental en la conclusión de este proyecto. Gracias por su apoyo constante cada vez que inicio algo nuevo, por los sacrificios que hacen sin mencionármelos y, sobre todo, por acompañarme en esta etapa de mi vida.

A mis "gorditos", Luz y Luc. Luz, poéticamente me ayudaste a iluminar este recorrido. Gracias por apoyarme, por ayudarme a sobrellevar el estrés, por disfrutar conmigo de las cosas buenas y recordarme que las dificultades son pasajeras. Luc, sin saberlo, has aportado mucho: una razón de peso, una alegría enorme y miles de momentos que me han ayudado a entender la vida de una manera más profunda. Gracias por todo. Con ustedes a mi lado, puedo decir con certeza que todo el esfuerzo ha valido la pena y ha culminado en este grado académico.

A la Dra. Irma, quien me dirigió, apoyó y orientó. Agradezco sinceramente la oportunidad que me brindó y su paciencia durante este proceso.

A mis profesores, especialmente a la Dra. Rosa Luz, el Dr. Israel y el Dr. Galán. Gracias por compartir su vasto conocimiento y por su invaluable apoyo, que han enriquecido mi crecimiento como académico.

A mi gran amigo Oscar, sin duda fuiste un apoyo incondicional y un consejero invaluable durante los momentos difíciles. Siempre te estaré agradecido.

A mi compañero desde la licenciatura, Iván, agradezco tu acompañamiento indirecto a lo largo de la maestría y más allá. Gracias por escuchar y por estar siempre presente.

A mi "twin", Abril, gracias por tu amistad sincera, por escuchar cuando las cosas se ponían difíciles y por tus pacientes consejos.

A mis amigos, Willyfredo, eres sin lugar a dudas una persona muy ocurrente, y te agradezco el apoyo y desahogo que me brindaste con tu compañía, a Hernán, Tanese y Lalito, gracias por sus consejos, a Miltón y Alfredo, gracias por acompañarme y distraerme ocasionalmente. Gracias a todos esos amigos que estuvieron presentes haciendo más amenos los ratos difíciles, y más inolvidables los días de alegría.



Parte de este trabajo se presentó en el **XXXV Congreso Nacional de Química Analítica**, desarrollado en la ciudad de Puebla de Zaragoza, del 18 al 22 de septiembre de 2023, con el trabajo titulado “Desarrollo de un hidrogel de acrilamida funcionalizado con Aliquat 336 para la eliminación de cadmio en muestras acuosas”.

Índice

Índice	I
Índice de Tablas	IV
Índice de Figuras	V
Introducción	1
1. Antecedentes.....	3
1.1 Metales pesados y tóxicos	4
1.2 Cadmio.....	5
1.3 Adsorción.....	7
1.4 Hidrogeles y su clasificación.....	8
1.4.1 Clasificación de acuerdo con su naturaleza	9
1.4.2 Clasificación de acuerdo con su composición polimérica	9
1.5 Aplicación de los hidrogeles	10
1.6 Métodos de síntesis de los hidrogeles.....	12
1.6.1 Polimerización a granel.....	12
1.6.2 Polimerización en solución/entrecruzamiento	13
1.6.3 Injerto a un soporte	13
1.6.4 Polimerización por radiación	15
1.6.5 Polimerización por radicales libres	15
1.7 Técnicas de caracterización	16
1.7.1 Microscopía electrónica de barrido.....	16
1.7.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	16
1.7.3 Capacidad de hinchamiento.....	17
1.7.4 Isotermas de adsorción.....	20
1.7.5 Parámetros termodinámicos	20
1.7.6 Estudios cinéticos	21
2. Objetivos.....	24
2.1 Objetivo General	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3. Metodología	26

3.1 Evaluación del agente extractante.....	27
3.2 Síntesis del hidrogel	27
3.3. Evaluación del hidrogel para la adsorción de Cd	28
3.4 Evaluación de los parámetros químicos para la desorción de Cd.....	29
3.5 Evaluación de la adsorción de Cd en una muestra sintética.....	30
3.6 Caracterización	30
3.6.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y Microscopia electrónica de barrido	30
3.6.2 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles	30
4. Resultados.....	31
4.1 Evaluación del agente extractante.....	32
4.2 Síntesis del HBA	33
4.3. Evaluación del hidrogel para la adsorción de Cd	36
4.3.1 Efecto del hinchamiento durante la adsorción.....	36
4.3.2 Concentración de cloruros	37
4.3.3 Efecto de la masa de hidrogel.....	40
4.3.4 Efecto del tiempo de contacto.....	41
4.3.5 Isotermas de adsorción.....	42
4.3.6 Análisis de propiedades termodinámicas	43
4.3.7 Estudios cinéticos	44
4.3.8 Estudios de difusión.....	45
4.4 Evaluación de los parámetros químicos para la elución de Cd.....	46
4.4.1 Efecto del tipo de eluyente.....	46
4.4.2 Evaluación de la concentración de HNO ₃ en la desorción del Cd.....	47
4.4.3 Evaluación del tiempo de contacto en el proceso de desorción del Cd	48
4.4.4 Pruebas de reusabilidad del HBA	49
4.5 Evaluación de una muestra sintética	50
4.6. Caracterización estructural.....	51
4.6.1 Microscopia electrónica de barrido.....	51
4.6.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	52
4.6.3 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles	53
5.Conclusiones	54
6. Perspectivas	56

7. Referencias..... 58

Índice de Tablas

Tabla 1	Ejemplos de hidrogeles empleados para la remoción de contaminantes presentes en medios acuosos	11
Tabla 2	Factores controlables y niveles asociados.....	28
Tabla 3	Porcentaje de extracción de Cd con diferentes agentes extractantes ...	33
Tabla 4	Matriz de diseño y resultados del diseño factorial 2^4	34
Tabla 5	ANOVA del diseño 2^4	35
Tabla 6	Análisis estadístico de la influencia del tiempo de hinchamiento	36
Tabla 7	Constantes de las diferentes isothermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich) del proceso de extracción de Cd..	42
Tabla 8	Capacidad de diferentes hidrogeles empleados para la remoción de Cd presentes en medios acuosos	43
Tabla 9	Parámetros termodinámicos obtenidos en el proceso de adsorción de cadmio empleando un HBA	44
Tabla 10	Constantes de los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden	44
Tabla 11	Constantes de difusión intraparticular del modelo de Weber & Morris ...	45
Tabla 12	Porcentajes de desorción de Cd	47

Índice de Figuras

Figura 1	Clasificación de los hidrogeles	9
Figura 2	Polimerización a granel	12
Figura 3	Polimerización en solución	13
Figura 4	Polimerización de Injerto a un soporte, (A) Injerto a, (B) Injerto desde y (C) Injerto a través de	14
Figura 5	Polimerización por radiación, (A), Sistema antes de la aplicación de UV, (B) Formación de radicales libres a partir de la ionización del agua y (C) Formación de cadenas poliméricas debido a los radicales de los monómeros	15
Figura 6	Polimerización por radicales libres	16
Figura 7	Extracción líquido-líquido	27
Figura 8	Metodología para la elaboración de HBA a partir de acrilamida	28
Figura 9	Porcentaje de adsorción de diferentes hidrogeles al ser sometidos a distintos tiempos de hinchamiento	37
Figura 10	Influencia de la concentración de HCl sobre la adsorción de Cd	38
Figura 11	Especiación de Cd en presencia de cloruros en el medio elaborado con el programa MEDUSA	39
Figura 12	Influencia de la cantidad de HBA sobre la adsorción de Cd	40
Figura 13	Influencia de la cantidad de HBA y el tiempo de contacto sobre la adsorción de Cd	41
Figura 14	Modelos cinéticos de adsorción. (A) <i>pseudo</i> -primer orden; (B) <i>pseudo</i> -segundo orden	45
Figura 15	Modelo de difusión intrapartícula Weber & Morris	46
Figura 16	Evaluación de la concentración de HNO ₃	48
Figura 17	Evaluación del tiempo de contacto para la desorción de Cd	49
Figura 18	Ciclos de reutilización del HBA	50
Figura 19	Microfotografías (A) HSB, (B) HBA (C) Hidrogel del experimento 1	51
Figura 20	Espectros FTIR. (A) Agente extractante (A336), (B) Hidrogel modificado (HBA), (C) Hidrogel sin modificar (HSB)	52
Figura 21	Porcentaje de hinchamiento de diversos hidrogeles elaborados	53

Introducción

El agua potable es un recurso de vital importancia para el desarrollo de vida en el planeta. No obstante, en años recientes, las actividades antropogénicas han ido en aumento, lo que ha propiciado que se generen grandes volúmenes de contaminantes, que posteriormente se vierten en diferentes cuerpos receptores de agua, entre los más comunes y peligrosos, se encuentran los metales pesados. Estos últimos, son de especial preocupación debido a su naturaleza tóxica y cancerígena.

Dentro de los metales pesados, el cadmio (Cd) ha experimentado un incremento en su concentración debido en gran medida a los diversos procesos que lo involucran entre los cuales se encuentra la minería, la fundición, la producción de anticorrosivos, estabilizadores, pigmentos, producción de baterías níquel-cadmio y fertilizantes fosfatados. La exposición a este contaminante puede estar relacionada con enfermedades cardiovasculares graves, tales como hipertensión, formación de cálculos renales, enfermedades óseas y bioacumulación en el hígado y los riñones. Debido a esto, en México, NOM-001-SEMARNAT-2017 establece que el límite permisible es de $400.00 \mu\text{g L}^{-1}$ en descargas de aguas residuales en el desagüe, ríos, arroyos y canales. En consecuencia, la eliminación del Cd en medios acuosos es una tarea de suma importancia.

Actualmente, algunas de las técnicas convencionales y modernas empleadas para eliminar y recuperar metales pesados del agua incluyen al intercambio iónico, ósmosis inversa, precipitación química, tratamiento electroquímico, electrodiálisis, filtración por membrana, flotación y adsorción, siendo esta última una de las más utilizadas para la eliminación de metales pesados, debido a que presenta una alta eficiencia, fácil operación, buena reversibilidad y bajo costo. Sin embargo, pese a que se han estudiado diversos adsorbentes que contienen carbono, sílice, polímeros, materiales naturales, etc., aún continúa la investigación sobre adsorbentes innovadores y eficaces que permitan la remoción del Cd.

Dentro de los estos posibles adsorbentes se encuentran los hidrogeles modificados, que han demostrado ser un método emergente para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas y de fácil aplicación.

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se desarrolló un hidrogel modificado útil para la separación selectiva de Cd en medios acuosos. Este está constituido por poliacrilamida como base polimérica, Aliquat 336 como agente modificante y persulfato de amonio como iniciador.

1. Antecedentes

En los últimos años, la acelerada urbanización e industrialización ha propiciado la inserción de una amplia gama de contaminantes en el medio acuático, tales como los metales pesados (Dong y et al., 2019). Se ha demostrado en múltiples estudios que sus efectos nocivos pueden ocasionar la muerte, por ejemplo, en 2019 cerca de 2 millones de personas perdieron la vida a causa del consumo de agua y alimentos contaminados con metales pesados de acuerdo con la OMS (Organización Mundial de la Salud) (WHO, 2016), lo anterior debido a su naturaleza persistente, toxicidad y tendencia a bioacumularse tal y como se describe a continuación (Sankhla et al., 2016).

1.1 Metales pesados y tóxicos

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (EPA) los metales pesados son un grupo de elementos de alto peso molecular y densidad en comparación con el agua (Fisher & Gupta, 2024). Por otro lado, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) relaciona únicamente a estos como aquellos elementos con una elevada densidad, sin embargo, el conocimiento de esta propiedad contribuye poco a la predicción de los efectos biológicos de los metales, especialmente porque los estos contaminantes o sus aleaciones no son, en la mayoría de los casos, las especies reactivas con las que tienen que lidiar los organismos vivos (Duffus, 2002). Pese a esto, el término “metal pesado”, se ha utilizado en diversas publicaciones y legislaciones para hacer referencia a aquellos metales o metaloides que se asocian con la contaminación, toxicidad potencial o ecotoxicidad.

Para subsanar esta confusión, la IUPAC sugiere utilizar el término “metal tóxico” para definir a los metales que puedan representar daños para el organismo (Duffus, 2002). De este modo, el nivel de toxicidad se ve influenciado por diversos factores (ATSDR, 2019), tales como el tipo, la forma de los iones y compuestos, así como la concentración de estos en el medio (Rangel, 2017).

Por esta razón, existen ciertos metales pesados que a bajas concentraciones son fundamentales para la supervivencia humana, como el Fe, el Zn, el Cu y el Mn, aunque pueden convertirse en metales tóxicos en concentraciones más altas. Por ejemplo, al ingerir una cantidad superior a los 40 mg L^{-1} de Fe se producen diversos efectos adversos en el organismo (Bustamante Cristancho, 2011) que pueden abarcar desde un malestar estomacal, vómitos y diarrea, hasta convulsiones y la muerte, esto claro a dosis extremas de los cientos o miles de miligramos (NIH, 2023). No obstante, no todos los metales

pesados cumplen una función biológica, ya que algunos tienen la habilidad de incidir en el cuerpo humano y de forma similar, inducir la toxicidad en el organismo. Por ejemplo, el Pb, tiene la capacidad de disminuir la fertilidad, además de causar daños en el sistema renal, mientras que el Hg puede producir ceguera, sordera y demencia. Algunas otras especies como el As, puede conducir al desarrollo de daño cerebral y cáncer de piel (Fisher & Gupta, 2024; Li et al., 2019). Si bien todos los contaminantes antes mencionados resultan perjudiciales, existen algunos otros como el Cd, que poseen un nivel de peligrosidad superior, tal y como se detalla a continuación.

1.2 Cadmio

El Cd es considerado como uno de los metales pesados más peligrosos (Mahajan et al., 2022, Wu et al., 2020), ya que a partir de una concentración de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ representa un riesgo para la salud (ATSDR, 2023). Algunos de los efectos adversos que puede ocasionar este contaminante son el desarrollo de enfermedades renales, linfocitosis, cáncer de pulmón, atrofia testicular y vómitos (Li et al., 2019). Aunado a esto, el Cd está catalogado como un carcinógeno de categoría I (ATSDR, 2016), al ser un precursor de tumores y cáncer (Liu et al., 2024; Rehman et al., 2018). Ejemplo de esto fue corroborado por Waalkes (2003), quien al llevar a cabo una investigación acerca de la exposición del Cd en animales, observó que, al inhalar dicha sustancia, se producían carcinomas de pulmón, mientras que, en el caso de una ingestión, se desarrollaba cáncer de próstata.

Otras de las características que convierte al Cd en un contaminante peligroso es su buena movilidad en medios acuáticos (Kaličanin, 2009), su alta estabilidad y facilidad de formar complejos estables con el CN^- y el NH_3 (Khan et al., 2022, Mahajan et al., 2022). Aunado a esto, en los últimos años la concentración de Cd en el medio ha ido en aumento, estimándose de 900 a 3600 toneladas liberadas (UNEP, 2010), y si bien su inserción puede ser a través de fuentes naturales como volcanes o erosión (Khan et al., 2022), el crecimiento exponencial en su concentración puede atribuirse a los diversos procesos industriales que lo involucran, como lo son la producción de baterías, PVC, diversas aleaciones, pigmentos, producción de fertilizantes, barras de control para reactores nucleares, refinación de gasolina, entre otras (Khan et al., 2022).

Debido a esto, la presencia del Cd en medios acuosos se vuelve una problemática recurrente, dependiendo de la fuente de origen. Por ejemplo, en aguas residuales de la industria farmacéutica y hospitalaria se han registrado en concentraciones de 1.54 mg L^{-1}

(Nanda et al., 2011), 2.90 mg L⁻¹ (Ahmad & Mirza, 2018), y 35.80 mg L⁻¹ (Lokhande et al., 2011), atribuidas principalmente a la presencia de heces de pacientes, reactivos de laboratorio, detergentes, desinfectantes y ciertos fármacos y sus metabolitos (Baranyika et al., 2023; Deguenon et al., 2022).

Por otro lado, en efluentes industriales de producción de baterías, se han reportado concentraciones de hasta 7.00 mg L⁻¹ (Kheriji et al., 2015). En el agua de desecho de la producción de tintes utilizados para la producción de pigmentos, se encontraron concentraciones de 23.30 mg L⁻¹ y 32.80 mg L⁻¹ (Lokhande et al., 2011; Turner, 2019). La industria petroquímica también contribuye a la presencia de Cd en el agua, en concentraciones de 25.40 mg L⁻¹ debido a su presencia en el petróleo (Lokhande et al., 2011; Nova et al., 2020), mientras la industria galvanoplástica ha alcanzado concentraciones de hasta 28.65 g L⁻¹, ya que se emplea como material de recubrimiento (Mainier et al., 2011).

Esta diversidad de fuentes y concentraciones pone en evidencia la importancia de monitorear y gestionar adecuadamente la contaminación por Cd en los sistemas acuáticos industriales y municipales, propiciando que sea necesario establecer límites máximos permisibles para este, algunos organismos como la OMS o la EPA han establecido dicho límite entre 5 y 20 µg L⁻¹ en agua potable (Kaličanin, 2009), mientras que en México la NOM-001-SEMARNAT-2017, establece que el límite es de 400 µg L⁻¹ en descargas de aguas residuales en el desagüe, ríos, arroyos y canales (DOF, 2018). Por lo que, en función de garantizar que el Cd se encuentre a dichas concentraciones es necesario emplear métodos de tratamiento aguas y efluentes contaminados. No obstante, muchas de las técnicas comúnmente empleadas en el tratamiento de agua, se focalizan en la eliminación de bacterias patógenas, parásitos y virus (Ocampo-Rodríguez et al., 2022).

Debido a esto, se han empleado técnicas especializadas como, la precipitación química (Islamoglu et al., 2006) la osmosis inversa (Kheriji et al., 2015), el intercambio iónico (Pehlivan et al., 2006) con la finalidad de llevar a cabo la eliminación de Cd. Por ejemplo, Pehlivan et al. (2006) utilizaron una resina de intercambio catiónico (Dowex 50W) para recuperar el 97.02% de Cd de una matriz que contenía diversos iones metálicos como Pb, Cd, Cu, Zn y Ni en concentraciones de 100 mg L⁻¹. Islamoglu et al. (2006) emplearon la precipitación química para tratar efluentes de una industria galvanoplástica, mediante la formación de complejos de Cd con sulfuro de sodio en medio ácido con lo que fue posible

recuperar el 98.90% cuando se tenía una concentración inicial de 6.70 g L^{-1} , en presencia de Zn, Cu y Ni. En todos los casos anteriores se empleó absorción atómica en para la determinación del Cd.

Por otro lado, se han empleado membranas compuestas de poliamida en procesos de ósmosis inversa y nanofiltración para recuperar un 99.00% de diversas especies de Cd presentes en medio (CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y CdCl_2). Este método se aplicó a un efluente de producción de pilas cuya concentración inicial era de 7.00 mg L^{-1} mediante una determinación potenciométrica (Kheriji et al., 2015). Así mismo, otra de las técnicas que ha sido ampliamente utilizada es la adsorción, la cual se caracteriza por ser eficiente, de fácil operación y de bajo costo (Khan et al., 2020).

1.3 Adsorción

El proceso de adsorción se lleva a cabo cuando un analito es eliminado por un sólido (adsorbente) sin que se tenga la generación de subproductos nocivos (Pooresmaeil & Namazi, 2020).

Generalmente en este proceso se ven involucrados tres pasos principales, en primer lugar, el transporte del analito presente en la solución hacia la superficie del adsorbente, posteriormente la adsorción sobre la superficie y finalmente la difusión. Asimismo, debido a que esta técnica es a menudo un proceso reversible, suele ir acompañado de un paso de elución, lo que permite la regeneración del sólido, facilitando su reutilización y potenciando su rentabilidad para el tratamiento de medios acuosos (Chai et al., 2021).

Otro beneficio que ofrece esta técnica es la capacidad de utilizar una variedad de materiales adsorbentes. Entre ellos se encuentran las resinas poliméricas (Simonescu et al., 2020), los hidróxidos dobles laminares (LDH por sus siglas en inglés) (Feng et al., 2022), minerales arcillosos (Sim et al., 2009), quitosano (Alyasi et al., 2020), celulosa (M'barek et al., 2022), almidón (Xie et al., 2021), alginato de sodio (Li et al., 2023), carbón activado (Aniagor et al., 2021), entre otros. Como se puede observar, es posible desarrollar materiales con propiedades y características específicas acorde al analito de interés, tal y como se demostró en un estudio de Ramutshatsha-Makhwedzha et al. (2022), donde se modificó carbón activado obtenido de cáscara de plátano con Al_2O_3 y quitosano para mejorar las interacciones electrostáticas. Este adsorbente logró remover un 92 % del Cd presente en

un efluente de una planta de tratamiento de aguas en África, partiendo de concentraciones iniciales de 2.30 mg L⁻¹ y 4.10 mg L⁻¹.

Además, Ahmad & Mirza (2018) lograron eliminar el 75 % del Cd de un efluente de un hospital médico en India, que inicialmente contenía 4.10 mg L⁻¹ y 2.90 mg L⁻¹ de Pb y Cd, respectivamente, al modificar quitosano con Fe₂O₃. Por otro lado, Zhou et al. (2018) sintetizaron un LDH modificado con Mg(II) el cual alcanzó una remoción del 95.42 % de Cd en medio ácido, comenzando desde una concentración inicial de 30 mg L⁻¹, incluso en presencia de Cu, Pb y Ca. Además, Sim et al. (2009) modificaron bentonita con ácidos húmicos para adsorber 180 mg L⁻¹ de Cd en medio básico. Simonescu et al. (2020), por otro lado, emplearon resinas quelantes en medio ácido logrando eliminar el 80 mg L⁻¹ de Cd.

Es importante mencionar que, si bien, la investigación sobre adsorbentes que permitan la eliminación de Cd ha permitido el desarrollo de materiales altamente eficaces, es necesario continuar explorando con otro tipo de adsorbentes como los hidrogeles, los cuales presentan propiedades fisicoquímicas diversas, estructurales y de reusabilidad (Mok et al., 2020).

1.4 Hidrogeles y su clasificación

Un hidrogel es una estructura polimérica de redes entrecruzadas con una gran capacidad de hinchamiento que facilita la accesibilidad a los diversos sitios de adsorción (Beaugeard et al., 2020). Además, su estructura flexible les permite ser moldeados, mientras que los diversos grupos funcionales que los conforman (-COOH, -NH₂, -SO₃H, -OH) ayudan en la interacción con los diversos compuestos de interés con la finalidad de que se lleve a cabo el proceso de adsorción (Zhang et al., 2021).

Las propiedades y características de un hidrogel dependerán de diversos factores como su naturaleza y composición tal y como se muestra en la Figura 1.

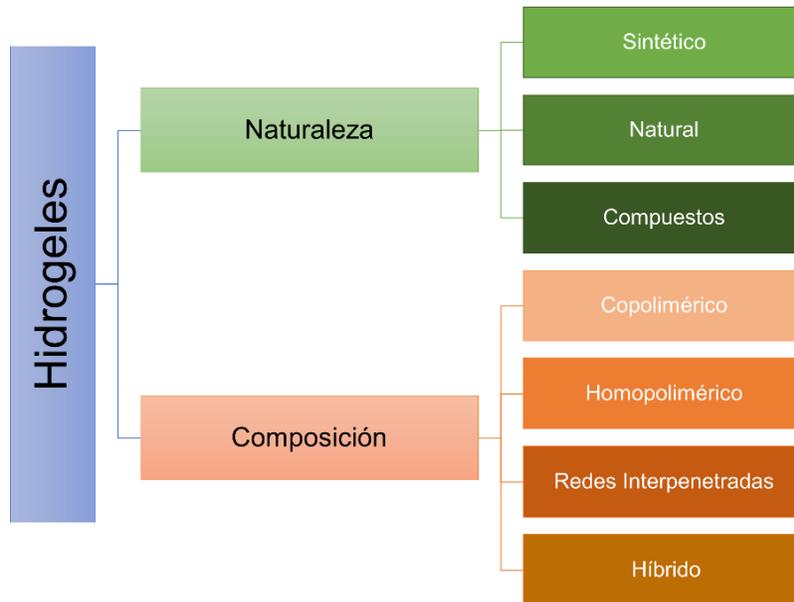


Figura 1.- Clasificación de los hidrogeles (Ullah et al., 2015)

1.4.1 Clasificación de acuerdo con su naturaleza

En general, los hidrogeles se pueden preparar a partir de monómeros naturales, sintéticos, o bien la combinación de ambos. Por una parte, los materiales naturales, regularmente presentan biodegradabilidad y baja toxicidad (Kaczmarek et al., 2020); mientras que los materiales sintéticos suelen ser de naturaleza hidrofóbica y químicamente más fuertes en comparación con los de monómeros naturales. La resistencia mecánica que presentan estos últimos da como resultado una tasa de degradación lenta lo que magnifica su durabilidad (Tao et al., 2021). Asimismo, es frecuente la utilización de materiales compuestos, que constituyen una combinación de polímeros sintéticos y naturales.

1.4.2 Clasificación de acuerdo con su composición polimérica

- **Hidrogeles homopoliméricos:** son materiales formados por una sola especie de monómero. Los homopolímeros pueden tener una estructura esquelética reticulada dependiendo de la naturaleza del monómero y de la técnica de polimerización (Ahmed, 2015).
- **Hidrogeles copoliméricos:** formados por dos o más monómeros que pueden polimerizarse formando cadenas de composición aleatoria o bloques. Este tipo de

hidrogeles puede sintetizarse si se desea mejorar o incorporar en el material una propiedad específica de uno de los monómeros, como por ejemplo un carácter hidrófilo, o bien, una sensibilidad a un pH específico, entre otros (Ramirez et al., 2016).

- **Hidrogeles de tipo red interpenetrada** es una clase importante de estos materiales ya que poseen propiedades mecánicas más rígidas y resistentes, esto debido a que se encuentran conformados por componentes poliméricos sintéticos y/o naturales independientes. El proceso de formación de la red se consigue sumergiendo un hidrogel prepolimerizado en una solución de monómero y un iniciador de la polimerización, lo que permite obtener matrices relativamente densas (Ahmed, 2015; Ullah et al., 2015).
- **Hidrogeles híbridos (HB)** son aquellos que además de presentar una fase orgánica (constituida por las cadenas de polímeros entrecruzados), cuentan con una fase inorgánica con la que pueden interactuar físicamente (ejemplo: mediante enlaces de hidrogeno) o bien, químicamente formando una nueva estructura lo cual le permite tener propiedades diferentes a otros tipos de hidrogeles. El proceso de obtención más común de estos hidrogeles es a partir de una polimerización por adición, en la que se utiliza como medio una suspensión acuosa de la fase inorgánica (Ramirez et al., 2016).

1.5 Aplicación de los hidrogeles

Los hidrogeles han sido empleados en el campo de la agricultura para realizar una liberación prolongada de NH_4^+ y K^+ con la finalidad de aumentar la retención de la humedad del suelo, reducir la lixiviación de los herbicidas y fertilizantes, así como el estrés de las plantas, etc. Por otro lado, en la medicina, se ha empleado en el desarrollo de dispositivos médicos que imiten el funcionamiento de diversos órganos (El Sayed, 2023).

Otra de las aplicaciones que tiene este tipo de materiales es la eliminación de compuestos tóxicos presentes en solución acuosa, los cuales han sido modificados con diversas partículas con la finalidad de aumentar su capacidad de adsorción (Van Tran et. al. 2018). Algunas de estas modificaciones se muestran en la Tabla 1, donde se observa que la capacidad de adsorción máxima puede ser de hasta 602 mg g^{-1} y una posibilidad de reutilización de hasta 10 ciclos.

Tabla 1.- Ejemplos de hidrogeles empleados para la eliminación de metales pesados presentes en medios acuosos.

Hidrogel	Metal objetivo	q_e^a (mg g ⁻¹)	t_e^b (min)	pH ^c	No. Ciclo ^d	Ref.
Alginato de calcio embebido en óxido de grafeno modificado con polietilenimina	Cd(II)	181.00	360	5.00	5	(Arshad et al., 2019)
	Pb(II)	602.00	360	5.00	5	
	Hg(II)	374.00	360	5.00	5	
Alginato/ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico	Cd(II)	91.20	300	4.00-6.50	10	(Z. Wang et al., 2020)
	Pb(II)	116.40	300	4.00-6.50	10	
Poliacrilamida modificada con etilendiamina	Cd(II)	14.00	20	4.50	3	(Kasgöz et al., 2003)
	Pb(II)	182.00	20	4.50	3	
	Cu(II)	76.00	20	4.50	3	
Celulosa modificada con hidroxiapatita	Cd(II)	1.025×10^{-4}	60	-	-	(Wong et al., 2021)
	Pb(II)	0.059	60	-	-	
	Cu(II)	1.24	60	-	-	
	Fe(II)	3.77	60	-	-	
	Zn(II)	0.039	60	-	-	
Alginato modificado/Oxido de grafeno	Pb(II)	369.60	40	5.50	5.00	(Zhang et al., 2022)
	Cu(II)	124.10	40	5.50	5.00	
Quitosano/poliacrilamida/ ácido α -ceto glutárico	Cu(II)	72.40	90	5.00	5.00	(Zhao et al., 2021)
	Pb(II)	61.40	90	5.00	5.00	
	Zn(II)	51.90	90	5.00	5.00	

^aCapacidad máxima de adsorción, ^bTiempo de equilibrio, ^cValor (o rango) de pH en el que se produce la adsorción máxima, ^dNo. De ciclos de reutilización.

Uno de los principales desafíos en el uso de hidrogeles es la falta de selectividad (Maity et al., 2021), por lo que se han explorado diversas rutas de síntesis con el objetivo de obtener materiales con propiedades específicas como selectividad y reusabilidad, reconociendo que

la capacidad para interactuar con otros compuestos está directamente relacionada con el tipo de polimerización empleado en la fabricación del hidrogel (Ahmed, 2015).

1.6 Métodos de síntesis de los hidrogeles

La elaboración de los hidrogeles depende de la relación entre sus diversos componentes ya que desempeñan un papel crucial en el control de sus características. En la síntesis típica de estos materiales, el monómero reacciona con un agente entrecruzante para formar la estructura tridimensional que facilita la interacción con los analitos en sitios activos, manteniendo el entrecruzamiento dentro de un 80 %. Además, algunos procesos de síntesis incluyen el uso de un agente iniciador que regula la velocidad de polimerización, con una proporción típica entre iniciador y monómero que varía entre 0.40/100 y 1/100 (Zhang et al., 2021). Algunos de estos métodos de síntesis se describen con más detalle a continuación.

1.6.1 Polimerización a granel

La polimerización a granel (Figura 2) es la técnica más sencilla y se lleva a cabo añadiendo un iniciador al monómero puro en estado líquido sin disolvente. La reacción se inicia por calentamiento o radiación originando una mezcla más viscosa (Youssef, 2019). La polimerización se ajusta a la forma fija del recipiente de reacción cuando se produce la solidificación (Bath & Kandagor, 2014). Encontrando como desventajas del proceso una tasa de conversión oscila en menos del 80.00% (Youssef, 2019), debido al aumento en la viscosidad del medio, lo que dificulta la agitación, la eliminación de calor y el procesamiento (Umoren et al., 2022).

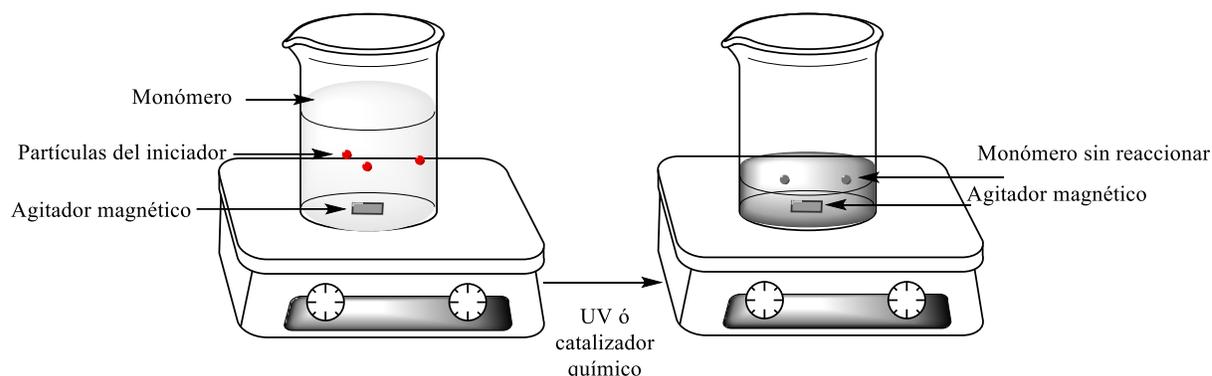


Figura 2.- Polimerización a granel (Youssef, 2019).

1.6.2 Polimerización en solución/entrecruzamiento

En este proceso la reacción de polimerización ocurre en un medio solvente (p. ej., agua, alcohol bencílico, alcohol etílico o mezclas hidroalcohólicas), que se elige cuidadosamente de acuerdo con la compatibilidad química de los monómeros que reaccionan (Bath & Kandagor, 2014; El-Husseiny et al., 2022). La polimerización ocurre rápidamente y debido a que la solución producida tiene un espesor reducido la agitación de la mezcla de reacción se vuelve más rápida, por lo que se consigue una mayor conducción y disipación del calor (El-Husseiny et al., 2022), lo que minimiza las reacciones secundarias y hace posible una polimerización homogénea (Bath & Kandagor, 2014). Esta se inicia mediante irradiación UV o mediante un sistema iniciador redox, y los hidrogeles formados deben ser lavados con el agua destilada para eliminar los monómeros, agente entrecruzante, e iniciador sin reaccionar, así como los oligómeros, el polímero soluble y otras impurezas (Ahmed, 2015).

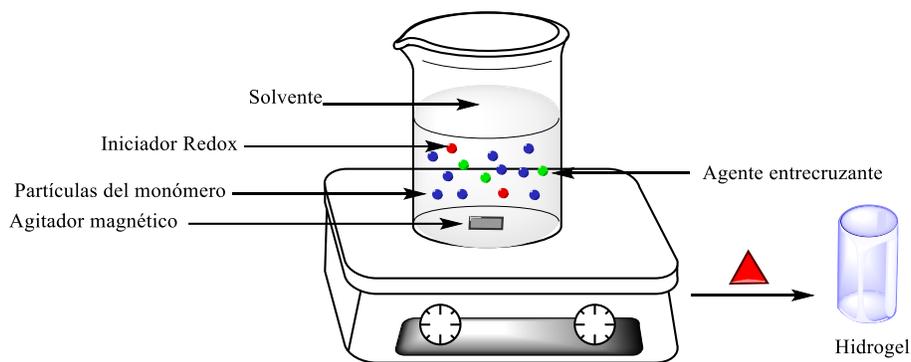


Figura 3.- Polimerización en solución (Ahmed, 2015).

1.6.3 Injerto a un soporte

El injerto es un proceso de modificación que introduce otros monómeros o polímeros sobre una superficie más fuerte (por ejemplo, una cadena polimérica primaria) lo que da como resultado un copolímero modificado con propiedades funcionales combinadas (Ahmed, 2015; Purohit et al., 2023). Existen tres posibilidades para la realización de dicha técnica:

- (A) **Injerto a:** Como se ilustra en la Figura 4A, en este tipo de inserción las cadenas de polímero preformadas se unen a la superficie del sustrato mediante un enlace covalente sin implicar ninguna reacción de polimerización. Mayoritariamente dicha unión se produce a través de una reacción entre los grupos funcionales terminales de las cadenas poliméricas y los sitios reactivos compatibles que se producen de

forma arbitraria en la superficie del sustrato. Este tipo de modificación se considera del tipo sencilla ya que la inserción se puede dar en un solo paso.

(B) **Injerto desde:** En dicha técnica, se generan sitios activos sobre la superficie del sustrato a partir de iniciadores químicos, UV o bien plasma, lo que propicia la formación de radicales libres sobre la superficie y la adición gradual de monómeros sobre esta como se observa en la Figura 4B.

(C) **Injerto a través de:** Como se ilustra en la Figura 4C, ese es otra técnica para crear cadenas laterales específicas. En esta un monómero de menor peso molecular se copolimeriza mediante radicales libres con un macromonómero con un grupo funcional afín que se encuentra sobre el sustrato. Y es sobre el tipo de grupo funcional terminal del macromonómero que se determina la adición de cadenas homogéneas o heterogéneas

En resumen, el procedimiento de "injerto" implica unir cadenas prepolimerizadas a polímeros principales con grupos terminales reactivos (Suresh et al., 2021).

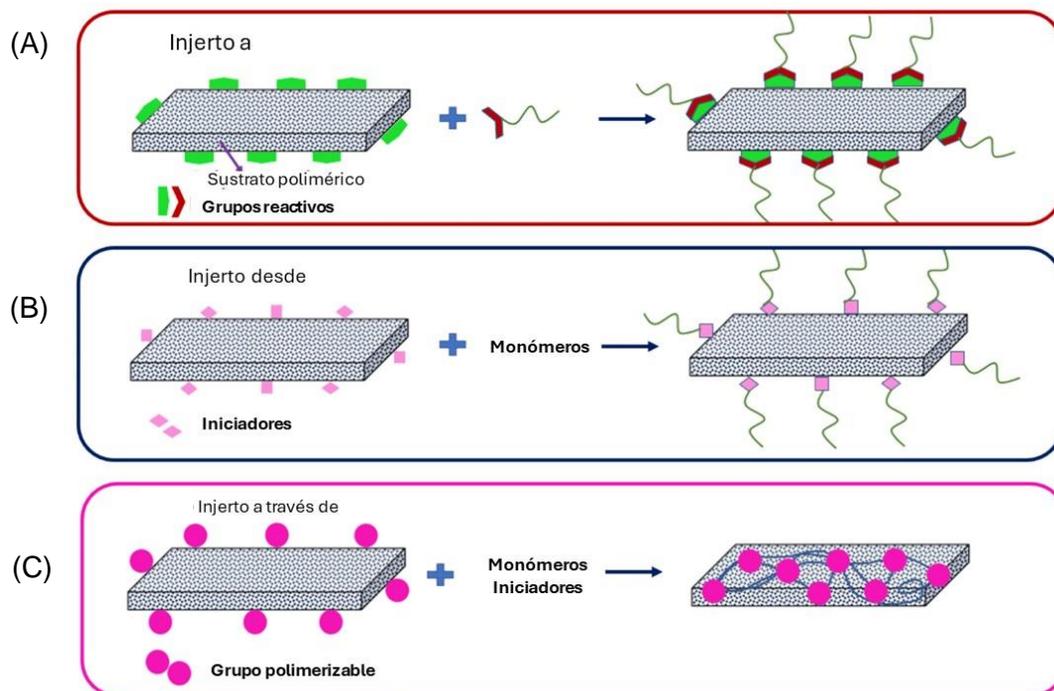


Figura 4.- Polimerización de Injerto a un soporte, (A) Injerto a, (B) Injerto desde y (C) Injerto a través de (Suresh et al., 2021).

1.6.4 Polimerización por radiación

En una polimerización por radiación se tiene un medio donde no se aplica ningún estímulo energético, manteniéndose una concentración baja de oxígeno (Figura 5A), posteriormente se lleva a cabo la absorción de rayos UV (Figura 5B), lo que permite la formación de radicales libres a partir de la ionización del agua, esto propicia que los radicales energéticos se transfieren a las moléculas del monómero, permitiendo la formación de las cadenas poliméricas (Figura 5C) (Ghobashy, 2018). La principal ventaja de la radiación sobre la iniciación química es la producción de hidrogeles relativamente puros y libres de iniciador (Ahmed, 2015).

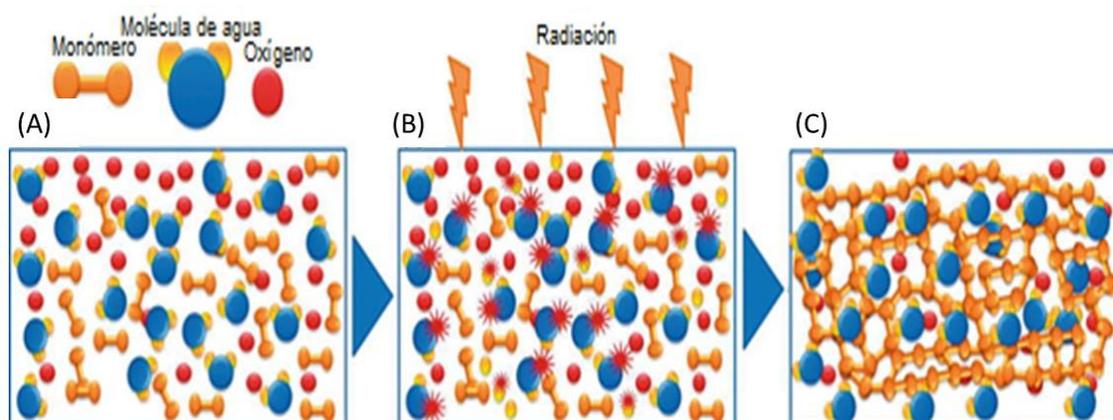


Figura 5.- Polimerización por radiación, (A), Sistema antes de la aplicación de UV, (B) Formación de radicales libres a partir de la ionización del agua y (C) Formación de cadenas poliméricas debido a los radicales de los monómeros (Ghobashy, 2018).

1.6.5 Polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres (Figura 6), es aplicada a monómeros como vinil-lactamas, amidas o acrilatos (Kaczmarek et al., 2020). En esta técnica, el proceso de polimerización consiste en la formación sucesiva de bloques, conformados por monómeros, esto debido a la alta reactividad de los radicales libres, obtenidos a través de diferentes mecanismos, generalmente a partir de moléculas iniciadoras. Una vez que el radical está formado, estos se empiezan a propagar añadiendo unidades de monómero, con lo que la cadena polimérica presenta un crecimiento constante (Orakdogen & Okay, 2006). Esta forma de polimerización es la más utilizada en la elaboración de hidrogeles empleados en la remoción de metales pesados (Zhang et al., 2021).

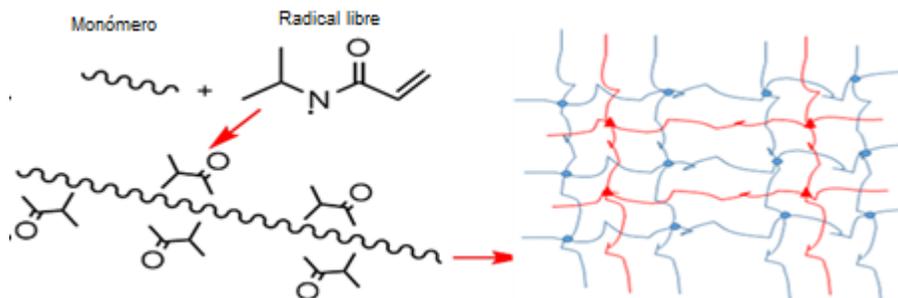


Figura 6.- Polimerización por radicales libres (Ramírez et al., 2016).

Como se puede menciono anteriormente, las diferentes posibilidades de elaboración de un hidrogel permiten diversas morfologías y propiedades por lo que es necesario realizar una caracterización del material (Su, 2013). Algunas de las técnicas empleadas para este fin son microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja y la determinación de algunas propiedades como se describe a continuación.

1.7 Técnicas de caracterización

1.7.1 Microscopia electrónica de barrido

El análisis morfológico de los materiales se puede realizar a través la microscopia electrónica de barrido (SEM), donde a partir de la obtención de imágenes con magnificaciones de hasta un millón, es posible caracterizar la superficie de los materiales, incluyendo el tamaño de las porosidades que estos posean. La construcción de estas imágenes se realiza a través de un haz de electrones, que, al entrar en contacto con la superficie del material analizado, desencadena la liberación de electrones secundarios que son captados por un detector (Alqaheem & Alomair, 2020).

1.7.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

De igual manera, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica rápida y ampliamente utilizada en la determinación de estructuras moleculares y la dilucidación de sus diversos constituyentes. La obtención del espectro infrarrojo se realiza en la región media ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) debido a que aquí la mayoría de los compuestos presentan una absorción; los grupos funcionales absorben entre $4000-1400\text{ cm}^{-1}$, mientras que la región dactilar se encuentra entre $1400-400\text{ cm}^{-1}$ (Pakzad et al., 2019).

1.7.3 Capacidad de hinchamiento

El análisis de las propiedades físicas en los materiales poliméricos abarca una amplia gama de características, entre las que influyen la viscosidad, la elasticidad y la rigidez. En el caso específico de los hidrogeles, el hinchamiento es de suma importancia, ya que esta depende del grado de reticulación, sus propiedades mecánicas y la tasa de degradación del material (Sievers et al., 2020).

El hinchamiento de un hidrogel se determina comparando la masa del hidrogel en estado seco con la masa del hidrogel una vez hidratado, como se explica en la Ecuación 1:

$$\text{Porcentaje de hinchamiento (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde W_s y W_d son los pesos del hidrogel hinchado y seco respectivamente.

1.7.4 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es la relación entre la capacidad de adsorción y la concentración de la fase líquida (Zhang et al., 2021), por lo que su construcción ofrece una evidencia importante para explicar el comportamiento adsorbente y el analito de interés. Generalmente se emplean tres modelos de adsorción convencionales: Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich.

- **Isoterma de Langmuir**

La isoterma de Langmuir describe la formación de una monocapa de adsorbato (molécula retenida) en la superficie del adsorbente, en este caso, el hidrogel. El modelo supone que los sitios activos son idénticos y equivalentes, en los cuales no existe interacción ni efectos entre las moléculas adsorbidas, incluso entre sitios adyacentes, además de que las energías de adsorción son uniformes y no existe la posibilidad de migración del adsorbato en la superficie (Foo & Hameed, 2010). Considerando estas suposiciones, la isoterma de Langmuir se puede obtener a partir de la Ecuación 2:

$$q_e = \frac{q_m K_C C_e}{1 + K_C C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}), K_C es la constante de afinidad de la isoterma de

Langmuir ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio en solución (mg L^{-1}).

En consecuencia, y mediante un reordenamiento matemático de la Ecuación 2 se puede linealizar la expresión (Ecuación 3), lo cual posibilita la construcción de una gráfica de q_e^{-1} contra C_e^{-1} , obteniéndose así la isoterma de Langmuir mediante los datos obtenidos experimentalmente (Foo & Hameed, 2010).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_C C_e} \quad \text{Ecuación 3}$$

De este modo, es posible calcular el valor de q_m a partir de la ordenada al origen y el valor de K_L con la pendiente de la recta. De igual manera, el modelo de Langmuir posibilita la determinación del factor de separación R_L , (Ecuación 4). Dicho valor es representativo de la naturaleza de la adsorción, si este refleja un valor mayor a 1 se tendrá un proceso de adsorción no favorable, si es igual a 1 lineal, entre valores de 0 y 1 favorable y si es igual a 0, irreversible (Foo & Hameed, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_C C_{max}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde C_{max} es la concentración más alta del analito empleada en el proceso de adsorción (Qu et al., 2012).

- **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich se aplica a sistemas heterogéneos en los que se considera un sistema de adsorción reversible y en el que no se encuentra limitado a la formación de una monocapa, sino más bien a un proceso de adsorción multicapa en el que los sitios de unión más fuertes se ocupan primero y la cantidad adsorbida es la suma total de todos los sitios (Foo & Hameed, 2010). La ecuación de Freundlich (Ecuación 5) también puede ser linealizada aplicando logaritmos naturales en ambos lados (Ecuación 6), y graficando $\ln q_e$ en el eje Y y $\ln C_e$ en el eje X es posible construir el modelo (Khayyun & Mseer, 2019).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde K_F es la constante de afinidad de la isoterma de Freundlich ((mg g⁻¹)(L g⁻¹) y n^{-1} es un parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción (Chen, 2015). En el caso de un valor de n^{-1} mayor que 0, se tiene una adsorción favorable, a valores mayores a 1 desfavorable, e irreversible cuando es igual a 1 (Al-Ghouti & Da'ana, 2020) mientras que la capacidad máxima puede ser determinada mediante la Ecuación 7 (Shahbeig et al., 2013).

$$K_F = \frac{q_m}{C_{max}^{1/n}} \quad \text{Ecuación 7}$$

- **Modelo de Dubinin-Radushkevich**

El modelo de Dubinin-Radushkevich, es utilizado para distinguir entre los procesos de adsorción físicos y químicos (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Asume que la adsorción está relacionada con el llenado del volumen de los poros en lugar de la adsorción capa por capa en las paredes de los poros (Hu & Zhang, 2019). Su forma no lineal (Ecuación 8) y linealizada (Ecuación 9) se muestran a continuación:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde q_{max} representa la capacidad máxima teórica de adsorción β es una constante relacionada con la energía libre de adsorción (mol² kJ²) y ε es el potencial de Polanyi (kJ mol⁻¹). La expresión linealizada permite construir dicho modelo a partir de graficar $\ln q_{max}$ en el eje Y contra ε^2 en el eje X calculando ε con la Ecuación 10:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Para calcular el valor de β se emplea la pendiente de la regresión lineal del modelo, lo que a su vez se emplea para estimar el valor de la energía libre de adsorción (E) (kJ mol⁻¹) (Ecuación 11) utilizada para distinguir el tipo de proceso de adsorción que está tomando lugar. Cuando la magnitud de E es inferior a 8 kJ mol⁻¹, el proceso de adsorción que se está llevando a cabo es de naturaleza físico (fisorción), mientras que a valores superiores el proceso de adsorción es químico (quimisorción) (Hu & Zhang, 2019).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

Ecuación 11

1.7.5 Parámetros termodinámicos

Por otro lado, otra forma de obtener más información respecto de las interacciones del adsorbato y el adsorbente es partir de la obtención de los parámetros termodinámicos (Naseem, 2023), y esta puede realizarse a partir de la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 12)

$$\ln K_p = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Ecuación 12

Donde ΔS es el cambio de entropía ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), la cual nos permite predecir como son los cambios en la superficie del adsorbente. T es la temperatura absoluta en Kelvin (K) y K_p es la constante de equilibrio obtenida (McQuarrie & Simon, 1998). ΔH es la entalpía la cual indica si el proceso se lleva a cabo de forma endotérmica o exotérmica al mismo tiempo que permite saber si el proceso se lleva a cabo de forma física o química (Pérez et. al., 2011). Tanto la entalpia como la entropía pueden ser determinadas por la pendiente e intersección al graficar $\ln K_p$ vs T^{-1} .

Por otro lado, la energía libre de Gibbs (ΔG) nos permite conocer la espontaneidad del proceso, a valores negativos se considera que el proceso es espontaneo, mientras que a un valor positivo el sistema necesita un aporte energético para que se lleve a cabo (Bermeo & Abril, 2021). Su determinación se puede realizar con la Ecuación 13 (McQuarrie & Simon, 1998).

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

Ecuación 13

Donde K_p es la constante de equilibrio evaluada a diferentes temperaturas con la finalidad de conocer la relación que presentan el metal adsorbido (C_F) y la concentración del metal al equilibrio en la solución (C_e) (Ecuación 14)

$$K_p = \frac{C_F}{C_e}$$

Ecuación 14

1.7.6 Estudios cinéticos

De igual forma, algunos otros estudios que contribuyen al entendimiento de los hidrogeles como materiales adsorbentes, son los estudios cinéticos, utilizando principalmente los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden los cuales son modelos empíricos que proporcionan información respecto a la velocidad y capacidad de adsorción, mientras que otros modelos como el de Weber & Morris permiten la comprensión de otros aspectos relacionados con la cinética de adsorción y los mecanismos de transferencia de masa (Wang & Guo 2020).

- **Modelo de pseudo-primero orden**

El modelo de pseudo-primero orden considera que la velocidad de reacción es directamente proporcional al cambio de concentración, siendo la primera ecuación de velocidad para la adsorción en un sistema líquido basado en la capacidad de un sólido (Reyes, 2023) y se expresa como (Ecuación 15):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde k_1 es la constante de pseudo-primero orden (min^{-1}), q_t (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción a un tiempo t y q_e es la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}). Los valores numéricos de k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la ecuación de pseudo-primero orden (Ecuación 16), la cual es utilizada para el análisis cinético de los datos experimentales (Castro et. al., 2013).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación 16}$$

El modelo de pseudo-primero orden asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del analito del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (Castro et. al., 2013).

- **Modelo de pseudo-segundo**

De forma similar al modelo anterior, el modelo de pseudo-segundo orden desarrollado por Ho y McKay, relaciona el mecanismo de adsorción con una reacción química, pero de segundo orden, en donde la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros

activos del adsorbente y la velocidad de adsorción es controlada por procesos fisicoquímicos (Bermeo & Abril, 2021).

La ecuación de pseudo-segundo orden está dada por (Ecuación 17):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde k_2 es la constante de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Los valores numéricos de k_2 y q_e son obtenidos de la forma lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden (Ecuación 18) (Castro et. al., 2013):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 18}$$

Con la gráfica de la relación del tiempo con la concentración del sorbato en función del tiempo ($t q_t^{-1}$) contra tiempo (t), se obtiene q_e^{-1} y $k_2^{-1} q_e^2$ a partir del valor de la pendiente y el intercepto respectivamente (Bermeo & Abril, 2021).

- **Modelo cinético de difusión intraparticula**

Y finalmente el modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber & Morris (1963) es un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato-adsorbente. Dicho modelo supone que el material adsorbente posee una estructura porosa homogénea, por lo que el transporte del soluto se da a través de la estructura interna de los poros (Bermeo & Abril, 2021) y se expresa como (Ecuación 19):

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde q_t es la concentración adsorbida en el momento t , k_i es la constante de velocidad de difusión intraparticular y C (algunas veces representada como I) es la intersección cuyo valor está relacionado con el espesor de la capa límite del adsorbente (Aranguri-Llerena & Reyes-Lázaro, 2019).

Según Weber & Morris los sistemas modelados pueden interpretarse de tres formas posibles (Wu et al., 2009):

1. Si al graficar q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) se obtiene una línea recta que pasa sobre el origen, se tendrá un proceso de difusión exclusivamente intraparticular.
2. Si la representación de q_t vs $t^{0.5}$ obtiene múltiples secciones, se tiene un proceso de difusión que involucra 2 o más procesos, donde, el primero está gobernado por la adsorción externa, el segundo por la difusión intraparticular y el tercero el equilibrio
3. Finalmente, si el grafico obtenido es una línea recta que no pasa por el origen, y la constante obtenida a partir del valor de la intersección con el eje es positiva, indica que ocurre una adsorción rápida.

Como se pudo observar, las propiedades y aplicaciones de un adsorbente dependen principalmente de su composición y estructura. En el caso de los hidrogeles, estas características se encuentran dadas por sus constituyentes (monómeros y entrecruzantes utilizados) y el método de polimerización empleado en su síntesis, por lo que, en este trabajo se muestran los resultados concernientes al desarrollo de un hidrogel diseñado para la adsorción selectiva de Cd.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar un hidrogel modificado para la eliminación selectiva de Cd en medios acuosos mediante la incorporación de un agente extractante.

2.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar mediante extracciones líquido-líquido el agente extractante que permita la remoción selectiva del Cd.
- Diseñar, evaluar y caracterizar un hidrogel modificado que permita llevar a cabo la eliminación de Cd presente en muestras acuosas.
- Aplicar el hidrogel modificado en muestras sintéticas

3. Metodología

3.1 Evaluación del agente extractante

Para la selección del agente extractante se realizó una extracción líquido-líquido poniendo en contacto 5 mL de una fase acuosa de 5 mg L⁻¹ de Cd(NO₃)₂·4H₂O (Alyt) en 1 mol L⁻¹ de HCl (36.5-38.0%, J.T. Baker) con 5 mL de una solución orgánica de keroseno (J.T. Baker) con 0.10 mol L⁻¹ del agente extractante (cloruro de trioctilmetilamonio (Aliquat 336®, Aldrich) y óxidos de trialquilfosfina (CYANEX® 923, Cytec) por un lapso de 30.00 minutos (Figura 7).

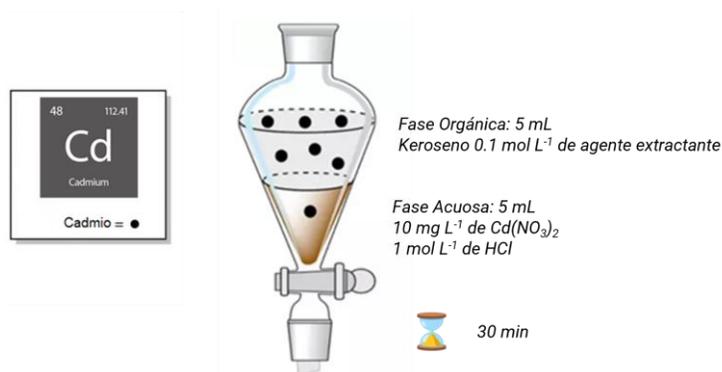


Figura 7.- Extracción líquido-líquido (Técnicas de laboratorio, 2022)

3.2 Síntesis del hidrogel

La síntesis del hidrogel blanco (sin modificar, HSB) se realizó disolviendo acrilamida (400-2000 mg, Sigma-Aldrich 99.00%) como base monomérica y N,N'-metilenbisacrilamida, (16-80 mg, Sigma-Aldrich 99.50%) como material entrecruzante en 5 mL de etanol comercial. Una vez realizado lo anterior se adicionó persulfato de amonio (16-160 mg, Sigma-Aldrich) para iniciar la reacción de polimerización a una temperatura de 65 °C. Para la síntesis del hidrogel modificado (HBA) se realizó el mismo procedimiento y una vez transcurridos 20 min del inicio de la polimerización se adicionó el agente extractante seleccionado previamente (120-400 mg) disuelto en 3 mL de etanol comercial. En ambos casos el calentamiento se mantuvo por un intervalo de 18 h. Finalmente, los hidrogeles obtenidos, se enfriaron a temperatura ambiente, filtraron y lavaron con agua desionizada para ser secados a 65 °C por 6 h y triturados para su posterior utilización (Figura 8) (Igarashi et al., 2004).

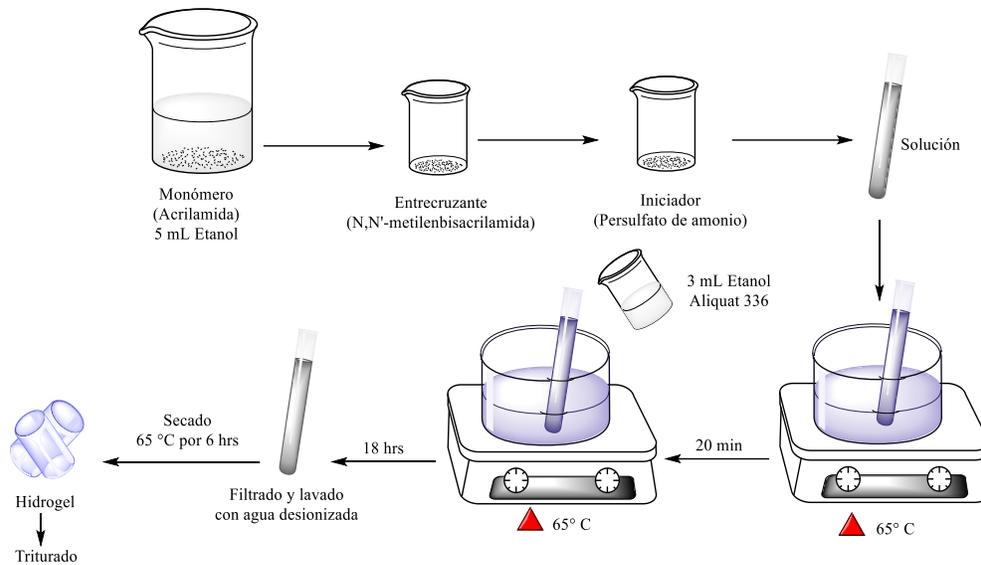


Figura 8.- Metodología para la elaboración de HBA a partir de acrilamida (Igarashi et al., 2004)

Para determinar la composición óptima del HBA, se llevó a cabo un diseño factorial 2^4 con cuatro variables de control (cantidad de monómero, entrecruzante, iniciador y agente extractante) y dos niveles (L_1 y L_2), tal y como se muestra en la Tabla 2. El análisis de datos se realizó mediante el programa Minitab 17.

Tabla 2.- Factores controlables y niveles asociados.

Factor	Descripción	Niveles	
		L_2 (% m v ⁻¹)*	L_1 (% m v ⁻¹)*
A	Cantidad de monómero	5.00	2.50
B	Entrecruzante	1.00	0.20
C	Iniciador	2.00	0.20
D	Agente extractante	5.00	1.50

*Volumen total de trabajo es de 8 mL de etanol comercial

3.3. Evaluación del hidrogel para la adsorción de Cd

La evaluación de los hidrogeles obtenidos se realizó mediante un sistema batch con 10 mg de hidrogel en 10 mL de una solución de 5 mg L⁻¹ de Cd en 1 mol L⁻¹ de HCl por un intervalo de 4 h obteniéndose así la cantidad de metal adsorbida (Ecuación 20).

$$\text{Porcentaje de adsorción (\%)} = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \times 100\% \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Cd en la solución acuosa y C_F es la concentración de Cd en la solución después del proceso de adsorción. La concentración de Cd en las diferentes soluciones se determinó empleando un espectrómetro de absorción atómica en flama Varian SpectrAA880.

Este mismo procedimiento se empleó para optimizar los diversos parámetros químicos que influyen en el proceso de adsorción (concentración de cloruros, masa y tiempo de contacto).

Para la realización de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) y la determinación de parámetros termodinámicos se pusieron en contacto durante 4h, 20 mg del HBA óptimo con una solución de Cd entre 3-750 mg L⁻¹ en 1 mol L⁻¹ de HCl.

Por otro lado, los modelos cinéticos de primer y segundo pseudo orden y el de difusión intraparticular de Weber y Morris fueron determinados empleando una solución de 5 mg L⁻¹ de Cd por un intervalo de tiempo entre 0.25 y 12 h.

En todos los casos los experimentos fueron realizados por triplicado

3.4 Evaluación de los parámetros químicos para la desorción de Cd

La desorción del Cd adsorbido en el HBA se realizó colocando el adsorbente previamente cargado (apartado 3.2), y lavado con HCl 1 mol L⁻¹ con diversos tipos de eluyentes (agua, HNO₃ y EDTA) en concentraciones entre 0.01-1.50 mol L⁻¹ y con tiempos de contacto entre 0.25 y 2 h. El porcentaje de elución fue calculado utilizando la siguiente ecuación (21):

$$\text{Porcentaje de elución (\%)} = \frac{C_{el}}{C_0 - C_F} \times 100\% \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde C_{el} es la concentración de metal eluido.

Este procedimiento (adsorción/elución) fue realizado en diversas ocasiones, con la finalidad de evaluar la reutilización del material.

3.5 Evaluación de la adsorción de Cd en una muestra sintética

Con la finalidad de conocer de qué forma se ve afectada la adsorción de Cd empleado el HBA, se simuló un agua sintética del efluente de un hospital (Ahmad & Mirza, 2018), para lo cual se preparó una solución que contenía 6.29 mg L⁻¹ de Pb, 3.13 mg L⁻¹ de Cd, 1.19 mg L⁻¹ de Cu y 0.090 mg L⁻¹ de Ni; el sistema se preparó en un medio ácido (1 mol L⁻¹ de HCl) para mantener las condiciones establecidas anteriormente.

3.6 Caracterización

3.6.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y Microscopia electrónica de barrido

La caracterización morfológica del HBA se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para lo cual, el HBA se recubrió con una película de oro y se analizó con un equipo JEOL IT-300. Por otro lado para saber si la modificación del HBA fue adecuada se analizó mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT) con un equipo PerkinElmer:Spectrum GX FT-IR System empleando pastillas de KBr.

3.6.2 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles

Para determinar el grado de hinchamiento de los diferentes hidrogeles elaborados, se llevaron a sequedad manteniéndolos a 60 °C por tres días en una estufa Lindberg/Blue M, posterior a esto, se pusieron en contacto 20 mg de cada uno de estos con 5 mL de agua desionizada durante 2 días. Los hidrogeles se recuperaron mediante filtración y el grado de hinchamiento se determinó gravimétricamente utilizando la Ecuación 19 (Kipcak et al., 2014):

4. Resultados

4.1 Evaluación del agente extractante

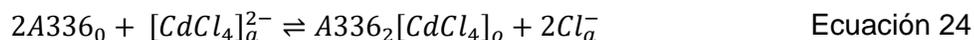
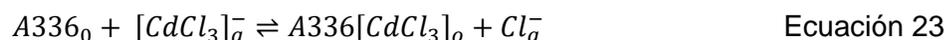
El uso de agentes extractantes en los procedimientos de separación líquido-líquido de iones metálicos es una técnica ampliamente utilizada. Su principio se basa en poner en contacto la solución con iones metálicos (acuosa) con otra fase (orgánica) para que el ión se distribuya entre ambas dependiendo de su solubilidad permitiendo así su extracción (Méndez et al., 2023; Rao et al., 2010).

Considerando lo anterior, y para realizar la elección del extractante que se empleará en la elaboración del hidrogel, se llevaron a cabo extracciones líquido-líquido con Cyanex 923 y Aliquat 336 (A336), dos extractantes afines al Cd (Gupta et al., 2001; Wang et al., 2000). Es importante mencionar que para que la extracción se lleve a cabo, es necesario la formación de clorocomplejos de Cd (Gupta et al., 2001; Wang et al., 2000); esto debido a que al ser el Cyanex 923 un extractante por solvatación puede compartir un electrón a través de un átomo donante (Navarro et al., 2008) (Ecuación 22).



Donde $n = 0,1,2$; L representan al extractante, “o” y “a” refieren a la fase orgánica y a la acuosa, respectivamente (Rodríguez et al., 2005).

Por otra parte, en el caso del A336, el proceso de extracción se lleva a cabo mediante intercambio iónico, en el cual se tiene la posibilidad de una interacción entre el tricloro complejo y el tetracloro complejo de Cd (Ecuación 23 y 24) (Wang et al., 2000):



De acuerdo con la Tabla 3, tanto el Cyanex 923 como el A336 son agentes extractantes adecuados para la eliminación de Cd en medios acuosos. Sin embargo, la incorporación del Aliquat 336 en el hidrogel fue más sencilla debido a su solubilidad en etanol (Mikkola et al., 2006)

Tabla 3.- Porcentaje de extracción de Cd con diferentes agentes extractantes. Condiciones: Fase acuosa, 10.00 mL de solución de 5 mg L⁻¹ de Cd disueltos en medio ácido (1 mol L⁻¹ de HCl); Fase orgánica, 5 mL de solución 0.1 mol L⁻¹ de agente extractante disuelto en keroseno.

Extractante	% de extracción (%)*
Keroseno	-
Cyanex 923	>99.60 (0.70)
Aliquat 336	>99.60 (0.10)

*CV entre paréntesis, n=3 LQ: 0.02 mg L⁻¹ y LD: 0.01 mg L⁻¹

4.2 Síntesis del HBA

Una vez seleccionado el agente extractante, se procedió a estudiar el efecto de los diferentes constituyentes del hidrogel sobre su estructura y cómo esto afecta el porcentaje de adsorción de Cd. Para llevar a cabo este estudio, se utilizó un diseño factorial 2⁴, evaluando cuatro factores: la concentración de monómero (acrilamida), agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida), iniciador (persulfato de amonio) y agente extractante (A336). Los niveles bajo y alto de cada factor, representados como -1 y +1 respectivamente, fueron definidos según la Tabla 2, basados en estudios previos de materiales similares al HBA (Annane et al., 2015; Igarashi et al., 2004; Orakdogan & Okay, 2006).

A partir de esta información, se creó una matriz de 16 experimentos (Tabla 4), utilizando el porcentaje de eliminación de Cd como variable de respuesta observando que los factores seleccionados tienen un efecto significativo en este proceso, con porcentaje de eliminación de Cd entre 4.16% y 98.35%.

Tabla 4.- Matriz de diseño y resultados del diseño factorial 2⁴

Experimento	Cantidad de monómero (% m v ⁻¹)	Entrecruzante (% m v ⁻¹)	Iniciador (% m v ⁻¹)	Agente extractante (% m v ⁻¹)	Eliminación* (%)
1	2.50	0.20	0.20	1.50	04.16 (2.11)
2	5.00	0.20	0.20	1.50	10.16 (8.20)
3	2.50	1.00	0.20	1.50	84.60 (4.92)
4	5.00	1.00	0.20	1.50	78.04 (8.82)
5	2.50	0.20	2.00	1.50	64.45 (4.92)
6	5.00	0.20	2.00	1.50	54.72 (5.53)
7	2.50	1.00	2.00	1.50	85.55 (1.49)
8	5.00	1.00	2.00	1.50	65.93 (8.34)
9	2.50	0.20	0.20	5.00	52.53 (2.44)
10	5.00	0.20	0.20	5.00	55.53 (9.97)
11	2.50	1.00	0.20	5.00	92.56 (4.24)
12	5.00	1.00	0.20	5.00	94.16 (8.49)
13	2.50	0.20	2.00	5.00	34.08 (6.47)
14	5.00	0.20	2.00	5.00	79.35 (4.55)
15**	2.50	1.00	2.00	5.00	98.35 (1.71)
16	5.00	1.00	2.00	5.00	81.90 (7.98)

*CV entre paréntesis, n=3

**Experimento con mejores % de adsorción.

El modelo matemático que representa la eficiencia de eliminación de Cd en la región experimental estudiada se puede expresar mediante la ecuación (25):

$$\begin{aligned} \text{\% de eliminación de Cd} = & 64.8 + 0.2A + 20.4B + 5.8C + 8.8D \\ & - 5.3A * B - 8.0B * C - 2.2 B * D \end{aligned} \quad \text{Ecuación 255}$$

Donde A, B, C y D son los factores codificados adimensionales para la cantidad de monómero (acrilamida), agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida), iniciador (persulfato de amonio) y agente extractante (A336) respectivamente.

En este contexto, se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) con los resultados que se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5.-ANOVA del diseño 2⁴.

Factor	Suma de cuadrados ajustada	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	Valor F	Valor p
A	0.80	1	0.77	0.00	0.96
B	6646.20	1	6646.19	23.88	1.00x10 ⁻³
C	535.70	1	535.67	1.92	0.20
D	1240.20	1	1240.16	4.46	0.068
A*B	457.40	1	457.38	1.64	0.21
B*C	1021.60	1	1021.62	3.67	0.092
B*D	77.20	1	77.24	0.28	0.61
Error	2226.40	8	278.30		
Total	12205.50	15			

Dado que para un nivel de confianza del 95.00% y 16 pruebas factoriales $F_{0.05,1,16}$ es igual a 4.53, todos los efectos con valores superiores a este son significativos, mientras que cuando los valores p son inferiores a 5.00×10^{-2} se cumple la misma norma (Mtaallah et al., 2018). Por lo tanto, según el valor F y p obtenidos en la Tabla 5, la concentración del agente entrecruzante resulta ser estadísticamente significativo y, por lo tanto, el que tiene mayor efecto sobre el porcentaje de eliminación de Cd. Lo anterior se puede deber a que con una mayor concentración de agente entrecruzante, se favorece la estabilidad de los sitios de unión en el hidrogel, creando una estructura tridimensional ideal para el proceso de adsorción (Zhang et al., 2021).

Por otro lado, una mayor cantidad de agente extractante favorece la eliminación del Cd, dado que es el encargado de llevar a cabo el proceso de adsorción, por lo que una mayor disponibilidad de agente extractante implica más sitios de unión disponibles (Annane et al., 2015), mientras que, una mayor concentración de iniciador puede favorecer tanto la velocidad de polimerización como el grado de entrecruzamiento (Zhao et al., 2023).

Finalmente, a partir del diseño experimental se identificó que el mayor porcentaje de eliminación de Cd se obtiene al elaborar el HBA con 2.50% (m/v) de monómero, 1.00%

(m/v) de entrecruzante, 0.20% (m/v) de iniciador y 5.00% (m/v) de agente extractante. Al realizar el experimento confirmatorio bajo estas condiciones óptimas, se logró adsorber un $>99.60 \pm 0.97\%$ de Cd, lo que indica que no existen diferencias significativas con el valor predicho por el diseño de experimentos (99.99%) lo cual confirma la viabilidad de la síntesis.

4.3. Evaluación del hidrogel para la adsorción de Cd

Con la finalidad de conocer las mejores condiciones de adsorción del hidrogel y su capacidad de adsorción se evaluaron diversos parámetros químicos, parámetros termodinámicos y modelos cinéticos tal y como se muestra a continuación.

4.3.1 Efecto del hinchamiento durante la adsorción

Los hidrogeles se hinchan con el tiempo cuando están en contacto con una solución acuosa por lo que se evaluaron diversos intervalos de hinchamiento previo del HBA (0, 5, 12 y 24 h) con la finalidad de observar su efecto en sobre el porcentaje de Cd adsorbido (Figura 9), se puede apreciar que no existe una diferencia significativa entre la cantidad de Cd adsorbida empleando un HBA seco y uno previamente hinchado ($T_{exp} < T_{crit}$; Tabla 6), lo cual podría indicar que la difusión de partículas no es afectada por dicho tratamiento (Lavrentev et al., 2023). Debido a esto, para pruebas posteriores se utilizará el HBA seco.

Tabla 6.- Análisis estadístico de la influencia del tiempo de hinchamiento

Tiempo de hinchamiento (h)	T_{exp}	T_{crit} (dos colas)
0-5	0.30	
0-12	0.74	2.77
0-24	0.41	

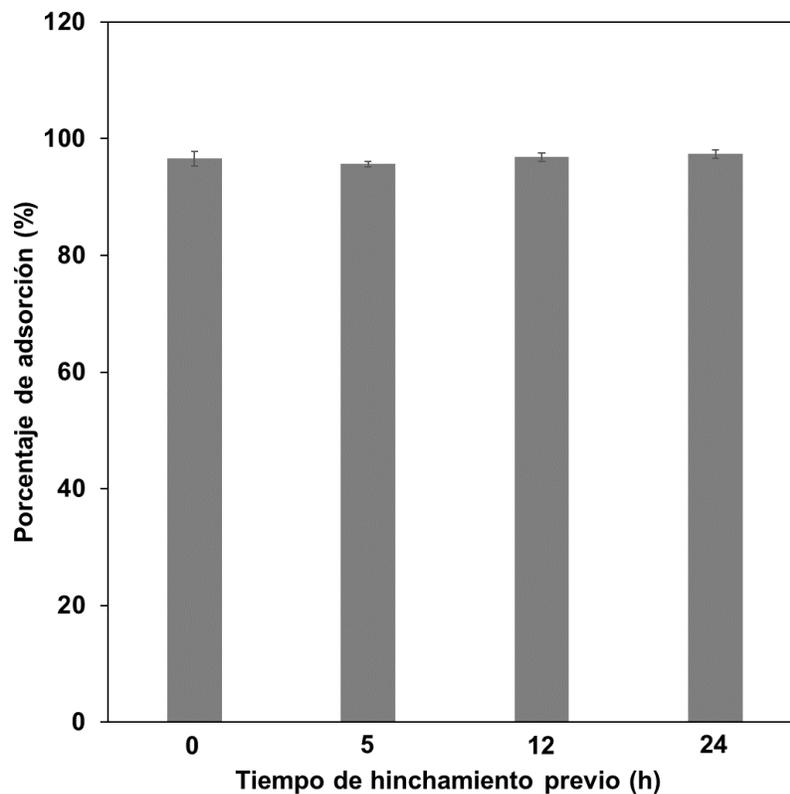


Figura 9.- Porcentaje de adsorción de diferentes hidrogeles al ser sometidos a distintos tiempos de hinchamiento.

4.3.2 Concentración de cloruros

Como se mencionó anteriormente, la presencia de los iones Cl^- en el medio es fundamental para que se pueda llevar a cabo la formación de clorocomplejos de Cd, los cuales interactúan con el A336 que se encuentra inmovilizado en el HBA. Considerando esto se evaluaron diferentes concentraciones de ácido clorhídrico tal y como se muestra en la Figura 10.

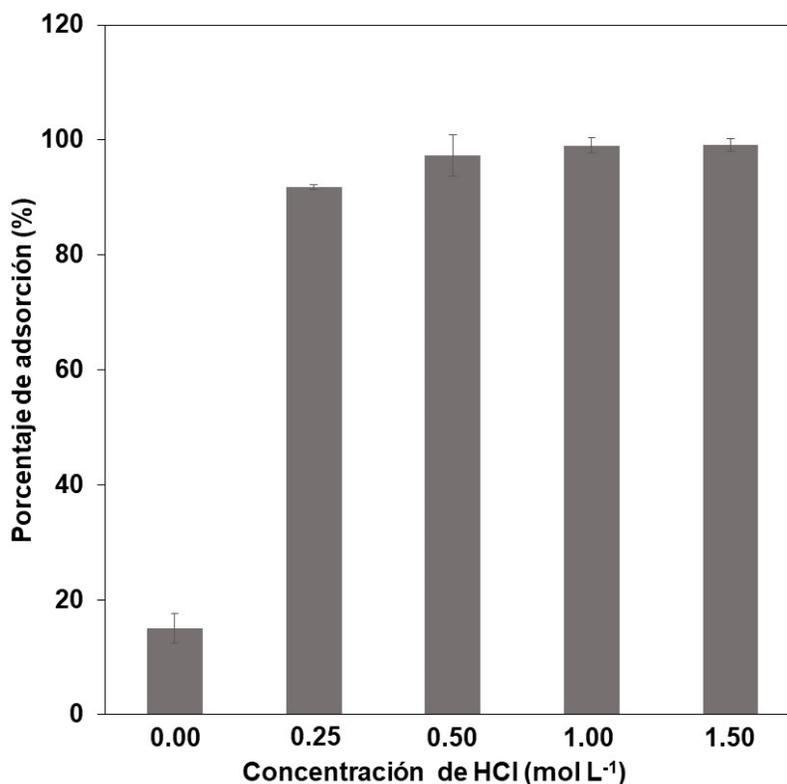


Figura 10.- Influencia de la concentración de HCl sobre la adsorción de Cd. Condiciones de trabajo: 10 mg HBA en contacto con una solución 5 mg L⁻¹ de Cd con 4 h de tiempo de contacto.

Como se puede observar, en ausencia de iones cloruro la adsorción se ve poco favorecida, mientras que a partir de concentraciones de 0.25 mol L⁻¹ se presenta un incremento en el porcentaje de adsorción del 90.00 % el cual aumenta hasta aproximadamente el 100.00 % conforme lo hace la concentración de HCl. Lo anterior se puede explicar a partir de las abundancias relativas en el medio ya que a una concentración de 0.25 mol L⁻¹ se tiene un 5.00 % de CdCl₃⁻ en solución (Figura 11 A), mientras que a una concentración de 1.50 mol L⁻¹ se tiene un 33.00 % de CdCl₃⁻ y un 12.00 % de CdCl₄²⁻ (Figura 11 B). Según el principio de Le-Chatelier, al remover una fracción de cadmio del sistema, se producirá un desplazamiento de las especies para mantener el equilibrio (Ayogu et al., 2020). Esto propiciará la formación de más complejos de cloro con el metal, los cuales desempeñan un papel crucial en el proceso de adsorción (Lerum et al., 2018; Wang et al., 2000).

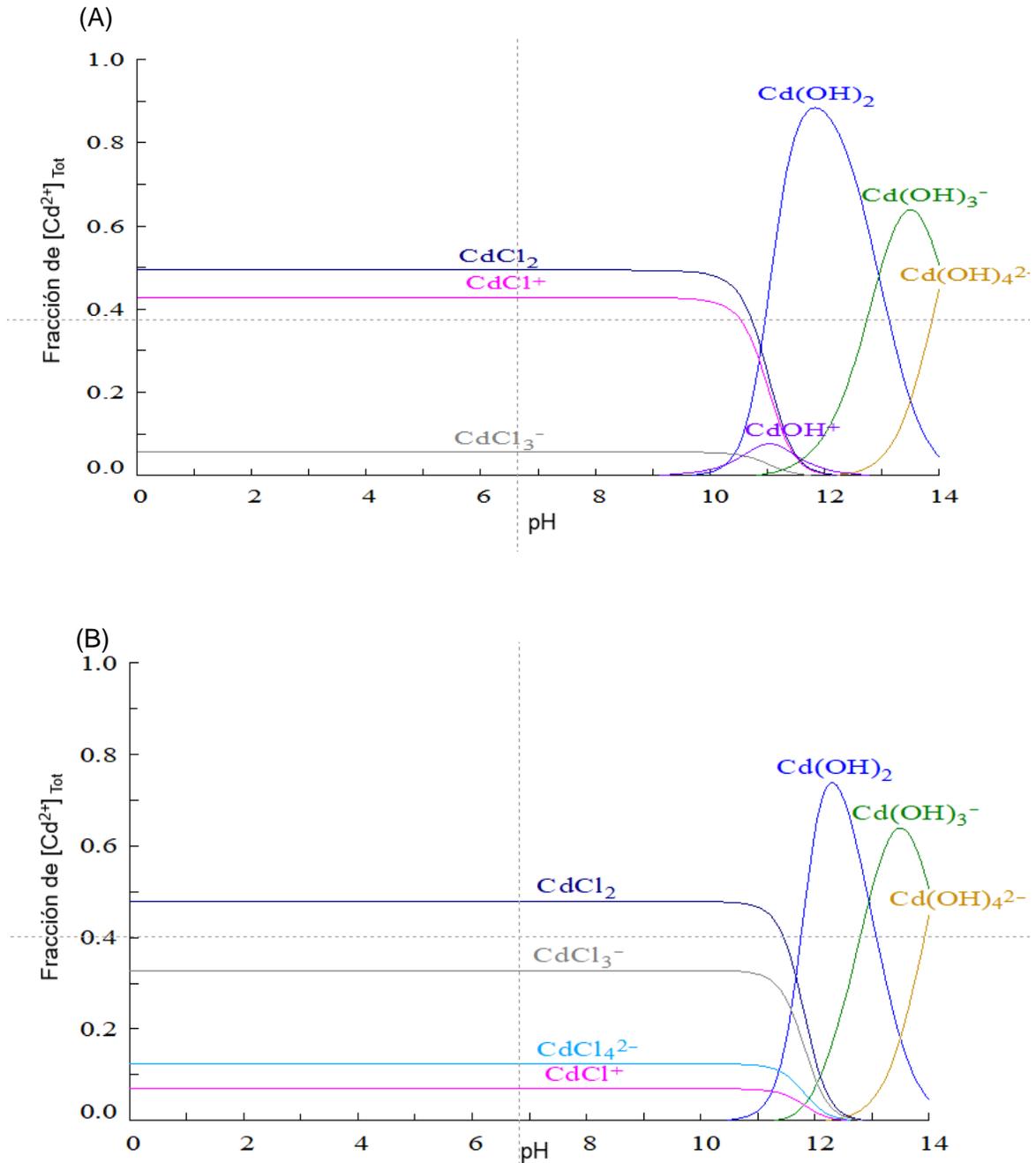


Figura 11.- Especiación de Cd en presencia de cloruros en el medio elaborado con el programa MEDUSA (Puigdomènech, 2010). Condiciones experimentales: (A) 5.00 mg L⁻¹ de Cd en 10.00 mL de una solución 0.25 mol L⁻¹ de HCl, (B) 5.00 mg L⁻¹ de Cd en 10.00 mL de una solución 1.50 mol L⁻¹ de HCl.

Si bien, una concentración de 1.00 mol L^{-1} de HCl permite la adsorción completa del cadmio presente en el medio, para pruebas posteriores se empleará una concentración de 0.25 mol L^{-1} con el objetivo de observar la influencia de los parámetros propuestos.

4.3.3 Efecto de la masa de hidrogel

Al evaluar la cantidad de HBA que se pone en contacto con el Cd (Figura 11) se encontró que a medida que se tiene presente una mayor cantidad de este, el porcentaje de Cd adsorbido aumenta, debido probablemente a que tienen más sitios de unión disponibles (es decir, una mayor cantidad de agente extractante) (Fosso-Kankeu et. al., 2017). Es importante mencionar que con la finalidad de observar si una mayor cantidad de masa afecta el tiempo de adsorción, se realizaron pruebas con 5, 10 y 20 mg para las pruebas posteriores.

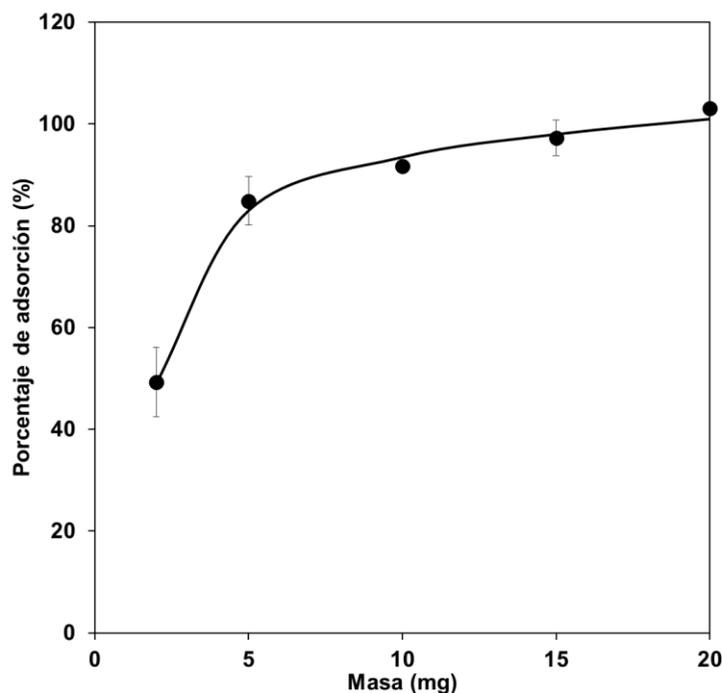


Figura 12.-Influencia de la cantidad de HBA sobre la adsorción de Cd. Condiciones de trabajo: 5 mg L^{-1} de Cd en 0.25 mol L^{-1} de HCl con 4 h de tiempo de contacto.

4.3.4 Efecto del tiempo de contacto

Para conocer la rapidez con la que se lleva a cabo la adsorción del Cd en el HBA se evaluaron diversos tiempos de contacto entre 0.25 y 12 h con tres diferentes masas (5, 10 y 20 mg) (Figura 13). Los datos muestran que con 5 mg solo es posible adsorber un 91.00 % de cadmio en un tiempo de 12 h, mientras que para 10 y 20 mg se obtienen porcentajes similares (91.00 y 93.00 % respectivamente) a partir de los 6 y 0.5 h respectivamente. Dicho comportamiento puede estar relacionado con la cantidad de sitios activos disponibles, ya que, al tener una cantidad mayor de HBA, el área de contacto es mayor lo que acelerará la transferencia de masa y por consiguiente el proceso de adsorción (Montoro-Leal et al., 2020).

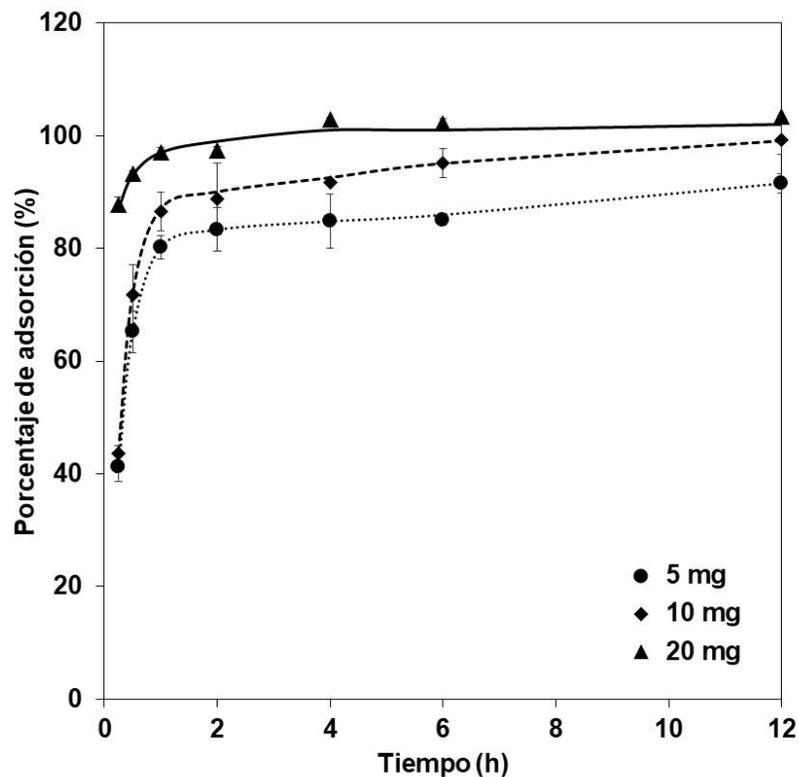


Figura 13.- Influencia de la cantidad de HBA y el tiempo de contacto sobre la adsorción de Cd. Condiciones de trabajo: solución 5 mg L⁻¹ de Cd en 0.25 mol L⁻¹ de HCl.

Según los resultados obtenidos hasta el momento, las mejores condiciones encontradas para cada uno de los parámetros evaluados son una concentración de Cd de 5 mg L⁻¹ en 1 mol L⁻¹ de HCl con 20 mg de HBA y 0.5 h de contacto, lo cual permite tener un proceso rápido y con un menor gasto energético, por lo que se emplearán estas condiciones para

evaluar la desorción del Cd. Sin embargo, es importante mencionar que, si se desea minimizar la cantidad de HBA utilizado en cada análisis, es posible obtener aproximadamente un 99.00 % de adsorción empleando 10 mg del hidrogel con 4 h de tiempo de contacto con la misma concentración de HCl.

4.3.5 Isotermas de adsorción

Para explicar el fenómeno de adsorción se emplearon tres modelos (Langmuir y Freundlich y Dubinin-Radushkevich) obteniendo los datos de la Tabla 7. Se puede observar que los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich ($R^2=0.995$), indicando de que el HBA es un material heterogéneo donde toma lugar una adsorción multicapa el cual es favorable ya que se tiene un valor de n^{-1} de 0.25. La capacidad máxima de adsorción estimada (q_m) fue de 18.43 mg g^{-1} , valor que se encuentra en el rango de lo reportado con otros materiales similares (Tabla 8), demostrando que el HBA puede ser un material competitivo para la adsorción de Cd. Mientras que, con la aplicación de la isoterma de Dubinin-Radushkevich es posible considerar que la adsorción es un intercambio iónico ya que la energía es se encuentra entre 8.00 y $16.00 \text{ KJ mol}^{-1}$ (Bekçi, et al., 2009). Esto concuerda con la naturaleza del agente extractante que se está inmovilizando en el HBA (apartado 4.1)

Tabla 7.- Constantes de las diferentes isotermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich) del proceso de extracción de Cd

Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich		
q_m (mg.g^{-1})	K_C (L.mg^{-1})	R_L	R^2	K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L g}^{-1})$)	n^{-1}	R^2
18.18	0.026	0.05-0.99	0.990	3.43	0.25	0.995
Isoterma de Dubinin Radushkevich						
β ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$)			E (KJ.mol^{-1})			R^2
-0.0076			8.11			0.991

Condiciones de trabajo: concentraciones variables de cadmio entre $3\text{-}750 \text{ mg L}^{-1}$ en 1 mol L^{-1} de HCl, 20 mg HBA y 4 h de agitación con la finalidad de asegurarse que el sistema se encuentra en equilibrio

Tabla 8.- Capacidad de diferentes hidrogeles empleados para la remoción de Cd presentes en medios acuosos.

Hidrogeles	q_e^a (mg g ⁻¹)	t_e^b (h)	pH ^c	Ref.
Celulosa modificada con hidroxapatita	1.02x10 ⁻⁴	10.00	-	(Wong et al.,2021)
Poliacrilamida modificada con etilendiamina	14.00	0.33	4.50	(Kasgöz et al., 2003)
poli(metacrilato de hidroxietilo/ácido maleámico)	16.00	0.50	2.00-4.00	(Wu & Li,2013).
Poliacrilamida modificada con Aliquat 336	18.43	0.50	0.00	Este trabajo
Poli(diacrilato de polietilenglicol)	37.00	0.25	5.00	(Wang et al., 2011)

^aCapacidad máxima de adsorción, ^bTiempo de equilibrio, ^cValor (o rango) de pH en el que se produce la adsorción máxima

4.3.6 Análisis de propiedades termodinámicas

El estudio de las propiedades termodinámicas permite ampliar el conocimiento de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, así como la influencia de la temperatura (Naseem, 2023). La Tabla 9 muestra valores de energía libre negativos y superiores a - 40 KJ.mol⁻¹ lo cual es indicativo de un proceso de adsorción favorable y espontáneo. Por otro lado, un valor de entalpia positivo indica que la adsorción es endotérmica (Pérez et. al., 2011)., mientras que una entropía negativa se puede asociar a una adsorción aleatoria y con baja posibilidad de reversibilidad (Bermeo & Abril, 2021).

Tabla 9.- Parámetros termodinámicos obtenidos en el proceso de adsorción de cadmio empleando un HBA

Temperatura (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
291.00	-19.33	-	-
308.00	-16.06	58.06	-0.13
318.00	-15.97	-	-

Condiciones de trabajo: concentraciones variables de cadmio entre 3.00-750.00 mg L⁻¹ en 1.00 mol L⁻¹ de HCl, 20.00 mg HBA y 360.00 min de agitación con la finalidad de asegurarse que el sistema se encuentra en equilibrio.

4.3.7 Estudios cinéticos

La forma en la que se lleva a cabo la adsorción cambia respecto al tiempo por lo que es necesario realizar diversos estudios cinéticos que permitan su mejor interpretación. Para esto se emplearon diferentes tipos de modelos: de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula.

Como se puede observar tanto en la Figura 14 como en la Tabla 10, los resultados muestran que un modelo de pseudo-segundo orden es el que describe de mejor forma la cinética de adsorción entre el HBA y al Cd. Lo anterior indica que la etapa limitante es la reacción y no la transferencia de masa en el seno de la solución. Esto pone en evidencia una competencia entre una fisisorción y quimisorción debido a la naturaleza del HBA, siendo esta última la que define el proceso (Rasoulpoor et. al., 2020).

Tabla 10.- Constantes de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden

Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g. mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
0.18	6.00x10 ⁻³	0.52	2.06	0.17	0.999

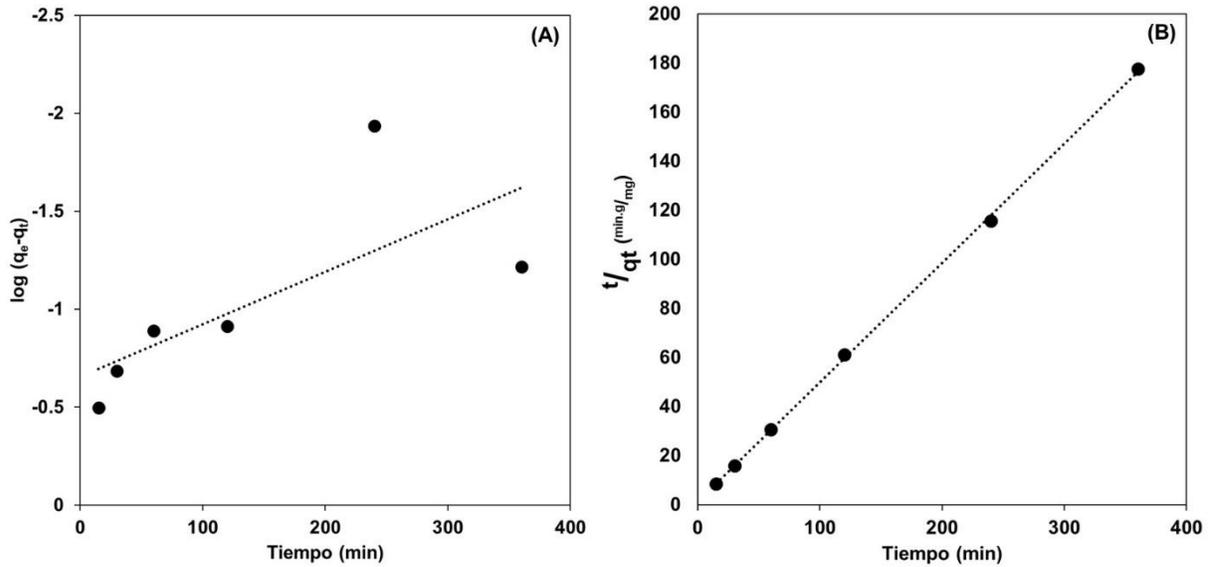


Figura 14.- Modelos cinéticos de adsorción. (A) pseudo-primero orden; (B) pseudo-segundo orden. Condiciones de trabajo: concentraciones variables de cadmio entre 3-750 mg L⁻¹ en 1.00 mol L⁻¹ de HCl, 20 mg HBA y 4 h de tiempo de contacto

4.3.8 Estudios de difusión

El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente y en el cual es posible observar diversos comportamientos. En este sentido, los resultados obtenidos presentaron dos comportamientos lineales (Figura 15), por lo que en la fase inicial (a tiempos bajos) representa un rápido proceso de adsorción sobre la superficie del material mientras que la segunda fase (a tiempos altos) refiere a la difusión de moléculas hacia los sitios de adsorción internos del adsorbente siendo esta la parte limitante del proceso de adsorción ($k_{dif1} > k_{dif2}$), tal y como se observa en la Tabla 11 (Aranguri-Llerena & Reyes-Lázaro, 2019; Wu et al., 2009).

Tabla 11.-Constantes de difusión intraparticular del modelo de Weber & Morris

Núm. de Fase	Parámetros		
	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
1	0.052	1.73	0.962
2	8.40x10 ⁻³	2.04	0.999

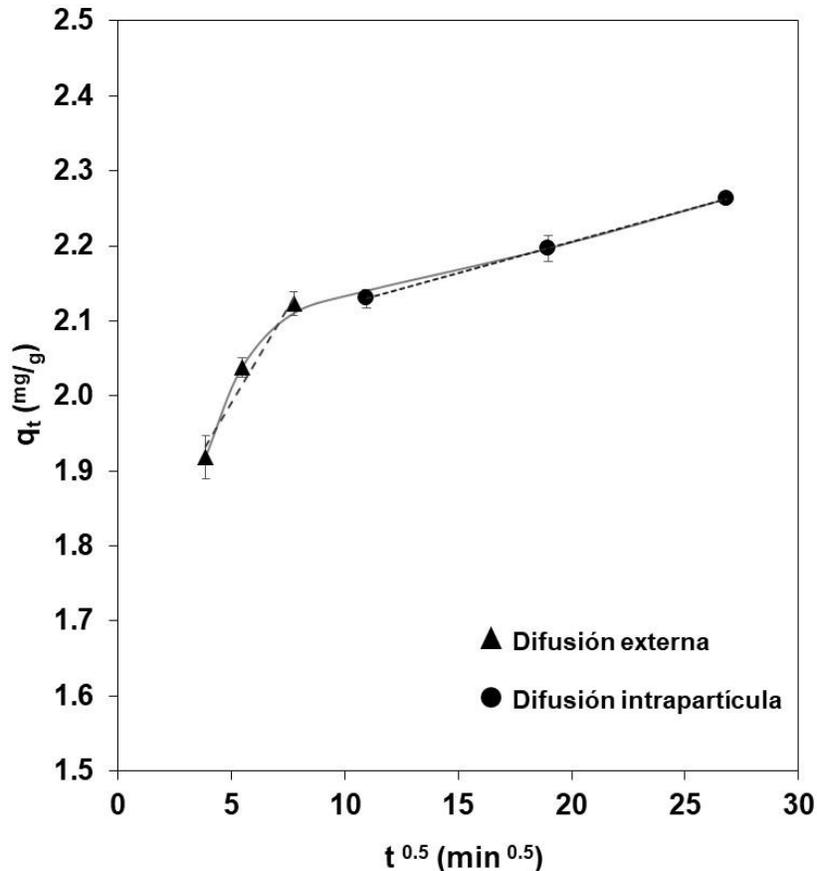


Figura 15.- Modelo de difusión intrapartícula Weber & Morris

4.4 Evaluación de los parámetros químicos para la elución de Cd

4.4.1 Efecto del tipo de eluyente

Con la finalidad de reutilizar el HBA se evaluaron diferentes reactivos que permitan la desorción del Cd tal y como se muestra en la Tabla 12. A partir de los resultados obtenidos, se observa que, con el agua no es posible obtener buenos porcentajes de elución ($35.00 \pm 2.07\%$), sin embargo, con el EDTA es posible recuperar en arriba del 80% del Cd adsorbido. Dicho comportamiento, puede atribuirse a que el EDTA presenta la formación de especies más estables con el Cd que con los iones cloruro ($k_{f\text{ CdEDTA}^{2-}}=16.5$, $k_{f\text{ CdCl}_3^-}=1.5$) (Ringbom 1979) lo que permitiría la recuperación del ion metálico del hidrogel.

Por otro lado, los nitratos saturan al agente extractante debido a que presentan una mayor afinidad a este que los clorocomplejos de Cd (Lerum et al., 2018), y si bien, los porcentajes

de recuperación de Cd son mejores cuando se utiliza EDTA, se observó que el HBA pierde estabilidad durante el proceso de elución lo cual limita el proceso de reutilización del hidrogel por lo que se seleccionó HNO_3 como agente eluyente.

Tabla 12.-Porcentajes de desorción de Cd

Reactivo	Porcentaje de desorción (%)*
Agua	35.00 (2.07)
HNO_3	56.30 (6.14)
EDTA	80.78 (10.50)

Condiciones de adsorción: 20.00 mg HBA en contacto con una solución 5 mg L^{-1} de Cd en 1 mol L^{-1} de HCl con 0.5 min de tiempo de contacto. Condiciones de elución: 10.00 mL de reactivo a 0.10 mol L^{-1} con un tiempo de contacto de 60.0 min.

*CV entre paréntesis

4.4.2 Evaluación de la concentración de HNO_3 en la desorción del Cd

Al evaluar diferentes concentraciones de HNO_3 en el sistema (Figura 16), se observa que un incremento en la cantidad de nitratos en el medio permite intercambiar más clorocomplejos y, por consiguiente, una mayor cantidad de Cd será liberada a la solución (Lerum et al., 2018). Es importante mencionar que, a partir de una concentración 1 mol L^{-1} de HNO_3 es posible recuperar el 80% del cadmio presente en el HBA sin que exista un cambio significativo con el aumento de la concentración, esto se puede atribuir a la baja reversibilidad del proceso de adsorción tal y como lo indican el valor de la entropía (Pérez et. al., 2011). Sin embargo, para la evaluación del tiempo de contacto en la elución se utilizarán 1 mol L^{-1} de HNO_3 .

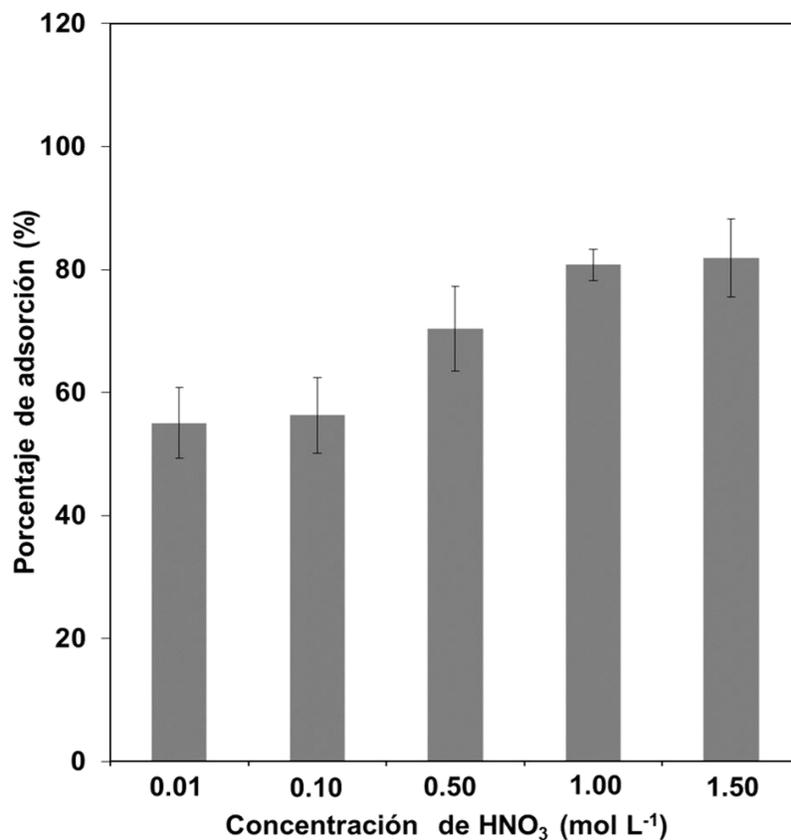


Figura 16.- Evaluación de la concentración de HNO₃ en el proceso de desorción. Condiciones de extracción: 20 mg HBA en contacto con una solución 5 mg L⁻¹ de Cd en 1 mol L⁻¹ de HCl con 0.5 h de tiempo de contacto. Condiciones de elución: 10 mL de HNO₃ con un tiempo de contacto de 1 h.

4.4.3 Evaluación del tiempo de contacto en el proceso de desorción del Cd

Para conocer las mejores condiciones de desorción, se evaluaron diversos tiempos de contacto del HBA con el eluyente (Figura 17). Acorde a los resultados obtenidos se observa que a partir de los 0.5 h se alcanza la máxima desorción de Cd, por lo que se emplea este tiempo para pruebas posteriores.

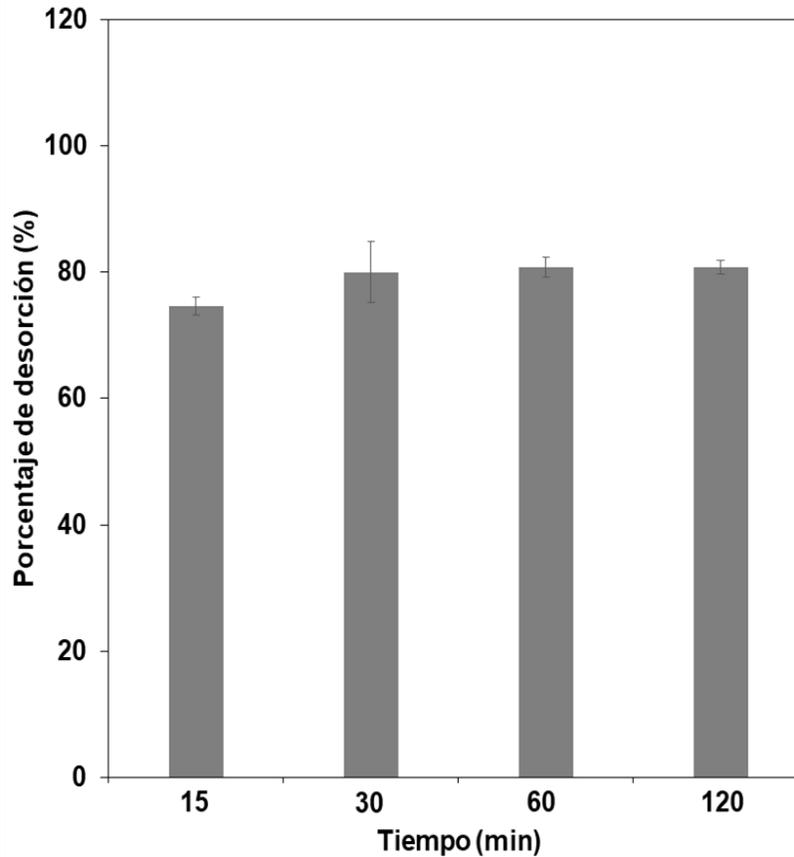


Figura 17.- Evaluación del tiempo de contacto para la desorción de Cd. Condiciones de adsorción: 20 mg HBA en contacto con una solución 5 mg L^{-1} de Cd en 1 mol L^{-1} de HCl con 0.5 h de tiempo de contacto. Condiciones de elución: 10 mL de una solución 1 mol L^{-1} de HNO_3 .

4.4.4 Pruebas de reusabilidad del HBA

A partir de los resultados obtenidos en los estudios de adsorción y elución, se realizaron pruebas para la reutilización del HBA. Para esto, se evaluaron 2 ciclos de adsorción/desorción, encontrando que no existen cambios significativos ya que en promedio se obtuvo un valor del $97.90 \pm 0.73\%$ de adsorción y un $74.52 \pm 6.80\%$ de desorción. Sin embargo, con la finalidad de conocer si a concentraciones superiores de cadmio esto se ve modificado, se evaluó una concentración de inicial de 25 mg L^{-1} de Cd con los resultados que se muestran en la Figura 18. Se puede observar que al igual que en

concentraciones bajas, la cantidad de cadmio adsorbido es la misma en los dos primeros ciclos, mostrando su posible reutilización en estas condiciones.

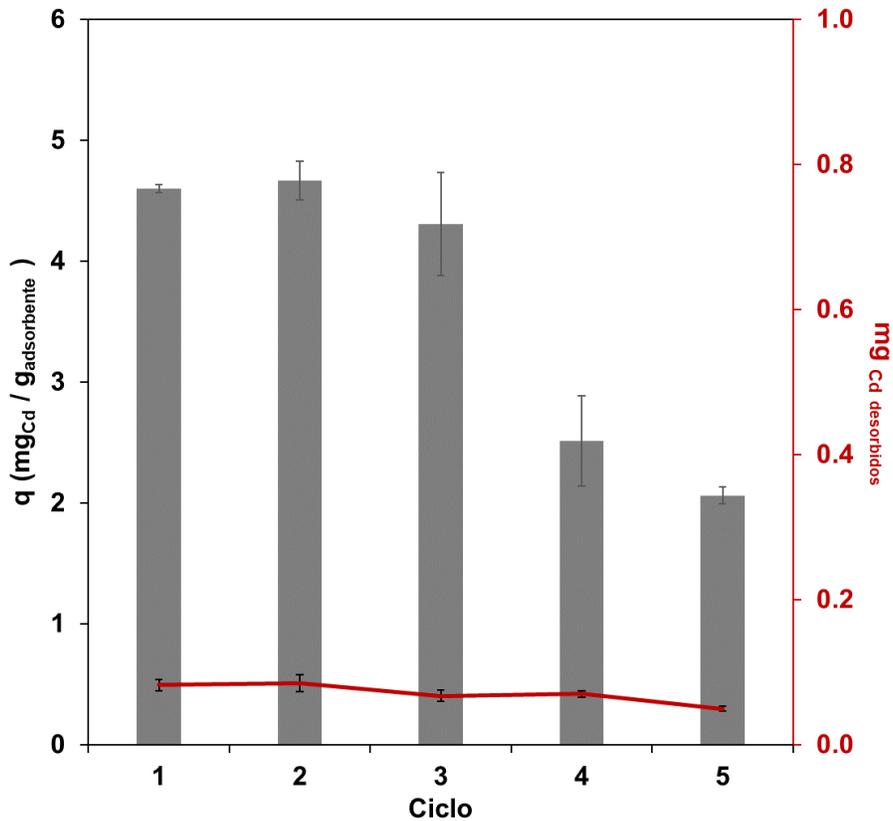


Figura 18.- Ciclos de reutilización del HBA. Condiciones de adsorción: 20 mg HBA en contacto con una solución 25 mg L⁻¹ de Cd en 1 mol L⁻¹ de HCl. Condiciones de elución: 10 mL de una solución 1 mol L⁻¹ de HNO₃.

4.5 Evaluación de una muestra sintética

Para determinar el efecto de la presencia de otros iones metálicos sobre el proceso de adsorción, se empleó el HBA en muestras de agua sintética de un hospital médico (apartado 3.5), observándose un porcentaje de adsorción de Cd de 96.49 ± 1.28 %, mientras que en un sistema ideal (sin presencia de otros iones metálicos), el porcentaje fue de 95.12 ± 0.27 %, lo que indica que no existe una competencia por los sitios activos del HBA. Esto fue corroborado con una $T_{\text{exp } n=3}$ de 0.014, cuyo valor es menor a una $T_{\text{crit}} (2 \text{ g.d.l.})$ de 4.30. Lo anterior demuestra la selectividad del HBA lo cual puede ser atribuido a que el A336 es una

sal cuaternaria de amonio que presenta una mayor afinidad a los clorocomplejos de cadmio que por los otros iones metálicos (Lerum et al., 2018).

4.6. Caracterización estructural

4.6.1 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los hidrogeles se determinó mediante un análisis SEM. La microfotografía concerniente al HSB (Figura 19 A) muestran una superficie con muchas cavidades, que lo caracterizaría como una estructura que no permite la retención de los iones metálicos, mientras que el HBA (Figura 19 B) muestra una estructura gruesa, irregular, con un tamaño de poro promedio alrededor de $13 \mu\text{m}$ lo que podría proporcionar más sitios de adsorción a los iones de metales pesados y mejorar el rendimiento general de la adsorción. Finalmente, la Figura 19 C muestra la superficie del hidrogel que presentó menor estabilidad y porcentaje de extracción (experimento 1 del diseño experimental, Tabla 4) la cual exhibe una estructura con una morfología casi densa, lisa y carente de porosidades explicando en medida el nulo porcentaje de remoción (Shah & Patel, 2014; Zhao et al., 2019).

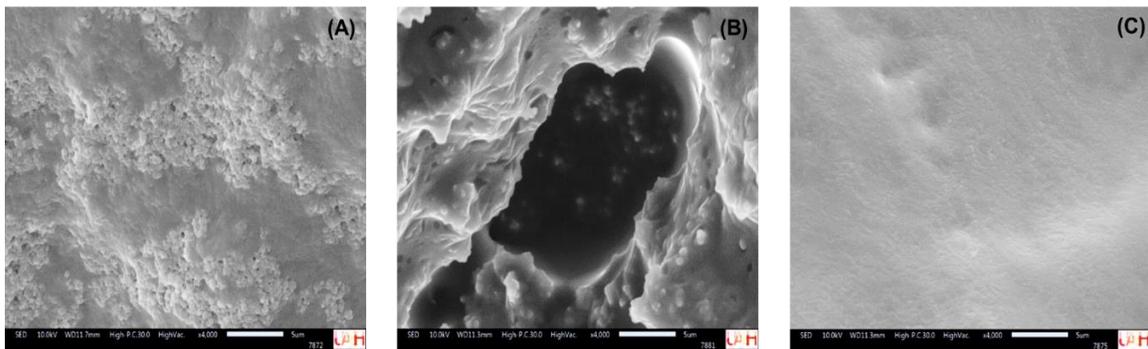


Figura 19.- Microfotografías (A) HSB con 2.50 % (m v^{-1}) de monómero, 1.00 % (m v^{-1}) de entrecruzante y 0.20 % (m v^{-1}) de iniciador; (B) HBA con 2.50 % (m v^{-1}) de monómero, 1.00 % (m v^{-1}) de entrecruzante, 0.20 % (m v^{-1}) de iniciador y 5.00 % (m v^{-1}) de agente extractante (C) Hidrogel del experimento 1 con 2.50 % (m v^{-1}) de monómero, 0.20 % (m v^{-1}) de entrecruzante, 0.20 % (m v^{-1}) de iniciador y 1.50 % (m v^{-1}) de agente extractante

4.6.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Con la finalidad de comprobar la presencia del agente extractante en el hidrogel se llevó a cabo la caracterización por FTIR del A336, el HSB y el HBA, ambos sintetizados bajo las condiciones óptimas (apartado 4.2). En el caso del espectro FTIR del A336 (Figura 20 A), se observan bandas de frecuencia en $1377/1466\text{ cm}^{-1}$ típicas del estiramiento C-N simétrico y asimétrico respectivamente; 2955 cm^{-1} de estiramiento C-H; 2855 y 2926 cm^{-1} de estiramiento asimétrico y simétrico de CH_3 y una banda solapada a 2853 cm^{-1} de estiramiento asimétrico CH_2 (Y. Wang et al., 2020). De igual forma se puede observar que el HSB (Figura 20 C) muestra una banda en $3400/3210\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo -NH de la acrilamida, 1660 cm^{-1} típica del estiramiento -C=O del grupo carbonilo; 2931 cm^{-1} de estiramiento CH_2 y una banda a 1450 cm^{-1} C-N (Ramírez et al., s.f.). Finalmente, el espectro del HBA (Figura 20 B) presenta las bandas obtenidas en el blanco, pero además se aprecian bandas a 2955 cm^{-1} de estiramiento CH; 2855 cm^{-1} de estiramiento asimétrico CH_3 , 2926 cm^{-1} de estiramiento simétrico CH_3 y una banda solapada a 2853 cm^{-1} de estiramiento asimétrico CH_2 que presenta el agente extractante, lo que comprueba la modificación del hidrogel (Ramírez et al., s.f.; Y. Wang et al., 2020).

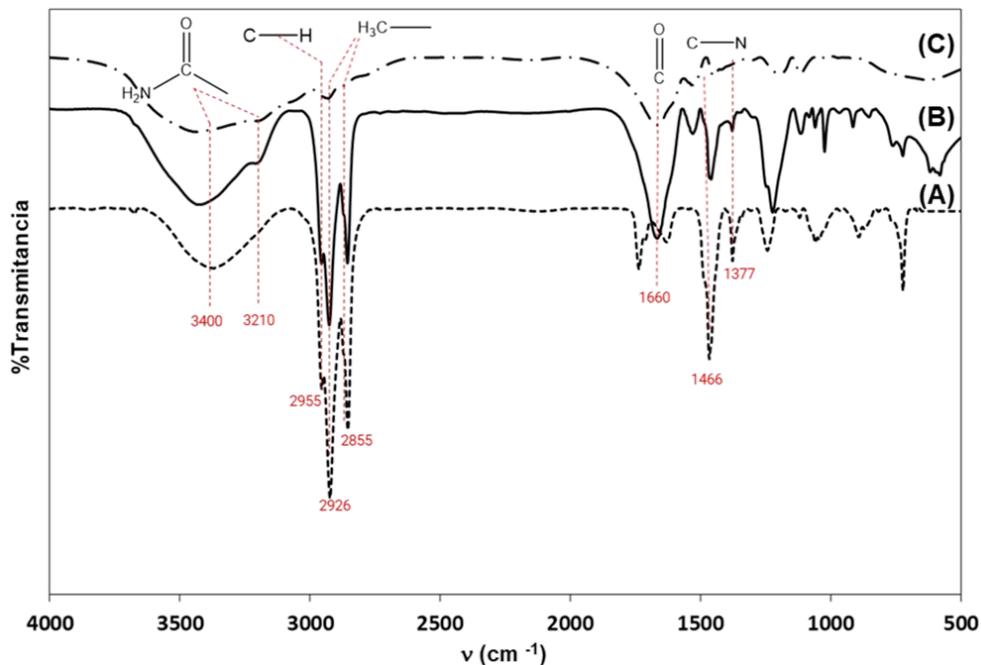


Figura 20.- Espectros FTIR. (A) Agente extractante (A336), (B) Hidrogel modificado (HBA), (C) Hidrogel sin modificar (HSB)

4.6.3 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles

Con la finalidad de conocer de qué forma la presencia del A336 modifica las propiedades del polímero, se determinó el porcentaje de hinchamiento para tres tipos de hidrogeles con composición similar, siendo el HSB, HBA y un hidrogel elaborado bajo las proporciones del experimento 7, es decir las condiciones óptimas, manteniendo en nivel bajo la cantidad de agente extractante (HBM) del diseño de experimentos (Tabla 4). De acuerdo la Figura 21, se puede observar que a medida que se tiene una mayor concentración de A336, el porcentaje de hinchamiento disminuye, lo cual, puede ser atribuido a la retención del agente dentro de los hidrogeles, lo que propicia un estado hinchado del material previo al contacto con el agua, corroborando así la presencia del agente extractante dentro del hidrogel (Goworek et al., 2019).

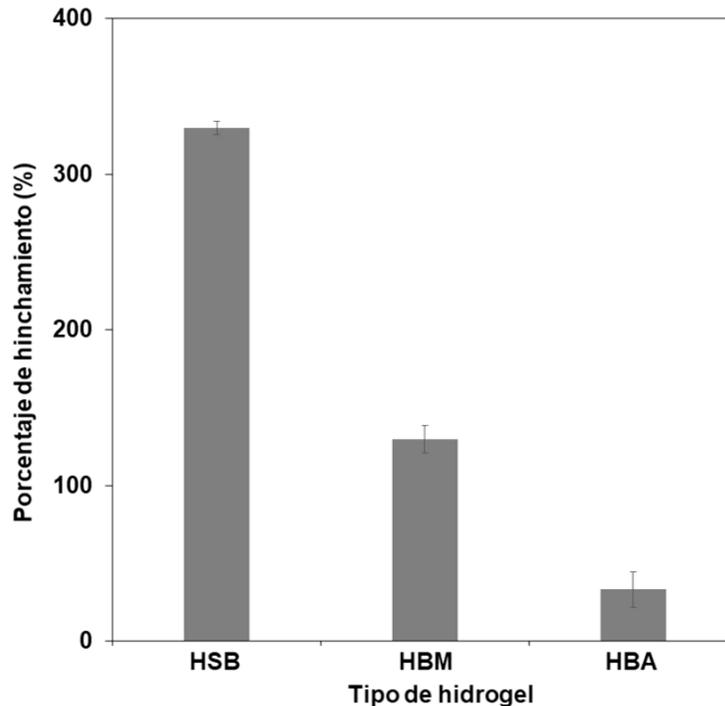


Figura 21.- Porcentaje de hinchamiento de diversos hidrogeles elaborados con 2.50 % (m v^{-1}) de monómero, 1.00 % (m v^{-1}) de entrecruzante, 0.20 % de iniciador). HSB, sin agente extractante; HBM, 1.50 % (m v^{-1}) de agente extractante; HBA, 5.00 % (m v^{-1}) de agente extractante, al ser dispuestos en contacto por 2 días en 5 mL de agua desionizada.

5. Conclusiones

- Fue posible desarrollar un hidrogel que permita la eliminación selectiva de Cd presente en soluciones acuosas mediante la incorporación de un agente extractante.
- El A336 es un agente extractante por intercambio iónico que permite la correcta modificación del hidrogel al mismo tiempo que le proporciona selectividad.
- La composición óptima del HBA fue 5 % (m v⁻¹) de A336, 2.5 % (m v⁻¹) de Acrilamida, 1 % (m v⁻¹) de N,N'-Metilénbisacrilamida y 0.2 % (m v⁻¹) de persulfato de amonio.
- El HBA fue caracterizado mediante espectroscopia FT-IR y SEM observando la correcta inmovilización del A336 en este.
- El proceso de adsorción depende de la concentración de Cl⁻ en el medio, ya que sin su presencia sería imposible la formación de los CdCl₃⁻ y CdCl₄²⁻ por lo que es necesario tener una concentración de 1 mol L⁻¹ de HCl para llevar a cabo el proceso de adsorción adecuadamente.
- La adsorción del Cd en el HBA se ajusta al modelo de Freundlich con una capacidad de adsorción máxima de 18.43 mg g⁻¹, la cual se encuentra en el rango de lo reportado con otros materiales de este tipo.
- Las mejores condiciones para llevar a cabo la eliminación de Cd son una solución 1 mol L⁻¹ de HCl con 20 mg de HBA y 0.5 h de contacto, mientras que con una solución de HNO₃ 1 mol L⁻¹ fue posible recuperar un 80 % el Cd extraído corroborando así la limitada reversibilidad del proceso de adsorción.
- El HBA desarrollado permite una extracción selectiva del Cd, ya que no se obtuvo un cambio en el porcentaje de adsorción en una muestra sintética y una ideal por lo que, su implementación para la eliminación de este analito en matrices acuosas puede ser una alternativa accesible, al mismo tiempo que es posible su reutilización en por lo menos dos ocasiones.

6. Perspectivas

- Es necesario evaluar el sistema en continuo con la finalidad de disminuir la manipulación del HBA lo cual podría mejorar su efectividad.
- Completar la caracterización del HBA determinando la cantidad de A336 que se queda inmovilizada en el material, así como la realización de un análisis BET para determinar el tamaño de poro. Esto permitiría conocer mejor la estructura del hidrogel y su influencia en el proceso de eliminación de Cd.
- Conocer la selectividad del HBA frente a matrices más complejas que contengan no solo iones metálicos, si no compuestos orgánicos lo cual permitirá una evaluación más robusta.

7. Referencias

Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of advanced research*, 6(2), 105. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

Alqaheem, Y., & Alomair, A. A. (2020). Microscopy and spectroscopy techniques for characterization of polymeric membranes. *Membranes*, 10(2), 33. <https://doi.org/10.3390/membranes10020033>

Alyasi, H., Mackey, H. R., & McKay, G. (2020). Removal of cadmium from waters by adsorption using nanochitosan. *Energy & environment*, 31(3), 517. <https://doi.org/10.1177/0958305X198761>

Aniagor, C. O., Elshkankery, M., Fletcher, A. J., Morsy, O. M., Abdel-Halim, E. S., & Hashem, A. (2021). Equilibrium and kinetic modelling of aqueous cadmium ion and activated carbon adsorption system. *Water Conservation Science and Engineering*, 6(2), 95. <https://doi.org/10.1007/s41101-021-00107-y>

Annane, K., Sahmoune, A., Montels, P., & Tingry, S. (2015). Polymer inclusion membrane extraction of cadmium (II) with Aliquat 336 in micro-channel cell. *Chemical engineering research and design*, 94, 605. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.004>

Aranguri-Llerena, G., & Reyes-Lázaro, W. (2019). Adsorption of cyanide contained in aqueous solution using activated carbon obtained from coffee residue: absorption efficiency, equilibrium and kinetic model. *Scientia Agropecuaria*, 10(3), 315. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2019.03.01>

Arshad, F., Selvaraj, M., Zain, J., Banat, F., & Haija, M. A. (2019). Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions. *Separation and Purification Technology*, 209, 870. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.035>

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). (2019). Módulo I: Introducción a la toxicología [PHS]. [En línea]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/training/toxicology_curriculum/modules/1/es_lecturenotes.html

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). (2023). What Are the U.S. Standards for Cadmium Exposure? [PHS]. [En línea]. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/Safety-Standards.html>

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). (2016). Resúmenes de Salud Pública: Cadmio (*Cadmium*) [PHS]. [En línea]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.html

Ayogu, P., Ezugwu, M., & Eze, F. (2020). Principle of Common-ion Effect and its Application in Chemistry: a Review. *Journal of Chemistry Letters*, 1(2), 77. <https://doi.org/10.22034/jchemlett.2020.113421>

Baranyika, J. B., Katarawa, J., Nyirimbibi, D. K., Bakire, S., & Hirwa, H. (2023). Assessment of the impacts of selected physicochemical and bacteriological parameters of wastewater (hospital effluents) from the University teaching hospital of Butare on the surrounding environment. *Journal of Cleaner Production*, 410, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137309>

Beaugeard, V., Muller, J., Graillet, A., Ding, X., Robin, J. J., & Monge, S. (2020). Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 152, 1. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

Bekçi, Z., Seki, Y., & Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1454. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.125>

Bermeo, J. & Abril, P., (2021). Estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz de los fármacos sulfametoxazol, diclofenaco y ciprofloxacina [Tesis de Ingeniería Química, Universidad De Cuenca]. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/36143/4/Trabajo%20de%20Titulacion.pdf>

Bhat, G., & Kandagor, V. (2014). Synthetic polymer fibers and their processing requirements. In *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers*, 30. <https://doi.org/10.1533/9780857099174.1.3>

Bustamante Cristancho, L. A. (2011). Intoxicación aguda por hierro. *CES Medicina*, 25(1), 79.

Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo revista científica*, 26(2), 56. <https://doi.org/10.5377/nexo.v26i2.1285>

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S., & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>

Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *information*, 6(1), 14. <https://doi.org/10.3390/info6010014>

Deguenon, E., Dougnon, V., Houssou, V. M. C., Gbotche, E., Ahoyo, R. A., Fabiyi, K., ... & Boko, M. (2022). Hospital effluents as sources of antibiotics residues, resistant bacteria and

heavy metals in Benin. *Springer Link Applied Sciences*, 4(8), 206. <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05095-9>

DOF (Diario Oficial de la Federación). (2018). PROYECTO de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales para quedar como proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Ciudad de México. [En línea]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018#gsc.tab=0

Dong, W., Zhang, Y., & Quan, X. (2019). Health risk assessment of heavy metals and pesticides: A case study in the main drinking water source in Dalian, China. *Chemosphere*, 242, 1. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125113>

Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>

El-Husseiny, H. M., Mady, E. A., El-Dakroury, W. A., Zewail, M. B., Noshay, M., Abdelfatah, A. M., & Doghish, A. S. (2022). Smart/stimuli-responsive hydrogels: State-of-the-art platforms for bone tissue engineering. *Applied Materials Today*, 29, 1. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101560>

El Sayed, M.M. (2023). Production of polymer hydrogel composites and their applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(7), 2855-2879.

Feng, X., Long, R., Wang, L., Liu, C., Bai, Z., & Liu, X. (2022). A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Separation and Purification Technology*, 284, 1. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120099>

Fisher, R. M., & Gupta, V. (2024). Heavy metals. In StatPearls [internet]. [En línea]. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557806/>

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

Fosso-Kankeu, E., Mittal, H., Waanders, F., & Ray, S. S. (2017). Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 151. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.033>

Ghobashy, M. M. (2018). Ionizing radiation-induced polymerization. *Ionizing Radiation Effects and Applications*, 113. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73234>

- Goworek, J., Stefaniak, W., & Zaleski, R. (2019). Study of swollen crosslinked polymers by low-temperature adsorption of nitrogen using blocking siloxane agent. *Polymer Testing*, 79, 1. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105990>
- Gupta, B., Deep, A., & Malik, P. (2001). Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 61(1), 65. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00157-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00157-8)
- Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>
- Igarashi, K., Yamada, Y., & Kurumada, K. I. (2004). Removal of phenol from an aqueous solution using hydrogel incorporated with extractant tributyl phosphate. *Journal of chemical engineering of Japan*, 37(10), 1279. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.1279>
- Islamoglu, S., Yilmaz, L., & Ozbek, H. O. (2006). Development of a precipitation based separation scheme for selective removal and recovery of heavy metals from cadmium rich electroplating industry effluents. *Separation science and technology*, 41(15), 3367. <https://doi.org/10.1080/01496390600851665>
- Kaczmarek, B., Nadolna, K., & Owczarek, A. (2020). The physical and chemical properties of hydrogels based on natural polymers. *Hydrogels based on natural polymers*, 151. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00006-9>
- Kaličanin, B. M. (2009). Determination of very toxic metal—Cadmium in natural water samples. *Desalination*, 249(1), 58. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.03.006>
- Kaşgöz, H., Özgümüş, S., & Orbay, M. (2003). Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions. *Polymer*, 44(6), 1785. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00033-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00033-8)
- 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, 1. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125701>
- Khan, Z., Elahi, A., Bukhari, D. A., & Rehman, A. (2022). Cadmium sources, toxicity, resistance and removal by microorganisms-A potential strategy for cadmium eradication. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(6), 1. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101569>
- Khayyun, T. S., & Mseer, A. H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science*, 9(8), 170. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1061-2>
- Kheriji, J., Tabassi, D., & Hamrouni, B. (2015). Removal of Cd (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Science and Technology*, 72(7), 1206. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.326>

- Lerum, H. V.; Andersen, N. H.; Eriksen, D. Ø.; Hansen, E. W.; Petersen, D.; Wibetoe, G.; Omtvedt, J. P. (2018). Study of Cadmium Extraction with Aliquat 336 from Highly Saline Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 47, 1395. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0795-z>
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- Li, J., Chen, M., Yang, X., & Zhang, L. (2023). Preparation of a novel hydrogel of sodium alginate using rural waste bone meal for efficient adsorption of heavy metals cadmium ion. *Science of The Total Environment*, 863, 1. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160969>
- Liu, M., Hong, Y., Duan, X., Zhou, Q., Chen, J., Liu, S., Su, J., Li, H., Zhang, J., & Niu, B. (2024). Unveiling the metal mutation nexus: Exploring the genomic impacts of heavy metal exposure in lung adenocarcinoma and colorectal cancer. *Journal of Hazardous Materials*, 461, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132590>
- Lokhande, R. S., Singare, P. U., & Pimple, D. S. (2011). Toxicity study of heavy metals pollutants in waste water effluent samples collected from Taloja industrial estate of Mumbai, India. *Resources and Environment*, 1(1), 13. doi: 10. 5923/j.re.20110101.02.
- Mahajan, M., Gupta, P. K., Singh, A., Vaish, B., Singh, P., Kothari, R., & Singh, R. P. (2022). A comprehensive study on aquatic chemistry, health risk and remediation techniques of cadmium in groundwater. *Science of The Total Environment*, 818, 1. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151784>
- Mainier, F. B., Monteiro, L. P., Fernandes, L. H., & Oliveira, M. A. (2011). Restrictions on the use of cadmium coating in industries. *Journal of Science and Technology*, 3(2), 176.
- M'barek, I., Slimi, H., AlSukaibi, A. K. D., Alimi, F., Lajimi, R. H., Mechi, L., & Moussaoui, Y. (2022). Cellulose from Tamarix aphylla's stem via acetocell for cadmium adsorption. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(3), 1. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103679>
- McQuarrie, D. & Simon, J. (1998). *Physical Chemistry a molecular approach*. University Science Books.
- Méndez, A. M., Penieres Carrillo, J. G., & Ortega Jiménez, F. (2023). Extracción líquido-líquido. [En línea]. Disponible en: <https://ru.cuautitlan.unam.mx/handle/123456789/303>
- Mikkola, J. P., Virtanen, P., & Sjöholm, R. (2006). Aliquat 336®—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(3), 250. <https://doi.org/10.1039/B512819F>

Mok, C. F., Ching, Y. C., Muhamad, F., Abu Osman, N. A., Hai, N. D., & Che Hassan, C. R. (2020). Adsorption of dyes using poly (vinyl alcohol)(PVA) and PVA-based polymer composite adsorbents: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 775. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01656-4>

Montoro-Leal, P., García-Mesa, J. C., Cordero, M. S., Guerrero, M. L., & Alonso, E. V. (2020). Magnetic dispersive solid phase extraction for simultaneous enrichment of cadmium and lead in environmental water samples. *Microchemical Journal*, 155, 1. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104796>

Mtaallah, S., Marzouk, I., & Hamrouni, B. (2018). Factorial experimental design applied to adsorption of cadmium on activated alumina. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(1), 76. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.112>

Nanda, M., Sharma, D., & Kumar, A. (2011). Removal of heavy metals from industrial effluent using bacteria. *International journal of environmental sciences*, 2(2), 765-780. doi: 10.6088/ijes.00202020038.

Naseem, K. (2023). Polymer-based composites for wastewater treatment. In *Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment*, 137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823551-5.00008-2>

Navarro, R., Saucedo, I., Núñez, A., Ávila, M., & Guibal, E. (2008). Cadmium extraction from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 921 (tri-octyl phosphine oxide). *Reactive and Functional Polymers*, 68(2), 557. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.10.027>

NIH (National Library of Medicine) (2023) Iron Fact Sheet for Consumers [En línea]. Disponible en: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Iron-Consumer/>

Nova, D. G. V., Robaina, N. F., do Amaral, K. D., & Cassella, R. J. (2020). Cadmium (II) determination in production waters from petroleum exploration after its separation from the highly saline matrix mediated by a semipermeable membrane device. *Microchemical Journal*, 152, 1. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104310>

Ocampo-Rodríguez, D. B., Vázquez-Rodríguez, G. A., Martínez-Hernández, S., Iturbe-Acosta, U., & Coronel-Olivares, C. (2022). Desinfección del agua: una revisión a los tratamientos convencionales y avanzados con cloro y ácido peracético. *Ingeniería del agua*, 26(3), 185.

Orakdogan, N., & Okay, O. (2006). Correlation between crosslinking efficiency and spatial inhomogeneity in poly (acrylamide) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 57, 631. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0624-1>

Pakzad, Y., Fathi, M., & Mozafari, M. (2019). Characterization methodologies of functional polymers. *Advanced functional polymers for biomedical applications*, 359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816349-8.00017-5>

Pehlivan, E., & Altun, T. (2006). The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of hazardous materials*, 134(1-3), 149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.052>

Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de ni yv por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168.

Pooresmaeil, M., & Namazi, H. (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. *Hydrogels based on natural polymers*, 411. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>

Puigdomènech, I. (2010). Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA), Software para Windows, Stockholm, versión 16 Dec 2010.

Purohit, P., Bhatt, A., Mittal, R. K., Abdellattif, M. H., & Farghaly, T. A. (2023). Polymer Grafting and its chemical reactions. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 1. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1044927>

Ramirez, A., Benítez, J. L., Rojas de Astudillo, L., & Rojas de Gáscue, B. (2016). Materiales polimeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante ftir, dsc, meb y met. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36(2), 108.

Ramírez, A., Prin, J. L., Gómez, L., de Gáscue, B. R., & Müller, A. J. Síntesis y caracterización de un hidrogel híbrido de poli(acrilamida) y finos de ferrosilicomanganeso: estructura e hinchamiento.

Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mbaya, R., & Mavhungu, M. L. (2022). Application of activated carbon banana peel coated with Al₂O₃-chitosan for the adsorptive removal of lead and cadmium from wastewater. *Materials*, 15(3), 860. <https://doi.org/10.3390/ma15030860>

Rangel, R. (2017). Editorial metales tóxicos en alimentos. *Revista del Instituto Nacional de Higiene "Rafael Rangel"*, 48(1-2), 1.

Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International journal of engineering, science and technology*, 2(7). <https://doi.org/10.4314/ijest.v2i7.63747>

Rasoulpoor, K., Marjani, A. P., & Nozad, E. (2020). Competitive chemisorption and physisorption processes of a walnut shell based semi-IPN bio-composite adsorbent for lead

ion removal from water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 1. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101133>

Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., & Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of cellular biochemistry*, 119(1), 157. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>

Reyes, K. F. S. (2023). Análisis de la capacidad de adsorción de fluoruro en suelos del estado de guanajuato y su uso potencial para remediación del agua. [Tesis de Maestro en Biociencias, Universidad De Guanajuato]. <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/9612>

Ringbom. A. Formación de complejos en química analítica. Ed. Alambra, S. A. España, 1979, pág 458.

Rodríguez, A. M., Gómez-Límón, D., & Alguacil, F. J. (2005). Liquid-liquid extraction of cadmium (II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(9), 967. <https://doi.org/10.1002/jctb.1271>

Sankhla, M. S., Kumari, M., Nandan, M., Kumar, R., & Agrawal, P. (2016). Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health-a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 5(10), 759. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3428216>

Shah, N., & Patel, K. (2014). Formulation and development of hydrogel for poly acrylamide-co-acrylic acid. *Journal of Pharmaceutical Science and Bioscientific Research*, 4, 114.

Shahbeig, H., Bagheri, N., Ghorbanian, S. A., Hallajisani, A., & Poorkarimi, S. (2013). A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation*, 9(4), 243.

Sievers, J., Sperlich, K., Stahnke, T., Kreiner, C., Eickner, T., Martin, H., Guthoff, R. F., Schünemann, M., Bohn, S. & Stachs, O. (2020). Determination of hydrogel swelling factors by two established and a novel non-contact continuous method. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(18), 1. <https://doi.org/10.1002/app.50326>

Sim, J. H., Seo, H. J., & Kim, C. G. (2009). Physicochemical characteristics for adsorption of MTBE and cadmium on clay minerals. *Environmental Earth Sciences*, 59, 537-545. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0051-3>

Simonescu, C. M., Lavric, V., Musina, A., Antonescu, O. M., Culita, D. C., Marinescu, V., & Pandeale, A. M. (2020). Experimental and modeling of cadmium ions removal by chelating resins. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112973. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112973>

- Su, W. F., & Su, W. F. (2013). Structure morphology flow of polymer. *Principles of Polymer Design and Synthesis*, 82, 27. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2_3
- Suresh, D., Goh, P. S., Ismail, A. F., & Hilal, N. (2021). Surface design of liquid separation membrane through graft polymerization: A state of the art review. *Membranes*, 11(11), 1. <https://doi.org/10.3390/membranes11110832>
- Tao, X. Y., Wang, Y., Ma, W. B., Ye, S. F., Zhu, K. H., Guo, L. T., Fan, H.L., Liu, Z., Zhu, Y., & Wei, X. Y. (2021). Copolymer hydrogel as self-standing electrode for high performance all-hydrogel-state supercapacitor. *Journal of Materials Science*, 56(28), 16028. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06304-3>
- Técnicas de laboratorio (2022). Teoría de la extracción [En línea]. Disponible en: <https://quimicafacil.net/tecnicas-de-laboratorio/teoria-de-la-extraccion/>
- Turner, A. (2019). Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Science of the Total Environment*, 657, 1409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.096>
- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Umoren, S., Solomon, M., & Saji, V. (2022). Chapter 1 - Basic polymer concepts I. *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition Fundamentals and Applications*, 3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823854-7.00007-2>
- UNEP (United Nations Environment Programme). (2010). Final review of scientific information on cadmium. [En línea]. Disponible en: <https://www.unep.org/resources/report/final-review-scientific-information-cadmium>
- Van Tran, V., Park, D., & Lee, Y.-C. (2018). Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-018-2605-y
- Waalkes, M. P. (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 107. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, J., Liu, F., & Wei, J. (2011). Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal. *Polymer bulletin*, 67, 1709. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0579-8>

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R. W., Shen, W., & Kolev, S. D. (2000). The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of Membrane Science*, 176(1), 105. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00436-1)

Wang, Y., He, Y., Yin, S., Long, H., & Li, S. (2020). Research on extraction of zinc from spent pickling solution using Aliquat 336. *Hydrometallurgy*, 193, 105322. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105322>

Wang, Z., Wu, S., Zhang, Y., Miao, L., Zhang, Y., & Wu, A. (2020). Preparation of modified sodium alginate aerogel and its application in removing lead and cadmium ions in wastewater. *International journal of biological macromolecules*, 157, 687. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.228>

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>

WHO (World Health Organization). (2016). The public health impact of chemicals: knowns and unknowns. [En línea]. Disponible en: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-FWC-PHE-EPE-16-01>

Wong, S. M., Zulkifli, M. Z. A., Nordin, D., & Teow, Y. H. (2021). Synthesis of cellulose/nano-hydroxyapatite composite hydrogel absorbent for removal of heavy metal ions from palm oil mill effluents. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(12), 4106. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02183-6>

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 1. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>

Wu, J., Li, Z., Huang, D., Liu, X., Tang, C., Parikh, S. J., & Xu, J. (2020). A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils. *Journal of hazardous materials*, 387, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.122010>

Xie, X., Zhao, X., Luo, X., Su, T., Zhang, Y., Qin, Z., & Ji, H. (2021). Mechanically activated starch magnetic microspheres for Cd (II) adsorption from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 40. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103679>

Youssef, A. R. M. A. (2019). Solution & Bulk polymerization. *Department of chemical engineering, Higher Technological Institute, Egypt*, 1. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.16472.96001/2>

Zhang, H., Han, X., Liu, J., Wang, M., Zhao, T., Kang, L., Zhong, S. & Cui, X. (2022). Fabrication of modified alginate-based biocomposite hydrogel microspheres for efficient

removal of heavy metal ions from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 651, 1. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129736>

Zhang, K., Luo, X., Yang, L., Chang, Z., & Luo, S. (2021). Progress toward hydrogels in removing heavy metals from water: Problems and solutions—A review. *American Chemical Society environmental science and technology water*, 1(5), 1. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00001>

Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., & Zhang, A. (2019). Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions. *Carbohydrate polymers*, 224, 1. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115022>

Zhao, J., Xiong, J., Ning, Y., Zhao, J., Wang, Z., Long, L., He, H., Gou, J., Yin, T., Tang, X. & Zhang, Y. (2023). A triple crosslinked micelle-hydrogel lacrimal implant for localized and prolonged therapy of glaucoma. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 185, 44. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2023.02.011>

Zhao, Z., Huang, Y., Wu, Y., Li, S., Yin, H., & Wang, J. (2021). α -ketoglutaric acid modified chitosan/polyacrylamide semi-interpenetrating polymer network hydrogel for removal of heavy metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 1. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127262>

Zhou, H., Jiang, Z., Wei, S., & Liang, J. (2018). Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by a novel layered double hydroxide FeMnMg-LDH. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 1. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3597-9>