UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA

FACULTAD DE ZOOTECNIA Y ECOLOGÍA

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

MODELACIÓN DE MECANISMOS DE TRANSPORTE DE COBRE EN UNA ZEOLITA PARA LA PROTECCIÓN DE LOS RECURSOS NATURALES

POR:

M. I. ANDRES AVELINO ABIN BAZAINE

Disertación presentada como requisito parcial para obtener el grado de Doctor in Philosophia

Área Mayor: Recursos Naturales

Chihuahua, Chih., México **septiembre del 2020**

Modelación de mecanismos de transporte de cobre en una zeolita para la protección de los recursos naturales. Disertación presentada por Andrés Avelino Abin Bazaine como requisito parcial para obtener el grado de Doctor in Philosophia, ha sido aprobado y aceptada por:

Ph.D. Carlos Ortega Ochoa
Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología

D.Ph. Agustín Corral Luna
Secretario de Investigación y Posgrado

Ph.D. Iván Adrián García Galicia
Coordinador Académico

Dr. Gilberto Sandino Aquino de los Ríos
Presidente

19 SEPTIEMBRE 2020
Fecha

Comité:
Dra. Leonor Cortés Palacios
Dr. Luis Miguel Rodríguez Vázquez
Dr. Eduardo Santellano Estrada
Ph.D. Sandra Rodríguez Piñeros

© Derechos Reservados
AUTOR. ANDRÉS AVELINO ABIN BAZAINE
DIRECCIÓN: PERIFÉRICO FRANCISCO R. ALMADA KM. 1, CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO C.P. 31453
SEPTIEMBRE 2020

AGRADECIMIENTOS

A MIS HIJOS SARA SOFIA Y ANDRES

A MIS PADRES

A MIS MAESTROS

AL CONACYT

Y A TODOS A LOS QUE CONFIARÓN EN MI PERSONA

DEDICATORIA

A TODOS AQUELLOS QUE CONFIARON EN MI Y ME AYUDARÓN

CURRICULUM VITAE

El autor de este trabajo nació el 15 de abril de 1966 en la Ciudad de Chihuahua, Chihuahua. México.

1985 a 1990	Ingeniero Químico Agroindustrial por la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH).
1991 a 1995	Supervisor de turno del área de Formación en la Fábrica de pasta de Celulosa PONDERCEL en Anáhuac, Municipio de Cuauhtémoc, Chihuahua.
1995 a 1998	Maestro en Ingeniería de los Recursos Hidráulicos de las Zonas Áridas por la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH).
1998 al 2003.	Responsable de la operación de la planta de Tratamiento de las aguas Residuales Norte para el Organismo Operador de los servicios de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento de la ciudad de Chihuahua, Chih.
2005 a 2008.	Superintendente de 7 plantas de tratamiento de aguas residuales en la ciudad y el valle de Mexicali, Baja California. Líder de proyectos de mejora continua en las plantas de tratamiento de aguas residuales en la ciudad de Madero, Tamaulipas y en la ciudad de

	Orizaba, Veracruz para la compañía ATLATEC, S. A de C.V
2019- A la fecha	Líder del proyecto plantas de tratamiento de aguas residuales de Delicias, Chihuahua. Junta Municipal de Agua y Saneamiento Delicias.

RESUMEN GENERAL

MODELACIÓN DE MECANISMOS DE TRANSPORTE DE COBRE EN UNA ZEOLITA PARA LA PROTECCIÓN DE LOS RECURSOS NATURALES

POR:

M. I. ANDRÉS AVELINO ABIN BAZAINE

Doctor in Philosophia

Área Mayor: Recursos Naturales

Secretaría de Investigación y Posgrado

Facultad de Zootecnia y Ecología

Universidad Autónoma de Chihuahua

Presidente: Dr. Gilberto Sandino Aquino De Los Ríos

El desarrollo de las actividades humanas ha llevado a un deterioro del medio ambiente que en algunos casos se podría catalogar como grave. Afortunadamente los seres humanos, en general, han cambiado su forma de conceptualizar el deterioro ambiental. La humanidad comenzó a preocuparse por el impacto que tienen las actividades industriales sobre nuestro entorno. Ciertas actividades industriales conllevan inherentemente a la afectación del medio ambiente. El desarrollo de estas actividades debería contemplar la eliminación o mitigación de todos los posibles impactos adversos que se realicen sobre los recursos naturales. Con el fin de ser copartícipes de esta filosofía, se estudió a profundidad los fenómenos de trasporte que ocurren entre una zeolita natural carbonatada y un dren ácido de mina, para lograr la remediación en la disminución de concentración de metales pesados y neutralización de pH. De esta manera, con la información obtenida se diseñó y evaluó una tecnología de

tratamiento innovadora en la remediación de un drenaje ácido de mina, para que cumpla con los requerimientos establecidos en la normatividad ambiental vigente. Así, se obtuvo una tecnología de tratamiento que neutraliza los valores de pH, elimina metales pesados, sólidos en suspensión y sulfatos.

Inicialmente se realizaron pruebas en laboratorio para obtener la caracterización de materiales y drenes, estudios de adsorción, estudios termodinámicos, isotermas en equilibrio, pruebas de neutralización y estudios cinéticos. Estos datos fueron indispensables para obtener los parámetros necesarios de diseño de la tecnología. Se utilizaron programas de simulación multifísica para lograr un entendimiento más profundo del comportamiento de la remediación, mediante la modelación de los fenómenos de transporte se estudio la transferencia de materia, energía y cantidad de movimiento que se lleven a cabo en la estructura de los microporos de una zeolita natural. Es importante estudiar los parámetros para el escalamiento de la tecnología innovadora.

ABSTRACT

MODELING TRANSPORT MECHANISMS COPPER IN ZEOLITE FOR THE PROTECTION OF NATURAL RESOURCES

BY:

ANDRÉS AVELINO ABIN BAZAINE

The development of human activities has led to environmental degradation which in some cases could be classified as serious. Fortunately, humans, in general, have changed their way of conceptualizing environmental degradation. Humanity has begun to worry about the impact of industrial activities on our environment. Certain industrial activities inherently involve environmental involvement. The development of these activities must contemplate the removal or mitigation of all potential adverse impacts that occur on natural resources. In order to be partners of this philosophy, in-depth study of transport phenomena that occur between a carbonated natural zeolite and acid mine drain to achieve remediation in decreasing concentration of heavy metals and pH neutralization. Thus, with the information obtained will be designed and evaluate innovative treatment technology in the remediation of acid mine drainage, to comply with the requirements established in current environmental regulations. Thus a treatment technology that will neutralize the pH values is obtained, eliminate heavy metals, suspended solids and sulphates.

Initially laboratory tests will be performed for the characterization of materials and drains, adsorption studies, thermodynamic equilibrium isotherms studies, neutralization tests and kinetic studies. These data are indispensable to obtain the necessary design parameters of technology. Programs multiphysics

simulation will be used to achieve a deeper understanding of the behavior of remediation understanding by modeling of transport phenomena transfer of matter, energy and momentum to be carried out in the structure of the micropores to be studied a natural zeolite. It is important to study the parameters for scaling of innovative technology.

CONTENIDO

Página

RESUMEN GENERAL..... vii

ABSTRACT..... ix

LISTA DE CUADROS..... xv

LISTA DE GRÁFICAS..... xvi

LISTA DE FIGURAS..... xviii

INTRODUCCIÓN GENERAL..... 1

REVISIÓN DE LITERATURA..... 8

Concentración del Metal..... 11

Fase Liquida..... 14

El pH de la Solución..... 18

Temperatura y Termodinámica..... 22

Tamaño del Granulo del Adsorbente..... 24

Concentración del Adsorbente..... 27

Tipo de Adsorbente..... 30

Adsorción Competitiva..... 34

LITERATURA CITADA..... 44

ESTUDIO I. REMOCIÓN DE COBRE POR UNA ZEOLITA ACONDICIONADA ACIDAMENTE, PARTE 1: EQUILIBRIO Y SIMULACION NUMERICA..... 58

RESUMEN..... 59

ABSTRACT..... 60

INTRODUCCIÓN..... 61

MATERIALES Y MÉTODOS……. 65

Reactivos…….. 65

Preparación del Material Adsorbente……... 65

Caracterización del Material Adsorbente……. 65

Metodología……. 66

Estudios de Sorción…… 66

Efecto del pH de la solución……... 66

Máxima capacidad de sorción……..…… 67

Determinación de pH_{pzc}……..…… 67

Evaluación de la Adecuación de Ecuaciones Isotérmicas Contra Datos Experimentales……..……. 68

Promedio del error relativo (%PER)…….. 68

Chi-cuadrada ($\chi 2$)…… 68

RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 70

Efecto del pH y el pH_{pzc}…… 70

Cantidad de Cu(II) Sorbido y Eficiencia de Eliminación (%) en la Zeolita a Diferentes Concentraciones Iniciales……... 76

Isotermas de Sorción……...…….. 76

Isoterma de Henry's…… 78

Isoterma de Langmuir……. 79

Isoterma de Freundlich……... 84

Isoterma de Temkin……. 86

Isoterma de Dibinin-Radushkevich (D-R)…… 87

Isoterma de Redlich-Peterson (R-P)……. 91

Isoterma de Sips…….. 93

Isoterma de Halsey……. 97

Isoterma de Harkins-Jura……... 99

Isoterma de Elovich……. 9

Isoterma de Flory-Huggins……. 101

Isoterma de Fowler-Guggenheim……. 103

Isoterma de Javanovic…… 106

Isoterma de Kiselev……. 108

Isotermas y Máxima Capacidad de Adsorción……..……. 111

Simulaciones Numéricas en Medio Poroso……. 114

Modelo de transporte en medio poroso…… 114

Programa de simulación……. 116

Parámetros…… 116

CONCLUSIONES……..... 120

LITERATURA CITADA..... 121

ESTUDIO II. REMOCIÓN DE COBRE POR UNA ZEOLITA ACONDICIONADA ÁCIDAMENTE, PARTE II: CINETICA Y ESTUDIOS TERMODINÁMICOS……. 134

RESUMEN……... 135

ABSTRACT…….. 136

INTRODCCIÓN……..… 137

MATERIALES Y MÉTODOS……. 140

Reactivos…….. 140

Preparación del Material Adsorbente……... 140

Caracterización del Material Adsorbente……. 140
Metodología……. 140
Cinética y Estudios Termodinámicos……... 144
Efecto del tiempo de contacto…… 144
Efecto de la temperatura…… 144
RESULTADOS Y DISCUSIÓN……. 146
Efecto del Tiempo de Contacto y Temperatura……... 146
Cinética de Adsorción……. 150
Modelo cinético de pseudo-primer-orden…… 151
Modelo cinético de pseudo-segundo-orden…… 152
Modelo cinético de Elovich……. 155
Modelo de Weber-Morris difusión intra-partícula……. 157
Termodinámica de Adsorción…… 163
Estimación de la Energía de Activación……... 168
CONCLUSIONES……... 170
LITERATURA CITADA…….. 171

LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Constantes de los Modelos de Isotermas y Coeficientes de Correlación para Adsorción de Cu(II) en Zeolita.....	81
2	Constantes de los Modelos de Isotermas y coeficientes de correlación para adsorción de Cu(II) en Zeolita. Continuación…….....	105
3	Parámetros de la simulación numérica……	118
4	Composición Química de las zeolitas….....	141
5	Análisis de la Varianza de una vía de las condiciones de equilibrio….....	148
6	Constantes de los modelos Cinéticos y coeficiente de correlación para Cu(II) en zeolita……	162
7	Parámetros Termodinámicos de la adsorción Cu(II) en Zeolita….....	167

LISTA DE GRÁFICAS

Grafica		Página
1	Eficiencia de Remoción (%) y cantidad de Cu(II) sorbido por gramo de zeolita versus pH_0……..	72
2	Determinación del pH del punto de carga cero de una zeolita activada ácidamente ….....	75
3	Cantidad de Cu(II) sorbido y eficiencia de remoción (%) en una zeolita a diferentes concentraciones iniciales	77
4	Modelo de Isoterma de Henry's para Cu(II) en Zeolita….....	80
5	Modelo de Isoterma de Langmuir para Cu(II) en Zeolita….....	83
6	Modelo de Isoterma de Freundlich para Cu(II) en Zeolita….....	85
7	Modelo de Isoterma de Temkin para Cu(II) en Zeolita….....	88
8	Modelo de Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) para Cu(II) en Zeolita….....	90
9	Modelo de Isoterma de Redlich-Paterson para Cu(II) en Zeolita….....	94
10	Modelo de Isoterma de Sip para Cu(II) en Zeolita….....	96
11	Modelo de Isoterma de Halsey para Cu(II) en Zeolita….....	98
12	Modelo de Isoterma de Harkins-Jura para Cu(II) en Zeolita….....	99
13	Modelo de Isoterma de Elovich para Cu(II) en Zeolita….....	102
14	Modelo de Isoterma de Flory-Huggins para Cu(II) en Zeolita….....	104

15 Modelo de Isoterma de Fowler-Guggenheim para Cu(II) en Zeolita…..... 107

16 Modelo de Isoterma de Javanovic para Cu(II) Zeolita…..... 109

17 Modelo de Isoterma de Kiselev para Cu(II) en Zeolita…..... 110

18 Simulación a un tiempo de 80 minutos…..... 119

19 Condiciones de equilibrio…..... 147

20 Modelo Cinético de Pseudo-Primer-Orden para Cu(II) en Zeolita…..... 153

21 Modelo Cinético de Pseudo-Segundo-Orden para Cu(II) en Zeolita…..... 156

22 Modelo Cinético de Elovich para Cu(II) en Zeolita…..... 158

23 Modelo Cinético de Difusión Intra-partícula para Cu(II) en Zeolita…..... 160

24 Parámetros Termodinámicos de la Adsorción de Cu(II) en Zeolita método Ln K_c …..... 165

25 Parámetros Termodinámicos de la Adsorción de Cu(II) en Zeolita método ΔG^0 …..... 166

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pagina
1	Microfotografía de zeolita sin tratamiento…….	142
2	Microfotografía de zeolita con tratamiento……...	143

LISTA DE ABREVIACIONES

Abreviación	Descripción	Unidad
ΔG	Energía libre de Gibbs	J
ΔH	Cambio en la entalpía estándar	J
ΔS	Cambio en la entropía estándar	J
C_i	Concentración inicial	mg L^{-1}
C_f	Concentración final	mg L^{-1}
m	Masa de zeolita	g
V	Volumen de la solución	L
$q_{i,cal}$	Valores en equilibrio calculados con la expresión matemática	mg g^{-1}
$q_{i,exp}$	Valores obtenidos experimentalmente	mg g^{-1}
qe	Cantidad de iones Cu(II) sorbidos por gramo de zeolita	mg g^{-1}
K_{HE}	Constante de equilibrio de Henry	L mg^{-1}
Ce	Concentración de equilibrio de los iones metálicos en la solución	mg L^{-1}
q_m	Máxima capacidad de adsorción	mg g^{-1}
K_L	Constante de Langmuir	L mg^{-1}
R_L	Parámetro de equilibrio	Adimensional
K_F	Constante de Freundlich	L g^{-1}
n_F	Exponente de Freundlich	Adimensional
K_T	Constante de equilibrio de unión de Temkin	L mg^{-1}
R	Constante universal de los gases	KJ mol^{-1} $^oK^{-1}$
T	Temperatura absoluta	^oK
b_T	Constante de la isoterma de Temkin	Adimensional
B	Calor de adsroción	J mol^{-1}
qs	Capacidad de saturación de la isoterma de Dubinin-Radushkevich	mol g^{-1}
E	Media de la energía libre	KJ mol^{-1}
β_{D-R}	Constante de Dubinin-Radushkevich	mol^2 $^0K^{-1}$ J^{-2}
K_{RP}	Primera constante del modelo de Redlich-Paterson	L g^{-1}
α_{RP}	Segunda constante de Redlich-Paterson	L mg^{-1}
β_{RP}	Exponente de Redlich-Paterson	Adimensional
Ks	Constante de equilibrio de la isoterma de Sips	L mg^{-1}
as	Capacidad máxima de adsorción	mg g^{-1}

βs	Exponente del modelo de Sips	Adimensional
n_H	Constante de la ecuación de Halsey	Adimensional
K_H	Constante de equilibrio de Halsey	L mg^{-1}
K_{FH}	Constante de equilibrio de Flory-Huggins	L mg^{-1}
n_{FH}	Exponente del modelo de Flory-Huggins	Adimensional
θ	Parámetro de cobertura de la superficie del adsorbente	Adimensional
K_{FG}	Constante de equilibro de Fowler-Guggenheim	L mg^{-1}
W	Energia de interacción entre las moléculas del adsorbato	KJ mol^{-1}
K_i	Constante de Kiselev	L mg^{-1}
K_n	Constante de equilibrio de la formación de complejos entre las moléculas del adsorbato de Kiselev	Adimensional
K_D	Coeficiente de adsorción	$longitud^3$ $masa^{-1}$
ρ	Densidad	masa $longitud^{-3}$
η	Porosidad del material	adimensional
c	Concentración	masa $longitud^{-3}$
t	Tiempo	tiempo
v	Velocidad del fluido	longitud $tiempo^{-1}$
x	Distancia	longitud
D	Coeficiente de difusividad	$longitud^2$ $timpo^{-1}$
qt	Cantidad de iones de cobre adsorbidos en el tiempo t	mg g^{-1}
k_1	Constante del rango de adsorción o constante de pseudo primer orden	L min^{-1}
K_2	Constante de pseudo segundo orden	g mg^{-1} min^{-1}
αE	Tasa de adsorción inicial	mg g^{-1} min^{-1}
δ	Constante de desorción relacionada con la cobertura de la superficie y la energía de activación de la quimisorción	g mg^{-1}
Kp	Constante de difusión intrapartícula	g mg^{-1} $min^{-0.5}$
Kc	Constante de equilibrio	Adimensional
C_A	Concentración de equilibrio en la fase solida	mg L^{-1}
k_0	Factor independiente de la temperatura	g mg^{-1} min^{-1}
Ea	Energía aparente de activación de la reacción de adsorción	kJ mol^{-1}

INTRODUCCIÓN GENERAL

La naturaleza de la minería incluye el consumo y posiblemente la contaminación grave de las fuentes de suministro de agua (Moodley et al., 2018; J. G. Skousen, 2002). Durante la explotación de determinados yacimientos (carbón, sulfuros metálicos, hierro, uranio y otros) quedan expuestos a la meteorización grandes cantidades de minerales sulfurosos que pueden llegar a formar drenajes ácidos de mina (DAM). Para que esto tenga lugar, son necesarias condiciones aerobias, existencia de agua y simultáneamente la acción catalizadora de bacterias (Aduvire, 2006; Kaur et al., 2018; Kefeni et al., 2017; López Pamo et al., 2002; J. Skousen et al., 1998).

La alteración más significativa sobre los recursos hídricos que produce la actividad minera es la contaminación con metales pesados y la acidificación de los mismos (Anawar, 2015; J. Skousen et al., 1998). La contaminación con metales pesados es uno de los tópicos ambientales más importes de los últimos años. (Gupta, 2015). El propósito de los métodos de tratamiento de los drenajes ácidos de mina es la neutralización de la acidez, eliminación de los metales pesados y de sustancias contaminantes como sólidos en suspensión, arseniatos, antimoniatos y otros (Aduvire, 2006; J. Skousen et al., 1998).

En un enfoque tradicional de tratamiento de aguas ácidas de mina, los métodos para su adecuación se clasifican en dos grandes grupos: métodos activos y métodos pasivos (Aduvire, 2006; Ali, 2011; J. Skousen et al., 1998).

Existen numerosos procesos para la remoción de metales pesados disueltos, entre los que se incluyen intercambio iónico, precipitación,

fitoextracción, osmosis inversa, electrodiálisis, entre muchos más. La mayoría de estos métodos requieren de un capital de inversión muy alto, tienen altos costos de operación y requieren de grandes cantidades de reactivos químicos e insumos para su operación (Costello, 2003; Ghasemi et al., 2016; I. Park et al., 2018). En el caso del tratamiento para la eliminación de metales pesados tradicionalmente se ha utilizado la precipitación y la coagulación, pero estos procesos son más caros y menos efectivos que la adsorción química cuando la concentración es baja (Ghasemi et al., 2016; Gupta, 2015; I. Park et al., 2018). Entre todos los métodos el proceso que muestra la mayor efectividad y es el más simple de todos, es el proceso de adsorción (Ghasemi et al., 2016). El uso de biosorbentes para eliminar metales pesados de una solución acuosa es uno de los desarrollos más recientes de las tecnologías ambientales y biorecursos tecnológicos (Kim *et al*., 2015). La capacidad de remoción de metales pesados por medio de zeolitas ha sido ampliamente estudiada, pero han quedado muchas dudas sobre la implementación de este método a niveles industriales y mecanismos que gobiernan esa remoción (Vaca Mier *et al*., 2001; Babel y Kurniawan, 2003; Johnson *et al*., 2005; Shukla *et al*., 2009; Lin *et al*., 2011; Gupta *et al*., 2012; Hegazy *et al*., 2014; Dong *et al*., 2015). La conveniencia de utilizar las zeolitas naturales para la remoción de metales pesados, se imputa a su bajo costo de extracción, disponibilidad de grandes volúmenes, excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos, que permiten su reactivación y utilización por varios ciclos (Irannajad y Haghighi, 2017; Rashed y Palanisamy, 2018). Las investigaciones con zeolitas naturales y sus aplicaciones en la remoción de

metales pesados han aumentado, debido a las conveniencias antes mencionadas. La atención creciente que les ha sido dada, principalmente por el sector industrial, es debida a las ventajas que presentan para la remoción de metales pesados (Ryu *et al*., 2019). Las zeolitas naturales tienen un gran potencial de uso como materia para la remoción de metales pesados de aguas residuales industriales y de drenajes ácidos de minas con alto contenido de metales pesados (Ryu et al., 2019; Vaca Mier et al., 2001). Con la eliminación de los metales pesados se busca el cumplimiento de la legislación ambiental (Curi *et al*., 2006), la eliminación de estos deberá de realizarse antes de descargar cualquier cantidad de agua al medio ambiente (Masindi *et al*., 2017).

Las zeolitas han sido ampliamente utilizadas para la adsorción de metales pesados por sus inigualables propiedades físicas y químicas (Ghasemi et al., 2016; D. Park et al., 2010; Ryu et al., 2019). Las zeolitas se han estudiado como adsorbentes de bajo costo con el fin de sustituir a los muy conocidos pero muy caros adsorbentes que al principio se mencionaron (Abdel Salam *et al*., 2011; Barakat, 2011; Hegazi, 2013; Gupta, 2015; Tripathi y Rawat Ranjan, 2015). El uso de las zeolitas presenta grandes ventajas económicas (Kim *et al*., 2015). El entendimiento de los mecanismos por los cuales los metales pesados son removidos es de suma importancia para el desarrollo del proceso de adsorción (D. Park et al., 2010). La cuantificación de la remoción de metales por el biosorbente es fundamental para evaluar su potencial (Kim *et al*., 2015).

Las zeolitas son estructuras cristalinas de aluminosilicatos construidas de tetraedros de sílice y aluminio (Curi et al., 2006; Ghasemi et al., 2016). Una zeolita

consiste en agregados de gránulos de minerales y espacios; poros o huecos, haciendo referencia a un medio poroso. En la actualidad un medio poroso es una estructura altamente heterogénea que tiene discontinuidades físicas marcadas obviamente por las fronteras de las paredes de los poros, las cuales separan la estructura sólida de los espacios huecos (Steefel *et al*., 2015).

La capacidad de adsorción de un mineral y la cinética de esta adsorción depende de varios factores fisicoquímicos (S. Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015). Entre los factores más importantes se puede mencionar al pH inicial, la concentración inicial en la fase líquida del metal, la presencia de otros cationes, la temperatura, la fuerza iónica, tipo de la fase líquida, tipo de mineral, tamaño del granulo, concentración del mineral, pretratamiento del mineral y velocidad de agitación (S. Malamis y Katsou, 2013), para el desarrollo de un proceso de adsorción es necesario el conocimiento a fondo de estos factores.

El transporte de solutos en un medio poroso es importante por su amplio rango de aplicaciones, tales como remediación de aguas subterráneas y suelos, producción de petróleo, contaminación con plumas de contaminantes, purificación de agua potables y tratamiento de aguas residuales. Algo común a todas las anteriores aplicaciones mencionadas es la necesidad de desarrollar soluciones numéricas que puedan describir los mecanismos de transporte en toda su complejidad (Salaices Avila y Breiter, 2009; Boţan *et al*., 2015; Pugliese *et al*., 2015).

Un amplio rango de modelos de simulación de transporte de solutos en un medio poroso han sido estudiados en las últimas décadas (Pugliese *et al*., 2015).

La habilidad de predecir teóricamente el proceso de transporte de un soluto no solo sería de gran ayuda para obtener una comprensión más profunda del proceso de adsorción, sino que también promovería el diseño de innovadores procesos de adsorción (Yan *et al*., 2015).

Una descripción del transporte de fluidos y su interacción con las rocas se basa en una idealización matemática de un sistema físico real, al cual se hace referencia como un continuum o una secuencia continua en la que los elementos adyacentes no son perceptiblemente diferentes unos de otros, aunque los extremos son bastante distintos (Steefel *et al*., 2015).

Las zeolitas presentan una estructura porosa jerárquica (macroporos intra-partículas y microporos intra-partículas). La transferencia de masa en los macro poros toma lugar por la advección y difusión. Los microporos son suficientemente pequeños para suprimir cualquier apreciable movimiento de fluido. Por lo tanto, la transferencia de masa en los microporos ocurre por difusión (Yan *et al*., 2015).

Para mitigar los impactos ambientales generados por los drenajes ácidos de mina es necesario crear una estrategia de tratamiento que sea simple, robusta y que utilice los recursos locales con que se cuenta.

Para el desarrollo de la tecnología de remoción se realizaron pruebas en lotes con agitación constante. Se realizo un tratamiento ácido intenso a las zeolitas utilizadas, simulando el ataque ácido sobre la estructura cristalográfica de la misma. Se determino el valor de pH al cual la carga superficial neta es cero, o sea el pH_{pzc}.

Las isotermas de adsorción estudiadas fueron: Henry's, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Paterson, Sips, Halsey, Harkins-Jura, Elovich, Flory-Huggins, Fowler-Guggenheim, Javanovic y Kiselev.

Se realizaron simulaciones numéricas utilizando el programa especializado Comsol Multiphysics ® (COMSOL Incorporated, 2015).

Se determino el efecto del tiempo de contacto, el efecto de la temperatura, la cinética y termodinámica de adsorción. Para la cinética de adsorción se estudiaron varios modelos: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y el modelo cinético de difusión intrapartícula. Para el entendimiento de la termodinámica de adsorción se estudiaron los siguientes parámetros: el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG °), el cambio de entalpía estándar (ΔH °) y el cambio de entropía estándar (ΔS °).

El objetivo del presente trabajo fue modelar los fenómenos de transporte del Cobre en la estructura porosa jerárquica de una zeolita natural, para la protección de los recursos naturales.

Las zeolitas son un material que presenta características favorables para la adsorción de metales pesados, entre las que destacan, alta estabilidad ante un tratamiento ácido intenso, facilidad de manejo, abundancia en la naturaleza y bajo costo comparado con otros materiales adsorbentes. El uso de las zeolitas para la eliminación de metales quedo comprobado con los experimentos realizadas para el desarrollo de este estudio. El proceso de adsorción de cobre por medio de una zeolita fue descrito adecuadamente por los modelos

matemáticos clásicos de isotermas en equilibrio, cinética química y termodinámica.

REVISIÓN DE LITERATURA

Para la remoción de contaminantes de las aguas residuales usualmente se utilizan procesos fisicoquímicos y biológicos, estos deberán de ser utilizados antes de descargar esas aguas al medio ambiente. En el caso del tratamiento para la eliminación de metales pesados tradicionalmente se ha utilizado la precipitación y la coagulación, pero estos procesos son más caros y menos efectivos que la adsorción química cuando la concentración es baja, es decir cuando tenemos concentraciones en el rango de los miligramos por litro de solución. Las resinas de intercambio iónico y el carbón activado son adsorbentes químicos muy efectivos y han sido utilizados ampliamente, pero sus altos costos han limitado su uso a niveles industriales en la actualidad. Muchos tipos de materiales que tienen la capacidad de adsorber metales pesados, como desechos industriales inorgánicos, tales como algunas cenizas o materiales inorgánicos naturales como arcillas y zeolitas, otros materiales que se han utilizados son los biomateriales vivos o no-vivos (Park *et al*., 2010). Todos estos se han estudiado como adsorbentes de bajo costo con el fin de sustituir a los muy conocidos pero muy caros adsorbentes que al principio se mencionaron (Abdel Salam *et al*., 2011; Barakat, 2011; Hegazi, 2013; Gupta, 2015; Tripathi y Rawat Ranjan, 2015).

Los adsorbentes de origen orgánico presentan la gran desventaja de que su producción es cíclica. La gran mayoría de estos son los desechos de las cosechas de productos agrícolas y su oferta está relacionada con las cosechas.

El entendimiento de los mecanismos por los cuales los metales pesados son removidos es de suma importancia para el desarrollo del proceso de adsorción. La adsorción de los metales pesados ocurre principalmente por interacciones tales como intercambio iónico, adsorción por fuerzas físicas, precipitación, formación de complejos y ocluirse en los espacios internos de los poros (Park *et al*., 2010).

Tecnologías de tratamiento como precipitación química, separación electroquímica, separación por membranas, ósmosis inversa, intercambio iónico y resinas de adsorción son efectivas para la remediación de los metales pesados, pero aún no son competitivas en aplicaciones industriales. Tales métodos involucran grandes cantidades en capital para equipamiento y/o costos de operación y son muy efectivos para remover metales pesados que se encuentran en concentraciones de ppm (Gupta, 2015).

El uso de biosorbentes para eliminar metales pesados o para recuperar metales valiosos de una solución acuosa es uno de los desarrollos más recientes de las tecnologías ambientales y biorecursos tecnológicos. Las mayores ventajas del uso de este tipo de tecnologías sobre las convencionales son: bajo costo, alta eficiencia, minimización de lodos químicos, regeneración de biosorbentes y la posibilidad de recuperar metales (Kim *et al*., 2015).

La cuantificación de la remoción de metales por el biosorbente es fundamental para evaluar su potencial. La remoción de metales puede ser fácilmente calculada por medio de modelos determinísticos o modelos empíricos. Los modelos determinísticos pueden explicar y representan el comportamiento

experimental, mientras que los modelos empíricos no explican el mecanismo, pero pueden reflejar las curvas experimentales. El modelo de isotermas de Langmuir tiene dos parámetros que describen el comportamiento del equilibrio de la adsorción para cada metal, que ha sido capaz de ajustar los datos experimentales de reacciones de adsorción razonablemente bien (Kim *et al*., 2015).

En años recientes, la remoción de cationes tóxicos de las aguas residuales, industriales y subproductos de la minería ha sido ampliamente estudiados. En años anteriores los métodos más comunes para eliminar esos cationes tóxicos han sido la coagulación, precipitación química, intercambio iónico, adsorción y osmosis inversa entre muchos otros (Ghasemi *et al*., 2016b).

La mayoría de estos métodos requieren de un capital de inversión muy alto, tienen altos costos de operación y requieren de grandes cantidades de reactivos químicos e insumos para su operación (Costello, 2003; Ghasemi *et al*., 2016b).

La gran mayoría de los métodos antes mencionados presentan el inconveniente de tener que disponer de grandes cantidades de lodos que contienen metales pesados. Entre todos los métodos el proceso que muestra la mayor efectividad y es el más simple de todos, es el proceso de adsorción (Ghasemi *et al*., 2016b).

Algunos materiales naturales o sintéticos, tales como bagazos, cenizas de combustión, rocas fosfatadas y algunos minerales han sido estudiados recientemente por su capacidad para inmovilizar metales pesados. Las zeolitas

han sido ampliamente utilizadas para la adsorción de metales pesados por sus inigualables propiedades físicas y químicas (Ghasemi *et al*., 2016b).

Las zeolitas son estructuras cristalinas de aluminosilicatos construidas de tetraedros de sílice y aluminio (Curi *et al*., 2006; Ghasemi *et al*., 2016b), arreglados de tal forma que las cavidades y poros intra cristalinos de dimensiones moleculares están eclosionados. Normalmente los poros de una zeolita tienen un diámetro entre 4 a 12 Å (Ghasemi *et al*., 2016b).

La capacidad de adsorción de un mineral y la cinética de esta adsorción depende de varios factores fisicoquímicos relacionados tanto del sorbato, del solvente y de las características de la fase líquida. Entre los factores más importantes se puede mencionar al pH inicial, la concentración inicial en la fase líquida del metal, la presencia de otros cationes, la temperatura, la fuerza iónica, tipo de la fase líquida, tipo de mineral, tamaño del granulo, concentración del mineral, pretratamiento del mineral y velocidad de agitación (Malamis y Katsou, 2013).

A continuación, se presenta una revisión bibliográfica de los factores antes mencionados.

Concentración del Metal

La Concentración inicial del metal en la fase líquida afecta significativamente al proceso de adsorción. El impacto dependerá de ciertos parámetros, tales como como el tipo del metal y el medio líquido, la presencia de cationes que compiten, la disponibilidad de grupos funcionales en la superficie

del sorbente y la habilidad de esos grupos de ligar iones metálicos (Malamis y Katsou, 2013).

En la mayoría de los casos, un incremento en la concentración inicial del metal resulta en un incremento en la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente, hasta que alcanza un punto y se manifiesta un decremento en la eficiencia de remoción (Çoruh y Ergun, 2009; Erdem *et al*., 2009; Ijagbemi *et al*., 2009).

A concentraciones bajas de metales, la proporción de los iones metálicos en la masa del adsorbente es baja y así la adsorción no depende de la concentración inicial. Un incremento en la concentración inicial significa que más metales estarán disponibles y así, más iones metálicos son adsorbidos por una masa constante de adsorbente. A concentraciones del metal inicial muy altas, la fuerza promotora para superar la resistencia a la transferencia de masa por la migración de los metales de la solución hacia la superficie del mineral se incrementa. Sin embargo, cada unidad de masa del adsorbente es sujeta a un número muy elevado de cationes metálicos, lo cual gradualmente llenara los sitios hasta que la saturación sea alcanzada (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

En tal caso, el incremento en la concentración del metal no será acompañado de un incremento en la cantidad de los metales adsorbidos por unidad de masa del adsorbente. La determinación de la máxima concentración de metal, donde la saturación total del adsorbente ocurre es importante para aplicaciones prácticas. La precipitación de compuestos metálicos sobre la

superficie del mineral depende fuertemente de la concentración inicial de los metales (Çoruh y Ergun, 2009; Erdem *et al*., 2009; Ijagbemi *et al*., 2009; Malamis y Katsou, 2013).

A concentraciones bajas, la superficie del adsorbente es poco cubierta y la formación de complejos en la superficie es el mecanismo principal. El incremento en la concentración del metal favorece la concentración de compuestos y agregados sobre la superficie del mineral. Más, sin embargo, un incremento en la concentración resultará en la saturación de los sitios de adsorción y la precipitación en la superficie será el mecanismo principal de toma de metales. La saturación de los sitios activos es usualmente más rápida en el caso de que el mineral presente baja selectividad por un metal. Sin embargo, esto no siempre ocurre, cuando existe formación de complejos o entrampamiento en la superficie del mineral, puede acelerar la saturación de la superficie aun a bajas concentraciones de metales que presentan alta afinidad por un mineral especifico (Malamis y Katsou, 2013).

En la gran mayoría de los casos un incremento en la concentración inicial resulta en un incremento en la capacidad de adsorción y un decremento en la eficiencia global de remoción (Çoruh y Ergun, 2009; Erdem *et al*., 2009; Ijagbemi *et al*., 2009; Malamis y Katsou, 2013).

En un estudio que se realizó con Níquel, se encontró que cuando se incrementaba la concentración inicial de este metal, la concentración en equilibrio en la fase sólida (q_e) se incrementaba tanto en clinoptilolita natural como artificial, mientras que la eficiencia de remoción disminuía. Este comportamiento fue

reportado también para la adsorción del níquel en montmorillonita, otras zeolitas naturales y bentonita. Un comportamiento similar fue obtenido de la adsorción del Zinc en minerales naturales y modificados (S Malamis y Katsou, 2013).

Erdem *et al*., (2004) estudiaron la adsorción del Zn^{+2} en una zeolita natural, al variar la concentración inicial de este metal, concluyeron que la eficiencia de remoción disminuía cuando se aumentó la concentración inicial.

Ören y Kaya, (2006) estudiaron zeolitas naturales y encontraron que cuando se aumentaba la concentración inicial del zinc, esto resultaba en un incremento en la q_e hasta un cierto punto, después del cual casi permanecía constante. Este mismo comportamiento fue reportado para la bentonita.

Se reportó que un incremento en la concentración inicial del zinc resulto en una disminución de la eficiencia de remoción de una zeolita natural (Perić *et al*., 2004).

Fase Líquida

La predicción de la adsorción de metales en solución acuosa en minerales puede no reflejar el comportamiento real ya que algunos efluentes a tratar tienen una matriz líquida compleja, que en la generalidad no solo consta de agua. Se recomienda, cuando sea el caso, realizar estudios de adsorción de metales en el líquido real. La presencia de ligandos puede mejorar o suprimir la adsorción dependiendo de la naturaleza de los ligandos, el adsorbente y el metal. La capacidad de adsorción de los minerales disminuye cuando se tratan aguas residuales comparado cuando se tratan soluciones acuosas, debido a:

- la competencia entre los ligandos y los metales por los sitios de intercambio superficiales,
- presencia en las aguas residuales de iones que compiten, pudiendo estos iones tener una mayor afinidad por los sitios en los minerales que los metales,
- adsorción de metales dentro de los sólidos en suspensión contenidos en las aguas residuales y/o precipitación de metales; esto reduce la concentración de metales disueltos disponibles para la adsorción en el mineral,
- formación de complejos solubles estables que no pueden ser adsorbidos por la superficie del mineral (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

En este caso, la formación de complejos solubles se convierte en una competencia por los sitios de adsorción por los complejos formados, disminuyendo la adsorción de los metales. En algunos casos, la presencia de ligandos puede intensificar la adsorción a través de:

- formación de complejos cargados negativamente que reaccionan entre los ligandos y los metales, los cuales interactúan con las cargas positivas de los sitios de adsorción de los minerales,
- complejos de metales y ligandos que se enlazan con la superficie del mineral,
- formación de complejos de esfera externa (outer-sphere complexation, una molécula de agua está presente entre la superficie de un grupo

funcional y una molécula o un ión que los liga. Outer-sphere complexes involucran interacciones electrostáticas coulombicas o que se rigen por la ley de Coulomb. Estas son usualmente un proceso muy rápido que es reversible y la adsorción ocurre solamente en la superficie del adsorbente que tiene una carga opuesta al adsorbato.

- formación de complejos de metales-ligandos cargados positivamente, los cuales son iones intercambiables con los cationes de los minerales,
- acumulación de ligandos cargados negativamente en la doble capa de partículas cargadas positivamente, por lo que se reduce la repulsión electrostática entre el metal y la superficie (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Se estudió el impacto que tendrían ligandos en la adsorción de metales por la vermiculita concluyendo que los ligandos tendrían una alta constante de complejación lo cual llevaría a una reducción significativa en la capacidad de adsorción del mineral (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Abollino *et al*., (2003) encontraron que la presencia de ligandos en la solución, tenían una influencia en la adsorción de metales pesados en el mineral de montmorillonita debido a la formación de complejos metal-ligandos que impedían la adsorción.

Abollino *et al*., (2008) concluyeron que los ligandos y su concentración eran más críticos en el proceso de adsorción que el tipo de mineral.

La presencia de aniones puede afectar la adsorción de los metales por: la formación de complejos metálicos que presentan una mayor afinidad por el adsorbente que las formas metálicas libre; uniones de metales con aniones que forman sustancias solubles que permanecen en la fase líquida y no pueden ser adsorbidos por los minerales; interacción de aniones con el mineral y cambio de estado en los sitios activos (Malamis y Katsou, 2013).

Se estudió el efecto del Cl^-, NO_3^- y ClO_4^- en la adsorción del níquel en una solución acuosa sobre bentonita y se concluyó que su impacto fue considerable. Una disminución en la remoción de Ni, Hg, Cu, Fe^{+3} y Cr^{+3} fue atribuida a la presencia de SO_4^{-2}, HPO_4^{-2} y NO_3^- que formaron complejos estables con iones metálicos y disminuyo su adsorción. La disminución de la adsorción de los metales en bentonita se debió al incremento en la concentración de NaCl y $CaCl_2$. La formación de complejos metálicos estables disminuyo la adsorción. También la competición de Na^+ y Ca^{2+} con metales pesados por los sitios activos disminuyo la toma de metales (Malamis y Katsou, 2013).

Álvarez-Ayuso *et al*., (2003) usaron zeolitas naturales y sintéticas para tratar aguas residuales procedentes de galvanoplastia. Las zeolitas sintéticas trataron eficientemente las aguas residuales ácidas de un proceso de galvanoplastia, eliminando Zinc y Níquel. Sin embargo, la zeolita sintética tuvo un desempeño muy pobre cuando trato las aguas residuales de galvanoplastia que contenían compuestos de cianuro y zinc; esto fue atribuido a la formación de complejos entre el Zn^{+2} y el CN^-.

Pitcher *et al.*, (2004) descubrió que el desempeño de una zeolita sintética utilizado para remover Zinc de una solución sintética y de aguas pluviales de autopista que contenían Zinc, Cadmio, Plomo y Cobre fueron similares. La remoción del Zinc por medio de una zeolita natural (modernita) de un agua pluvial de autopista fue baja comparada con lo que se obtuvo con una solución sintética. Esto último fue atribuido a la presencia de contaminantes disueltos en el agua pluvial de autopista.

Katsou *et al.*, (2011) investigo la remoción de Níquel, Zinc, Plomo y Cobre de un agua residual usando minerales de aluminosilicatos combinados con membranas de ultrafiltración y descubrió que, aunque la remoción global de los metales fue alta en el agua residual comparándola con soluciones acuosas, la capacidad de adsorción de los minerales fue baja. Esto fue principalmente atribuido a la formación de formas metálicas particuladas que limitaron la concentración disponible de metales en la fase líquida para el proceso de adsorción, pero fueron eficientemente retenidos por las membranas.

El pH de la Solución

Es bien sabido que el pH es un parámetro muy importante en el proceso de adsorción. El pH de la solución afecta significativamente el grado de ionización, las propiedades químicas del metal y las propiedades de la superficie del mineral; esto impacta en la posibilidad de precipitación de metales y el tipo de complejos formados entre los ligandos y los metales. Este es uno de los parámetros más importantes que tienen influencia no solo en los sitios de adsorción, sino también en las características químicas de la solución de los

metales pesados ya que la hidrólisis, formación de complejos con ligandos orgánicos y/o inorgánicos, reacciones redox, precipitación y disponibilidad de metales pesados son todos influenciados por este parámetro (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Las diferentes especies dominantes en una solución a diferentes valores de pH, difieren de carga electroestática y disponibilidad para ser adsorbidos sobre el mineral. La actividad de los grupos funcionales de un adsorbente es afecta en gran medida por el pH de la solución. El punto de pH de carga cero (pH_{pzc}) es el pH de la solución a la cual la carga global en la superficie del mineral es cero (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016). En el caso de que el pH < pH_{pzc}, los grupos funcionales son protonados y las cargas superficiales positivas dominan. En este caso, la atracción de iones cargados negativamente es posible que ocurra. En un ambiente altamente ácido, ciertos grupos funcionales empiezan a protonarse y las especies se cargan positivamente, lo que resulta en una reducción de la atracción entre los metales y los minerales (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La desprotonación de los grupos funcionales ocurre al incrementarse el pH y estos funcionan como la mitad cargada negativamente, atrayendo a los metales pesados. Sin embargo, en un ambiente alcalino la solubilidad de los metales decrece permitiendo su precipitación, la cual puede complicar el proceso de adsorción (Malamis y Katsou, 2013).

La precipitación ocurre en un ambiente alcalino enmascarando el verdadero alcance de la adsorción de metales por los minerales, esto es un factor a tomar en cuenta cuando el comportamiento de los minerales es estudiado a valores de pH alcalinos y/o muy alcalinos (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

En todos los estudios, la adsorción más baja ocurrió en ambientes muy ácidos (pH≤3), mientras que la adsorción más alta se observó usualmente en el rango de pH de 5.0 a 8.0. Aunque la máxima adsorción se observó, en algunos casos, a valores de pH superiores a 8.0, esto se puede explicar por el hecho de la precipitación de metales que se consideró que fueron eliminados pero no adsorbidos (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Se encontró que el pH óptimo para la adsorción del Ni^{+2} por una zeolita fue de 6, mientras que un ambiente ácido, el desempeño de la clinoptilolita se redujo, debido a la presencia de protones que competían con los iones del Níquel por los sitios de adsorción disponibles. La precipitación de metales se observó a valores superiores de pH de 8 (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Çoruh y Ergun, (2009) encontraron que la más alta capacidad de adsorción de una clinoptilolita natural o modificada se lleva en el rango de pH entre 7 a 8, mientras que la adsorción fue alta y estable en el rango de pH de 4 a 6.

Malamis y Katsou, (2013), concluyeron que el pH óptimo para la adsorción del Níquel por la clinoptilolita era de 7.5, mientras que el desempeño más bajo

fue obtenido a un pH de 3.4, debido a la competencia de los iones Hidrógeno con este metal. Con valores de pH en el rango de 4 a 7, la adsorción del níquel por bentonita, zeolitas y vermiculita es estable, mientras que la remoción mayor del Níquel se obtuvo a valores de pH≥8, lo cual fue principalmente atribuido a la precipitación.

En otro estudio se obtuvo que la máxima adsorción del Níquel por una zeolita se lleva cabo a valores de pH≥6, pero se menciona que en la región alcalina la verdadera capacidad de adsorción fue baja ya que la precipitación también ocurre (Malamis y Katsou, 2013).

Marzal *et al*., (2005) también reporto que la adsorción más alta del Níquel por una zeolita se obtuvo en valores de pH cercanos a 8 y en un ambiente altamente ácido resulto en una baja adsorción. Se ha explicado que las variaciones en la adsorción del Níquel de acuerdo con los valores de pH se deben básicamente a la competencia entre los iones metálicos y los iones H_3O^+, que capturan los sitios de adsorción disponibles en la superficie de los minerales.

Purna Chandra Rao *et al*., (2006) estudiarón la adsorción del Zinc por medio de una zeolita 4A, zeolita 13X y bentonita y concluyeron que la mayor adsorción ocurrió a un pH de 6.

Álvarez-Ayuso *et al.*, (2003) reportarón que una zeolita NaP1 presento una capacidad de adsorción estable del Ni^{+2} en un rango de pH entre 4 a 6, mientras que la capacidad de adsorción más alta para el Zn^{+2} se obtuvo a un pH de 6.

En una investigación que realizo Ok *et al*., (2007) reportaron que la adsorción más alta para el Zinc por medio de una mezcla de zeolitas y desechos de la fabricación de cemento Portland ocurrió a un pH de 6.

La selectividad de los minerales por metales específicos es influenciada por el pH de la solución(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Temperatura y Termodinámica

La temperatura está directamente relacionada con la energía cinética de los iones metálicos en solución. Una elevación en la temperatura subsecuentemente repercutirá en un incremento en el rango de la difusión del sorbato. En conclusión, cualquier alteración en la temperatura afectara el equilibrio de la capacidad de adsorción del adsorbente y en particular en el sorbato. Usualmente, un aumento en la temperatura aumentara la toma de los iones metálicos debido a un incremento en la afinidad del mineral por los metales y/o un incremento en la actividad de los sitios del sólido (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

A altas temperaturas la energía en el sistema ayudara a la fijación de los metales en la superficie de los minerales. El incremento de la temperatura conlleva cambios relacionados tanto con la cinética como el equilibrio ya que: (1) se incrementa la energía cinética lo cual facilita el acceso de los iones metálicos a los sitios activos de adsorción, (2) se incrementa la actividad superficial del mineral resultando en una alta afinidad o incremento en la actividad de los sitios

de adsorción, (3) decremento en la resistencia para la transferencia de masa (Malamis y Katsou, 2013).

Un aumento en la temperatura está acompañado con un decremento en el grosor de la película que rodea al mineral, con lo cual la resistencia de la transferencia de masa del adsorbato en la capa que lo rodea disminuye, facilitando la difusión del metal en el adsorbente (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

En consecuencia, el coeficiente de difusión efectivo de los iones en la fase sólida usualmente aumenta y un incremento en el transporte de masa externo es observado. Con un aumento en la temperatura, el retardo especifico o las interacciones electrostáticas empiezan a ser débiles y los iones empiezan a ser más pequeños porque la solvatación se reduce (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Sin embargo, a muy altas temperaturas puede ocurrir un daño físico en la estructura del mineral, reduciendo su capacidad de adsorción. En muchos de los casos, es deseable evaluar la capacidad de adsorción de los minerales a temperatura ambiente, ya que elevar la temperatura en las condiciones de operación de un proceso a escala real, tendrían un costo muy elevado. Variaciones en la temperatura causan cambios en los parámetros termodinámicos, como ΔG, ΔH y ΔS. (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016):

Pequeñas fluctuaciones en la temperatura no son consideradas críticas. Valores positivos en el cambio de la entalpía ($\Delta H > 0$) muestran que el proceso

de adsorción es endotérmico, mientras que valores negativos (ΔH < 0) muestran que el proceso es exotérmico. Valores negativos en la energía libre de Gibbs (ΔG < 0) nos indicara que el proceso de adsorción de espontaneo. Un aumento en la temperatura resulta en un aumento en los valores negativos de la energía libre de Gibbs; esto indica que al elevarse la temperatura también se incrementara la espontaneidad (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

ΔH es una medida del nivel de interacción entre el metal y el adsorbente, lo que implica la resistencia de la unión. La adsorción física es siempre un proceso exotérmico; cuando la temperatura aumenta las uniones entre el metal y el adsorbente empiezan a ser débiles (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Sin embargo, en algunos casos mencionados en la literatura, este ha sido observado que aunque el proceso se caracteriza por ser endotérmico, el calor desprendido durante la adsorción es de la misma magnitud observado durante el proceso físico (Malamis y Katsou, 2013).

Tamaño del Granulo del Adsorbente

El efecto del tamaño de la partícula del mineral en la remoción del Níquel y zinc ha sido estudiado por varios investigadores. Entre los más prominentes estudios podemos mencionar a Bosso y Enzweiler, (2002); Álvarez-Ayuso y García-Sánchez, (2003); Beyazit *et al*., (2003); Donat *et al*., (2005); Wingenfelder *et al*., (2005); Malandrino *et al*., (2006); Ören y Kaya, (2006); Sprynskyy *et al*., (2006); Baker *et al*., (2009); Katsou *et al*., (2010b).

El área específica de un mineral depende del tamaño de la partícula, de la distribución del tamaño del poro y la rugosidad de la superficie. Partículas con diámetros pequeños están caracterizados por áreas superficiales específicas grandes y por este motivo la adsorción aumenta y disminuye el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. Cada sitio de adsorción es caracterizado por su disponibilidad y su accesibilidad con respecto a los iones entrantes. La disponibilidad está relacionada con las características del equilibrio y la accesibilidad con la cinética. La disponibilidad de los sitios activos remanentes es casi una constante entre las partículas grandes y pequeñas, ya que la concentración de los sitios disponibles es constante. Sin embargo, la accesibilidad de los iones metálicos a los sitios disponibles es favorecida cuando el adsorbente consta de partículas pequeñas, ya que la trayectoria de los iones metálicos será corta (Malamis y Katsou, 2013).

De esta manera, la reducción en el tamaño de la partícula, se esperará que favorezca la cinética de los iones metálicos hacia el adsorbente. A pesar de que el tamaño del granulo afecta la capacidad de adsorción, usualmente las diferencias no son críticas. La mayoría de los estudios muestran que el tamaño pequeño de los gránulos de los minerales favorece la capacidad de adsorción, dado que la gran área específica superficial de los minerales puede aumentar (Donat *et al*., 2005; Wingenfelder *et al*., 2005; Ören y Kaya, 2006; Sprynskyy *et al*., 2006; Katsou *et al*., 2010b).

En contraparte algunos estudios reportan que el tamaño del granulo no tiene impacto o este impacto es muy pequeño en la capacidad de adsorción (Bosso y Enzweiler, 2002; Malandrino *et al*., 2006).

En los materiales porosos el área superficial interna es por mucho más crítica que el área externa. Por consiguiente, los cambios en la superficie externa producto de la disminución del tamaño del granulo pueden tener un efecto limitante en la capacidad de adsorción de los minerales. En términos cinéticos, ha sido reportado que el impacto del tamaño del granulo es más importante durante las primeras etapas de la adsorción; esto puede estar relacionado con el hecho de que la difusión externa es usualmente critica en las primeras etapas de la adsorción (Malamis y Katsou, 2013).

En los procesos de adsorción en los cuales la difusión de una película es imperiosa, el tamaño de los gránulos parece que tiene mayor influencia en el proceso de adsorción, mientras que en los casos en que la difusión intraparticulas es dominante, la influencia del tamaño del granulo se minimiza (Malamis y Katsou, 2013).

En un estudio se revelo, que se podría controlar los pasos de la adsorción si variábamos el diámetro de las partículas del adsorbente. La velocidad es proporcional al radio de la partícula cuando la difusión de la película es la etapa de control e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del radio de la película, cuando la etapa de control es la difusión intraparticulas (Malamis y Katsou, 2013).

Concentración del Adsorbente

La masa del mineral en la solución también afecta al proceso de adsorción, ya que esta cantidad determina la disponibilidad de sitios activos. Un aumento en la cantidad de adsorbente resulta en más sitios que estarán disponibles en el mismo volumen de solución. A bajas concentraciones de adsorbentes, habrá grandes cantidades de sorbatos que estarán realmente disponibles para ser capturados por unos pocos sitios disponibles (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Un incremento en la concentración del sólido aumentará el área superficial del adsorbente, lo cual a su vez incrementará el número de sitios de unión para el mismo volumen de líquido y con esto la cantidad de metal adsorbido se incrementará. Pero sin embargo, la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del mineral disminuirá (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

A concentraciones muy altas de minerales, la concentración de metales disponibles será insuficiente para cubrir completamente los sitios de intercambio en el adsorbente, usualmente resultando en una baja toma de metales. Por otro lado, la interferencia entre los sitios de unión por el incremento en la concentración del adsorbente pudiera resultar en una toma específica de metales baja (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Las interacciones entre las partículas minerales empiezan a ser importantes cuando la masa del adsorbente en la fase líquida es alta y puede

causar bloqueo físico de alguno de los sitios de adsorción, disminuyendo la eficiencia de la adsorción. Esas mencionadas interacciones pueden crear interferencias electrostáticas, tales que las cargas eléctricas superficiales en la cercanía del conglomerado de las partículas disminuya la atracción entre los solutos adsorbidos y la superficie de los gránulos individuales (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016) .

En paralelo, la interacción entre las partículas puede causar desorción de los iones metálicos, cuando su adsorción en el mineral es del tipo reversible. A bajas concentraciones del mineral, los iones metálicos en la solución no solo serían adsorbidos sobre la superficie del sorbente, pero deberían también desplazarse dentro de su parte interna, por lo que se facilitaría el gradiente de los iones metálicos. Por lo tanto, aunque el número de sitios de adsorción por unidad de masa en un adsorbente deberían de permanecer constantes, independientemente de la masa del adsorbente (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

El incremento en la cantidad del adsorbente en el volumen del líquido dado, reducirá el número de sitios disponibles por unidad de masa del adsorbente, ya que es probable que disminuya la superficie efectiva. Además, el aumento en la cantidad del mineral afecta el pH de la solución, el cual usualmente aumenta cuando se incrementa la cantidad del mineral. Esto puede ser explicado al incremento de sitios cargados negativamente, los cuales pueden adsorber más iones H^+ influenciando en un aumento en el pH final de la solución (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Algunas investigaciones se han llevado a cabo con el fin de determinar el impacto que pudiera tener la cantidad de adsorbente sobre la remoción de metales pesados, podemos mencionar las más importantes: Mellah y Chegrouche, (1997); Beyazit *et al*., (2003); Donat *et al*., (2005); Kaya y Oren, (2005); Marzal *et al*., (2005); Gupta y Bhattacharyya, (2006); Ören y Kaya, (2006); Purna Chandra Rao *et al*., (2006); Kocaoba *et al*., (2007); Oter y Akcay, (2007); Veli y Alyüz, (2007); Argun, (2008); Gupta y Bhattacharyya, (2008); Çoruh y Ergun, (2009); Ijagbemi *et al*., (2009); Mishra y Patel, (2009); Song *et al*., (2009); Yang *et al*., (2009); Alandis *et al*., (2010); Katsou *et al*., (2010ª); Liu y Zhou, (2010); Vieira *et al*., (2010); Sen y Gomez, (2011).

En varias investigaciones se ha mencionado que altas concentraciones de adsorbente tiene como resultado un aumento en la remoción de metales pesados (Marzal *et al*., 2005; Gupta y Bhattacharyya, 2006; Purna Chandra Rao *et al*., 2006; Veli y Alyüz, 2007; Sen Gupta y Bhattacharyya, 2008; Çoruh y Ergun, 2009; Mishra y Patel, 2009; Yang *et al*., 2009; Vieira *et al*., 2010) pero se reduce la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa del adsorbente (Kaya y Oren, 2005; Gupta y Bhattacharyya, 2006; Ören y Kaya, 2006; Sen Gupta y Bhattacharyya, 2008; Vieira *et al.*, 2010; Sen y Gomez, 2011).

Se pueden mencionar dos razones por el motivo de ese decremento en la capacidad de adsorción. Primeramente, se mencionará, su asociación con sitios de adsorción insaturados y en segundo lugar la agregación de partículas como resultado de una disminución en el área superficial total y un aumento en el largo de la trayectoria de la difusión (Malamis y Katsou, 2013).

Estas interacciones entre las partículas del mineral, empiezan a tener importancia cuando la masa del adsorbente es alta y puede obstruir físicamente algunos sitios de adsorción, impidiendo la entrada de iones metálicos a estos sitios (Malamis y Katsou, 2013).

Kaya y Oren, (2005) encontraron que al aumentar la concentración del adsorbente resultaba en una disminución de la toma del Zinc. Estos investigadores mencionaron que bajas concentraciones de adsorbentes tenían como consecuencia una mejora en la adsorción debido a un incremento en el área de la interface sólido-líquido, como resultado de la dilución de la suspensión

Se estableció que para una concentración de metal inicial dada la capacidad de adsorción en equilibrio disminuye a medida que la concentración del mineral en la solución aumenta, hasta el punto en que se alcanza un valor crítico en el que todos los iones se han adsorbido por el mineral.

Tipo de Adsorbente

El tipo de adsorbente tiene un efecto muy marcado sobre el proceso de adsorción. Existen varios estudios que realizan una comparación entre diferentes tipos de minerales ya sean naturales o modificados, para la remoción de Níquel y Zinc, entre los que podemos mencionar están Cincotti *et a*l., (2001); Álvarez-Ayuso *et al.*, (2003); Álvarez-Ayuso y García-Sánchez, (2003); Blais *et al*., (2003); Sheta *et al*., (2003); Bujnov, A., y Lesny,J. (2004); Athanasiadis y Helmreich, (2005); Hui *et al*., (2005); Kaya y Oren, (2005); Gupta y Bhattacharyya, (2006); Malandrino *et al*., (2006); Oren y Kaya, (2006); Purna Chandra Rao *et al.*, (2006); Cerjan Stefanović *et al*., (2007); Bhattacharyya, (2008); Bhattacharyya y Gupta,

(2008ª); Bhattacharyya y Gupta, (2008b); Bhattacharyya y Sen Gupta, (2009); Çoruh y Ergun, (2009); Ijagbemi *et al.*, (2009); Alandis *et al.*, (2010); Katsou *et al*., (2010ª); Mockovciaková *et al.*, (2010); Olu-Owolabi y Unuabonah, (2010); Katsou *et al*., (2010b).

En la gran mayoría de los casos el tratamiento químico y/o térmico aumenta la capacidad de adsorción de los minerales, aunque hay que mencionar que se han observado comportamientos opuestos (Malamis y Katsou, 2013).

Se reportó que someter a las zeolitas a un pretratamiento con HCl o NaCl incrementa su capacidad de adsorción (Çoruh y Ergun, 2009).

Se sabe que la clinoptilolita, que es rica en formas con sodio, tiene una mejora en su capacidad de intercambio, ya que parte de sus uniones débiles de K^+ y Ca^{+2} son intercambiadas de la solución por fuertes Na^+ (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Acondicionar con soluciones de HCl y NaCl puede remover partículas de polvo muy finas de la superficie cristalina de la clinoptilolita logrando que la apertura de los poros y canales sea más accesible a los iones metálicos(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Se encontró que una zeolita sintética NaP1 tenía 10 veces mayor capacidad de adsorción para Níquel y Zinc que una zeolita natural (Álvarez-Ayuso *et al*., 2003).

En otro estudio se llegó a la conclusión de que una bentonita cálcica tenía menor capacidad de adsorción para el Níquel y Zinc que una bentonita sódica (Álvarez-Ayuso y García-Sánchez, 2003).

Se llegó a la conclusión de que una zeolita 4A producida a partir de cenizas de combustión de carbón presentaba la misma capacidad de adsorción para el Níquel y Zinc que una zeolita comercial 4A (Malamis y Katsou, 2013).

Cuando las zeolitas son expuestas a soluciones concentradas de NaCl las convierte a un estado monoiónico de la forma sódica mejorando su capacidad de intercambio iónico(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La vermiculita cuando es sometida a un tratamiento con 0.75M de NaOH aumento su desempeño como adsorbente, mientras si se trata con 0.75 M H_2SO_4 su desempeño disminuye (Blais *et al*., 2003).

La capacidad de adsorción de los minerales se ve significativamente afectada con las variaciones de pH que resultan de los tratamientos ácidos o alcalinos (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Se ha demostrado que zeolitas que se someten a un tratamiento con NaCl y CH_3COONa presentan un aumento de entre el 25% al 30% en su capacidad de adsorción comparadas con una zeolita sin este tratamiento. La clinoptilolita que se acondiciona químicamente con NaCl y $CaCl_2$ aumenta su capacidad de remoción de Zinc (Cerjan Stefanović *et al*., 2007).

Al modificar bentonita con iones sulfatos y fosfatos incrementan su capacidad de adsorción con respecto al Zinc (Olu-Owolabi y Unuabonah, 2010).

La clinoptilolita que se somete a un acondicionamiento con NaCl presenta un aumento del 100% de su capacidad de adsorción del Zinc comparada con la clinoptilolita que no se acondiciono (Athanasiadis y Helmreich, 2005).

Cuando la clinoptilolita se modifica sódicamente aumenta su desempeño de adsorción del Zinc en comparación con una zeolita que se modifica (Cincotti *et al*., 2001; Cerjan Stefanović *et al.*, 2007).

Algunos estudios reportan que la modificación de los minerales tiene efectos adversos sobre la capacidad de adsorción de estos (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Esta disminución de la capacidad de adsorción se observó en algunos estudios para la montmorillonita y la bentonita (Gupta y Bhattacharyya, 2006; Malandrino *et al*., 2006; Mockovciaková *et al*., 2010) pero esto no fue observado para la clinoptilolita.

La afinidad por el Níquel para algunos mineral es vermiculita> bentonita > zeolita, mientras que para el Zinc la afinidad es bentonita > zeolita > vermiculita (Malamis y Katsou, 2013).

La capacidad de adsorción del Zinc en aguas residuales para diferentes tipos de zeolitas presenta una gran variabilidad, teniendo un rango muy amplio que va desde los 5.6 a 44.1 mg g^{-1} (Malamis y Katsou, 2013).

Se puede concluir que las zeolitas sintéticas presentan mayor efectividad (>96%) para la remoción del Zn^{+2}, tanto en soluciones sintéticas multimetálicas como en aguas pluviales, comparadas con las zeolitas naturales (Malamis y Katsou, 2013).

El desempeño mayor en las zeolitas sintéticas puede ser explicado por el mayor contenido de aluminio, su pureza, su intercambiabilidad, forma monoiónica, tamaño de granulo más pequeño y su mayor área interna (Malamis y Katsou, 2013).

Adsorción Competitiva

La presencia de otros cationes, diferentes a los que se deberá de eliminar de las aguas residuales, estos tienen una influencia negativa sobre el proceso de adsorción (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

El desempeño del adsorbente depende del tipo y concentración de los otros cationes que coexisten en la fase líquida y más importante aún con la selectividad del adsorbente por los cationes, comparado con su selectividad hacia los metales pesados que se están investigando (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La presencia de otros cationes en la solución puede reducir la capacidad de adsorción comparándola con la obtenida de cada metal por individual en sistemas monometálicos, particularmente cuando el mineral es más selectivo por los cationes que están compitiendo. Se estudió la adsorción de Níquel y Zinc por un mismo mineral y la remoción fue significativamente superior cuando no se tenían otros cationes (Katsou *et al*., 2010b; Katsou *et al*., 2010a).

Sin embargo, en ciertos casos la adsorción de todos los metales permanecieron relativamente constantes aun en el caso de que hubiera otros cationes en la solución (Malamis y Katsou, 2013).

La reducción del desempeño de los adsorbentes depende de su selectividad y afinidad por el respectivo ión en comparación con los iones que compite, así como de las propiedades y la concentración de cada ión (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Los parámetros que impactan el desempeño de un adsorbente están relacionados con las características del adsorbente, las propiedades de los iones metálicos y las características de la fase líquida (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Los iones metálicos que tienen radios hidrodinámicos (Radio de Stokes o Radio de Stokes-Einstein) pequeños tiene más fácil acceso a la superficie del mineral y pueden difundirse más fácilmente dentro de los poros, pero por otro lado, la presencia de iones que tienen un radio hidrodinámico grande, conllevan a una saturación más rápida de los sitios de adsorción (Malamis y Katsou, 2013).

Además, la electronegatividad y el potencial iónico presentan un indicador del poder de adherencia de los iones metálicos sobre el sólido. Los metales que presentan una alta electronegatividad presentan una gran adherencia sobre los adsorbentes. Al mismo tiempo, los metales que tienen un alto potencial iónico son fuertemente encadenados por los sitios de adsorción (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

No obstante, su interacción con ciertos grupos funcionales del adsorbente pueden presentar uniones más débiles que con otros metales que tienen más bajo potencial iónico (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Muchos metales presentan una gran afinidad por ciertos minerales pero esto no impide que se conviertan en iones en competencia (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La presencia de metales compitiendo, impacta en un nivel mucho mayor, en el caso de que los metales se estén inmovilizando por los sitios activos de adsorción con uniones débiles. Por ejemplo, la selectividad de una zeolita tipo 4A, la toma de metales de una solución multimetálica, el orden de afinidad es Cu > Cr^{+3}> Zn > Co > Ni. El incremento en la concentración de los iones metálicos en la solución trae como consecuencia, una reducción significativa en la adsorción del Zn, Co y Ni. La baja selectividad de las zeolitas por esos metales comparados con el Cu y Cr^{+3} tiene la consecuencia de la reducción en la capacidad de adsorción (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

El orden de selectividad antes mencionado no es imputado a la energía de hidratación de los iones, tampoco a la energía libre de hidratación (Malamis y Katsou, 2013).

Los iones metálicos tienen una alta energía libre de hidratación debido a que prefieren el líquido mucho más que a la fase sólida. Los investigadores atribuyen la alta remoción de Cu y Cr^{+3} a la facilidad con que estos iones metálicos precipitan en forma de hidróxidos en la superficie de los minerales y en los poros (Esposito *et al.*, 2002).

La alta selectividad de la clinoptilolita por el Plomo contribuye de manera significativa a la reducción de la adsorción del Cobre, níquel y Zinc cuando estos

metales coexisten(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La selectividad de los metales por la toma de diferentes metales en un ambiente multimetálico, es el que a continuación se muestra: Pb > Zn > Cu > Ni, el cual es el mismo que se observa para soluciones monometálicas. Se ha podido observar una disminución considerable en la adsorción del Ni en la clinoptilolita en una solución multimetálica, conteniendo Pb, Cu, Cd y Ni, en comparación con una solución monometálica, esto probablemente es causado por la afinidad del sorbente por los otros metales en la solución. Los otros metales en la solución, afectaron solo ligeramente como iones de competencia (Malamis y Katsou, 2013).

El orden de selectividad de la clinoptilolita en presencia de otros metales es la que a continuación se menciona: Pb > Cu > Cd > Ni. La temperatura tiene una influencia insignificante en el desarrollo de la adsorción competitiva (Malamis y Katsou, 2013).

La concentración inicial de los cationes en competencia presenta una influencia en la adsorción de metales pesados en minerales. Cuando la concentración inicial de un metal es alta, usualmente se registra una adsorción alta para este, ya que tiene la ventaja competitiva comparado con los otros metales que se encuentran coexistiendo en la solución(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Se atribuye el orden de selectividad de una zeolita (Ni > Cr^{+3} > Cu > Fe > Zn) por la toma de diferentes metales, en gran medida a la concentración inicial

en la fase líquida. Sin embargo, la concentración inicial del metal es solo uno de los múltiples factores que pueden tener impacto sobre la adsorción competitiva. Otras propiedades como el tamaño iónico, valencia, energía de hidratación, potencial iónico, son parámetros que pueden determinar el orden de selectividad de los minerales por los metales. Las zeolitas que tiene una tasa alta de Si/Al tiene preferencia hacia los cationes metálicos monovalentes que tienen una densidad de carga baja (Malamis y Katsou, 2013).

Entre los cationes metálicos divalentes, la selectividad de los minerales depende de la energía de hidratación, los minerales son más selectivos hacia los cationes que tienen baja energía de hidratación (Malamis y Katsou, 2013).

Los minerales tienen alta selectividad por los metales que tienen valencias grandes (interacción electrostática), este hecho puede explicar la mayor adsorción del Cr^{+3} comparado con el Cu^{+2}. Cuando dos metales tengan la misma valencia, la selectividad usualmente aumentara con la reducción del radio iónico de hidratación (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Los metales que tienen un radio iónico grande y una densidad de carga pequeña presentan características de adsorción desfavorables. Al mismo tiempo esos metales son influenciados en mayor medida por la protonación de los grupos de la superficie del adsorbente a valores de pH bajos y en consecuencia su toma por el mineral empieza a dificultarse. La selectividad de la clinoptilolita para una solución multimetálica es la que a continuación se muestra: Pb > Cu > Cd > Zn >

Cr > Co > Ni, mientras que para la chabasita es la siguiente: Pb > Cd > Zn > Co > Cu > Ni > Cr (Malamis y Katsou, 2013).

La presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos en la solución puede influenciar el proceso de adsorción; un incremento en los metales alcalinotérreos usualmente limita el proceso de adsorción. La presencia de Na^{+} en la solución tiene un impacto pequeño sobre la adsorción de Cr^{+3} y Cu^{+2} más sin embargo la presencia de NH_4^{+} y K^{+} tienen mayor impacto. Esto se puede atribuir a la baja selectividad hacia el Sodio. Este es caracterizado por un radio de hidratación grande y a la formación de complejos de esfera externa con el mineral(Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

La adsorción del Ni y Cd por las zeolitas y bentonitas disminuye significativamente con la presencia de Mg^{+2}, Ca^{+2} y Fe^{+3}. La influencia de cationes en competición es muy grande para las zeolitas comparado con las bentonitas, mientras que la presencia de Mg repercute en una gran reducción de la toma de Zn y Cd por minerales en comparación con el Ca y Fe (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

De acuerdo con el modelo de Eisenmann–Sherry, la selectividad de las zeolitas por varios cationes es función de la energía libre de hidratación y las interacciones electrostáticas entre los iones libres y los que están localizados en la estructura de la zeolita (Malamis y Katsou, 2013).

La preferencia de un mineral por un ión metálico está en contraposición con otro ión y depende de la energía electrostática de la interacción iónica con la enrejado aniónico que prevalece sobre su diferencia en la energía libre de

hidratación. En zeolitas que presentan una baja tasa de Si/Al, las cuales se caracterizan por una alta carga en su red y en consecuencia una alta capacidad de adsorción, su selectividad se reduce con el aumento de su radio iónico. Los cationes que tienen una densidad de carga mayor serán preferidos en el intercambio que a los cationes monovalentes (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Cuando cationes monovalentes son intercambiados por otros divalentes, las zeolitas que tengan una tasa baja de Si/Al usualmente preferirán a los cationes divalentes. En la malla de la clinoptilolita se forman campos aniónicos, los cuales mejoran su selectividad por: iones con baja densidad de carga tales como $NH4^{+}$ y Cs^{+} cuando cationes monovalentes son intercambiados y por iones con baja energía de hidratación tales como el Pb^{+2}, cuando cationes divalentes son intercambiados por otros monovalentes (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

El orden de selectividad para iones metálicos por la clinoptilolita con una tasa de 4.2 para Si/Al es la siguiente: $Cs^{+} > NH4^{+} > Pb^{+2} > Na^{+} > Sr^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} \approx Cu^{+2}$ (Caputo y Pepe, 2007).

Este orden de selectividad confirma la alta afinidad de la clinoptilolita por cationes monovalentes con baja densidad de carga. Sin embargo, la alta selectividad por el Pb^{+2} es debido a su baja energía de hidratación. En otro estudio se obtuvieron resultados similares para el orden de selectividad para la clinoptilolita, es orden fue: $NH_4^{+} > Pb^{+2} > Na^{+} > Cd^{+2} > Cu^{+2} \approx Zn^{+2}$. La selectividad

de la clinoptilolita está determinada principalmente por la energía libre de hidratación de los cationes (Malamis y Katsou, 2013).

Otro orden de selectividad para las zeolitas naturales fue encontrado y es el siguiente: $Ba^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2}$. Una secuencia de selectividad para la clinoptilolita sódica es la siguiente: $Pb^{+2} > NH4^{+} > Cu^{+2}$, $Cd^{+2} > Zn^{+2}$, $Co^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$. Resultados similares fueron obtenidos en otra investigación de remoción de metales pesados por clinoptilolita en una solución multimetálica, el orden de selectividad fue: Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni (Malamis y Katsou, 2013).

Se resumió el orden de selectividad de clinoptilolita, de diferentes orígenes, de la adsorción competitiva de metales pesados y se confirmó la alta selectividad de este mineral por el Plomo (Wang y Peng, 2010).

De la discusión anterior se puede concluir que la energía de hidratación, la densidad de carga (proporción de carga/radio iónico) y la dimensión de los iones hidratados proveen un indicador de la preferencia de los minerales, por los diferentes metales durante el proceso de adsorción competitivo. Sin embargo, la selectividad de un mineral también depende de otros parámetros tales como la geometría y/o la orientación del ión. Por ejemplo: la clinoptilolita es muy selectiva por el ión amonio, dada su alta energía de hidratación (-1329 Kcal/mol). Esto ocurre porque NH_4^{+} puede fácilmente introducirse a través de los canales de la clinoptilolita por su apropiada transformación y orientación (Malamis y Katsou, 2013).

Wingenfelder *et al*., (2005) atribuyerón la alta dificultad para la adsorción del Cd y Zn por las zeolitas y el bajo impedimento de la adsorción del Pb que ocurre cuando se registra un aumento en la concentración de Ca^{+2} en la solución, lo anterior debido por la baja tasa de Si/Al y la baja densidad de carga de las zeolitas. El plomo es caracterizado por baja energía de hidratación y como resultado de eso, una alta adsorción de este por las zeolitas. Al mismo tiempo su presencia en la solución reduce la adsorción del Cd y Zn, mientras la presencia de otros cationes, por ejemplo, Ca^{+2} presenta un impacto menor en la adsorción del Plomo.

Panayotova y Velikov, (2003) realizaron una comparación de la remoción del Ni y Zn por una zeolita natural de Bulgaria en soluciones mono y multimetálicas (Ni, Zn, Pb, Cu, Cd) y concluyeron que se observaba una disminución considerable de la toma de los metales en la solución multimetálica.

Sin embargo, Panayotova y Velikov, (2003) reportan que la presencia de Ca^{+2} en las soluciones mono y multimetálicas disminuyeron la adsorción de metales por la zeolita en el siguiente orden: Zn≈Cd > Ni > Cu; la presencia de Mg^{+2} en la solución multimetálica no presento un impacto significativo en la remoción de los metales. La disponibilidad de Mg^{+2} en la solución monometálica condujo a una disminución considerable de la adsorción del Ni y Zn por la zeolita. En el estudio antes mencionado la presencia de Mg^{+2} en las aguas residuales represento una pequeña disminución en la remoción del Ni y Zn por una zeolita acondicionada con NaCl en una solución multimetálica que contenía Pb, Cd, Cu, Zn y Ni.

Mientras que una disminución considerable en la adsorción de ambos metales por la zeolita acondicionada se observó, dado por la presencia de Ca^{+2}, que se caracteriza por una energía de hidratación baja comparada con los otros dos metales pesados (Panayotova y Velikov, 2003).

En muchos estudios documentados muestran que la adsorción del Ni y Zn por minerales disminuye en presencia de otros cationes (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

Por otro lado, algunos investigadores mencionan que la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos no presentan un impacto significativo en la adsorción de los metales (Malamis y Katsou, 2013).

En algunos trabajos, se ha encontrado que aunque la capacidad de adsorción individual de los minerales por cada metal disminuye en una solución multimetálica comparada con la adsorción en una solución monometálica, la remoción total de metales por el mineral es alta (Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016).

LITERATURA CITADA

Abdel Salam, O. E., N. A. Reiad, y M. M. ElShafei. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. J. Adv. Res. 2:297–303.

Abdolali, A., H. H. Ngo, W. Guo, S. Lu, S. S. Chen, N. C. Nguyen, X. Zhang, J. Wang, y Y. Wu. 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. Sci. Total Environ.

Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, y E. Mentasti. 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Res. 37:1619–1627.

Abollino, O., A. Giacomino, M. Malandrino, y E. Mentasti. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. Appl. Clay Sci. 38:227–236.

Aduvire, O. 2006. Drenaje ácido de mina. Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, Madrid, España.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008a. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008b. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Alandis, N. M., O. A. Aldayel, W. K. Mekhemer, J. A. Hefne, y H. A. Jokhab. 2010. Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Fe(III) and Ni(II) Ions From Aqueous Solution Using Natural Bentonite. J. Dispers. Sci. Technol. 31:1526–1534.

Ali, M. S. 2011. Remediation of Acid Mine Waters. 253–258.

Álvarez-Ayuso, E., y A. García-Sánchez. 2003. Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites. Environ. Technol. 24:615–25.

Álvarez-Ayuso, E., A. García-Sánchez, y X. Querol. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Res. 37:4855–4862.

Anawar, H. M. 2015. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. J. Environ. Manage. 158:111–121.

Argun, M. E. 2008. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater. 150:587–95.

Athanasiadis, K., y B. Helmreich. 2005. Influence of chemical conditioning on the

ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. Water Res. 39:1527–32.

Atkovska, K., K. Lisichkov, G. Ruseska, A. T. Dimitrov, y A. Grozdanov. 2018. Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: A review. J. Chem. Technol. Metall. 53:202–217.

Auset, M., y A. A. Keller. 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. Water Resour. Res. 40:W03503.

Ayawei, N., A. N. Ebelegi, y D. Wankasi. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. J. Chem. 2017.

Babel, S., y T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. C. B. Británica, Consejo de Minería Ambiental, editor. J. Hazard. Mater. B97:219–243.

Baker, H. M., A. M. Massadeh, y H. A. Younes. 2009. Natural Jordanian zeolite: Removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environ. Monit. Assess. 157:319–330.

Barakat, M. A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem. 4:361–377.

Basavaraju Agasanapur. 2008. FEM Analysis of Contaminate Transport in loamy Desert. In: COMSOL Conference 2008 Boston. p. 15.

Ben-Ali, S., I. Jaouali, S. Souissi-Najar, y A. Ouederni. 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. J. Clean. Prod. 142:3809–3821.

Benzaoui, T., A. Selatnia, y D. Djabali. 2017. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. Adsorpt. Sci. Technol. 026361741668509.

Beyazit, N., I. Peker, y O. N. Ergun. 2003. Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. Int. J. Environ. Pollut. 19:160–170.

Bhattacharyya, K. 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. Appl. Clay Sci. 41:1–9.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008a. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. Chem. Eng. J. 136:1–13.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008b. Uptake of Ni(II) Ions from Aqueous Solution by Kaolinite and Montmorillonite: Influence of Acid Activation of the Clays. Sep. Sci. Technol. 43:3221–3250.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2009. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from

solution. Appl. Clay Sci. 46:216–221.

Blais, J. F., S. Shen, N. Meunier, y R. D. Tyagi. 2003. Comparison of natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. Environ. Technol. 24:205–15.

Bosso, S. ., y J. Enzweiler. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. Water Res. 36:4795–4800.

Boţan, A., F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, y B. Coasne. 2015. Bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media. Phys. Rev. E. 91:032133.

Bouhamed, F., Z. Elouear, y J. Bouzid. 2012. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones : Equilibrium , kinetics and thermodynamics. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43:741–749.

Bujnov, A., Lesny, J. 2004. Sorption Characteristics of Zinc and Cadmium by some Natural- , Modified- and Synthetic Zeolites. 1–10.

Caputo, D., y F. Pepe. 2007. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. Microporous Mesoporous Mater. 105:222–231.

Cerjan Stefanović, Š., N. Zabukovec Logar, K. Margeta, N. Novak Tušar, I. Arčon, K. Maver, J. Kovač, y V. Kaučič. 2007. Structural investigation of Zn2+ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. Microporous Mesoporous Mater. 105:251–259.

Chang, R., y K. Goldsby. 2013. Química. 11th ed. (McGraw-Hill/Interamericana, editor.).

Choi, H. J., S. W. Yu, y K. H. Kim. 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 63:482–489.

Chutia, P., S. Kato, T. Kojima, y S. Satokawa. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. J. Hazard. Mater. 162:440–447.

Cincotti, A., N. Lai, R. Orrù, y G. Cao. 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. Chem. Eng. J. 84:275–282.

Çoruh, S., y O. N. Ergun. 2009. Ni 2+ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies. Environ. Prog. Sustain. Energy. 28:162–172.

Costello, C. 2003. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies. 52.

Curi, A., W. J. V Granda, H. M. Lima, y W. T. Sousa. 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. Inf. tecnológica.

17:111–118.

Demiral, H., y C. Güngör. 2016. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. J. Clean. Prod. 124:103–113.

Demirbas, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. J. Hazard. Mater. 167:1–9.

Dlugosz, O., y M. Banach. 2018. Kinetic , isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag + and Cu 2 + on vermiculite. J. Mol. Liq. 258:295–309.

Donat, R., A. Akdogan, E. Erdem, y H. Cetisli. 2005. Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 286:43–52.

Dong, H., G. Zeng, C. Zhang, J. Liang, K. Ahmad, P. Xu, X. He, y M. Lai. 2015. Interaction between Cu2+ and different types of surface-modified nanoscale zero-valent iron during their transport in porous media. J. Environ. Sci. (China). 32:180–8.

Douven, S., C. A. Paez, y C. J. Gommes. 2015. The range of validity of sorption kinetic models. J. Colloid Interface Sci. 448:437–450.

Erdem, B., A. Özcan, Ö. Gök, y A. S. Özcan. 2009. Immobilization of 2,2′-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. J. Hazard. Mater. 163:418–426.

Erdem, E, N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Erdem, E., N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Esposito, A., F. Pagnanelli, y F. Vegliò. 2002. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. Chem. Eng. Sci. 57:307–313.

Fardjaoui, N. E. H., F. Z. El Berrichi, y F. Ayari. 2017. Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes. Microporous Mesoporous Mater. 243:91–101.

Farouq, R., y N. S. Yousef. 2015. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. Int. J. Chem. Eng. Appl. 6:319–324.

Feng, N., X. Guo, y S. Liang. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. J. Hazard. Mater. 164:1286–1292.

Fiol, N., and I. Villaescusa. 2009. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. Environ. Chem. Lett. 7:79–84.

Foo, K. Y., y B. H. Hameed. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156:2–10.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016a. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. Kumar. 2016b. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic , isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Gupta, S. S., y K. G. Bhattacharyya. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 162:39–58.

Gupta, S. Sen, y K. G. Bhattacharyya. 2006. Adsorption of Ni(II) on clays. J. Colloid Interface Sci. 295:21–32.

Sen Gupta, S., y K. G. Bhattacharyya. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. J. Environ. Manage. 87:46–58.

Gupta, V. K. 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals : Current status and their future prospects. Environ. Eng. Res. 20:1–18.

Gupta, V. K., A. Mittal, y J. Mittal. 2012. RSC Advances Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. RSC Adv. 2:8381–8389.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007a. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J. Hazard. Mater. 147:401–411.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007b. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. J. Hazard. Mater. 147:381–394.

Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm, y H. C. B. Hansen. 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. J. Hazard. Mater. 181:686–691.

Han, R., J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, y M. Tang. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. Chem. Eng. J. 145:496–504.

Hegazi, H. A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. HBRC J. 9:276–282.

Hegazy, E. Z., I. H. Abdelmaksod, y S. A. Kosa. 2014. Removal of Heavy Metal Quaternary Cations Systems on Zeolite A and X Mixtures Prepared from Local Kaolin. Clean - Soil, Air, Water. 42:775–778.

Hesnawi, R., F. Jamal, A. Eswayah, R. Maga, y Y. Elshibany. 2017. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution Using Natural Libyan Zeolite and Activated Carbon. J. Environ. Sci. 1:34–45.

Ho, Y. S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 59:171–177.

Ho, Y. S., y G. Mckay. 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. Trans IChemE. 76:332–340.

Hossain, M. a, H. H. Ngo, W. S. Guo, y T. V Nguyen. 2012. Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: experiments and models ofadsorption and desorption. J. Water Sustain. 2:87–104.

Hui, K. S., C. Y. H. Chao, y S. C. Kot. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. J. Hazard. Mater. 127:89–101.

Humelnicu, I., A. Băiceanu, M. E. Ignat, y V. Dulman. 2017. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 105:274–287.

Ijagbemi, C. O., M.-H. Baek, y D.-S. Kim. 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 166:538–46.

Irannajad, M., y H. K. Haghighi. 2017. Removal of Co2+, Ni2+, and Pb2+by manganese oxide-coated zeolite: Equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies. Clays Clay Miner. 65:52–62.

Johnson, David Barrie, D Barrie Johnson, y K. B. Hallberg. 2005. Acid Mine Drainage Remediation Options : A Review Acid mine drainage remediation options : a review.

Kalhori, E. M., T. J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, y M. Zarrabi. 2017. Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters. Chemosphere. 175:8–20.

Kankrej, S. R., M. S. Kulkarni, y A. V Borhade. 2017. Adsorption Isotherms, Thermodynamics, Kinetics and Mechanism for the Removal of Ca2+, Mg2+ and Cu2+ Ions onto Nosean Prepared by using Coal Fly Ash. J. Environ. Chem. Eng. 6:2369–2381.

Katsou, E., S. Malamis, y K. Haralambous. 2010a. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes. J. Hazard. Mater. 182:27–38.

Katsou, E., S. Malamis, y K. J. Haralambous. 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. Chemosphere. 82:557–564.

Katsou, E., S. Malamis, K. J. Haralambous, y M. Loizidou. 2010b. Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. J. Memb. Sci. 360:234–249.

Kaur, G., S. J. Couperthwaite, B. W. Hatton-Jones, y G. J. Millar. 2018. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment. J. Water Process Eng. 22:46–58.

Kaveeshwar, A. R., S. K. Ponnusamy, E. D. Revellame, D. D. Gang, M. E. Zappi, y R. Subramaniam. 2018. Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. Process Saf. Environ. Prot. 114:107–122.

Kaya, A., y A. H. Oren. 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. J. Hazard. Mater. 125:183–9.

Kefeni, K. K., T. A. M. Msagati, y B. B. Mamba. 2017. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. J. Clean. Prod. 151:475–493.

Kim, N., M. Park, y D. Park. 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. Bioresour. Technol. 175:629–632.

Kocaoba, S., Y. Orhan, y T. Akyüz. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removalby use of natural zeolite. Desalination. 214:1–10.

Ksakas, A., K. Tanji, B. El Bali, M. Taleb, y A. Kherbeche. 2018. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution by adsorption using natural clays: Kinetic and thermodynamic studies. J. Mater. Environ. Sci. 9:1075–1085.

Largitte, L., y R. Pasquier. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chem. Eng. Res. Des. 109.

Li, C., H. Zhong, S. Wang, J. Xue, y Z. Zhang. 2015. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 470:258–267.

Li, X., H. Zhou, W. Wu, S. Wei, Y. Xu, y Y. Kuang. 2015. Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites. J. Colloid Interface Sci. 448.

Lin, J., Y. Zhan, y Z. Zhu. 2011. Adsorption characteristics of copper (II) ions

from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 384:9–16.

Liu, Z., y S. Zhou. 2010. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. Process Saf. Environ. Prot. 88:62–66.

López-Aguilar, H. A., E. A. Huerta-Reynoso, J. A. Gómez, J. M. Olivarez-Ramírez, A. Duarte-Moller, y A. Pérez-Hernández. 2016. Life cycle assessment of regional brick manufacture. Mater. Construcción. 66:e085.

López Pamo, E., O. Aduvire, y D. Barettino. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. Bol. Geol. y Min. 113:3–21.

Ltaief, O. O., S. Siffert, S. Fourmentin, y M. Benzina. 2015. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. Comptes Rendus Chim. 18:1123–1133.

Malamis, S., y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malamis, S, y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite , bentonite and vermiculite : Examination of process parameters , kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malandrino, M., O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, y E. Mentasti. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. J. Colloid Interface Sci. 299:537–546.

Margeta, K., N. Zabukovec, M. Siljeg, y A. Farkas. 2013. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Water Treat.

Marzal, P., C. Cabrera, y C. Gabald. 2005. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. J Chem Technol Biotechnol. 481:477–481.

Masindi, V., M. S. Osman, y A. M. Abu-Mahfouz. 2017. Integrated treatment of acid mine drainage using BOF slag, lime/soda ash and reverse osmosis (RO): Implication for the production of drinking water. Desalination. 424:45–52.

Mellah, A., y S. Chegrouche. 1997. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Water Res. 31:621–629.

Meng, Q., H. Chen, J. Lin, Z. Lin, y J. Sun. 2017. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. J. Environ. Sci. (China). 56:254–262.

Merrikhpour, H., y M. Jalali. 2013. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. Clean

Technol. Environ. Policy. 15:303–316.

Mishra, P. C., y R. K. Patel. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. J. Hazard. Mater. 168:319–25.

Mitrogiannis, D., M. Psychoyou, I. Baziotis, V. J. Inglezakis, N. Koukouzas, N. Tsoukalas, D. Palles, E. Kamitsos, G. Oikonomou, y G. Markou. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)2treated natural clinoptilolite. Chem. Eng. J. 320:510–522.

Mockovciaková, A., Z. Orolínová, y J. Skvarla. 2010. Enhancement of the bentonite sorption properties. J. Hazard. Mater. 180:274–81.

Mohammadian, Z., S. Rabieh, y H. Zavvar. 2018. Preparation of Fe / activated carbon directly from Orange Peel and its application in removal of nitrate from aqueous solutions. 12:41–50.

Moodley, I., C. M. Sheridan, U. Kappelmeyer, y A. Akcil. 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. Miner. Eng. 126:207–220.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 92:42–48.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2011. International Journal of Mineral Processing Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 101:42–49.

Mourid, E., M. Lakraimi, E. El Khattabi, L. Benaziz, y M. Berraho. 2017. Removal of textile dye acid green 1 from wastewater by activated carbon. J. Mater. Environ. Sci. 8:3121–3130.

Moussout, H., H. Ahlafi, M. Aazza, y H. Maghat. 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. Karbala Int. J. Mod. Sci. 4:244–254.

Ok, Y. S., J. E. Yang, Y.-S. Zhang, S.-J. Kim, y D.-Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. J. Hazard. Mater. 147:91–6.

Olu-Owolabi, B. I., y E. I. Unuabonah. 2010. Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn2+ and Cu2+ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay. J. Hazard. Mater. 184:731–738.

Oren, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Ören, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Oter, O., y H. Akcay. 2007. Use of natural clinoptilolite to improve water quality:

sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). Water Environ. Res. 79:329–335.

Özcan, A. S., B. Erdem, y A. Özcan. 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na – bentonite and DTMA – bentonite. J. Colloid Interface Sci. 280:44–54.

Panayotova, M. I. 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. Waste Manag. 21:671–676.

Panayotova, M., y B. Velikov. 2003. Influence of Zeolite Transformation in a Homoionic Form on the Removal of Some Heavy Metal Ions from Wastewater. J. Environ. Sci. Heal. Part A. 38:545–554.

Park, D., Y.-S. Yun, y J. M. Park. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol. Bioprocess Eng. 15:86–102.

Park, I., C. B. Tabelin, S. Jeon, X. Li, K. Seno, M. Ito, y N. Hiroyoshi. 2018. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere. 219:588–606.

Park, J. H., Y. S. Ok, S. H. Kim, J. S. Cho, J. S. Heo, R. D. Delaune, y D. C. Seo. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. Chemosphere. 142.

Paul, B., J. J. Dynes, y W. Chang. 2017. Modified zeolite adsorbents for the remediation of potash brine-impacted groundwater: Built-in dual functions for desalination and pH neutralization. Desalination. 419:141–151.

Perić, J., M. Trgo, y N. Vukojević Medvidović. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms. Water Res. 38:1893–1899.

Pitcher, S. K., R. C. T. Slade, y N. I. Ward. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. Sci. Total Environ. 334–335:161–166.

Pugliese, L., S. Straface, B. M. Trujillo, y T. G. Poulsen. 2015. Relating Non-equilibrium Solute Transport and Porous Media Physical Characteristics. Water, Air, Soil Pollut. 226:59.

Puigdomenech, I. 2000. Windows software for the graphical presentation of chemical speciation. In: Abstracts of Papers of the American Chemical Society. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA. p. U760--U760.

Purna Chandra Rao, G., S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiah, K. S. N. Murthy, y N. V Choudary. 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. J. Environ. Manage. 81:265–72.

Rajabi, M., B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh,

R. Shahryari-ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016. Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. J. Ind. Eng. Chem. 34:130–138.

Rangabhashiyam, S., N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, y N. Selvaraju. 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. J. Environ. Chem. Eng. 2:398–414.

Rashed, M. N., y P. N. Palanisamy. 2018. Introductory Chapter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. In: Zeolites and Their Applications. Vol. 2. p. 64.

Rezaei, H. 2016. Biosorption of chromium by using Spirulina sp. Arab. J. Chem. 9:846–853.

Ryu, S., G. Naidu, M. A. H. Johir, Y. Choi, S. Jeong, y S. Vigneswaran. 2019. Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation–sorption system. Chemosphere. 218:955–965.

Sahimi, M. 2011. Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches. (J. W. & Sons, editor.).

Salaices Avila, M. A., y R. Breiter. 2009. Modelling the competitive sorption process of multiple solutes during their transport in porous media. Environ. Model. Assess. 14:615–629.

Santos, R. M. M. dos, R. G. L. Gonçalves, V. R. L. Constantino, C. V. Santilli, P. D. Borges, J. Tronto, and F. G. Pinto. 2017. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. Appl. Clay Sci. 140:132–139.

Sen, T. K., y D. Gomez. 2011. Adsorption of zinc (Zn2+) from aqueous solution on natural bentonite. Desalination. 267:286–294.

Shahul Hameed, K., P. Muthirulan, y M. Meenakshi Sundaram. 2017. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. Arab. J. Chem. 10:S2225–S2233.

Sheta, A. ., A. . Falatah, M. . Al-Sewailem, E. . Khaled, y A. S. . Sallam. 2003. Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. Microporous Mesoporous Mater. 61:127–136.

Shukla, P. R., S. Wang, H. M. Ang, y M. O. Tadé. 2009. Synthesis , characterisation , and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. Adv. Powder Technol. 20:245–250.

Skousen, J. G. 2002. A Brief overview of control and treatment technologies for acid mine drainage.

Skousen, J., A. Rose, G. Geidel, J. Foreman, R. Evans, y W. Hellier. 1998.

Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage.

Sogut, E. G., y N. Caliskan. 2017. Isotherm and Kinetic Studies of Pb(II) Adsorption on Raw and Modified Diatomite by Using Non-Linear Regression Method. Fresenius Environ. Bull. 26:2721–2729.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009a. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–12.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009b. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–1012.

Sprynskyy, M., B. Buszewski, A. P. Terzyk, y J. Namiesnik. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite. J. Colloid Interface Sci. 304:21–28.

Steefel, C. I., C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. C. Lichtner, K. U. Mayer, J. C. L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S. B. Yabusaki, y G. T. Yeh. 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation.

Subramani, S. E., y N. Thinakaran. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. Process Saf. Environ. Prot. 106:1–10.

Sun, D., Z. Zhang, M. Wang, y Y. Wu. 2013. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. Am. J. Anal. Chem. 04:17–26.

Taamneh, Y., y S. Sharadqah. 2017. The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite. Appl. Water Sci. 7:2021–2028.

Tabassi, D., S. Harbi, I. Louati, y B. Hamrouni. 2017. Response surface methodology for optimization of phenol adsorption by activated carbon: Isotherm and kinetics study. Indian J. Chem. Technol. 24:239–255.

Tran, H. N., S. J. You, y H. P. Chao. 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. J. Environ. Chem. Eng. 4:2671–2682.

Tripathi, A., y M. Rawat Ranjan. 2015. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. J. Bioremediation Biodegrad. 06:1–5.

Vaca Mier, M., R. Lopez Callejas, R. Gehr, B. E. Jimenez Cisneros, y P. J. J. Alvarez. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. Water Res. 35:373–378.

Valdés, H., R. F. Tardón, y C. A. Zaror. 2010. Effect of Zeolite Chemical Surface Properties on Catalytic Ozonation of Methylene Blue Contaminated

Waters. Ozone Sci. Eng. 32:344–348.

Veli, S., y B. Alyüz. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. J. Hazard. Mater. 149:226–33.

Vieira, M. G. A., A. F. A. Neto, M. L. Gimenes, y M. G. C. da Silva. 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. J. Hazard. Mater. 177:362–71.

Vijayaraghavan, K., T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, y M. Velan. 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. 133:304–308.

Wang, S., y Y. Peng. 2010a. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010b. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010c. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wingenfelder, U., C. Hansen, G. Furrer, y R. Schulin. 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environ. Sci. Technol. 39:4606–4613.

Wu, F. C., B. L. Liu, K. T. Wu, y R. L. Tseng. 2010. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. Chem. Eng. J. 162:21–27.

Wu, Y., y L. Wang. 2016. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Ni(II) by Modified Rape Straw. Procedia Environ. Sci. 31:75–80.

Xiyili, H., S. Çetintaş, y D. Bingöl. 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 109:288–300.

Yagub, M. T., T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 209:172–184.

Yan, X., Q. Wang, y N. Li. 2015. Predictive model of solute transport with reversible adsorption in spatially periodic hierarchical porous media. J. Chromatogr. A. 1407:69–75.

Yang, S., J. Li, Y. Lu, Y. Chen, y X. Wang. 2009. Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. Appl. Radiat. Isot. 67:1600–8.

Yari, M., M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2015.

Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. J. Mol. Liq. 209:50–57.

Yu, Y., Y. Y. Zhuang, y Z. H. Wang. 2001. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. J. Colloid Interface Sci. 242:288–293.

Zanin, E., J. Scapinello, M. de Oliveira, C. L. Rambo, F. Franscescon, L. Freitas, J. M. M. de Mello, M. A. Fiori, J. V. Oliveira, y J. Dal Magro. 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. Process Saf. Environ. Prot. 105:194–200.

Zavareh, S., Z. Farrokhzad, y F. Darvishi. 2018. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. Ecotoxicol. Environ. Saf. 155:1–8.

Zendelska, A., M. Golomeova, K. Blazev, B. Krstev, y B. Golomeov. 2014. Equilibrium Studies of Zinc Ions Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Natural Zeolite. J. Mater. Eng. 4:202–208.

Zhang, Y., F. Jin, Z. Shen, R. Lynch, y A. Al-Tabbaa. 2018. Kinetic and equilibrium modelling of MTBE (methyl tert-butyl ether) adsorption on ZSM-5 zeolite: Batch and column studies. J. Hazard. Mater. 347:461–469.

Zheng, C., y G. D. Bennett. 2002. Applied contaminant transport modeling. Wiley-Interscience New York.

Zhou, K., Z. Yang, Y. Liu, y X. Kong. 2015. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: Cyclosorus interruptus. J. Environ. Chem. Eng. 3:2219–2228.

ESTUDIO I. REMOCIÓN DE COBRE POR UNA ZEOLITA ACONDICIONADA ACIDAMENTE, PARTE I: EQUILIBRIO Y SIMULACIÓN NÚMERICA

POR:

Andrés Avelino Abin-Bazaine[1], Gilberto Sandino Aquino-De-Los-Ríos[1], Luis Miguel Rodríguez-Vázquez[2], Eduardo Santellano-Estrada[1], Sandra Rodríguez-Piñeros[1] y Leonor Cortés-Palacios[1]

[1]Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua. Periférico Francisco R. Almada Km. 1. Chihuahua, Chih., México
[2]Instituto Tecnológico de Parral. Avenida Tecnológico No. 57. Hidalgo del Parral, Chihuahua, México.

RESUMEN

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas ambientales más acuciantes de las últimas décadas. Las aguas residuales de muchos procesos industriales contienen altas concentraciones de metales y tienen un pH muy ácido. Por lo tanto, las tecnologías para eliminar metales pesados de las soluciones acuosas son costosas o sufren deterioro cuando entran en contacto con sustancias con pH ácido. Las zeolitas naturales han demostrado ser un adsorbente de metales pesados de bajo costo. Este estudio tuvo como objetivo determinar los parámetros básicos para la eliminación eficiente de cobre por aluminosilicatos. Se acondicionó una zeolita con H2SO4 concentrado para desarrollar más los experimentos para probar 12 isotermas de equilibrio (Freundlich, Redlich-Paterson, Sips, Halsey, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Langmuir, Temkin, Elovich, Fowler-Guggenheim, Henry y Kiselev) y pHpzc. La máxima eliminación se obtuvo con valores de pH neutro; El modelo Freundlich tuvo el mejor rendimiento. La eficiencia de eliminación aumentó a medida que aumentó la concentración inicial de la solución. El valor de pH en el punto de carga cero fue de 2.9.

ABSTRACT

Heavy metal water pollution is one of the most pressing environmental problems of the last decades. Wastewater from many industrial processes contain high concentrations of metals and have very acid pH. Thus, technologies to remove heavy metals from aqueous solutions are costly or suffer deterioration when in contact with substances with acid pH. Natural zeolites have demonstrated to be a low-cost heavy metal adsorbent. This study aimed to determine basic parameters for efficient copper removal by aluminosilicates. A Zeolite was conditioned with concentrated H_2SO_4 to further develop the experiments to test 12 equilibrium isotherms (Freundlich, Redlich-Paterson, Sips, Halsey, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Langmuir, Temkin, Elovich, Fowler-Guggenheim, Henry's and Kiselev) and pHpzc. Maximum removal was obtained with neutral pH values; the Freundlich model had the best performance. The removal efficiency increased as the initial concentration of the solution increased. The pH value at the point of zero charge was 2.9.

INTRODUCCIÓN

El término metal pesado se usa para describir un grupo de elementos que tienen una densidad atómica mayor de 6 gcm^{-3}. Estos son los principales contaminantes de los depósitos de agua, debido a su toxicidad, no biodegradación y su persistencia en el medio ambiente (Meng *et al*., 2017; Xiyili *et al*., 2017). Los metales pesados pueden causar serios problemas ambientales y de salud; por lo tanto, cualquier esfuerzo por eliminar metales pesados de las fuentes de agua es crucial (Choi *et al*., 2016; Wu y Wang, 2016). El cobre es un metal ampliamente utilizado en diversas industrias, como el plateado, la minería y la fundición, la fabricación de bronce, las industrias de electrodeposición, la refinación de petróleo y la fabricación de agroquímicos, que producen cantidades masivas de aguas residuales y lodos que contienen iones de Cu(II) en diversas concentraciones que tener efectos negativos en el medio ambiente acuático y la salud humana. El nivel máximo diario permitido para el desecho de cobre en un cuerpo de agua de acuerdo con las regulaciones mexicanas es de 6 mg L^{-1} (NOM-001-SEMARNAT-1996); en los EE. UU., el nivel máximo diario es 4.14 mg L^{-1} (Código Electrónico de Regulaciones Federales (e-CFR), Título 40. Protección del Medio Ambiente, Capítulo I. Agencia de Protección Ambiental, Subcapítulo N. Directrices y Estándares para Efluentes, Parte 437) Categoría de fuente de punto de tratamiento centralizado de residuos, Subparte A, Tratamiento y recuperación de metales, Sección 437.11 Limitaciones de efluentes que se pueden obtener mediante la aplicación de la mejor tecnología de control practicable actualmente disponible (BPT). El cobre también se puede encontrar como contaminante en

los alimentos, especialmente en mariscos, hígado de res, hongos y nueces. La toxicidad del cobre en humanos ha sido revisada a fondo por algunos investigadores. La intoxicación aguda por cobre por ingestión puede mostrar efectos sistémicos como hemólisis y daño hepático y renal; irritación del tracto respiratorio superior, trastornos gastrointestinales con vómitos y diarrea, a su vez, ha habido informes de dermatitis debido al contacto directo con cobre. Por lo tanto, es necesario tratar las aguas residuales que contienen cobre antes de descargarlas en las corrientes (Demiral y Güngör, 2016). Las tecnologías de tratamiento tradicionales para la eliminación de metales pesados incluyen una combinación de métodos químicos, físicos y biológicos, pero estos requieren una gran inversión y, en consecuencia, costos de mantenimiento elevados (Zhou *et al*., 2015; Choi *et al*., 2016; Meng *et al*., 2017). Una alternativa prometedora, especialmente en las economías emergentes, es el uso de bioadsorbentes y zeolitas naturales, ya que presentan un bajo costo en comparación con los adsorbentes sintéticos. Las zeolitas son minerales altamente porosos de aluminosilicatos que se forman a partir de una estructura tridimensional de cristales tetraédricos de alúmina (AlO_4) y sílice (SiO_4). El ion de aluminio es pequeño y ocupa la posición en el centro del tetraedro de cuatro átomos de oxígeno, su reemplazo isomorfo de Si^{4+} y Al^{3+} produce una carga negativa en la red y forma una estructura abierta con canales largos a través de los cuales se pueden acomodar agua y otras moléculas, exhibiendo considerable libertad de movimiento, permitiendo el intercambio iónico y la hidratación reversible (Choi *et al*., 2016; Zanin *et al*., 2017) . La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} define la carga

negativa del marco de zeolita, que se compensa con cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos. Las zeolitas se comportan como intercambiadores de cationes porque tienen carga negativa en la superficie (Wang y Peng, 2010b; Margeta *et al*., 2013). El lavado ácido de la zeolita natural puede eliminar las impurezas que obstruyen los poros, mejorando la posibilidad de que los contaminantes estén en contacto con los poros de la zeolita (Wang y Peng, 2010c). Un tratamiento ácido a una zeolita, suministra H^+, causa una ruptura parcial de los enlaces Al-O-Al y Al-O-Si a través de la desaluminización, como lo indican las relaciones más bajas de Si / Al, con esto se sugiere que los enlaces desaluminizados Al-O- y Si-O- son sitios potenciales de intercambio iónico (Paul *et al*., 2017). Las zeolitas pueden modificarse mediante tratamientos, como los ataques químicos. Un tratamiento ácido puede mejorar su capacidad de adsorción y expandir su sistema de poros. El ataque ácido desaluminiza la estructura porque ataca y debilita los enlaces Al-O, causando defectos y espacios en el esqueleto. Estos tratamientos aumentan el tamaño y la cantidad de poros de la zeolita, aumentando el área de superficie y la capacidad de adsorción. El tratamiento con ácido puede usarse como un método simple y económico para aumentar la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales Wang *et al*., 2012). Los drenajes producidos por la minería suelen tener un pH muy ácido, que puede tener un efecto sobre la estructura cristalina de las zeolitas; por lo tanto, es importante conocer el grado de afectación de la capacidad de adsorción de una zeolita (Clinoptilolita) una vez que se ha puesto en contacto con una solución con valores de pH ácido extremo. El pH de la solución afecta tanto a la química

acuosa como los sitios de unión a la superficie del adsorbente (Demiral y Güngör, 2016). El objetivo de este estudio fue determinar el diseño básico parámetros de un proceso de tratamiento para la eliminación de cobre y el grado de afectación de la capacidad de adsorción después del acondicionamiento ácido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Todos los reactivos utilizados para la preparación de las soluciones estándar se elaboraron con productos de grado reactivo. La solución estándar de Cu(II) se preparó con sulfato de cobre Pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Preparación del Material Adsorbente

Para este estudio se utilizó un material zeolítico extraído de un depósito ubicado en las cercanías de la ciudad de Aldama, Chihuahua, México (28 ° 48 '36 "N, 105 ° 54' 3.0" W). Las muestras fueron trituradas y pasadas a través de un tamiz metálico. Para el estudio se utilizó el material que atravesó una malla No. 10 (tamiz STD de EE. UU.) Con una abertura de 2 mm. Las muestras se acondicionaron por inmersión en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) durante 24 horas, después del acondicionamiento se decantaron, se lavaron con agua destilada y se secaron en un horno.

Caracterización del Material Adsorbente

El material fue caracterizado utilizando un espectrofotómetro de rayos X (X'Pert PRO MPDX'Celerator), encontrando una presencia abundante de clinoptilolita, tosudita, calcita y cuarzo, como también otros elementos en concentraciones muy bajas como cristobalita, sandita y anortita sódica (López-Aguilar *et al*., 2016).

Metodología

Todo el material de laboratorio se lavó previamente con HNO_3 al 5%, luego se enjuagó con agua destilada y se secó en el horno a 106 ° C. Las pruebas por lotes se llevaron a cabo en un matraz Erlenmeyer de 150 ml y se mezclaron en un agitador oscilatorio. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por triplicado a una velocidad de agitación constante. Se agregaron 3 g de zeolita con una variación no mayor de +/- 0.005 g a 100 ml de la solución de concentración conocida. Los valores de pH se ajustaron con HNO_3 y NaOH 0.1 N según el caso y con la cantidad necesaria hasta que se ajustó el valor de pH deseado. Una vez finalizada la prueba, las muestras se separaron en papel de filtro Whatman número 1. La concentración de metales residuales se midió mediante ICP-OES Perkin Elmer OPTIMA 8300. El porcentaje de eliminación se calculó con la siguiente expresión:

$$\% \, Remoción = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \quad (1)$$

$$qe = \frac{Ci - Cf}{m} * V \quad (2)$$

Dónde: C_i y C_f es la concentración inicial y final respectivamente (mgL^{-1}), m es la masa de zeolita (g) y V es el volumen de la solución (L).

Estudios de Sorción

Efecto del pH de la solución. Un experimento de 7 niveles con 3 repetición se le realizó una prueba de ANOVA de una vía. Los valores de pH utilizados fueron 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8. A 100 mL de una solución de 50 mg L-1 Cu(II) de concentración, se le agregaron 6 g del material adsorbente y se agitaron por

24 horas para estar seguro de que se alcanzó el equilibrio.

Máxima capacidad de sorción. A una masa constante de 3 g de zeolita fue usada con un volumen de 100 mL de una solución que contenía una concentración especifica. El valor de pH se ajustó al rango óptimo obtenido en el diagrama de concentración de especies de cobre en solución acuosa, el rango fue de 4.0-4.5. Se realizó una prueba experimental de una vía, de 5 niveles y 3 repeticiones para observar la reproducibilidad de los resultados; se utilizó el valor promedio obtenido en este procedimiento. Las concentraciones utilizadas para cada metal fueron 50, 100, 150, 200 y 250 mgL^{-1}. El tiempo de agitación fue de 24 horas. El pH se ajustó al rango de 4.0-4.5.

Determinación de pH_{pzc}. El valor de pH al que la carga superficial neta era cero se conoce como pH_{pzc}. A pH <pH_{pzc}, la superficie de zeolita tiene una carga neta positiva, mientras que a pH> pH_{pzc} la superficie tiene una carga neta negativa (Al-Degs *et al*., 2008a; Chutia *et al*., 2009; Fiol y Villaescusa, 2009; Mohammadian *et al*., 2018). El conocimiento del punto de carga cero de los materiales estudiados proporciona información sobre la posible atracción y repulsión entre el sorbente y el sorbato. (Fiol y Villaescusa, 2009). Para la determinación del pH en el punto de carga cero (pHpzc) se utilizó el método de lote de equilibrio, también conocido como método convencional. (Kalhori *et al*., 2017; Zavareh *et al*., 2018). Una serie de soluciones de NaCl 0.1M se le ajusto su valor de pH en un rango entre 2 y 11 mediante la adición de HNO3 diluido o NaOH. El valor exacto de cada una de las soluciones se llama pH inicial (pHi). Se pesó una muestra de la zeolita (0.2 g) y se añadió a un volumen de 100 ml de

las soluciones mencionadas anteriormente. Las suspensiones se agitaron durante 48 horas a temperatura ambiente para asegurar su equilibrio completo. Una vez que terminó la agitación, las muestras se filtraron para separar el adsorbente y la fase líquida; Se cuantificó el valor de pH final (pHf). El pHpzc es el punto donde la curva de pHf versus pHi se cruza con la línea de trazado pHi = pHf (Al-Degs *et al*., 2008b; Sun *et al*., 2013; Mourid *et al*., 2017; Tabassi *et al*., 2017).

Evaluación de la Adecuación de Ecuaciones Isotérmicas Contra Datos Experimentales

Promedio del error relativo (%PER). Para evaluar la idoneidad de las ecuaciones isotérmicas frente a los datos obtenidos experimentalmente, se utilizó el promedio de error relativo (% PER), utilizando la siguiente ecuación:

$$\%PER = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left\|\frac{q_{i,cal}-q_{i,exp}}{q_{i,exp}}\right\| \quad (3)$$

Dónde: n es el número de datos, $q_{i,cal}$ son los valores en equilibrio calculados con la expresión matemática (mg g^{-1}) y $q_{i,exp}$ son los valores obtenidos experimentalmente (mg g^{-1}) (Rangabhashiyam *et al*., 2014; Demiral y Güngör, 2016; Rajabi *et al*., 2016). Un promedio del error relativo menor o igual al 5% fue considerado como adecuado.

Chi-cuadrada (χ2). Para identificar el modelo de isoterma mejor ajustado, examinamos los valores lineales de Chi-cuadrado (χ2) junto con las regresiones lineales (R^2). La prueba estadística de Chi-cuadrado es básicamente la suma de los errores al cuadrado de las diferencias entre los datos experimentales y los

datos obtenidos mediante cálculos utilizando los modelos. Cada diferencia cuadrada se divide por los datos correspondientes obtenidos mediante cálculos utilizando los modelos. Si los valores obtenidos usando un modelo son similares a los valores experimentales, el valor de $\chi 2$ será muy pequeño y cercano a cero. Los valores altos de $\chi 2$ implican un alto sesgo entre el experimento y el modelo. Por lo tanto, el análisis del conjunto de datos de la prueba de Chi-cuadrado posiblemente confirma la isoterma que mejor se ajusta al sistema de sorción. La expresión matemática de la prueba de Chi-cuadrado se explica a continuación (Tran *et al*., 2016).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(qi,exp - qi,cal)^2}{qi,cal} \quad (4)$$

Si el valor $\chi 2 \leq 0.05$ entre los datos experimentales y los datos obtenidos mediante cálculos usando los modelos, entonces tienen una asociación estadísticamente significativa.

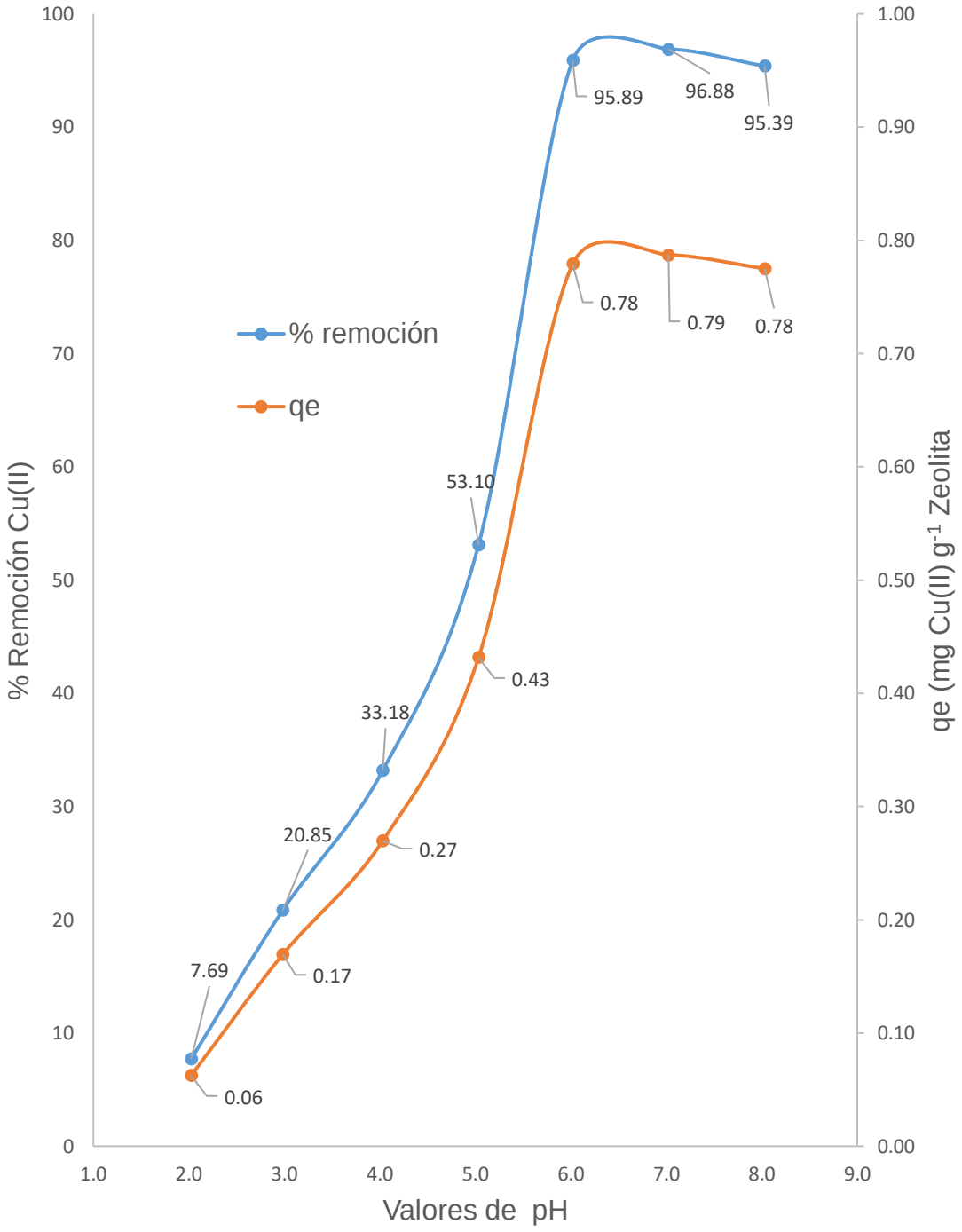
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH y el pHpzc

El valor de pH al cual la carga superficial neta es cero, se conoce como pH_{PZC}. Cuando pH <pHpzc, la superficie de zeolita tiene una carga neta positiva, y cuando pH> pHpzc la superficie tiene una carga neta negativa (Al-Degs *et al*., 2008b; Chutia *et al*., 2009; Fiol y Villaescusa, 2009; Mohammadian *et al*., 2018). El pHpzc es el punto donde la curva pHfinal vs pHinicial se cruza con la línea pHinicial = pHfinal (Al-Degs *et al*., 2008b). El conocimiento del punto de carga cero de los materiales estudiados proporciona información sobre la posible atracción y repulsión entre el sorbente y el sorbato. (Fiol y Villaescusa, 2009).

El punto de carga cero es el pH en el que la superficie del adsorbente es globalmente neutral, es decir, contiene tantas funciones de superficie cargadas positivamente como cargadas negativamente. Por debajo de este valor, la superficie está cargada positivamente; por encima de este valor, tiene carga negativa. Normalmente, siempre es más fácil adsorber un catión en una superficie cargada negativamente y un anión en una superficie cargada positivamente. Sin embargo, otras interacciones pueden ser más fuertes que las fuerzas puramente electrostáticas, lo que hace que el efecto de la carga superficial no sea tan importante. Además, un catión a menudo se compleja con ligandos, algunos de ellos posiblemente cargados negativamente. Por lo tanto, en tal caso, el catión es de hecho un complejo negativo, que puede adsorberse muy bien en una superficie cargada positivamente. La química de la superficie de cualquier material está determinada por el carácter ácido o básico de su

superficie. Sabe que ácido significa una carga superficial positiva y básico significa carga superficial negativa. Por lo tanto, es muy importante conocer la carga superficial del material en los medios acuosos, especialmente en estudios de adsorción porque se puede producir un material de área superficial alta, pero si la carga superficial del material es opuesta a la adsorción debido al hecho de ser la misma carga que el adsorbato, entonces las condiciones de pH deben modificarse y deben encontrarse las condiciones de pH que muestren la mejor adsorción. También debe encontrarse el pH al cual la carga superficial del material es cero en los medios acuosos, o en otras palabras, el pHpzc (punto de pH de carga cero) del material adsorbente. Para determinar el pHpzc o el pH donde la carga superficial del material adsorbente es cero, se utilizó el método de deriva del pH, que representa el pH final (eje y) frente al pH inicial (eje x). El pH es un factor importante para el proceso de sorción (Ben-Ali *et al*., 2017; Zanin *et al*., 2017). Para determinar el rango de valores donde se favoreció la sorción de cobre, se realizaron pruebas en lotes manteniendo constante la temperatura, la agitación, el tiempo de contacto, la concentración de metal y la dosis de adsorbente. La gráfica 1 muestra la eficiencia de eliminación (%) y la cantidad de Cu(II) sorbido por gramo de zeolita versus pH. El valor de pH que alcanzó la mayor remoción de cobre fue 7, pero es importante enfatizar que los valores de remoción obtenidos con los valores de pH 6, 7 y 8 no presentan diferencias significativas desde el punto de vista estadístico con un valor significativo del 5%. Según un diagrama de especies de cobre dependientes del pH, se observa que

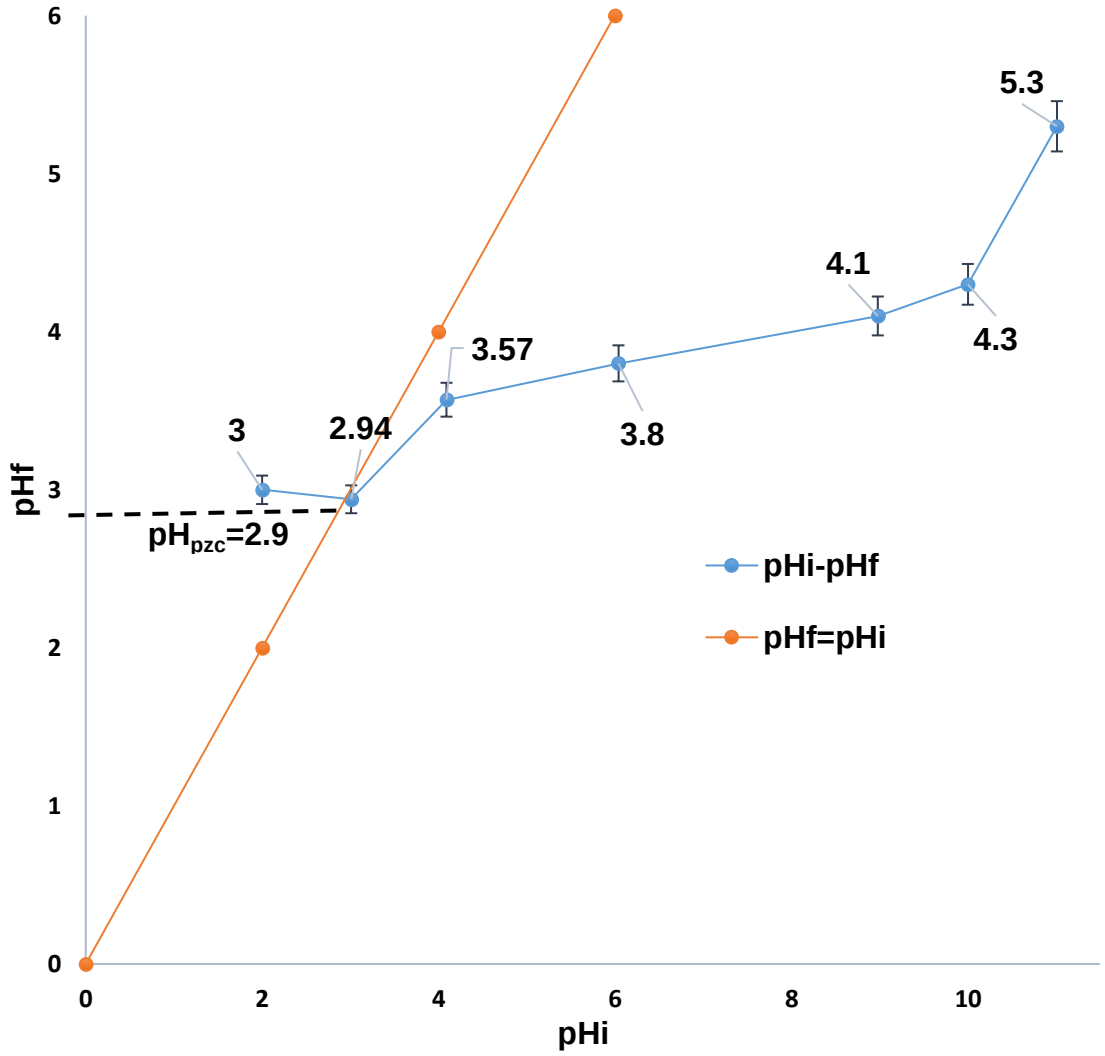


Gráfica 1. Eficiencia de remoción (%) y cantidad de Cu(II) sorbido por gramo de zeolita versus pH_0.

el cobre a un valor de pH ≥5.5 comienza a precipitar, por lo que la eliminación del cobre se realiza por la precipitación de la misma; es necesario tener cuidado de que su precipitación no se cuantifique como una eliminación por adsorción. Cuando el rango de pH estaba entre 2-5, la capacidad de eliminación se mantuvo muy baja y hubo aumentos muy leves en la eliminación, pero se observó un aumento brusco cuando el valor de pH aumentó a 6. La capacidad de eliminación baja a valores bajos de pH puede ser debido a una competencia entre iones de hidrógeno e iones metálicos por los mismos sitios de sorción (Demirbas, 2009; Ben-Ali *et al*., 2017).

Cuando se alcanzaron los valores de pH alcalino, la capacidad de sorción disminuyó con respecto a los valores obtenidos en la neutro, permaneciendo prácticamente constante con el aumento del pH, este comportamiento concuerda con los hallazgos de Abdel Salam *et. al*. (2011), ya que en su estudio la capacidad de sorción se mantuvo constante, aunque el valor del pH aumentó. En estudios previos (Hossain *et al*., 2012; Ltaief *et al*., 2015) descubrieron que la eliminación de este metal alcanzó su máxima sorción en valores neutros y disminuyó con el aumento de los valores de pH, lo cual es contrario a lo que se hizo en este estudio. Ksakas *et. al.* (2018) encontraron que el pH al que se logró la máxima sorción se colocó en 6 unidades. Hesnawi *et. al.* (2017) concluyeron que la eficiencia de eliminación para el cobre aumentó fuertemente del 7% al 99% en un rango de pH de 2.0 a 7.0, y luego no se observó más eliminación a un pH superior a 7.0, nuestros resultados observaron que la eliminación fue directamente proporcional al aumento en el valor del pH, permaneciendo

inalterado al aumentar el pH. Kocaoba *et. al.* (2007) encontraron que, a un valor de pH de 6, la eliminación de cobre fue del 88,9% y en este estudio para ese mismo valor de pH la eliminación fue del 95.89%. Zanin *et. al.* (2017), realizaron un ensayo para eliminar el cobre de un efluente de la industria de la impresión gráfica por medio de zeolitas, eliminando el 96% a un pH de 4.0, en el presente estudio a ese valor de pH solo se eliminó el 33.18%, pero a un valor de 7, se eliminó el 96.88%; Las variaciones se atribuyeron a la diferencia de la matriz líquida de la que se adsorbe el metal en cuestión. Wang *et. al.* (2008) encontraron que la capacidad máxima de sorción se alcanzó a un valor de pH de 7, coincidiendo con los hallazgos de este estudio. La gráfica 2 muestra la determinación de pHpzc. De esta figura se obtuvo el valor de pH_{pzc} = 2.9. En un estudio previo, el valor de pH_{PZC} en una zeolita se determinó después de que se realizó un tratamiento ácido y el valor disminuyó de 7.9 sin tratamiento a 2.7 con tratamiento (Valdés *et al*., 2010). La carga eléctrica de la superficie natural de la zeolita depende de la carga negativa permanente de su estructura de aluminosilicato, debido a la sustitución isomórfica de aluminio (Al^{+3}) por silicio (Si^{+4}) y el pH de la solución, que influye en la protonación / desprotonación de los grupos funcionales superficiales. La modificación de los grupos funcionales de la superficie mediante el pretratamiento químico del mineral en bruto puede cambiar el valor de pHpzc (Mitrogiannis *et al*., 2017).



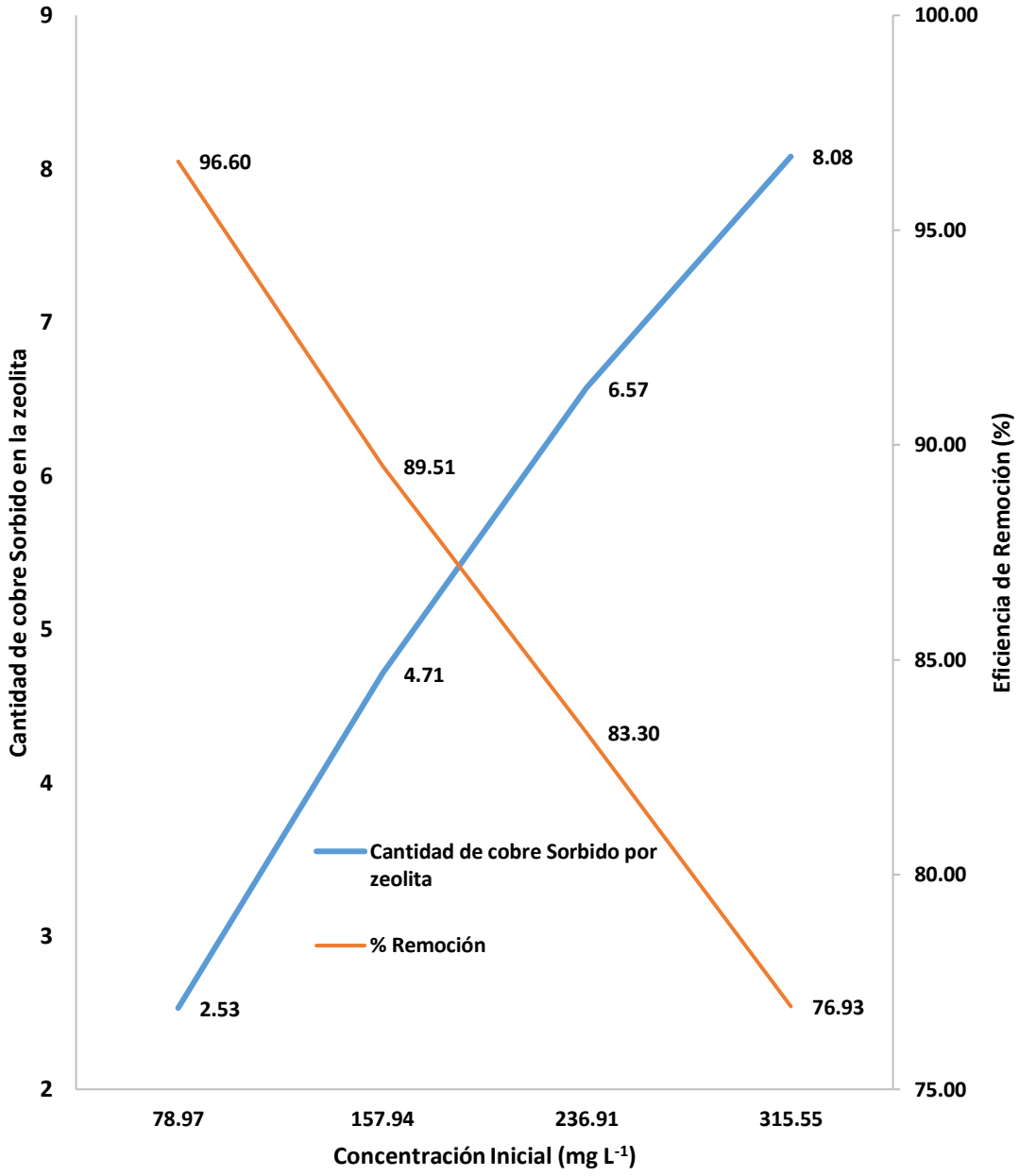
Gráfica 2. Determinación del pH del punto de carga cero de una zeolita activada ácidamente.

Cantidad de Cu(II) Sorbido y Eficiencia de Eliminación (%) en la Zeolita a Diferentes Concentraciones Iniciales

La cantidad de cobre eliminada por unidad de masa de adsorbente aumenta a medida que aumenta la concentración inicial, esto dado que la cantidad eliminada se da en función de las concentraciones iniciales y finales; Si el aumento de estas cantidades, pero manteniendo constante la cantidad de adsorbente, se refleja en un aumento en la cantidad de ion metálico sorbido por unidad de masa del adsorbente, sin embargo, el porcentaje de eliminación disminuye esto porque no hay más sitios de intercambio de superficie del adsorbente, este comportamiento fue similar al presentado por Abdel Salam *et. al.* 2011. La gráfica 3 muestra la cantidad de cobre sorbido y la eficiencia de eliminación de la zeolita a diferentes concentraciones iniciales del mismo metal.

Isotermas de Sorción

Los datos de equilibrio, que generalmente se conocen como isotermas de sorción, son el requisito principal para la comprensión de los mecanismos de sorción. Las isotermas de sorción son importantes para describir cómo las moléculas o iones de adsorbato interactúan con los sitios de adsorción superficiales. Por lo tanto, la correlación de los datos en equilibrio usando una ecuación teórica o empírica es esencial para la interpretación y predicción de la adsorción (Demiral y Güngör, 2016). Las isotermas de adsorción se expresan en una ecuación en la que la relación entre la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente y la concentración del soluto en la fase líquida, son importantes porque describen cómo interactúa un adsorbato con un adsorbente y son críticas



Gráfica 3. Cantidad de Cu(II) sorbido y eficiencia de remoción (%) en una zeolita a diferentes concentraciones iniciales.

para el diseño de un proceso de adsorción. Se han desarrollado varios modelos de isotermas para describir la relación de la concentración de metal que se ha absorbido en la fase sólida con la concentración de metal en la solución en equilibrio para una temperatura específica (Motsi *et al*., 2009; Shukla *et al*., 2009; Park *et al*., 2010; Abdel Salam *et al*., 2011; Lin *et al*., 2011; Gupta *et al*., 2012; S Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; X. Li *et al*., 2015; Demiral y Güngör, 2016; Ghasemi *et al*., 2016a), los modelos usados fueron Henry's, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Paterson, Sips, Halsey, Harkins-Jura, Elovich, Flory-Huggins, Fowler-Guggenheim, Jovanovic y Kiselev. En casi todos los estudios de adsorción de metales con zeolitas, Freundlich y Langmuir fueron los modelos de isotermas utilizados (Panayotova, 2001; E. Erdem *et al*., 2004; Sprynskyy *et al*., 2006; Kocaoba *et al*., 2007; Abdel Salam *et al*., 2011; Merrikhpour y Jalali, 2013; Ltaief *et al*., 2015; Hesnawi *et al*., 2017; Taamneh y Sharadqah, 2017; Zanin *et al*., 2017; Ksakas *et al*., 2018) cuáles son los más utilizados para predecir la capacidad máxima de adsorción (Moussout *et al*., 2018).

Isoterma de Henry's. Este modelo de isoterma describe adecuadamente el proceso de adsorción para bajas concentraciones, de modo que ninguna de las moléculas de adsorbato tiene interacción con moléculas adyacentes (Ayawei *et al*., 2017). Las concentraciones en las fases están relacionadas con una expresión lineal. Se expresa con:

$$q_e = K_{HE} C_e \qquad (5)$$

Dónde: qe es la cantidad de iones Cu(II) sorbidos por gramo de zeolita (mg g^{-1}); K_{HE} es la constante de equilibrio de Henry y Ce es la concentración de equilibrio de los iones metálicos en la solución (mg g^{-1}); K_{HE} es la constante de equilibrio de Henry y Ce es la concentración de equilibrio de los iones metálicos en la solución (mg L^{-1}). La gráfica 4 muestra la gráfica del modelo de Henry's, el valor de R^2, %PER y χ^2 no son satisfactorios (Cuadro 1). Los resultados indican que la adsorción del cobre no presenta un comportamiento lineal.

Isoterma de Langmuir. La ecuación de Langmuir supone que la adsorción máxima corresponde a una capa mono saturada de moléculas de adsorbato en la superficie, que la energía de adsorción es constante y que no hay transmigración del adsorbato en la superficie (Abdel Salam *et al*., 2011). El modelo de Langmuir se expresa con la siguiente expresión:

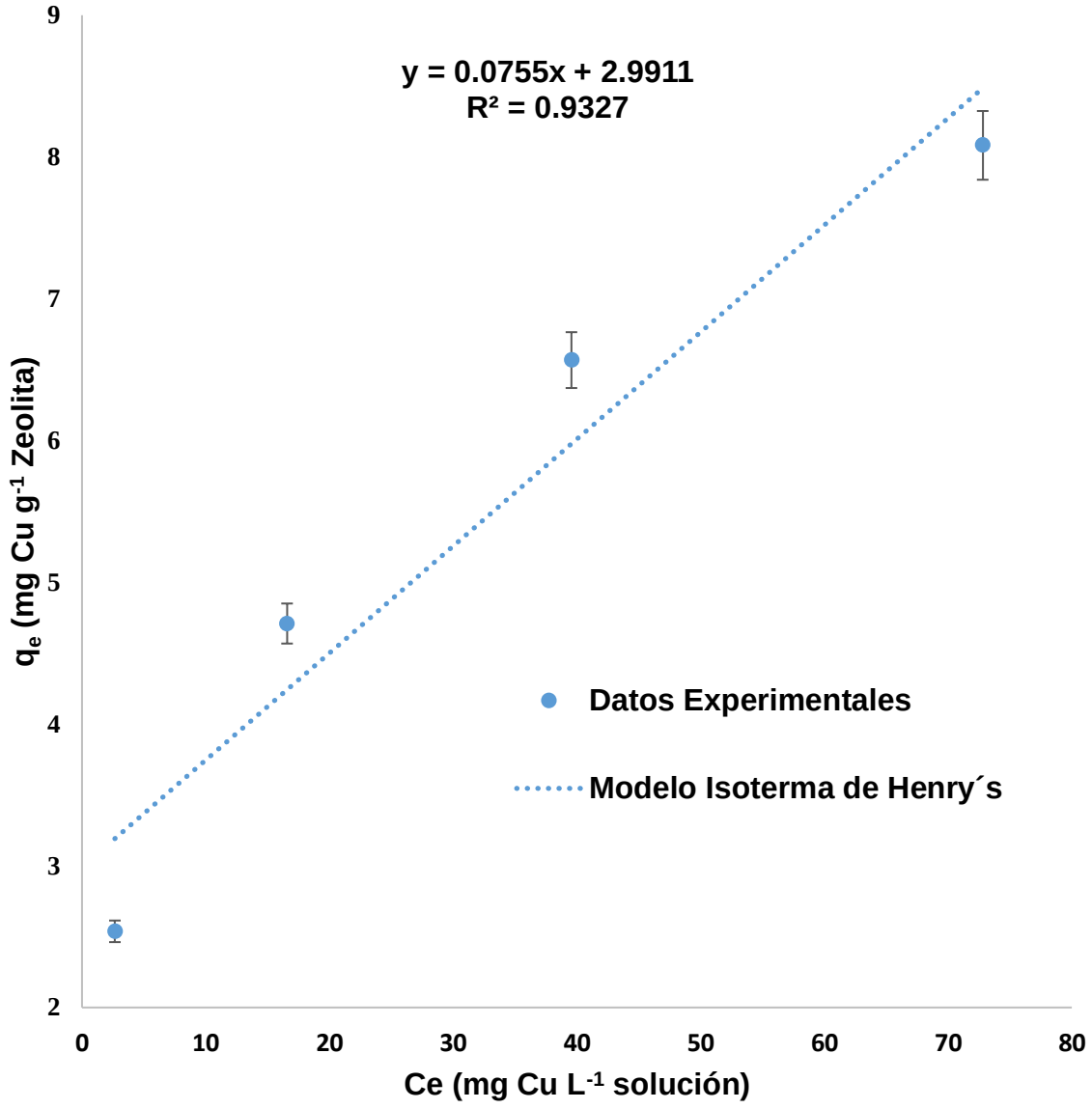
$$qe = \frac{qmK_L Ce}{[1+K_L Ce]} \tag{6}$$

Dónde: q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg g^{-1}) y K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Esta es una de las cuatro formas lineales del modelo de Langmuir:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qmK_L} + \frac{1}{qm} Ce \tag{7}$$

Los valores de las constantes qm y K_L están definidos por la pendiente y el punto de intersección de la línea de representación gráfica ajustada en las abscisas de Ce y ordenadas Ce/qe respectivamente (Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018).



Gráfica 4. Modelo de isoterma de Henry's para Cu(II) en zeolita.

Cuadro 1. Constantes de los modelos de isotermas y coeficientes de correlación para adsorción de Cu(II) en zeolita

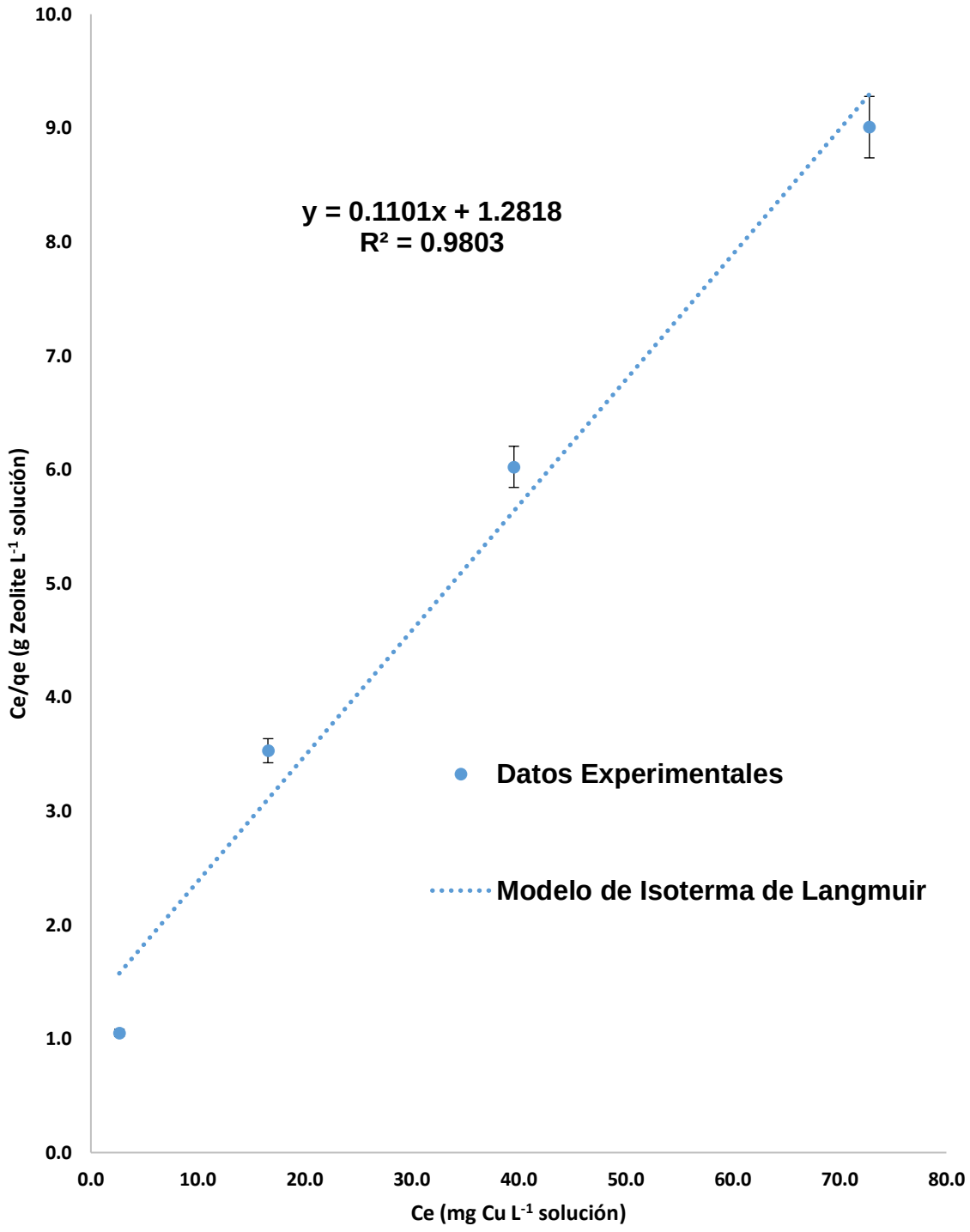
MODELO	Parámetros		MODELO	Parámetros	
Henry's	K_{HE}	0.076	Redlich-Paterson	K_R	22.420
	R^2	0.934		αR	12.310
	χ^2	4.160		β	0.615
	%PER	1344.000		R^2	1.000
Langmuir	q_m	9.080		χ^2	0.003
	K_L	0.086		%PER	1.420
	R_L	0.105	Sips	K_s	1.789
	R^2	0.980		β_s	2.840
	χ^2	0.530		R^2	0.999
	%PER	14.180		χ^2	0.0003
Freundlich	1/n	0.351		%PER	0.610
	K_F	1.789	Halsey	n_H	0.351
	R^2	0.999		K_H	1.074
	χ^2	0.0001		R^2	0.999
	%PER	0.610		χ^2	0.0003
Temkin	B	1.635		%PER	0.616
	Kt	1.055	Harkins-Jura	A_{HJ}	9.930
	R^2	0.968		B_{HJ}	1.868
	χ^2	0.112		R^2	0.942
	%PER	7.250		χ^2	0.321
Dubinin-Radushkevi	q_s	20.150		%PER	41.220
	B	-0.004	Elovich	q_m	2.608
	E	11.950		K_E	0.832
	R^2	0.995		R^2	0.964
	χ^2	0.003		χ^2	0.170
	%PER	2.270		%PER	89.160

La característica de la isoterma de Langmuir es que puede expresar una constante adimensional llamada Parámetro de equilibrio o Factor de separación, que se expresa con la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{(1+(K_L C_i))} \quad (8)$$

Dónde: R_L es el parámetro de equilibrio (Adimensional).

Los valores de R_L indican qué tipo de adsorción se puede esperar. RL>1 es desfavorable, R_L = 1 la adsorción es lineal, R_L = 0 es irreversible y 0<R_L<1 es favorable para la adsorción (Zendelska *et al*., 2014; Humelnicu *et al*., 2017). La gráfica 5 muestra el gráfico para el modelo Langmuir. El valor de R^2 es adecuado pero los valores de %PER y $\chi 2$ son altos (Cuadro 1), este modelo no es muy adecuado para la adsorción de cobre. Con respecto a R_L, los valores indican que la adsorción es favorable pero el valor es cercano a cero, lo que indica una posible irreversibilidad de la adsorción. Los valores de las constantes de Langmuir K_L y qm observados en los resultados de este estudio y en Panayotova, 2001, están en el mismo rango, sin presentar diferencias significativas. Para este modelo de isoterma, Ksakas *et. al.* (2018) presentan diferencias muy significativas que podrían atribuirse a las características físico-químicas de los materiales. La capacidad de adsorción máxima obtenida utilizando el modelo Langmuir por Wang, *et. al.* (2008), (23.3 mg Cu(II) g^{-1} de zeolita) es mayor que 9.08 mg Cu(II) g^{-1} de zeolita obtenida en los resultados de este estudio, pero está dentro del rango de resultados presentados en estudios anteriores. Inglezakis *et. al.* (2016) determinaron que el equilibrio de cobre en una zeolita no era favorable,



Gráfica 5. Modelo de isoterma de Langmuir para Cu(II) en zeolita.

oponiéndose perimetralmente a los resultados de este estudio.

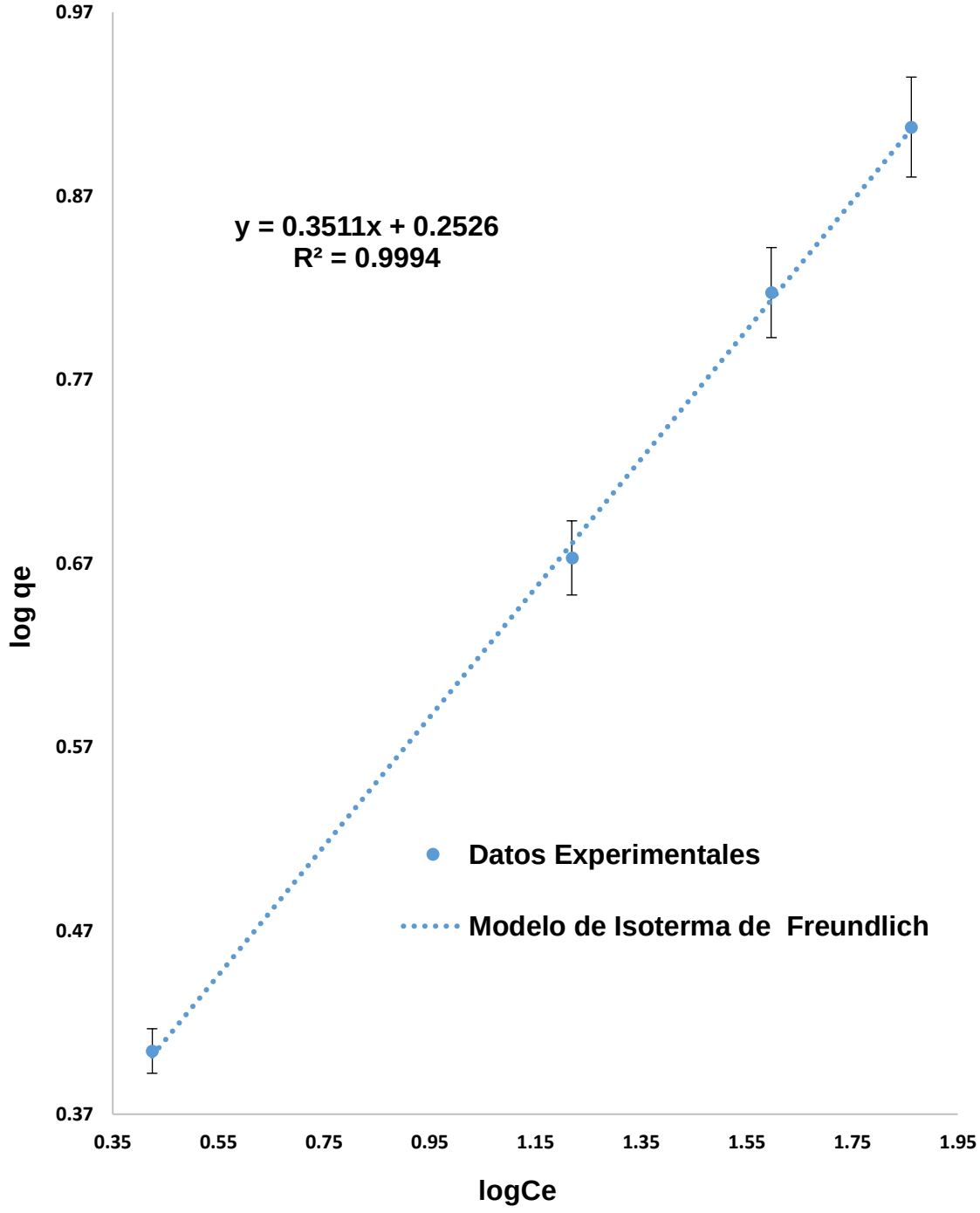
Isoterma de Freundlich. El modelo de Freundlich incluye la heterogeneidad de la superficie del adsorbente y una distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. El modelo de Freundlich se expresa con la siguiente ecuación:

$$qe = K_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

Dónde: K_F es la constante de Freundlich (L g^{-1}) y n_F es el exponente de Freundlich, relacionado con la intensidad de la adsorción; es adimensional. La ecuación de este modelo se puede linealizar de la siguiente manera:

$$log\ q\ e = log\ K_F + \frac{1}{n_F} log\ C\ e \quad (10)$$

Los valores de las constantes (K_F y n_F) están definidos por la intersección y la pendiente de la línea del gráfico en la ordenada ln qe y en la abscisa en Ce respectivamente. El rango de valores de 1 / n_F está entre 0 y 1 que muestra el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción. Si el valor de 1/n es igual a 1, la adsorción es lineal (Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018). En este caso, los resultados muestran no linealidad en la adsorción sobre zeolita. La gráfica 6 muestra el gráfico para el modelo de Freundlich. El valor de R^2 es excelente, siendo este modelo el que presenta el mejor ajuste, con el que podemos expresar la existencia de una adsorción heterogénea en la superficie de la zeolita. Los valores de los coeficientes de idoneidad (Cuadro 1) % ARE y χ 2 son muy bajos, lo que indica una alta correlación entre los resultados obtenidos



Gráfica 6. Modelo de isoterma de Freundlich para Cu(II) en zeolita.

experimentalmente y los que se calcularon a partir de los modelos. Hesnawi *et. al.* (2017) afirmaron que si el valor de la constante de Freundlich era tal que 0.1 < 1/n <1, la adsorción se consideraba favorable, para ambos estudios se determinó que la adsorción era favorable, pero existen diferencias significativas entre los valores numéricos de 1 / n_F en ambos estudios. Taamneh y Sharadqah (2017) y Ksakas *et. al.* (2018) encontraron que los valores de la constante 1 / n_F del modelo de Freundlich y el observado en esta investigación están en el mismo rango, pero el valor de la constante K_F presenta valores muy diferentes entre las investigaciones mencionadas anteriormente. Erdem *et. al.* (2004) expresaron que, si el valor de la constante de Freundlich n_F estaba entre 2 y 10, se mostró una buena adsorción, en esta investigación el valor de dicha constante fue de 2,85, lo que se puede decir que es una buena adsorción. El valor de la constante de Freundlich KF, en esta investigación y en Erdem, *et. al.* (2004) no presentan diferencias significativas.

Isoterma de Temkin. El modelo de isoterma de Temkin contiene un factor que considera explícitamente las interacciones de adsorción entre la especie y el adsorbato. Este modelo supone que: (i) el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y (ii) la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta el máximo de energía de unión (Demiral y Güngör, 2016; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018). El modelo de isoterma de Temkin se presenta en forma lineal con la siguiente ecuación:

$$qe = Bln(K_T Ce), \quad (11)$$

Dónde: B = RT / b_T, K_T es la constante de equilibrio de unión de Temkin (L mg^{-1}), R es la constante universal de los gases (8.314 x 10^{-3} KJ mol^{-1} $^oK^{-1}$), T es la temperatura absoluta ^oK, b_T es la constante de la Isoterma, la cual está relacionada con el calor de adsorción y B expresa el calor de adsorción (J mol^{-1}). El modelo de isoterma de Temkin se presenta en forma lineal con la siguiente ecuación:

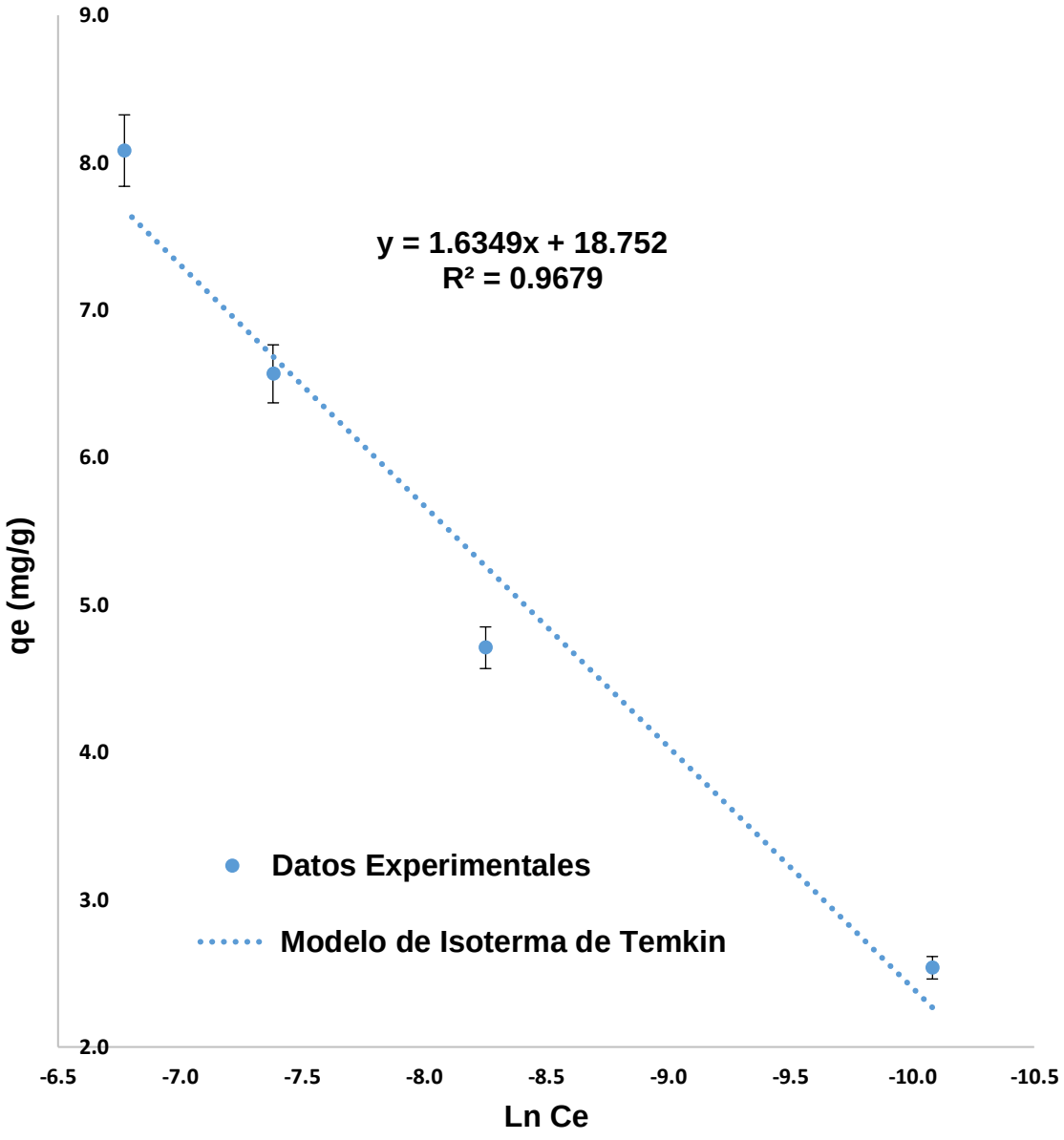
$$qe = B\ ln\ K_T + B\ ln\ C\ e \quad (12)$$

Para obtener las constantes B y KT que están definidas por la pendiente y la intersección respectivamente de la línea recta de graficar qe en las ordenadas y abscisas como Ln Ce. La gráfica 7 muestra el gráfico para el modelo de Temkin.

El valor de R^2 es alto, aunque no es comparable con otros modelos y los valores de% PER y $\chi 2$ (Cuadro 1) son altos, por lo que la correlación entre los datos experimentales y calculados no es muy conveniente.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R). El modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) se usa ampliamente para describir el proceso de adsorción. Este modelo no asume una superficie homogénea o un potencial de adsorción constante. La forma lineal de esta isoterma se expresa con la siguiente ecuación:

$$qe = q_s e^{-\beta_{D-R}\varepsilon^2} \quad (13)$$



Gráfica 7. Modelo de isoterma de Temkin para Cu(II) en zeolita.

Dónde: qe es la cantidad de iones sorbidos en moles por gramo de zeolita (mol g^{-1}), qs es la capacidad de saturación de la Isoterma (mol g^{-1}), β_{D-R} es la constante de Dubinin-Radushkevich ($mol^2\ {}^0K^{-1}\ J^{-2}$) y ε está relacionada con la siguiente expresión:

$$\varepsilon = RT\ ln\left(1 + \frac{1}{Ce}\right) \qquad (14)$$

Donde: ε es el potencial de Polanyi, y Ce es la concentración en equilibrio (mol L^{-1}) (Kankrej *et al*., 2017; Zhang *et al*., 2018).

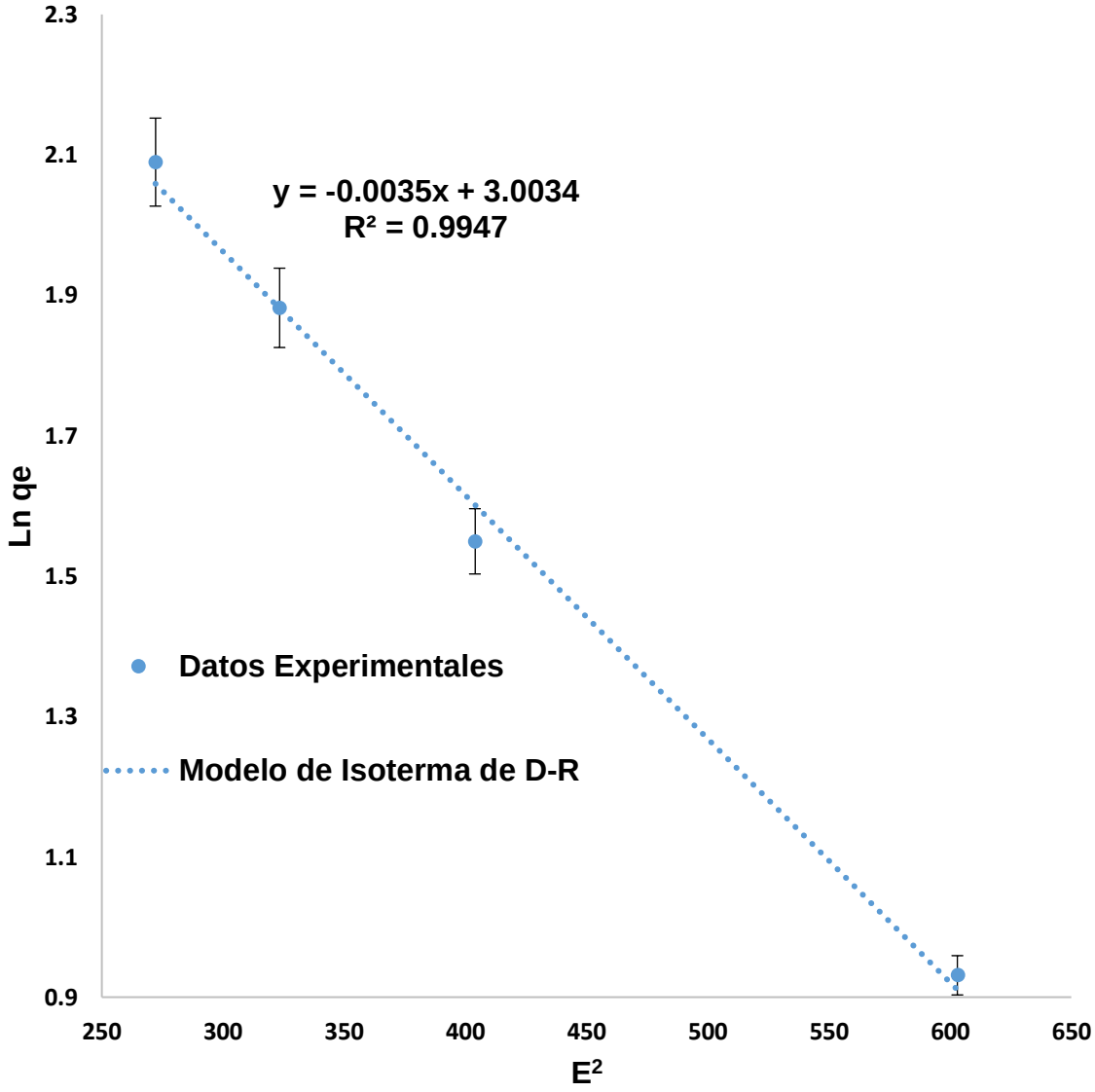
La forma lineal de esta Isoterma se expresa con la siguiente expresión:

$$qe = ln\ q_s - \beta_{D-R}\varepsilon^2 \qquad (15)$$

Las constantes de la isoterma q_s y β_{D-R} se obtienen de la intersección y la pendiente, respectivamente, del trazado de las ordenadas Ln qe y las abscisas. La constante β_{D-R} está relacionada con la media de la energía libre, E, que es la adsorción por molécula del sorbato cuando se transfiere a la superficie del sólido desde infinito en la solución y se puede calcular utilizando la siguiente relación (Kankrej *et al*., 2017):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2}\beta_{D-R}} \qquad (16)$$

La magnitud de E se usa para estimar el tipo de proceso de adsorción. El proceso de adsorción es un intercambio de iones químicos si la magnitud de E está entre 8 y 16 KJ mol^{-1}. Si el valor de E es mayor que 16 KJ mol^{-1}, es principalmente una difusión. A su vez, cuando la magnitud de E es inferior a 8 KJ mol^{-1}, el tipo de adsorción puede definirse como un proceso físico (Demiral y Güngör, 2016; Rajabi *et al*., 2016; Kaveeshwar *et al*., 2018). La gráfica 8 muestra



Gráfica 8. Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) para Cu(II) en Zeolita.

el comportamiento para el modelo Dubinin-Radushkevich. R^2, %PER y $\chi 2$ presentaron valores adecuados, pero por debajo de otros modelos. El valor de E (Cuadro 1) indica que el proceso de adsorción es del tipo químico de intercambio iónico. En nuestros resultados se utilizó el modelo Dubinin-Radushkevich (D-R), calculando el potencial de adsorción E, los valores obtenidos en este estudio y en Erdem *et. al.* (2004) fueron iguales e indican que el mecanismo de adsorción es por intercambio iónico. Ksakas *et. al.* (2018) utilizó este modelo de isoterma, observando resultados muy cercanos a cero, resultados muy diferentes a los expresados anteriormente.

Isoterma de Redlich-Peterson (R-P). Este modelo es una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Se utiliza para describir la adsorción en superficies homogéneas y heterogéneas. Se considera como una comparación entre estos 2 modelos (Benzaoui *et al*., 2017). Esta isoterma se expresa con la siguiente ecuación:

$$qe = \frac{K_{RP} Ce}{\left(1+\alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}\right)} \qquad (17)$$

Dónde: K_{RP} es una de las constantes del modelo Redlich-Paterson constante (L g^{-1}), α_{RP} es la otra constante de Redlich-Paterson (L mg^{-1}), β_{RP} es el exponente

de Redlich-Paterson (adimensional). Los valores de β_{RP} fluctúan entre 0 y 1. A bajas concentraciones, la isoterma de Redlich-Paterson se aproxima a la ley de Henry (Wu *et al*., 2010). Cuando la constante β_{RP} está muy cerca de 1, es la misma que la ecuación de Langmuir y en altas concentraciones su

comportamiento se aproxima al de la isoterma de Freundlich, ya que el exponente de β_{RP} tiende a cero (Foo y Hameed, 2010; Sogut y Caliskan, 2017). A partir de la transformación de la ecuación original, se obtienen 2 formas lineales. Una de las formas lineales de esta isoterma se expresa con la siguiente ecuación:

$$log\left[\left(K_{RP}\frac{Ce}{qe}\right)-1\right]=\beta_{RP}\,log\,C\,e+log(\alpha_{RP}) \tag{18}$$

Los valores de α_{RP} y β_{RP} para la ecuación anterior se pueden determinar a partir de la intersección y la pendiente, respectivamente, de la línea recta log [(K_{RP} C_e/q_e)-1] versus log C_e (Shahul Hameed *et al*., 2017). Se deben probar varios valores de las constantes antes de obtener la línea óptima, para obtener los valores de estas constantes. El rango de valores de estas constantes es muy amplio, desde 0.01 hasta varios cientos, por lo que no es fácil obtener los valores correctos (Wu *et al*., 2010).

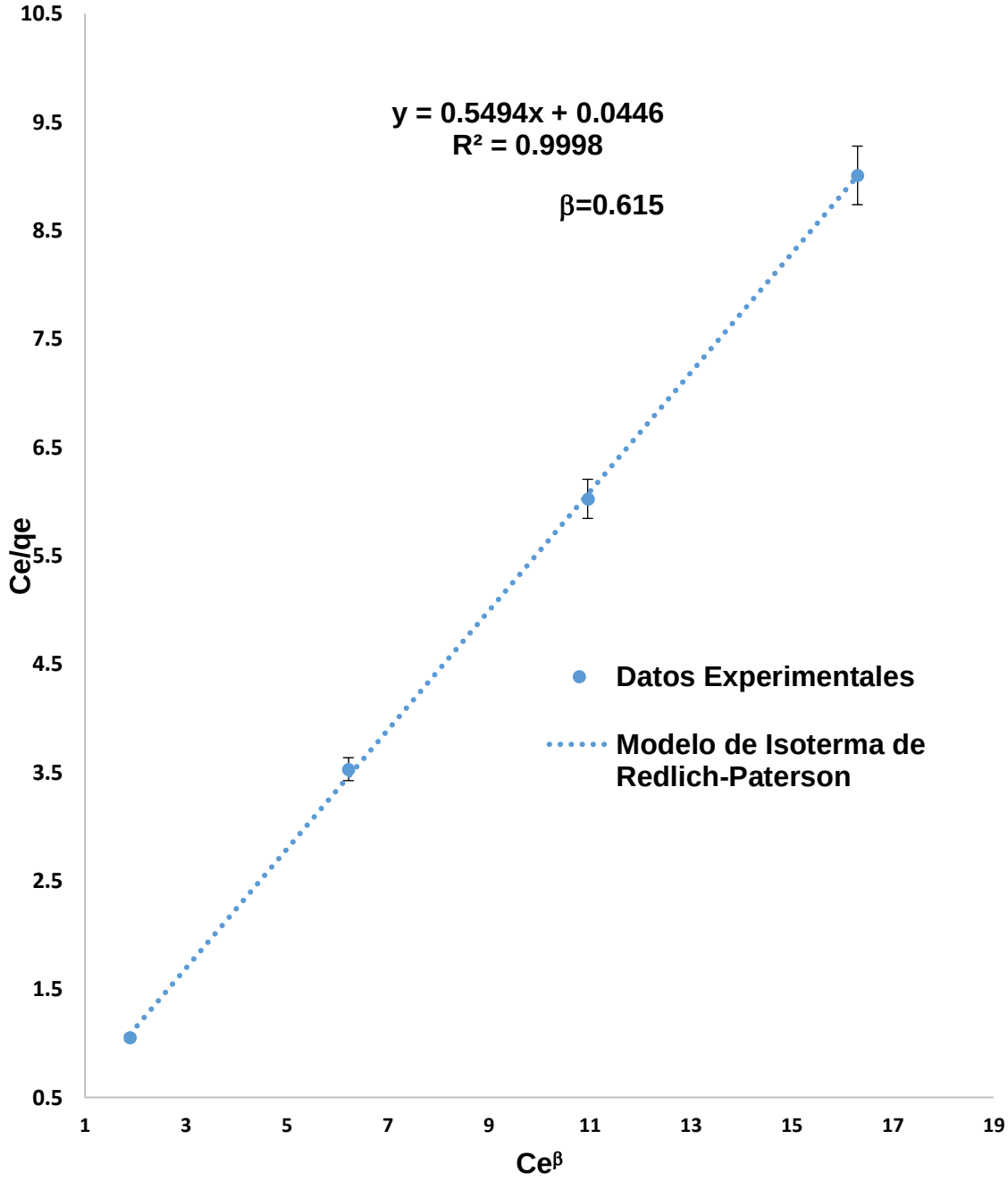
Otra forma lineal de la ecuación está dada por:

$$\frac{Ce}{qe}=\frac{1}{K_{RP}}+\frac{\alpha_{RP}}{K_{RP}}C_e^{\beta_{RP}} \tag{19}$$

La constante de la Isoterma de Redlich-Paterson puede ser determinada graficando C_e/q_e versus $C_e\beta_{RP}$. Sin embargo, su aplicación es muy compleja ya que incluye 3 parámetros desconocidos α_{RP}, K_{RP} y β_{RP}. Por lo tanto, se adopta un procedimiento de minimización para obtener el valor máximo del coeficiente de determinación R^2, entre los datos teóricos para qe obtenidos de la forma linealizada de la ecuación de la isoterma de Redlich-Peterson y los datos experimentales (Benzaoui *et al*., 2017). Por prueba y error, se adoptan valores de β para obtener una línea óptima. En el rango específico, los valores de β son

limitados y es fácil obtener el valor correcto (Wu *et al*., 2010). La gráfica 9 muestra el comportamiento del modelo de isoterma Redlich-Peterson. Usando Microsoft Excel, se utilizó un algoritmo matemático para maximizar el valor de R^2, obteniendo un valor máximo de 0.99978 con un valor del coeficiente $\beta_{RP} = 0.651$, este valor explica la desviación del modelo de Langmuir, ya que cuando este valor se acerca a 1 es lo mismo que el modelo Langmuir. Los valores de% PER y $\chi 2$ (Cuadro 1) son adecuados. El uso de este modelo valida lo obtenido por el modelo de Freundlich. La relación de K_R/α_R indica la capacidad de adsorción de la monocapa (Kaveeshwar *et al*., 2018), en este caso es mucho más baja (1.82 mg Cu g^{-1} zeolita) que la obtenida por el modelo Langmuir (9.08 mg g^{-1}) que corrobora que el tipo de adsorción Freundlich es el más adecuado.

Isoterma de Sips. La isoterma de Sips es una forma combinada de isotermas de Langmuir y Freundlich aplicadas para la predicción de sistemas de adsorción heterogéneos. El modelo Sips evita los inconvenientes y limitaciones de los modelos Langmuir o Freundlich. A bajas concentraciones, el adsorbato se convierte en la isoterma de Freundlich y, por lo tanto, no obedece la ley de Henry (Vijayaraghavan *et al*., 2006). A altas concentraciones, la isoterma de Sips se reduce a la isoterma de Langmuir (Dlugosz y Banach, 2018). La ecuación de la isoterma Sips se caracteriza por contener un factor de heterogeneidad adimensional, βs. Si βs = 1, la ecuación de Sips se reduce a la ecuación de Langmuir, que indica que el proceso de adsorción es homogéneo. La constante de isotermas de Sips (βs) confirma si la superficie del adsorbente es de naturaleza heterogénea o no (Sogut y Caliskan, 2017). La isoterma de Sips se



Gráfica 9. Modelo de isoterma de Redlich-Paterson para Cu(II) en zeolita.

expresa con la siguiente ecuación:

$$qe = \frac{K_S C_e^{\beta s}}{1 + as C_e^{\beta s}} \quad (20)$$

Dónde: Ks es la constante de equilibrio de la Isoterma Sips (L mg^{-1}), as es la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}) y βs es el exponente del modelo (adimensional).

La forma lineal de la isoterma de Sips es:

$$ln(qe) = \beta s\, ln(Ce) + ln(K_S - asqe) \quad (21)$$

Los coeficientes de la isoterma de Sips se calculan trazando ln (qe) versus ln (Ce), donde βs es la pendiente (Vijayaraghavan *et al*., 2006; Foo y Hameed, 2010; Dlugosz y Banach, 2018).

Una reorganización de la ecuación de Sips se puede expresar de la siguiente manera:

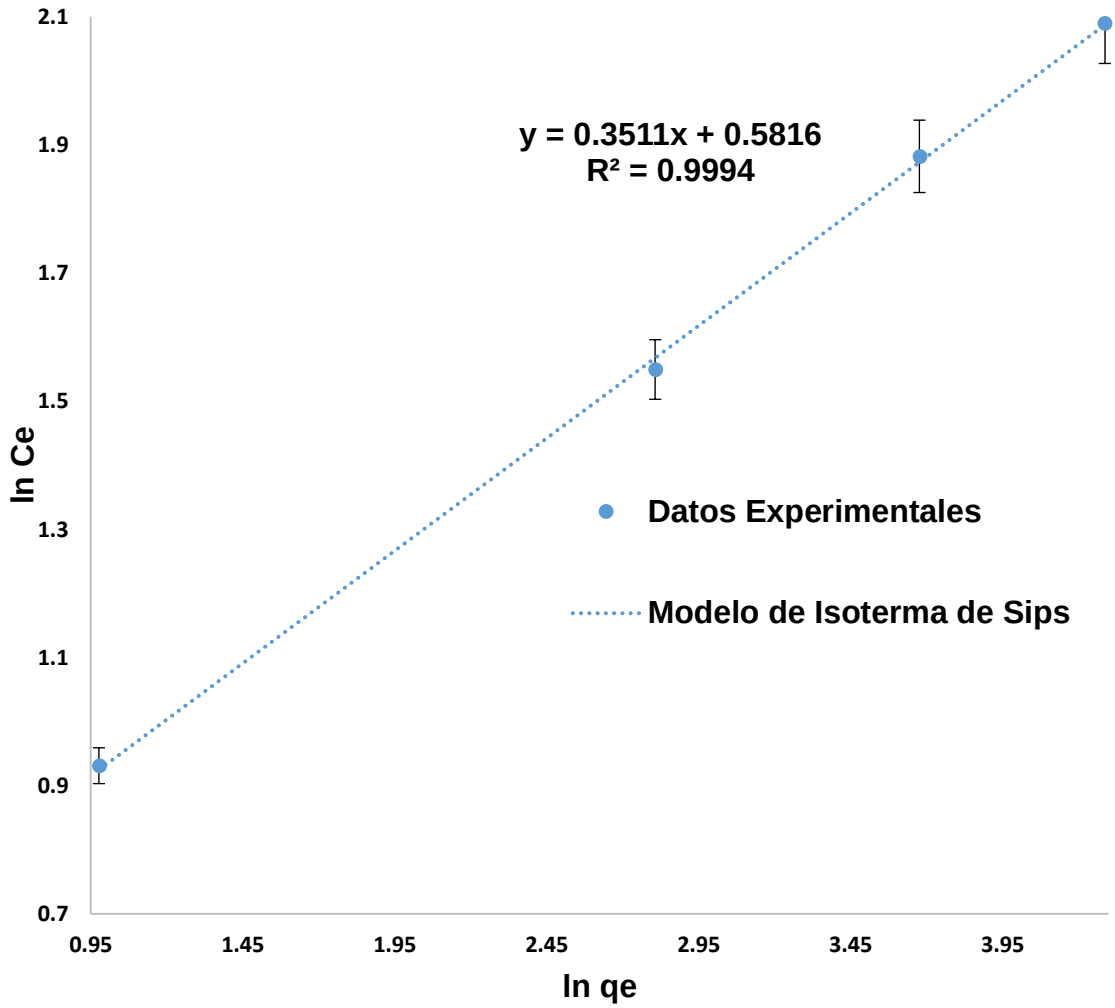
$$qe = \frac{as K_S C_e^{\beta s}}{1 + K_S C_e^{\beta s}}, \quad (22)$$

Se debe trazar ln (Ce) versus ln (qe) y el inverso de la pendiente será βs y el inverso Ln de la intersección representará Ks (Hamdaoui y Naffrechoux, 2007a; Sogut y Caliskan, 2017; Kaveeshwar *et al*., 2018).

Otra forma lineal de esta Isoterma se expresa con la siguiente ecuación:

$$\beta s\, ln(Ce) = -\, ln\left(\frac{K_S}{qe}\right) + ln(as) \quad (23)$$

Los coeficientes de la ecuación pueden ser calculados graficando $Ln(K_s/q_e)$ versus Ln(Ce) (Foo y Hameed, 2010). La gráfica 10 muestra el



Gráfica 10. Modelo de isoterma de Sip para Cu(II) en zeolita.

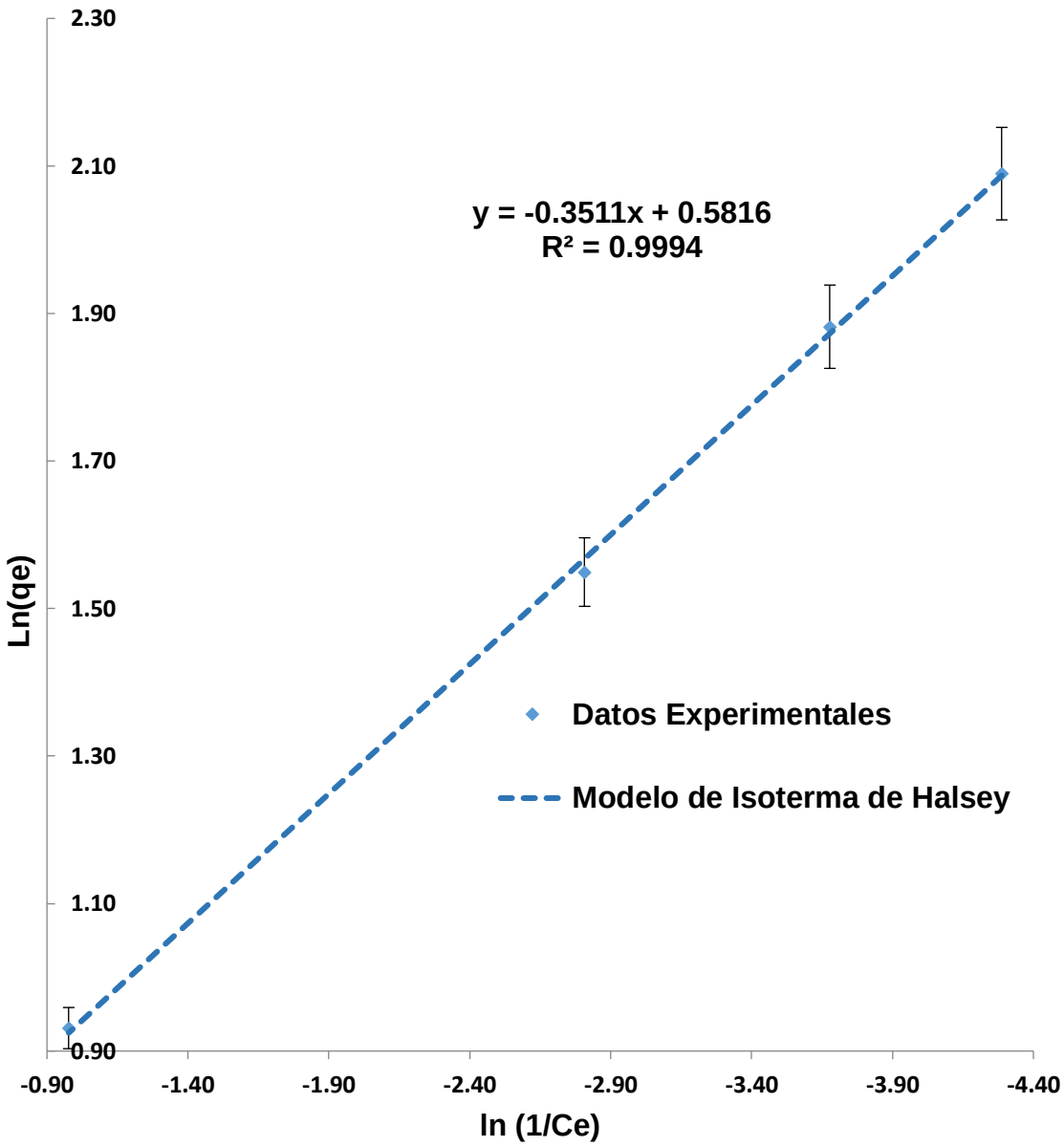
comportamiento de este modelo. El Cuadro 1 muestra los resultados de R^2, % PER y $\chi 2$ que son muy buenos. Para este modelo, el exponente βs es numéricamente el mismo que el exponente n del modelo de Freundlich, de la misma manera los valores numéricos de las constantes de Freundlich y Sips son iguales, con lo que se corrobora la adsorción heterogénea. Wang *et. al.* (2008) para su estudio utilizó concentraciones no superiores a 50 mg L^{-1} Cu(II), que pueden considerarse bajas concentraciones, y a bajas concentraciones la isoterma Sips se convierte en el modelo de Freundlich (Vijayaraghavan *et. al*., 2006), por esta razón, los coeficientes de Freundlich 1 / n obtenidos en los resultados del presente estudio son muy similares al coeficiente n del modelo Sips calculado por Wang, *et. al.* (2008).

Isoterma de Halsey. El modelo de isoterma Halsey se utiliza para evaluar la adsorción en un sistema multicapa donde los iones metálicos se encuentran relativamente lejos de la superficie del adsorbente. El modelo se expresa con la

siguiente ecuación:

$$ln(qe) = \left[\left(\frac{1}{n_H}\right) ln(K_H)\right] - \frac{1}{n_H} ln\frac{1}{Ce} \quad (24)$$

Dónde: n_H es la constante de la ecuación y K_H es la constante de equilibrio de Halsey. Las constantes de la isoterma se pueden calcular graficando ln (qe) versus ln (1/Ce) y a partir de la línea recta obtenida, la pendiente es n_H y la intersección representa K_H (Kaveeshwar *et al*., 2018). La gráfica 11 ilustra el comportamiento de este modelo. Los valores de R^2, % PER y χ^2 son excelentes



Gráfica 11. Modelo de isoterma de Halsey para Cu(II) en zeolita.

(Cuadro 1), con lo que se puede afirmar que la adsorción de cobre está en multicapas y los iones están relativamente lejos de la superficie.

Isoterma de Harkins-Jura. El modelo Harkins-Jura describe una adsorción multicapa y la existencia de una distribución heterogénea de los poros de la superficie del adsorbente. El modelo se define con la siguiente expresión:

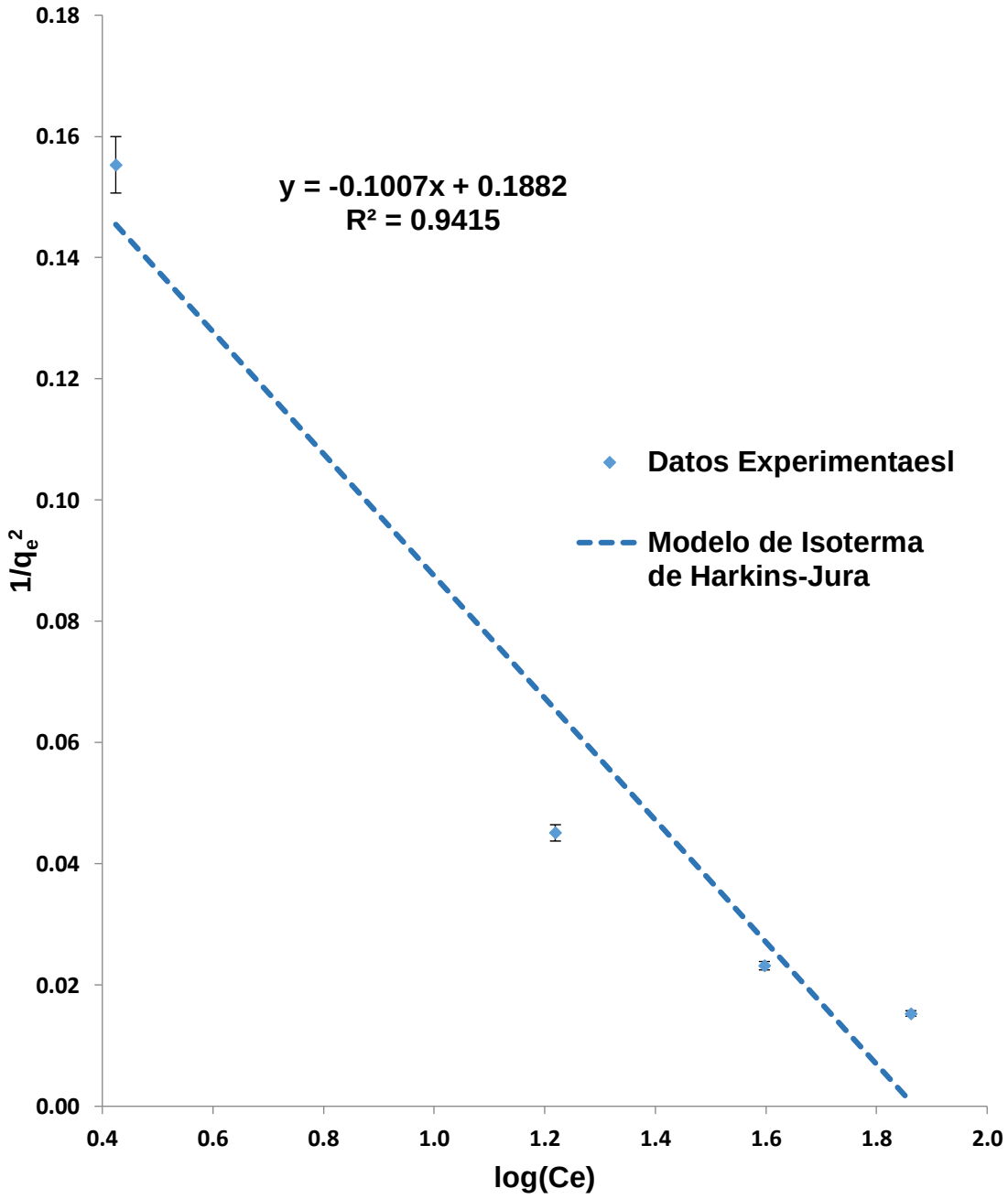
$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} log(Ce) \quad (25)$$

Dónde: B_{HJ} es la constante del modelo y A_{HJ} es la otra constante del modelo. Graficando 1/ q^2e versus log (Ce), las constantes del modelo se calculan con la pendiente A_{HJ} e interceptan B_{HJ} (Kaveeshwar *et al*., 2018).La gráfica 12 muestra el rendimiento de este modelo. Aunque el valor de R^2 es 0.94, lo que indica una alta correlación, los valores de% PER y $\chi 2$ son muy altos (Cuadro 1), lo que indica que no existe una correlación adecuada entre los datos obtenidos experimentalmente y los calculados con este modelo.

Teniendo en cuenta los resultados del modelo de Halsey y el valor R^2 de este modelo, se afirma que la adsorción es en multicapas, pero la distribución de poros del adsorbente no es heterogénea.

Isoterma de Elovich. Se supone que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente con la adsorción, lo que implica una adsorción multicapa. El modelo de Elovich se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{qe}{qm} = K_E Ce\ exp\left(-\frac{qe}{qm}\right) \quad (26)$$



Gráfica 12. Modelo de isoterma de Harkins-Jura para Cu(II) en zeolita.

La forma lineal de esta ecuación se expresa:

$$ln\frac{qe}{Ce} = -\frac{1}{q_m}qe + ln\,K_E\,q_m \quad (27)$$

Dónde: q_m es la capacidad máxima de adsorción de Elovich (mg g^{-1}) y K_E es la constante de equilibrio de Elovich (L mg^{-1}). K_E y q_m son calculados del intercepto y la pendiente respectivamente de la línea recta de la gráfica de ln (qe/Ce) versus qe (Rangabhashiyam *et al*., 2014; Farouq y Yousef, 2015; Ayawei *et al*., 2017; Kaveeshwar *et al*., 2018). La gráfica 13 ilustra el comportamiento de este modelo. El valor de R^2 es conveniente pero los valores de % ARE y χ^2 son altos (Cuadro 1) descartando la idoneidad de este modelo. La capacidad máxima de adsorción de este modelo está muy por debajo de la obtenida por el modelo Langmuir.

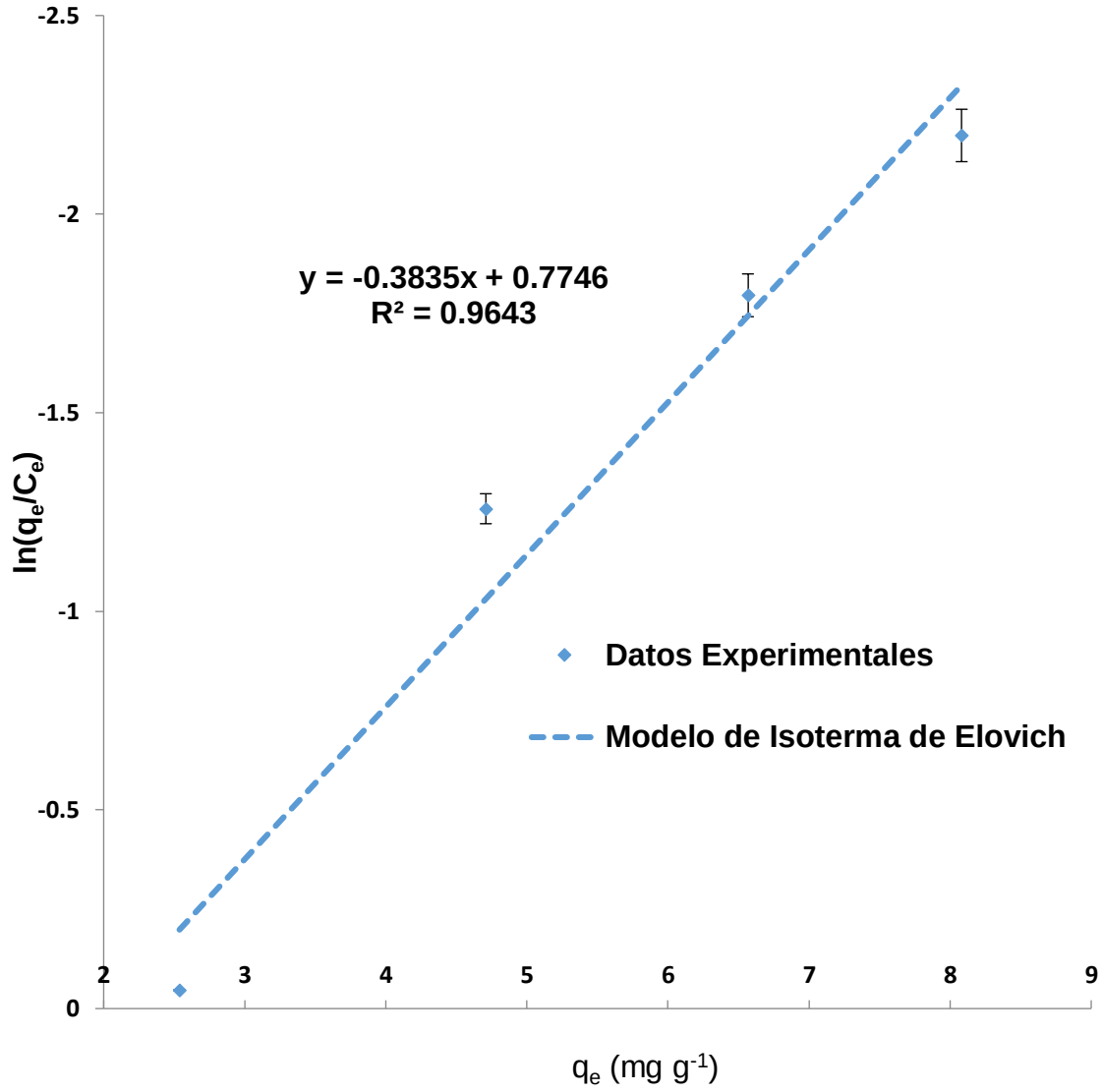
Isoterma de Flory-Huggins. Este modelo emana del grado de cobertura del adsorbato en el adsorbente, expresa el grado de factibilidad y espontaneidad del proceso de adsorción. Este modelo introduce un parámetro que indica el grado de cobertura de la superficie del adsorbente, expresado con θ. La forma general se establece con la siguiente ecuación:

$$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1-\theta)^{n_{FH}} \quad (28)$$

La forma lineal se expresa:

$$log\frac{\theta}{C_0} = log\,K_{FH} + n_{FH}\,log(1-\theta) \quad (29)$$

$$\theta = \left(1 - \frac{Ce}{C_0}\right) \quad (30)$$



Gráfica 13. Modelo de isoterma de Elovich para Cu(II) en zeolita.

Dónde: K_{FH} es la constante de equilibrio de Flory-Huggins (L mg^{-1}), n_{FH} es el exponente del modelo y θ es el parámetro de cobertura de la superficie del adsorbente. La constante K_{FH} puede ser utilizada para calcular la espontaneidad de la energía libre de Gibbs (Rangabhashiyam *et al*., 2014). Para estos cálculos se utiliza la siguiente ecuación (Foo y Hameed, 2010):

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{FH} \quad (31)$$

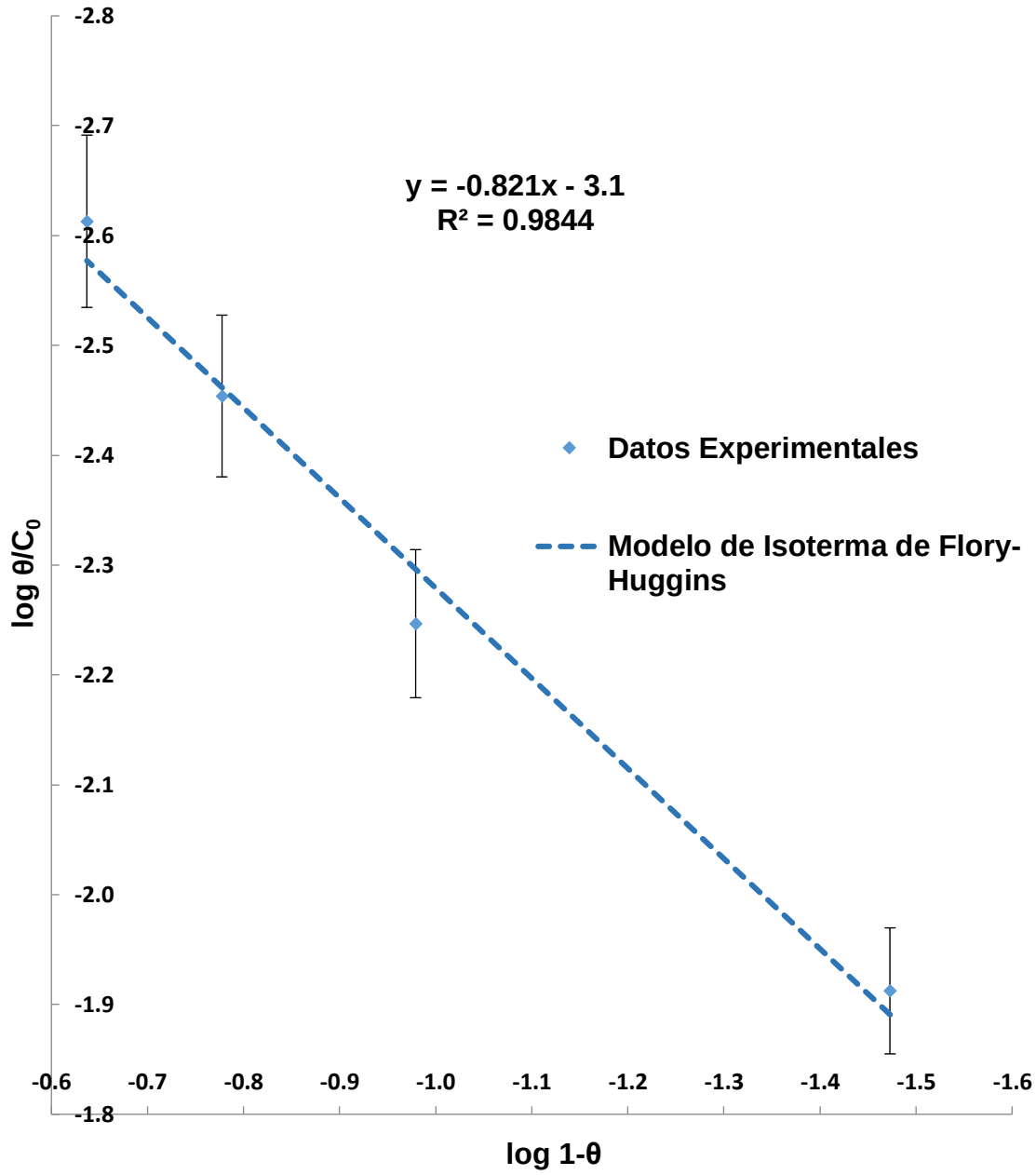
Para el cálculo de los parámetros de la Isoterma, deberá de graficarse log θ/C_0 versus log (1-θ), donde la pendiente y el intercepto representan n_{FH} y K_{FH} respectivamente. La gráfica 14 presenta el grafico de este modelo. Este modelo expresa el grado de cobertura del adsorbato en la superficie del adsorbente, los valores de cobertura θ se encuentran en el rango de 0.966 a 0.77 y esos valores varían inversamente proporcional a la concentración inicial del adsorbato. n_{FH} es la cantidad de adsorbatos que ocupan los sitios de adsorción (Ayawei *et al*., 2017), por lo tanto, de acuerdo con los resultados (Cuadro 2), se encuentra un número limitado de adsorbatos en los sitios de adsorción.

Isoterma de Fowler-Guggenheim. Es una de las ecuaciones más simples que considera la interacción lateral de las moléculas de adsorbato. Su forma general se expresa a continuación:

$$K_{FG} Ce = \frac{\theta}{1-\theta} exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (32)$$

Su forma lineal es la siguiente:

$$ln\left[\frac{Ce(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W}{RT} \quad (33)$$



Gráfica 14. Modelo de isoterma de Flory-Huggins para Cu(II) en zeolita.

Cuadro 2. Constantes de los modelos de isotermas y coeficientes de correlación para adsorción de Cu(II) en zeolita. Continuación

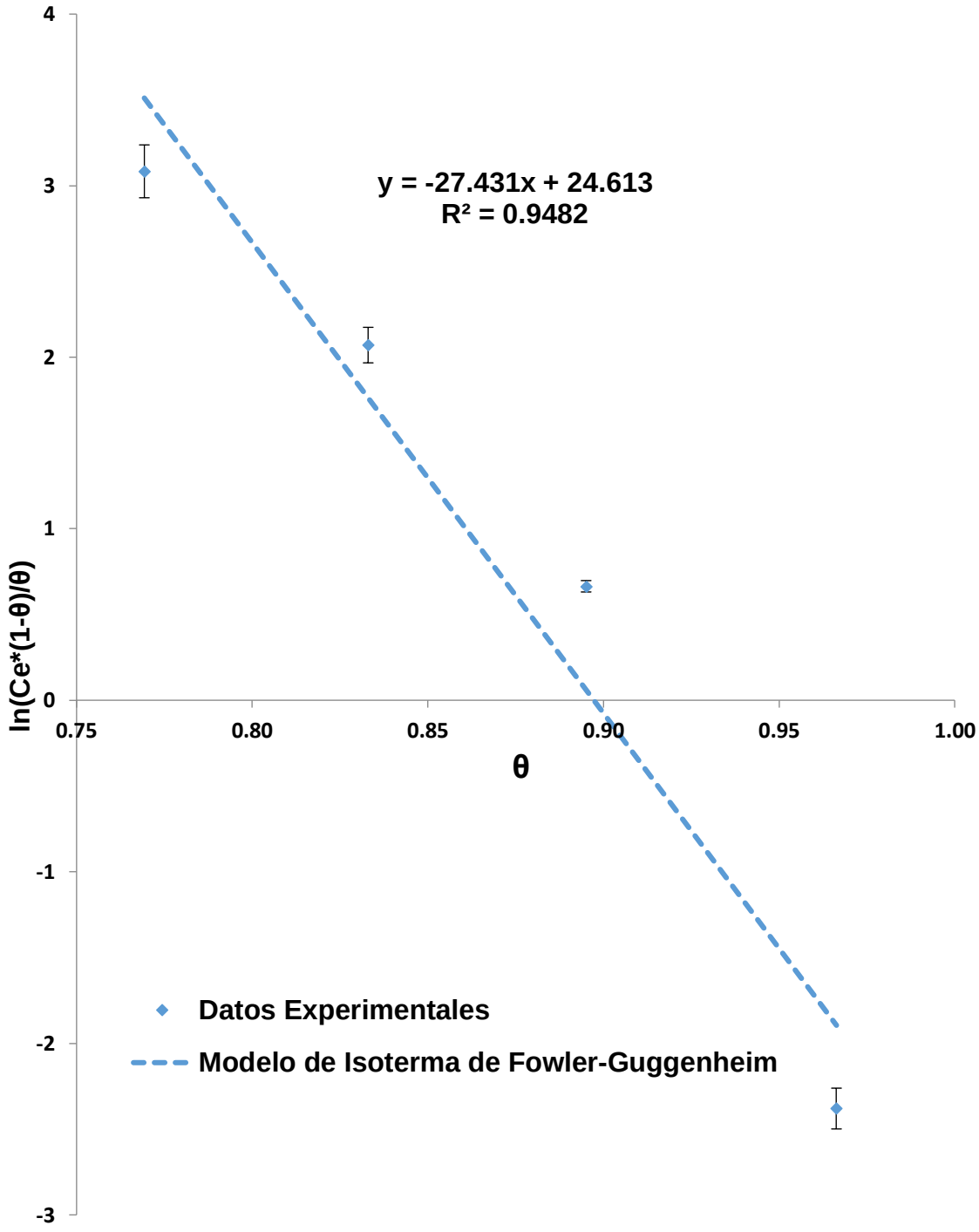
MODELO	Parámetros	
Flory-Huggins	n	0.150
	K_{FH}	7.940
	R^2	0.984
	χ^2	7.440
	%PER	50.110
Fowler-Guggenheim	W	-33430
	K_{FG}	$4.8 * 10^{10}$
	R^2	0.948
	χ^2	2.300
	%PER	50.930
Javanovic	q_m	3.050
	K_J	1.015
	R^2	0.833
	χ^2	2.220
	%PER	64.780
Kiselev	K_n	-1.243
	K_i	-37.430
	R^2	0.604
	χ^2	4.160
	%PER	1344

Dónde: K_{FG} es la constante de equilibrio de Fowler-Guggenheim (L mg^{-1}) y W es la energía de interacción entre las moléculas del adsorbato (KJ mol^{-1}) (Hamdaoui y Naffrechoux, 2007b; Farouq y Yousef, 2015). Los parámetros de la ecuación son calculados de la gráfica ln $[C_e(1-\theta)/\theta]$ versus θ. De la línea recta resultante el intercepto y la pendiente representan K_{FG} y W respectivamente. La carga y el calor de adsorción varían linealmente. Cuando los valores de W son mayores que cero, indica que la interacción entre las moléculas de adsorbato es atractiva, pero si los valores de W son negativos, la interacción es repulsiva; si W = 0 no hay interacción (Farouq y Yousef, 2015). Como se muestra en el cuadro 2, el valor de W fue -33,430, indicando una interacción repulsiva entre las moléculas adsorbidas, y mostrando una disminución en el

calor de adsorción. Los valores de R^2 son cercanos a 0.95, lo que muestra una buena correlación, pero la idoneidad entre los datos experimentales y los calculados con el modelo no son aceptables ya que los valores de% PER y $\chi 2$ son muy altos. La gráfica 15 muestra el comportamiento de este modelo.

Isoterma de Javanovic. Este modelo supone una adsorción superficial, se aproxima a una adsorción localizada en una monocapa, como se expresa en el modelo de Langmuir, pero se supone que no hay interacción lateral entre las moléculas. Este modelo tolera las vibraciones superficiales de una especie adsorbida (Farouq y Yousef, 2015), permitiendo cierto contacto mecánico entre el adsorbato y el adsorbente (Ayawei *et al*., 2017). Este modelo se expresa con la ecuación (Farouq y Yousef, 2015):

$$qe = q_m(1 - e^{K_J Ce}) \tag{34}$$



Gráfica 15. Modelo de isoterma de Fowler-Guggenheim para Cu(II) en zeolita.

Su forma lineal es (Ayawei *et al*., 2017):

$$ln\, q\, e = ln\, q_m - K_J Ce \quad (35)$$

Dónde: K_J es la constante de equilibrio de Javanovic (L mg^{-1}).

En donde al graficar lnqe versus Ce, la pendiente y el intercepto son K_J y qm respectivamente. La gráfica 16 muestra el comportamiento de este modelo.

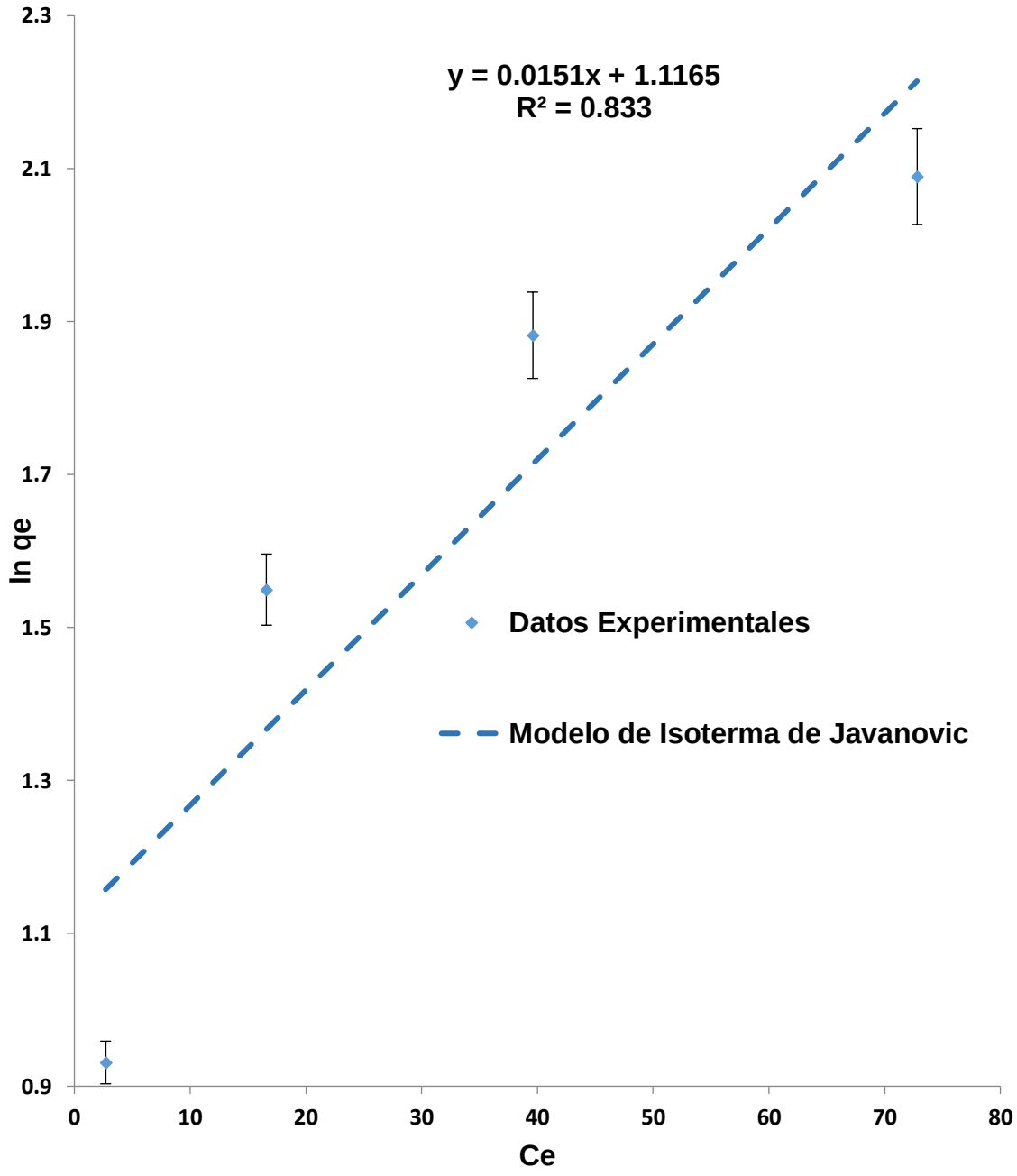
El valor de R^2 es bajo comparado con otros modelos estudiados y los valores de %PER y χ^2 son altos (Cuadro 2). Los resultados indican que la adsorción por una monocapa no era factible.

Isoterma de Kiselev. Este modelo se conoce como el modelo de la capa monomolecular localizada y solo es válido cuando θ ≥ 0,68. Su expresión lineal es:

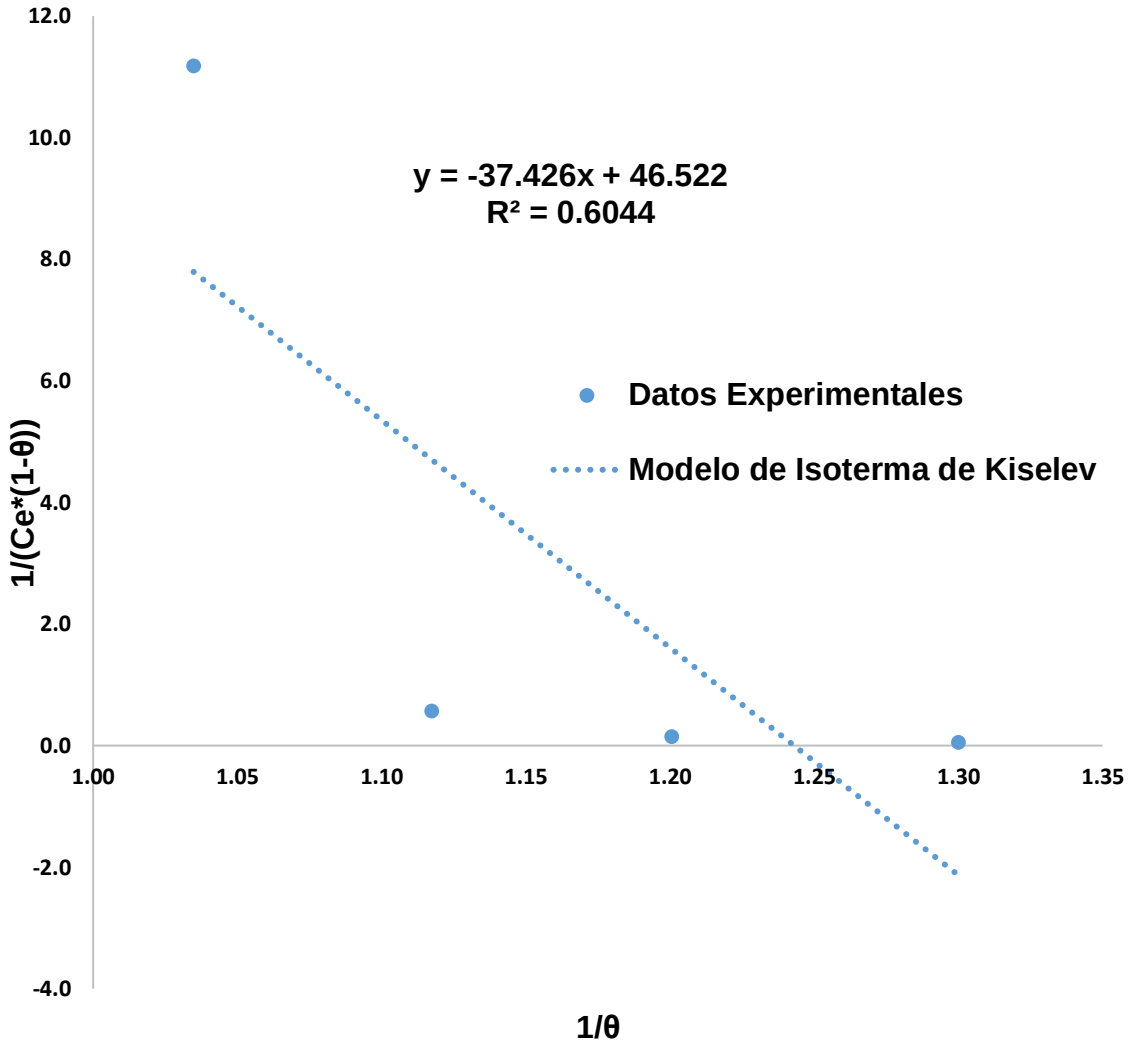
$$\frac{1}{Ce*(1-\theta)} = K_i \frac{1}{\theta} + K_i K_n \quad (36)$$

Dónde: K_i es la constante de Kiselev (L mg^{-1}) y K_n es la constante de equilibrio de la formación de complejos entre las moléculas del adsorbato. Las constantes se calculan al graficar 1/[Ce*(1-θ)] versus 1 / θ donde la pendiente y el intercepto son Ki y K_i*Kn respectivamente (Ayawei *et al*., 2017). La gráfica 17 ilustra el comportamiento de este modelo. El uso de este modelo es válido ya que el valor de θ fue 0.77 pero los valores de R^2, % PER y χ^2 (Cuadro 2) son inaceptables.

Este modelo de ninguna manera describe el comportamiento de la adsorción de este estudio.



Gráfica 16. Modelo de isoterma de Javanovic para Cu(II) zeolita.



Gráfica 17. Modelo de isoterma de Kiselev para Cu(II) en Zeolita.

Isotermas y Máxima Capacidad de Adsorción

Merrikhpour y Jalali (2013) realizarón un sumario de estudios previos de la adsorción de cobre por una zeolita y encontraron que su rango se encontraba entre 0.69 a 12.7 mg Cu(II) g^{-1} Zeolita; en este estudio fue de 9.08 mg Cu(II) g^{-1} Zeolita. Este valor está dentro del rango de estudios previos. La capacidad de adsorción en este estudio fue superior a la informada en los estudios revisados por los autores antes mencionados. Hesnawi *et. al.* (2017) descubrieron que la capacidad de adsorción máxima obtenida mediante el modelo Langmuir para cobre fue de 1.08 mg g^{-1} de zeolita, siendo muy baja en comparación con la obtenida en este estudio, pero

Taamneh y Sharadqah (2017) informaron un valor de 14.3 mg Cu(II) g^{-1} de zeolita, siendo este el valor más alto reportado. Atkovska *et. al.* (2018) (Atkovska *et al*., 2018) hicieron un resumen de varios estudios sobre la eliminación de cobre por zeolitas naturales y concluyeron que estos eliminaron el 75% de este metal, que es bajo en comparación con lo que se encontró en este estudio desde el La adsorción máxima se situó en el 96.15%.

En el presente estudio se observó que al aumentar la temperatura aumentaba la adsorción de cobre, lo que es consistente con lo observado por Panayotova (2001). El efecto de la temperatura es un parámetro físico-químico significativo, ya que la temperatura puede cambiar la capacidad de adsorción. Si la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, el proceso de adsorción es endotérmico (Al-Degs *et al*., 2008b; Yagub *et al*., 2014; Santos *et al*., 2017). Esto puede deberse a la mayor movilidad de las moléculas de

adsorbato y a un posible aumento en el número de sitios de intercambio. (S Malamis y Katsou, 2013; Yagub *et al*., 2014). Las isotermas de adsorción muestran cómo interactúa el adsorbato con el adsorbente y cómo se alcanza el equilibrio. Según los modelos utilizados en este estudio, se puede concluir que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato no exhibe un comportamiento lineal, como se expresa con el modelo de Henry, ya que los datos experimentales con este modelo no tienen una buena correlación. La superficie de adsorción no es homogénea y el proceso de sorción no se realiza en una monocapa, como se formula en el modelo Langmuir; pero puede expresarse como un proceso heterogéneo con una distribución exponencial de sus sitios activos y sus energías de adsorción, como se demuestra con el modelo de Freundlich. Los resultados obtenidos con el modelo de Freundlich validan la no linealidad observada con el modelo de Henry, ya que el modelo de Freundlich también muestra una falta de linealidad y este modelo fue el que presentó la mejor correlación (R^2= 0.999) de todos los modelos utilizados en este estudio. El modelo de Freundlich explica de manera excelente el proceso observado en las pruebas de laboratorio. La constante de Temkin, b_T, que está relacionada con el calor de sorción, presentó valores bajos (inferiores a 8 KJ mol^{-1}), lo que indica una interacción débil entre el adsorbente y el adsorbato, lo que sugiere un proceso de sorción de intercambio iónico. Los resultados logrados con el modelo Dubinin-Radushkevich confirman y validan lo que se derivó de la constante de Temkin, a saber, que se realizó un intercambio iónico, ya que la magnitud de la constante E derivada del modelo Dubinin-Radushkevich también indica un intercambio iónico. Los resultados

obtenidos del modelo de Redlich-Peterson confirman que los datos se ajustan mejor a lo que se menciona en el modelo de Freundlich, más de lo que se observó en el modelo de Langmuir. Con el uso del coeficiente del modelo de Redlich-Peterson se encontró que el cálculo del coeficiente de Freundlich era adecuado, ya que de acuerdo con la relación $(1-\beta_{RP}) = 1/n_F$, los resultados experimentales fueron validados y los resultados obtenidos en ambos exponentes son significativamente iguales. Para confirmar una adsorción heterogénea mostrada con el modelo Freundlich, se utilizó el modelo Sips, que muestra una analogía perfecta entre el coeficiente Sips (βs) y el exponente del modelo Freundlich, con el cual se valida el proceso de sorción heterogéneo. El modelo Halsey presenta una buena correlación (R^2= 0.999) con los valores obtenidos experimentalmente, lo que sugiere que el material adsorbente tiene una naturaleza heterogénea en sus poros y sus sitios activos, además de una adsorción multicapa. Con el modelo Harkin-Jura se observó una buena correlación (R^2 = 0.94) con los datos experimentales; por lo tanto, se sugiere la existencia de una adsorción multicapa y una distribución de poros en la superficie del adsorbente heterogéneo. Con el uso del modelo de Elovich, se reafirma la adsorción multicapa, teniendo en cuenta que los datos experimentales presentan una buena correlación (R^2 = 0.96). Con el uso de los últimos tres modelos mencionados, se puede concluir que el proceso de adsorción se lleva a cabo en múltiples capas, con una distribución heterogénea. Se utilizó el modelo Flory-Huggins para conocer el grado característico de cobertura de la superficie del adsorbente por el adsorbato. Los procesos de cobertura general indican que el 15% de los sitios de unión en

la superficie del adsorbente estaban cubiertos por iones metálicos durante el proceso de sorción. El modelo Fowler-Guggenheim fue seleccionado para determinar qué tipo de interacción lateral entre las moléculas de adsorbato se manifestaría. Según los resultados de este modelo, se deduce que existe una repulsión lateral entre las moléculas del adsorbato. El modelo Javanovic tenía un pobre ajuste a los datos experimentales, por lo tanto, las suposiciones hechas en este modelo se descartan, y una aproximación a una sorción localizada en una monocapa no es factible, lo que nuevamente valida las observaciones experimentales en el modelo Freundlich de un modelo heterogéneo. sorción Este modelo también expresa que no hay interacción entre las moléculas, que se descarta y confirma la interacción expresada en el modelo de Fowler-Guggenheim. El modelo de Kiselev muestra claramente una correlación muy baja con los datos experimentales, por lo que se descarta una sorción por medio de una capa monomolecular localizada.

Simulaciones Numéricas en Medio Poroso

Modelo de transporte en medio poroso. El modelo convencional del proceso de transporte se basa en la ecuación advección-dispersión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla c) - \nabla \cdot (vc) \tag{37}$$

Dónde: t es el tiempo, c es la concentración, D es el tensor del coeficiente de dispersión y v es el vector de velocidad (Zheng y Bennett, 2002; Auset y Keller, 2004; Sahimi, 2011).

El modelo general de transporte incorpora 3 procesos:

Advección. Conducido por el flujo del líquido.

Dispersión. Causado por la heterogeneidad del material.

Adsorción. El parámetro principal es el coeficiente de adsorción K_D (Zheng y Bennett, 2002)

$$\left(1+\frac{K_D\rho}{\eta}\right)\frac{\partial c}{\partial t}=-v\frac{\partial c}{\partial x}+D\frac{\partial_c^2}{\partial_x^2} \quad (38)$$

Dónde: K_D es el coeficiente de adsorción (longuitud^3 masa^{-1}), ρ es la densidad (masa longuitud^{-3}), η porosidad del material (adimensional), c concentración (masa longuitud^{-3}), t tiempo (tiempo), v velocidad del fluido (longitud tiempo^{-1}), x distancia (longitud), y D coeficiente de difusividad (longitud^2 timpo^{-1}).

El primer término de la ecuación (38) se refiere a la adsorción y esto se puede reemplazar por:

$$\frac{\rho(1-\eta)}{\eta}\frac{\partial q}{\partial t} \quad (39)$$

Una reordenación de los términos de la ecuación se expresa:

$$\frac{\partial c}{\partial t}=-v\frac{\partial c}{\partial t}+D\frac{\partial_c^2}{\partial_x^2}-\frac{\rho(1-\eta)}{\eta}\frac{\partial q}{\partial t} \quad (40)$$

Donde:

$\frac{\partial c}{\partial t}$ es la tasa de cambio en la concentración del soluto en la fase líquida,

$v\frac{\partial c}{\partial t}$ es el término del flujo advectivo,

$D\frac{\partial_c^2}{\partial_x^2}$ es el transporte del soluto por dispersión y

$\frac{\rho(1-\eta)}{\eta}\frac{\partial q}{\partial t}$ es la tasa del soluto adsorbido por la fase sólida (Basavaraju Agasanapur, 2008).

Al hacer una sustitución:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c}\left[\frac{\partial c}{\partial t}\right] \tag{41}$$

Usando el modelo de isoterma propuesto por Freundlich, el modelo se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial_c^2}{\partial_x^2} - \left[1 - \frac{\rho K_F n_F}{\eta} c(1-n_F)\right] \tag{42}$$

La ecuación dada en (42) representa la ecuación de reacción de dispersión por advección (ERDA) junto con la isoterma de adsorción de Freundlich.

Programa de simulación. Se realizó una simulación a través del software COMSOL Multiphysics®. COMSOL es un paquete de software para resolver y analizar elementos finitos, especialmente acoplado a fenómenos físicos o multifísicos. Incluye un entorno completo para modelar casi cualquier fenómeno físico que pueda describirse utilizando ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) y ecuaciones diferenciales parciales (PDE) (COMSOL Incorporated, 2015).

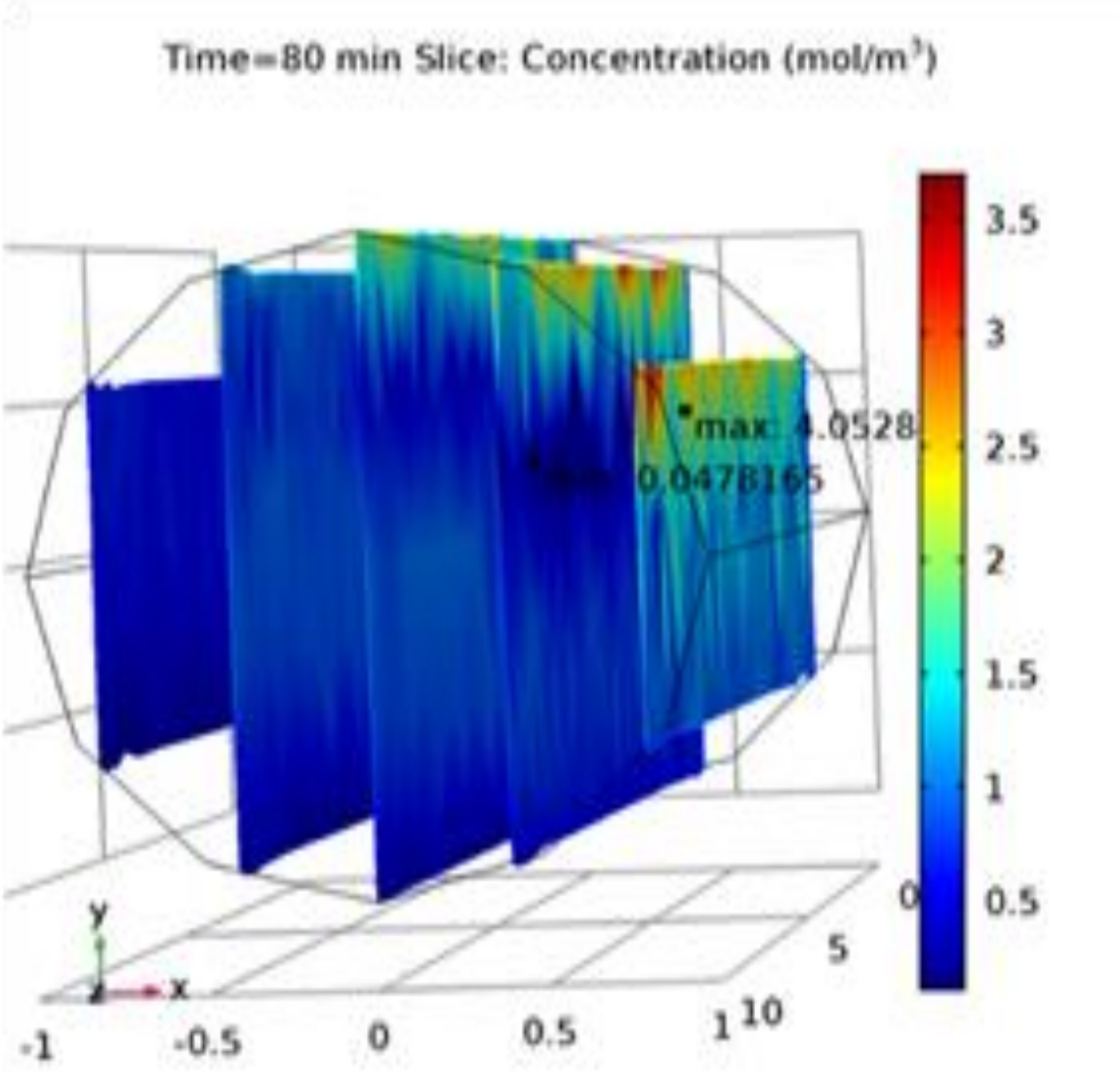
Parámetros. Para este problema se utilizó una columna cilíndrica con un diámetro de 1 m con una altura (Z) de 10 m. Esta columna se empaquetó con el material zeolítico. El drenaje ácido con 50 mg L^{-1} de Cu(II) se alimentó desde el fondo a una velocidad constante de 0.001 m seg^{-1}. La porosidad del material se midió mediante la técnica de desplazamiento de líquido utilizando una balanza analítica Ohaus® Pioneer. La porosidad del material se determinó a 0.4242 y la

densidad se midió por la técnica de pesaje de un volumen dado con material volumétrico y se cuantificó en 915.27 Kg m^{-3}. Los valores de las constantes (K_F y n) de la isoterma para Freundlich calculados en este estudio fueron los que mejor se ajustaron a los datos experimentales y, por lo tanto, los más recomendados para su uso, se calcularon de acuerdo con lo establecido anteriormente y la gráfica 5. El coeficiente de difusividad efectiva se calculó de acuerdo con el modelo de Millington y Quirk. Los valores utilizados para el coeficiente de difusión de fluidos y el tensor de dispersión fueron los proporcionados en el material de soporte COMSOL. El cuadro 3 muestra los parámetros para la simulación. La simulación se realizó suponiendo que la columna estaba completamente llena con una solución de concentración de 50 mg L^{-1} de Cu(II).

La gráfica 18 muestra la concentración de Cu(II) en un momento determinado a la salida de la columna donde se realizó la simulación.

Cuadro 3. Parámetros de la simulación numérica

Parámetros	Símbolo	Valor
Velocidad (m seg^{-1})	γ	0.001
Porosidad (Adimensional)	η	0.4242
Densidad (Kg m^{-3})	ρ	915.27
Coeficiente de Difusión (m^2 seg^{-1})	D	$1*10^{-9}$
Coeficiente de Difusividad Efectiva:	τ	
Modelo Millington y Quirk	$\tau=\eta^{1/3}$	
Adsorción: Freundlich		
Constante de Freundlich (mol Kg^{-1})	K_F	0.1209
Exponente de Freundlich	n_F	0.3511
Tensor de Dispersión (m^2 seg^{-1})	D_T	$8.7*10^{-7}$



Gráfica 18. Simulación a un tiempo de 80 minutos.

CONCLUSIONES

El valor óptimo para la remoción de cobre es neutro La secuencia de las isotermas fueron: Freundlich> R-P> Sips = Halsey> D-R> Flory-Huggins> Langmuir> Temkin> Elovich> Fowler-Guggenheim> Henry's> Kiselev. La eliminación de cobre es factible a través de una zeolita que fue sometida a un tratamiento ácido intenso.

LITERATURA CITADA

Abdel Salam, O. E., N. A. Reiad, y M. M. ElShafei. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. J. Adv. Res. 2:297–303.

Abdolali, A., H. H. Ngo, W. Guo, S. Lu, S. S. Chen, N. C. Nguyen, X. Zhang, J. Wang, y Y. Wu. 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. Sci. Total Environ.

Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, y E. Mentasti. 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Res. 37:1619–1627.

Abollino, O., A. Giacomino, M. Malandrino, y E. Mentasti. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. Appl. Clay Sci. 38:227–236.

Aduvire, O. 2006. Drenaje ácido de mina. Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, Madrid, España.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008a. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008b. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Alandis, N. M., O. A. Aldayel, W. K. Mekhemer, J. A. Hefne, y H. A. Jokhab. 2010. Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Fe(III) and Ni(II) Ions From Aqueous Solution Using Natural Bentonite. J. Dispers. Sci. Technol. 31:1526–1534.

Ali, M. S. 2011. Remediation of Acid Mine Waters. 253–258.

Álvarez-Ayuso, E., y A. García-Sánchez. 2003. Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites. Environ. Technol. 24:615–25.

Álvarez-Ayuso, E., A. García-Sánchez, y X. Querol. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Res. 37:4855–4862.

Anawar, H. M. 2015. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. J. Environ. Manage. 158:111–121.

Argun, M. E. 2008. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater. 150:587–95.

Athanasiadis, K., y B. Helmreich. 2005. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. Water

Res. 39:1527–32.

Atkovska, K., K. Lisichkov, G. Ruseska, A. T. Dimitrov, y A. Grozdanov. 2018. Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: A review. J. Chem. Technol. Metall. 53:202–217.

Auset, M., y A. A. Keller. 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. Water Resour. Res. 40:W03503.

Ayawei, N., A. N. Ebelegi, y D. Wankasi. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. J. Chem. 2017.

Babel, S., y T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. C. B. Británica, Consejo de Minería Ambiental, editor. J. Hazard. Mater. B97:219–243.

Baker, H. M., A. M. Massadeh, y H. A. Younes. 2009. Natural Jordanian zeolite: Removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environ. Monit. Assess. 157:319–330.

Barakat, M. A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem. 4:361–377.

Basavaraju Agasanapur. 2008. FEM Analysis of Contaminate Transport in loamy Desert. In: COMSOL Conference 2008 Boston. p. 15.

Ben-Ali, S., I. Jaouali, S. Souissi-Najar, y A. Ouederni. 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. J. Clean. Prod. 142:3809–3821.

Benzaoui, T., A. Selatnia, y D. Djabali. 2017. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. Adsorpt. Sci. Technol. 026361741668509.

Beyazit, N., I. Peker, y O. N. Ergun. 2003. Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. Int. J. Environ. Pollut. 19:160–170.

Bhattacharyya, K. 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. Appl. Clay Sci. 41:1–9.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008a. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. Chem. Eng. J. 136:1–13.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008b. Uptake of Ni(II) Ions from Aqueous Solution by Kaolinite and Montmorillonite: Influence of Acid Activation of the Clays. Sep. Sci. Technol. 43:3221–3250.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2009. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. Appl. Clay Sci. 46:216–221.

Blais, J. F., S. Shen, N. Meunier, y R. D. Tyagi. 2003. Comparison of natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. Environ. Technol. 24:205–15.

Bosso, S. ., y J. Enzweiler. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. Water Res. 36:4795–4800.

Boţan, A., F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, y B. Coasne. 2015. Bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media. Phys. Rev. E. 91:032133.

Bouhamed, F., Z. Elouear, y J. Bouzid. 2012. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones : Equilibrium , kinetics and thermodynamics. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43:741–749.

Bujnov, A., Lesny, J. 2004. Sorption Characteristics of Zinc and Cadmium by some Natural- , Modified- and Synthetic Zeolites. 1–10.

Caputo, D., y F. Pepe. 2007. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. Microporous Mesoporous Mater. 105:222–231.

Cerjan Stefanović, Š., N. Zabukovec Logar, K. Margeta, N. Novak Tušar, I. Arčon, K. Maver, J. Kovač, y V. Kaučič. 2007. Structural investigation of Zn2+ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. Microporous Mesoporous Mater. 105:251–259.

Chang, R., y K. Goldsby. 2013. Química. 11th ed. (McGraw-Hill/Interamericana, editor.).

Choi, H. J., S. W. Yu, y K. H. Kim. 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 63:482–489.

Chutia, P., S. Kato, T. Kojima, y S. Satokawa. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. J. Hazard. Mater. 162:440–447.

Cincotti, A., N. Lai, R. Orrù, y G. Cao. 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. Chem. Eng. J. 84:275–282.

Çoruh, S., y O. N. Ergun. 2009. Ni 2+ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies. Environ. Prog. Sustain. Energy. 28:162–172.

Costello, C. 2003. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies. 52.

Curi, A., W. J. V Granda, H. M. Lima, y W. T. Sousa. 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. Inf. tecnológica. 17:111–118.

Demiral, H., y C. Güngör. 2016. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. J. Clean. Prod. 124:103–113.

Demirbas, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. J. Hazard. Mater. 167:1–9.

Dlugosz, O., y M. Banach. 2018. Kinetic , isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag + and Cu 2 + on vermiculite. J. Mol.

Liq. 258:295–309.

Donat, R., A. Akdogan, E. Erdem, y H. Cetisli. 2005. Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 286:43–52.

Dong, H., G. Zeng, C. Zhang, J. Liang, K. Ahmad, P. Xu, X. He, y M. Lai. 2015. Interaction between Cu2+ and different types of surface-modified nanoscale zero-valent iron during their transport in porous media. J. Environ. Sci. (China). 32:180–8.

Douven, S., C. A. Paez, y C. J. Gommes. 2015. The range of validity of sorption kinetic models. J. Colloid Interface Sci. 448:437–450.

Erdem, B., A. Özcan, Ö. Gök, y A. S. Özcan. 2009. Immobilization of 2,2′-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. J. Hazard. Mater. 163:418–426.

Erdem, E, N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Erdem, E., N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Esposito, A., F. Pagnanelli, y F. Vegliò. 2002. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. Chem. Eng. Sci. 57:307–313.

Fardjaoui, N. E. H., F. Z. El Berrichi, y F. Ayari. 2017. Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes. Microporous Mesoporous Mater. 243:91–101.

Farouq, R., y N. S. Yousef. 2015. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. Int. J. Chem. Eng. Appl. 6:319–324.

Feng, N., X. Guo, y S. Liang. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. J. Hazard. Mater. 164:1286–1292.

Fiol, N., y I. Villaescusa. 2009. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. Environ. Chem. Lett. 7:79–84.

Foo, K. Y., y B. H. Hameed. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156:2–10.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016a. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. Kumar. 2016b. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic , isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Gupta, S. S., y K. G. Bhattacharyya. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on

inorganic materials: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 162:39–58.

Gupta, S. Sen, y K. G. Bhattacharyya. 2006. Adsorption of Ni(II) on clays. J. Colloid Interface Sci. 295:21–32.

Sen Gupta, S., y K. G. Bhattacharyya. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. J. Environ. Manage. 87:46–58.

Gupta, V. K. 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals : Current status and their future prospects. Environ. Eng. Res. 20:1–18.

Gupta, V. K., A. Mittal, y J. Mittal. 2012. RSC Advances Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. RSC Adv. 2:8381–8389.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007a. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J. Hazard. Mater. 147:401–411.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007b. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. J. Hazard. Mater. 147:381–394.

Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm, y H. C. B. Hansen. 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. J. Hazard. Mater. 181:686–691.

Han, R., J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, y M. Tang. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. Chem. Eng. J. 145:496–504.

Hegazi, H. A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. HBRC J. 9:276–282.

Hegazy, E. Z., I. H. Abdelmaksod, y S. A. Kosa. 2014. Removal of Heavy Metal Quaternary Cations Systems on Zeolite A and X Mixtures Prepared from Local Kaolin. Clean - Soil, Air, Water. 42:775–778.

Hesnawi, R., F. Jamal, A. Eswayah, R. Maga, y Y. Elshibany. 2017. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution Using Natural Libyan Zeolite and Activated Carbon. J. Environ. Sci. 1:34–45.

Ho, Y. S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 59:171–177.

Ho, Y. S., y G. Mckay. 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. Trans IChemE. 76:332–340.

Hossain, M. a, H. H. Ngo, W. S. Guo, y T. V Nguyen. 2012. Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: experiments and models ofadsorption and desorption. J. Water Sustain. 2:87–104.

Hui, K. S., C. Y. H. Chao, y S. C. Kot. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly

ash. J. Hazard. Mater. 127:89–101.

Humelnicu, I., A. Băiceanu, M. E. Ignat, y V. Dulman. 2017. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 105:274–287.

Ijagbemi, C. O., M.-H. Baek, y D.-S. Kim. 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 166:538–46.

Irannajad, M., y H. K. Haghighi. 2017. Removal of Co2+, Ni2+, and Pb2+by manganese oxide-coated zeolite: Equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies. Clays Clay Miner. 65:52–62.

Johnson, David Barrie, D Barrie Johnson, y K. B. Hallberg. 2005. Acid Mine Drainage Remediation Options : A Review Acid mine drainage remediation options : a review.

Kalhori, E. M., T. J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, y M. Zarrabi. 2017. Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters. Chemosphere. 175:8–20.

Kankrej, S. R., M. S. Kulkarni, y A. V Borhade. 2017. Adsorption Isotherms, Thermodynamics, Kinetics and Mechanism for the Removal of Ca2+, Mg2+ and Cu2+ Ions onto Nosean Prepared by using Coal Fly Ash. J. Environ. Chem. Eng. 6:2369–2381.

Katsou, E., S. Malamis, y K. Haralambous. 2010a. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes. J. Hazard. Mater. 182:27–38.

Katsou, E., S. Malamis, y K. J. Haralambous. 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. Chemosphere. 82:557–564.

Katsou, E., S. Malamis, K. J. Haralambous, y M. Loizidou. 2010b. Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. J. Memb. Sci. 360:234–249.

Kaur, G., S. J. Couperthwaite, B. W. Hatton-Jones, y G. J. Millar. 2018. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment. J. Water Process Eng. 22:46–58.

Kaveeshwar, A. R., S. K. Ponnusamy, E. D. Revellame, D. D. Gang, M. E. Zappi, y R. Subramaniam. 2018. Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. Process Saf. Environ. Prot. 114:107–122.

Kaya, A., y A. H. Oren. 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. J. Hazard. Mater. 125:183–9.

Kefeni, K. K., T. A. M. Msagati, y B. B. Mamba. 2017. Acid mine drainage:

Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. J. Clean. Prod. 151:475–493.

Kim, N., M. Park, y D. Park. 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. Bioresour. Technol. 175:629–632.

Kocaoba, S., Y. Orhan, y T. Akyüz. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removalby use of natural zeolite. Desalination. 214:1–10.

Ksakas, A., K. Tanji, B. El Bali, M. Taleb, y A. Kherbeche. 2018. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution by adsorption using natural clays: Kinetic and thermodynamic studies. J. Mater. Environ. Sci. 9:1075–1085.

Largitte, L., y R. Pasquier. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chem. Eng. Res. Des. 109.

Li, C., H. Zhong, S. Wang, J. Xue, y Z. Zhang. 2015. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 470:258–267.

Li, X., H. Zhou, W. Wu, S. Wei, Y. Xu, y Y. Kuang. 2015. Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites. J. Colloid Interface Sci. 448.

Lin, J., Y. Zhan, y Z. Zhu. 2011. Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 384:9–16.

Liu, Z., y S. Zhou. 2010. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. Process Saf. Environ. Prot. 88:62–66.

López-Aguilar, H. A., E. A. Huerta-Reynoso, J. A. Gómez, J. M. Olivarez-Ramírez, A. Duarte-Moller, y A. Pérez-Hernández. 2016. Life cycle assessment of regional brick manufacture. Mater. Construcción. 66:e085.

López Pamo, E., O. Aduvire, y D. Barettino. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. Bol. Geol. y Min. 113:3–21.

Ltaief, O. O., S. Siffert, S. Fourmentin, y M. Benzina. 2015. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. Comptes Rendus Chim. 18:1123–1133.

Malamis, S., y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malamis, S, y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite , bentonite and vermiculite : Examination of process parameters , kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malandrino, M., O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, y E. Mentasti. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic

ligands. J. Colloid Interface Sci. 299:537–546.

Margeta, K., N. Zabukovec, M. Siljeg, y A. Farkas. 2013. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Water Treat.

Marzal, P., C. Cabrera, y C. Gabald. 2005. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. J Chem Technol Biotechnol. 481:477–481.

Masindi, V., M. S. Osman, y A. M. Abu-Mahfouz. 2017. Integrated treatment of acid mine drainage using BOF slag, lime/soda ash and reverse osmosis (RO): Implication for the production of drinking water. Desalination. 424:45–52.

Mellah, A., y S. Chegrouche. 1997. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Water Res. 31:621–629.

Meng, Q., H. Chen, J. Lin, Z. Lin, y J. Sun. 2017. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. J. Environ. Sci. (China). 56:254–262.

Merrikhpour, H., y M. Jalali. 2013. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. Clean Technol. Environ. Policy. 15:303–316.

Mishra, P. C., y R. K. Patel. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. J. Hazard. Mater. 168:319–25.

Mitrogiannis, D., M. Psychoyou, I. Baziotis, V. J. Inglezakis, N. Koukouzas, N. Tsoukalas, D. Palles, E. Kamitsos, G. Oikonomou, y G. Markou. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)2treated natural clinoptilolite. Chem. Eng. J. 320:510–522.

Mockovciaková, A., Z. Orolínová, y J. Skvarla. 2010. Enhancement of the bentonite sorption properties. J. Hazard. Mater. 180:274–81.

Mohammadian, Z., S. Rabieh, y H. Zavvar. 2018. Preparation of Fe / activated carbon directly from Orange Peel and its application in removal of nitrate from aqueous solutions. 12:41–50.

Moodley, I., C. M. Sheridan, U. Kappelmeyer, y A. Akcil. 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. Miner. Eng. 126:207–220.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 92:42–48.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2011. International Journal of Mineral Processing Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 101:42–49.

Mourid, E., M. Lakraimi, E. El Khattabi, L. Benaziz, y M. Berraho. 2017. Removal of textile dye acid green 1 from wastewater by activated carbon. J. Mater. Environ. Sci. 8:3121–3130.

Moussout, H., H. Ahlafi, M. Aazza, y H. Maghat. 2018. Critical of linear and

nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. Karbala Int. J. Mod. Sci. 4:244–254.

Ok, Y. S., J. E. Yang, Y.-S. Zhang, S.-J. Kim, y D.-Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. J. Hazard. Mater. 147:91–6.

Olu-Owolabi, B. I., y E. I. Unuabonah. 2010. Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn2+ and Cu2+ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay. J. Hazard. Mater. 184:731–738.

Oren, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Ören, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Oter, O., y H. Akcay. 2007. Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). Water Environ. Res. 79:329–335.

Özcan, A. S., B. Erdem, y A. Özcan. 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na – bentonite and DTMA – bentonite. J. Colloid Interface Sci. 280:44–54.

Panayotova, M. I. 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. Waste Manag. 21:671–676.

Panayotova, M., y B. Velikov. 2003. Influence of Zeolite Transformation in a Homoionic Form on the Removal of Some Heavy Metal Ions from Wastewater. J. Environ. Sci. Heal. Part A. 38:545–554.

Park, D., Y.-S. Yun, y J. M. Park. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol. Bioprocess Eng. 15:86–102.

Park, I., C. B. Tabelin, S. Jeon, X. Li, K. Seno, M. Ito, y N. Hiroyoshi. 2018. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere. 219:588–606.

Park, J. H., Y. S. Ok, S. H. Kim, J. S. Cho, J. S. Heo, R. D. Delaune, y D. C. Seo. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. Chemosphere. 142.

Paul, B., J. J. Dynes, y W. Chang. 2017. Modified zeolite adsorbents for the remediation of potash brine-impacted groundwater: Built-in dual functions for desalination and pH neutralization. Desalination. 419:141–151.

Perić, J., M. Trgo, y N. Vukojević Medvidović. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms. Water Res. 38:1893–1899.

Pitcher, S. K., R. C. T. Slade, y N. I. Ward. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. Sci. Total Environ. 334–335:161–166.

Pugliese, L., S. Straface, B. M. Trujillo, y T. G. Poulsen. 2015. Relating Non-equilibrium Solute Transport and Porous Media Physical Characteristics.

Water, Air, Soil Pollut. 226:59.

Puigdomenech, I. 2000. Windows software for the graphical presentation of chemical speciation. In: Abstracts of Papers of the American Chemical Society. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA. p. U760--U760.

Purna Chandra Rao, G., S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiah, K. S. N. Murthy, y N. V Choudary. 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. J. Environ. Manage. 81:265–72.

Rajabi, M., B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016. Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. J. Ind. Eng. Chem. 34:130–138.

Rangabhashiyam, S., N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, y N. Selvaraju. 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. J. Environ. Chem. Eng. 2:398–414.

Rashed, M. N., y P. N. Palanisamy. 2018. Introductory Chapter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. In: Zeolites and Their Applications. Vol. 2. p. 64.

Rezaei, H. 2016. Biosorption of chromium by using Spirulina sp. Arab. J. Chem. 9:846–853.

Ryu, S., G. Naidu, M. A. H. Johir, Y. Choi, S. Jeong, y S. Vigneswaran. 2019. Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation–sorption system. Chemosphere. 218:955–965.

Sahimi, M. 2011. Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches. (J. W. & Sons, editor.).

Salaices Avila, M. A., y R. Breiter. 2009. Modelling the competitive sorption process of multiple solutes during their transport in porous media. Environ. Model. Assess. 14:615–629.

Santos, R. M. M. dos, R. G. L. Gonçalves, V. R. L. Constantino, C. V. Santilli, P. D. Borges, J. Tronto, y F. G. Pinto. 2017. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. Appl. Clay Sci. 140:132–139.

Sen, T. K., y D. Gomez. 2011. Adsorption of zinc (Zn2+) from aqueous solution on natural bentonite. Desalination. 267:286–294.

Shahul Hameed, K., P. Muthirulan, y M. Meenakshi Sundaram. 2017. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. Arab. J. Chem. 10:S2225–S2233.

Sheta, A. ., A. . Falatah, M. . Al-Sewailem, E. . Khaled, y A. S. . Sallam. 2003. Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite.

Microporous Mesoporous Mater. 61:127–136.

Shukla, P. R., S. Wang, H. M. Ang, y M. O. Tadé. 2009. Synthesis , characterisation , and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. Adv. Powder Technol. 20:245–250.

Skousen, J. G. 2002. A Brief overview of control and treatment technologies for acid mine drainage.

Skousen, J., A. Rose, G. Geidel, J. Foreman, R. Evans, y W. Hellier. 1998. Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage.

Sogut, E. G., y N. Caliskan. 2017. Isotherm and Kinetic Studies of Pb(II) Adsorption on Raw and Modified Diatomite by Using Non-Linear Regression Method. Fresenius Environ. Bull. 26:2721–2729.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009a. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–12.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009b. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–1012.

Sprynskyy, M., B. Buszewski, A. P. Terzyk, y J. Namiesnik. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite. J. Colloid Interface Sci. 304:21–28.

Steefel, C. I., C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. C. Lichtner, K. U. Mayer, J. C. L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S. B. Yabusaki, y G. T. Yeh. 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation.

Subramani, S. E., y N. Thinakaran. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. Process Saf. Environ. Prot. 106:1–10.

Sun, D., Z. Zhang, M. Wang, y Y. Wu. 2013. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. Am. J. Anal. Chem. 04:17–26.

Taamneh, Y., y S. Sharadqah. 2017. The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite. Appl. Water Sci. 7:2021–2028.

Tabassi, D., S. Harbi, I. Louati, y B. Hamrouni. 2017. Response surface methodology for optimization of phenol adsorption by activated carbon: Isotherm and kinetics study. Indian J. Chem. Technol. 24:239–255.

Tran, H. N., S. J. You, y H. P. Chao. 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. J. Environ. Chem. Eng. 4:2671–2682.

Tripathi, A., y M. Rawat Ranjan. 2015. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. J. Bioremediation Biodegrad. 06:1–5.

Vaca Mier, M., R. Lopez Callejas, R. Gehr, B. E. Jimenez Cisneros, y P. J. J.

Alvarez. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. Water Res. 35:373–378.

Valdés, H., R. F. Tardón, y C. A. Zaror. 2010. Effect of Zeolite Chemical Surface Properties on Catalytic Ozonation of Methylene Blue Contaminated Waters. Ozone Sci. Eng. 32:344–348.

Veli, S., y B. Alyüz. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. J. Hazard. Mater. 149:226–33.

Vieira, M. G. A., A. F. A. Neto, M. L. Gimenes, y M. G. C. da Silva. 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. J. Hazard. Mater. 177:362–71.

Vijayaraghavan, K., T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, y M. Velan. 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. 133:304–308.

Wang, S., y Y. Peng. 2010a. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010b. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010c. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wingenfelder, U., C. Hansen, G. Furrer, y R. Schulin. 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environ. Sci. Technol. 39:4606–4613.

Wu, F. C., B. L. Liu, K. T. Wu, and R. L. Tseng. 2010. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. Chem. Eng. J. 162:21–27.

Wu, Y., y L. Wang. 2016. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Ni(II) by Modified Rape Straw. Procedia Environ. Sci. 31:75–80.

Xiyili, H., S. Çetintaş, y D. Bingöl. 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 109:288–300.

Yagub, M. T., T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 209:172–184.

Yan, X., Q. Wang, y N. Li. 2015. Predictive model of solute transport with reversible adsorption in spatially periodic hierarchical porous media. J. Chromatogr. A. 1407:69–75.

Yang, S., J. Li, Y. Lu, Y. Chen, y X. Wang. 2009. Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. Appl. Radiat. Isot. 67:1600–8.

Yari, M., M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2015.

Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. J. Mol. Liq. 209:50–57.

Yu, Y., Y. Y. Zhuang, y Z. H. Wang. 2001. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. J. Colloid Interface Sci. 242:288–293.

Zanin, E., J. Scapinello, M. de Oliveira, C. L. Rambo, F. Franscescon, L. Freitas, J. M. M. de Mello, M. A. Fiori, J. V. Oliveira, y J. Dal Magro. 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. Process Saf. Environ. Prot. 105:194–200.

Zavareh, S., Z. Farrokhzad, y F. Darvishi. 2018. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. Ecotoxicol. Environ. Saf. 155:1–8.

Zendelska, A., M. Golomeova, K. Blazev, B. Krstev, y B. Golomeov. 2014. Equilibrium Studies of Zinc Ions Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Natural Zeolite. J. Mater. Eng. 4:202–208.

Zhang, Y., F. Jin, Z. Shen, R. Lynch, y A. Al-Tabbaa. 2018. Kinetic and equilibrium modelling of MTBE (methyl tert-butyl ether) adsorption on ZSM-5 zeolite: Batch and column studies. J. Hazard. Mater. 347:461–469.

Zheng, C., y G. D. Bennett. 2002. Applied contaminant transport modeling. Wiley-Interscience New York.

Zhou, K., Z. Yang, Y. Liu, y X. Kong. 2015. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: Cyclosorus interruptus. J. Environ. Chem. Eng. 3:2219–2228.

ESTUDIO II. REMOCIÓN DE COBRE POR UNA ZEOLITA ACONDICIONADA ÁCIDAMENTE, PARTE II: CINETICA Y ESTUDIOS TERMODINAMICOS

POR:

Andrés Avelino Abin-Bazaine[1], Gilberto Sandino Aquino-De Los Ríos[1], Luis Miguel Rodríguez-Vázquez[2], Eduardo Santellano-Estrada[1], Sandra Rodríguez-Piñeros[1] and Leonor Cortés-Palacios[*,1]

[1]Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua. Perif. Francisco R. Almada
Km. 1. Chihuahua, Chih., México

[2]Instituto Tecnológico de Parral. Avenida Tecnológico No. 57. Hidalgo del Parral, Chihuahua, México.

RESUMEN

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas ambientales más acuciantes de las últimas décadas. Las aguas residuales de muchos procesos industriales contienen altas concentraciones de metales y tienen un pH muy ácido. Por lo tanto, las tecnologías para eliminar metales pesados de las soluciones acuosas son costosas o sufren deterioro cuando entran en contacto con sustancias con pH ácido. Las zeolitas naturales han demostrado ser un adsorbente de metales pesados de bajo costo. Este estudio tuvo como objetivo determinar los parámetros básicos para la eliminación eficiente de cobre por aluminosilicatos. Se acondicionó una zeolita con H2SO4 concentrado para desarrollar más los experimentos para probar 4 cinéticas (Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Elovich y Webber-Morris) y para calcular parámetros termodinámicos (ΔG °, ΔH °, ΔS ° y Ea). De los modelos cinéticos estudiados, el que mejor se correlacionó fue el modelo de pseudo-segundo orden. Según estudios termodinámicos, el aumento de la temperatura favorece la adsorción y el proceso es espontáneo.

ABSTRACT

Heavy metal water pollution is one of the most pressing environmental problems of the last decades. Wastewater from many industrial processes contain high concentrations of metals and have very acid pH. Thus, technologies to remove heavy metals from aqueous solutions are costly or suffer deterioration when in contact with substances with acid pH. Natural zeolites have demonstrated to be a low-cost heavy metal adsorbent. This study aimed to determine basic parameters for efficient copper removal by aluminosilicates. A Zeolite was conditioned with concentrated H_2SO_4 to further develop the experiments to test 4 kinetics (Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Elovich and Webber-Morris) and to calculate thermodynamic parameters ($\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ and Ea). Out of the studied kinetic models, the one that best correlated was the Pseudo-second order model. According to thermodynamic studies, the increase in temperature favors adsorption and the process is spontaneous.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados es uno de los problemas ambientales más importantes de las últimas décadas (Abdolali *et al*., 2016). Estos son contaminantes que no son biodegradables, pero tienden a bioacumularse en las cadenas alimentarias, lo que genera un alto riesgo para la salud humana (Hamidpour *et al*., 2010). Uno de los problemas ambientales más desafiantes de numerosas operaciones mineras es la producción de drenajes ácidos de minas (DAM) (Kaur *et al*., 2018), especialmente donde las actividades mineras de carbón y oro son comunes (Kefeni *et al*., 2017). La minería es una industria esencial para el desarrollo de las economías emergentes, pero genera enormes cantidades de residuos. Los drenajes de minas ácidas (DAM) son un grave problema ambiental que enfrentan las compañías mineras de todo el mundo, debido a sus valores de pH extremadamente bajos (pH inferior a 3) y su alto contenido de metales pesados (Park *et al*., 2018; Ryu *et al*., 2019). DAM es una de las formas más importantes de contaminación del agua en el mundo y la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (US-EPA) considera que solo se encuentra después del calentamiento global y el agotamiento del ozono en términos de riesgo ecológico. Muchos métodos utilizados para la remediación de AMD tienen una implementación limitada debido al bajo rendimiento, imprecisiones en el diseño, funcionalidad difícil, altos costos, uso de productos químicos peligrosos, agotamiento de los recursos naturales y generación de más desechos. Como resultado de estas limitaciones y debido a la necesidad de sostenibilidad, se están realizando investigaciones sobre el uso de materiales

alternativos para el tratamiento de la DAM (Gupta, 2015; Moodley *et al*., 2018). La Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (US-EPA) (Agencia de Protección Ambiental, 2014) declaró que dichos métodos implican grandes cantidades de capital para equipo y / o costos operativos; Además, no son muy efectivos para eliminar metales pesados que se encuentran en concentraciones de unas pocas ppm (Gupta, 2015). Una vez que se genera la DAM, se deben utilizar técnicas de remediación apropiadas para minimizar los impactos ambientales negativos principalmente en los cuerpos de agua y ecosistemas receptores (Kefeni *et al*., 2017; Park *et al*., 2018). El uso de biosorbentes para eliminar metales pesados o recuperar metales valiosos de una solución acuosa es uno de los desarrollos más recientes en tecnologías ambientales y tecnologías de biorremediación (Kim *et al*., 2015; Park *et al*., 2016). El uso de materiales naturales que se pueden encontrar localmente en una región se puede usar como bioadsorbentes ya que tienen la capacidad de unir metales pesados. Una ventaja significativa de las zeolitas es su capacidad para adsorber cationes. En varios estudios previos se ha descrito la afinidad de intercambio iónico de las zeolitas para la extracción de metales a partir de soluciones de aguas residuales (Ryu *et al*., 2019). Las zeolitas son minerales de aluminosilicatos hidratados. La estructura de las zeolitas consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO^{+4} y AlO^{+4} (Abdel Salam *et al*., 2011). Malamis y Katsou (2013) afirmaron que varios factores influyeron en el proceso de adsorción de metales pesados por medio de las zeolitas. Los estudios cinéticos son muy importantes porque proporcionan la información mínima necesaria para el diseño de una tecnología

de eliminación de metales pesados a través del modelado y la simulación del proceso de adsorción (Motsi *et al*., 2011). En México, se encuentran grandes depósitos de zeolitas y presentan costos relativamente bajos en comparación con otros tipos de adsorbentes, por lo tanto, su uso como tratamiento para los drenajes ácidos de las minas representa una opción económica adecuada. Se han utilizado varios modelos cinéticos para describir los mecanismos del proceso de adsorción (Shukla *et al*., 2009; Park *et al*., 2010; Abdel Salam *et al*., 2011; Gupta *et al*., 2012; S Malamis y Katsou, 2013; Kim *et al*., 2015; X. Li *et al*., 2015; Ghasemi *et al*., 2016b). Los drenajes ácidos industriales tienen valores de pH muy ácidos, que pueden afectar la capacidad de adsorción de una zeolita al modificar los sitios de intercambio de la superficie de la zeolita. El pH de la solución afecta tanto la química acuosa como la unión superficial del adsorbente (Demiral y Güngör, 2016). El objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad de adsorción de cobre por medio de zeolitas que fueron sometidas a una activación ácida. Los resultados ayudarán a diseñar tecnologías innovadoras para la eliminación de metales pesados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

La solución estándar de Cu(II) fue preparada con sulfato de cobre Pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) grado reactive con agua destilada.

Preparación del Material Adsorbente

La zeolita natural obtenida de la región de Chihuahua en México se modificó por inmersión en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) durante 24 horas, después del acondicionamiento se decantaron y se lavaron con agua destilada y se secaron en un horno. Las muestras se trituraron y se pasaron a través de un tamiz metálico con una abertura de 2 mm.

Caracterización del Material Adsorbente

La composición química de las zeolitas en los sólidos se determinó mediante métodos analíticos: espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en Thermo Scientific iCap 6500 DUO (EE. UU.). El cuadro 4 muestra la composición química. Utilizó el microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 3500, vacío 60 Pa, voltaje de aceleración 15 KV, aumento 250x para obtener micrografía de zeolitas sin y con tratamiento ácido para determinar si la superficie del material había sufrido algún daño. La Figura 1 muestra la zeolita sin tratamiento y la Figura 2 con tratamiento.

Metodología

Todo el material de laboratorio se remojó previamente con HNO_3 al 5%, luego se enjuagó con agua destilada y se secó en el horno a 106 ° C. Los experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo en matraces de vidrio (0.150 L) usando

Cuadro 4. Composición química de las zeolitas

SiO_2 (%)	76.49
Al_2O_3 (%)	9.56
CaO (%)	1.49
Fe_2O_3 (%)	1.02
K_2O (%)	1.23
MgO (%)	0.72
MnO (%)	0.04
Na_2O (%)	0.25
TiO_2 (%)	0.15

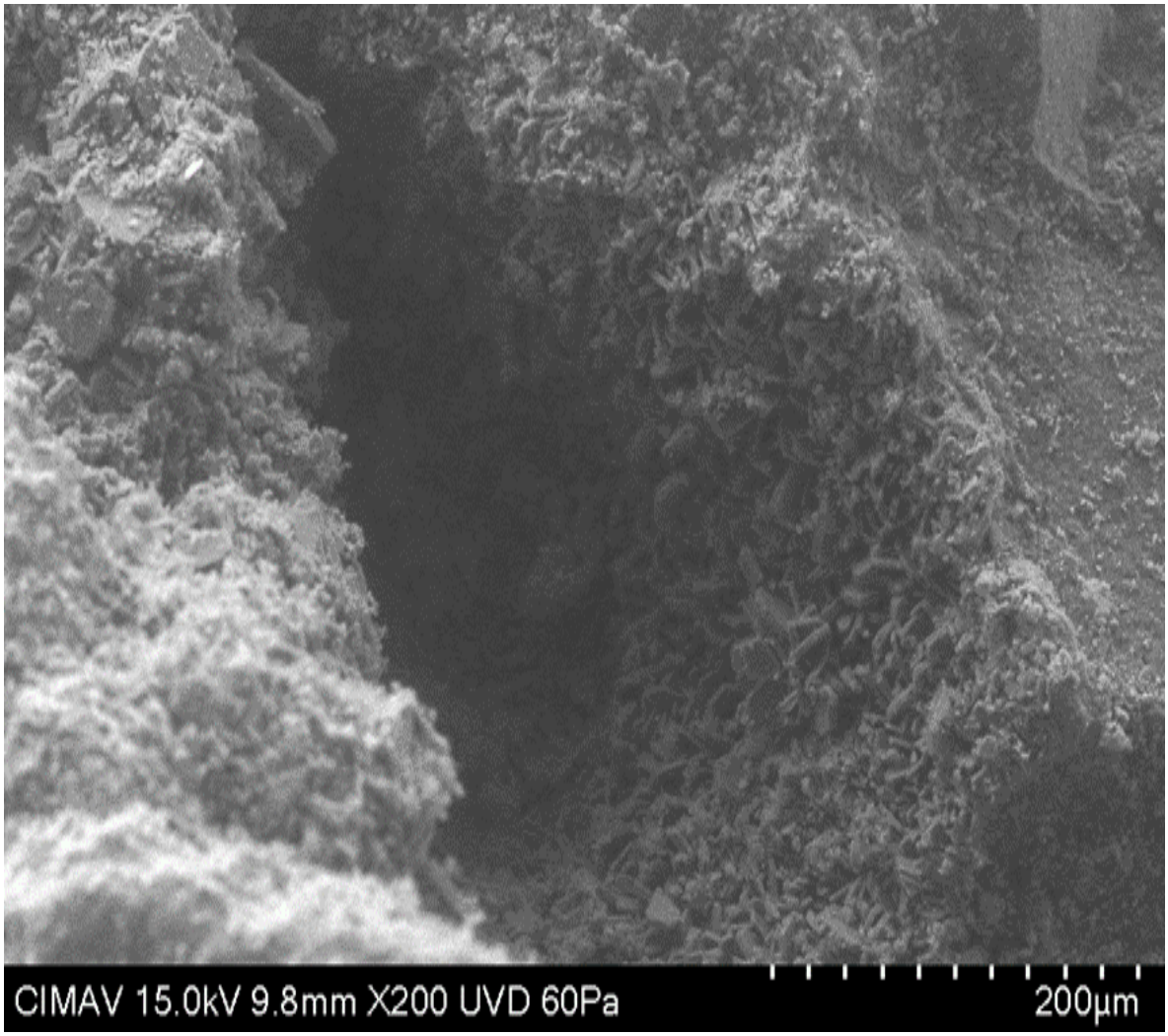


Figura 1. Microfotografía de Zeolita Sin Tratamiento.

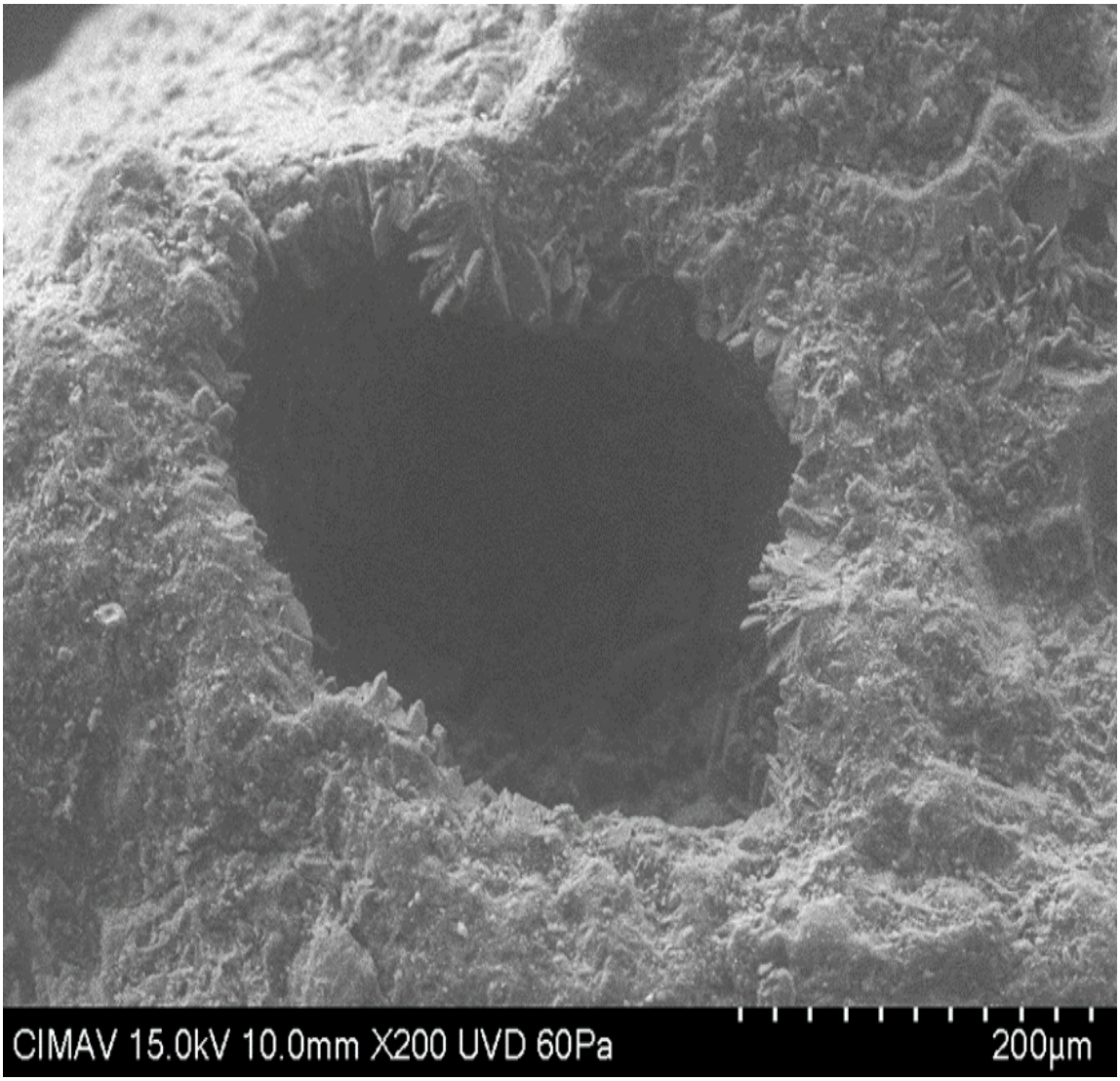


Figura 2. Microfotografía de Zeolita con Tratamiento.

un agitador magnético a 25 ° C a una agitación constante de 125 rpm. Los valores de pH se ajustaron con HNO_3 y NaOH 0.1 N y 0.01N. Los valores de pH se ajustaron de modo que de acuerdo con un diagrama de especies predominantes químicas versus pH de cobre^{2+} (Puigdomenech, 2000). Una vez finalizada la prueba, las muestras se separaron en papel de filtro Whatman número 1. La concentración de metales residuales se midió mediante ICP-OES Perkin Elmer OPTIMA 8300. El porcentaje de eliminación se calculó con la siguiente expresión:

$$\%\, Re\, m\, oción = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \quad (43)$$

$$qe = \frac{Ci - Cf}{m} * V \quad (44)$$

Dónde: C_i y C_f son la concentración inicial y final respectivamente (mg L^{-1}), qe es la capacidad de sorción del metal (adsorbato) por el material zeolitico (mg g^{-1}), m es la masa del material zeolitico (g) y V es el volumen de la solución del metal (L) (Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017).

Cinética y Estudios Termodinámicos

Efecto del tiempo de contacto. Un experimento de una vía de 4 niveles con 3 repeticiones fue realizado. Los tiempos de contacto usados fueron 30, 60, 90 y 120 minutos. A un volumen de 100 mL con una concentración de 150 mg L^{-1} Cu(II), se le adicionaron 3 g del material adsorbente. Los valores de pH se ajustaron dentro del rango de 4.0-4.5.

Efecto de la temperatura. A un experimento de una vía de 3 niveles con 3 repeticiones se realizó. A un volumen de 100 mL de una solución con una

concentración de 100 mg L^{-1} se le adicionaron 3 g del material. Los valores de pH fueron ajustados a un rango de entre 4.0-4.5 y se agito por 24 horas. Los valores de temperatura usados fueron 292.95, 309.15 y 330.15 ^{0}K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del Tiempo de Contacto y Temperatura

La gráfica 19 muestra las condiciones de equilibrio. En el cuadro 5 se presenta un análisis de una vía de la varianza de los resultados obtenidos en el tiempo de 90 y 120 minutos. Como se puede ver en los resultados, se acepta la hipótesis de que las medias entre estos tiempos son iguales desde el punto de vista estadístico y por lo tanto se puede afirmar que a los 90 minutos se ha alcanzado el equilibrio.

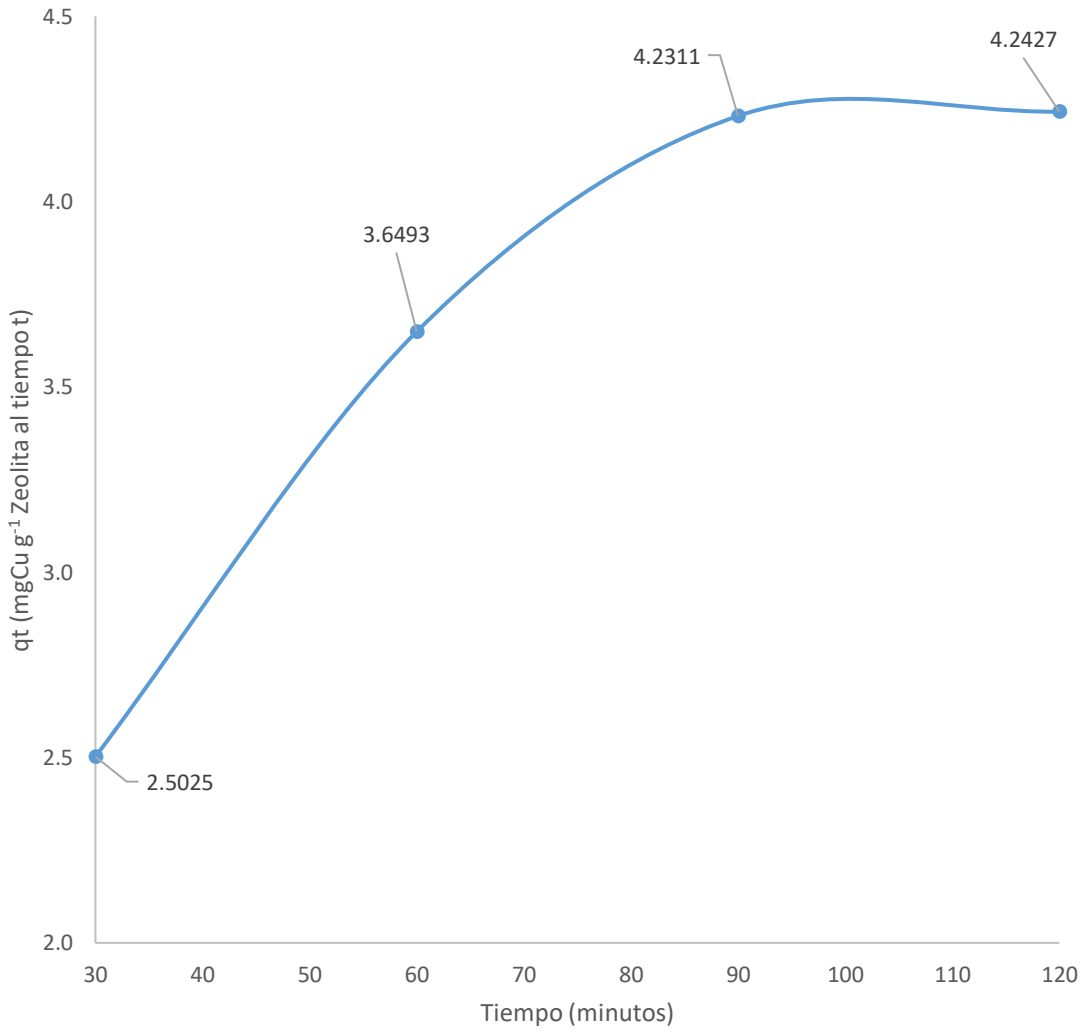
H_0: $\mu_{90} \neq \mu_{120}$

H_a: $\mu_{90} = \mu_{120}$

$\alpha = 0.05$

P-valor > 0.05, se acepta $\mu_{90} = \mu_{120}$

El tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio fue de 90 minutos para este estudio, que es muy similar a los hallazgos de Hesnawi, *et. al.* (2017), similar a los 140 minutos informados por Abdel Salam *et. al.* (2011); en otro estudio el tiempo de contacto para el equilibrio fue de 60 minutos (Ltaief *et al*., 2015). Taamneh y Sharadqah (2017) coloca el tiempo de equilibrio en 20 minutos; Ksakas *et. al.* (2018) encontraron que el tiempo de equilibrio fue de 180 minutos; Kocaoba *et. al.* (2007) encontraron que el tiempo de equilibrio fue de 80 minutos. En el presente estudio se observó que al aumentar la temperatura aumentaba la adsorción de cobre, lo que es consistente con lo observado por Panayotova (2001).



Gráfica 19. Condiciones de equilibrio.

Cuadro 5. Análisis de la varianza de una vía de las condiciones de equilibrio

Fuente de Variación	*Suma de Cuadrados*	*Grados de libertad*	*Cuadrado Medio*	*F-valor*	*P-valor*	*F-critico*
Entre Grupos	0.000201	1	0.000201	0.27	0.63	7.71
Dentro Grupos	0.00294	4	0.000735			
Total	0.00314	5				

El efecto de la temperatura es un parámetro físico-químico significativo, ya que la temperatura puede cambiar la capacidad de adsorción.

Si la capacidad de adsorción aumenta al aumentar la temperatura, el proceso de adsorción es endotérmico (Al-Degs *et al*., 2008b; Yagub *et al*., 2014; Santos *et al*., 2017). Esto puede deberse a la mayor movilidad de las moléculas de adsorbato y a un posible aumento en el número de sitios de intercambio (S Malamis y Katsou, 2013; Yagub *et al*., 2014).

La temperatura está relacionada con la energía cinética de los iones metálicos en la solución. Al aumentarlo, se produce un aumento en el rango de difusión del sorbato. Generalmente, a medida que aumenta la temperatura, la absorción de metal aumenta debido a un aumento en la afinidad del adsorbente por estos iones y / o un aumento en los sitios activos del sólido. Una temperatura alta aumenta la energía del sistema facilitando la fijación del metal en la superficie del sólido. Un aumento en la temperatura produce cambios relacionados tanto con la cinética como con el equilibrio, lo que se puede atribuir a: (i) un aumento en la energía cinética, que facilita el acceso de iones metálicos a los sitios de intercambio, (ii) un aumento de la actividad del sólido, lo que conduce a una alta afinidad o aumento en la actividad de los sitios de intercambio, y (iii) una disminución en la resistencia a la transferencia de masa. A medida que aumenta la temperatura, el grosor de la capa límite que rodea al sólido disminuye, lo que facilita la difusión del metal en el sólido. Por lo tanto, el coeficiente de difusión efectivo de los iones de fase sólida generalmente aumenta y se observa un aumento en el transporte de masa externo. A medida que aumenta la

temperatura, las interacciones electrostáticas se debilitan y los iones se vuelven más pequeños porque se reduce la solvatación. Sin embargo, si la temperatura aumenta drásticamente, puede ocurrir daño físico en la superficie del sólido, reduciendo su capacidad de adsorción. En la gran mayoría de los casos, es muy conveniente evaluar la capacidad de adsorción de minerales a temperatura ambiente, ya que mantener una temperatura alta provocará un aumento considerable en los costos operativos del proceso (S Malamis y Katsou, 2013).

Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción refleja la evolución del proceso de adsorción versus el tiempo (Moussout *et al*., 2018). La cinética química es el estudio de las tasas de los procesos químicos y los factores que influyen en ellos en el logro del equilibrio en un período de tiempo razonable. La velocidad de reacción para una reacción química dada es la medida del cambio en la concentración de los reactivos o el cambio en la concentración de los productos por unidad de tiempo (Chang y Goldsby, 2013). Dos elementos de evaluación vitales para una unidad de operación del proceso de adsorción son el mecanismo y la velocidad de reacción. La tasa de absorción de solutos determina el tiempo de residencia requerido para completar la reacción de adsorción y se puede obtener del análisis cinético (Ho, 2004). Al intentar una solución para un problema de contaminación mediante un método de adsorción, el adsorbente debe tener no solo una capacidad de adsorción adecuada sino también una velocidad de adsorción lo más rápida posible (Subramani y Thinakaran, 2017).

Para examinar el mecanismo que controla el proceso de adsorción, se han utilizado algunos modelos cinéticos para probar la concordancia de los datos experimentales. Se utilizaron cuatro modelos cinéticos para este estudio: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y el modelo cinético de difusión intrapartícula.

Modelo cinético de pseudo-primer-orden. Cuando la concentración de un reactivo relativo permanece constante porque se suministra en exceso, su concentración puede expresarse a una velocidad constante, obteniendo la constante de reacción de pseudo primer orden, porque de hecho la concentración depende de solo uno de los dos reactivos (Chang y Goldsby, 2013). Se descubrió que la cinética de pseudo primer orden es adecuada solo para los primeros 20 a 30 minutos de tiempo de interacción y no para todo el rango de tiempos de contacto (Ho y Mckay, 1998). Una reacción de primer orden es una reacción que se desarrolla a una velocidad que depende linealmente de una sola concentración de reactivo. El modelo cinético de pseudo primer orden indica que la reacción tiende hacia la fisisorción. El nombre de fisisorción se le dio ya que el paso limitante de la velocidad en este tipo de mecanismo es la difusión y no depende de las concentraciones de ambos reactivos (intercambio físico).

Este modelo se describe con una reacción no reversible:

$$Z + M \rightarrow ZM \qquad (45)$$

Dónde: Z son los sitios de adsorción en la zeolita, M es el adsorbato y ZM es la concentración de adsorbato unido al sorbente

Esta ecuación cinética se basa en 4 supuestos:

1. La sorción solo ocurre en sitios localizados y no hay interacción entre los iones sorbidos.

2. La energía de adsorción no depende de la cobertura de la superficie.

3. La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbatos en la superficie adsorbente.

4. La concentración de M se considera constante (Largitte y Pasquier, 2016).

Su expresión es la siguiente:

$$\frac{dqt}{dt} = K_1(qe - qt) \quad (46)$$

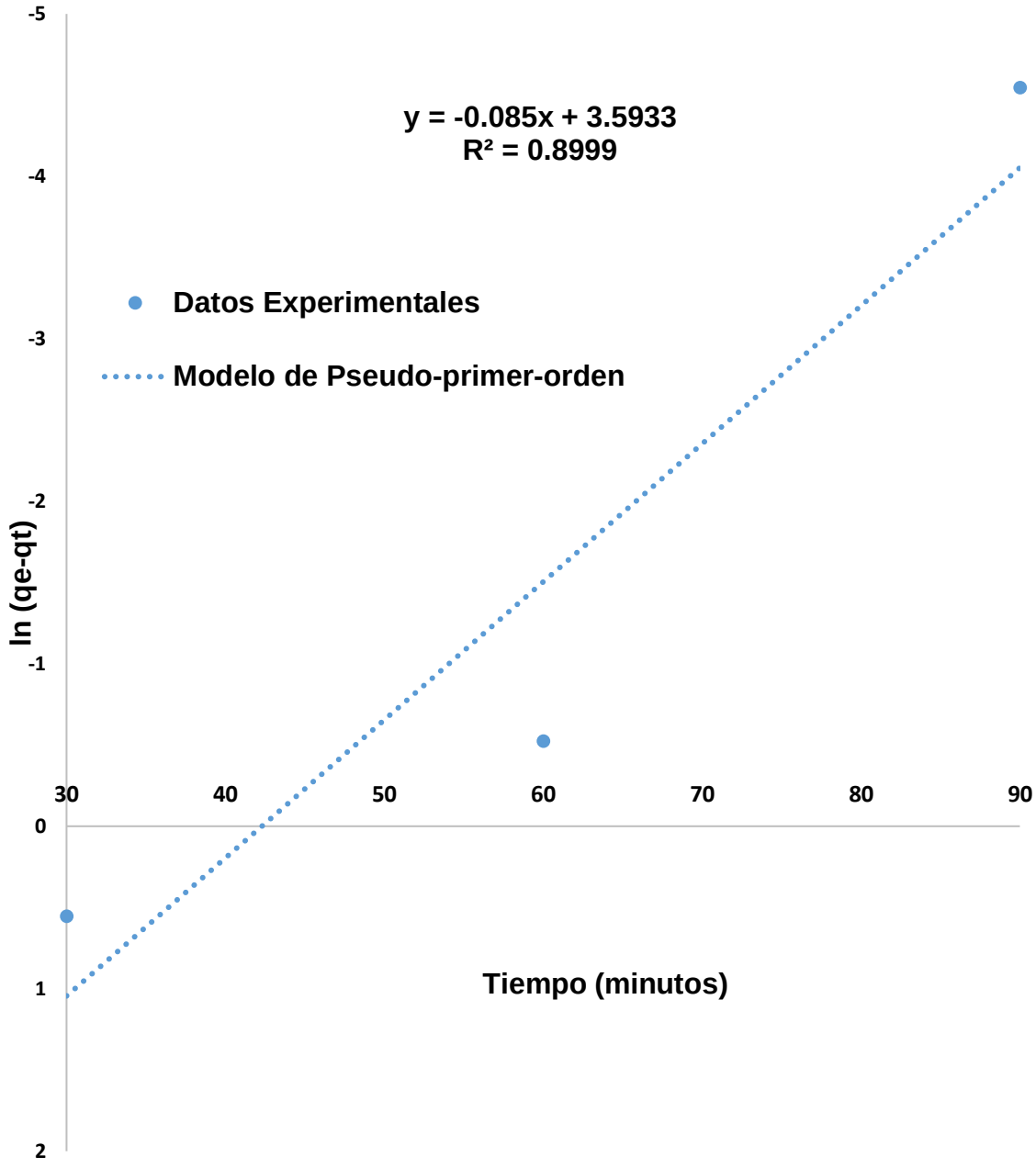
Dónde: qt es la cantidad de iones de cobre adsorbidos en el tiempo t (mg g^{-1}), t es el tiempo (minutos) y k_1 es la constante del rango de adsorción (L min^{-1}).

La ecuación del modelo de pseudo primer orden se puede expresar en forma lineal con lo siguiente:

$$log(qe - qt) = log\, q\, e - K_1 t \quad (47)$$

Los valores de qe y k_1 se calculan trazando la pendiente y la intersección respectivamente de la línea recta de graficar log (qe-qt) versus t (Feng *et al*., 2009; Song *et al*., 2009b; Yari *et al*., 2015; Demiral y Güngör, 2016; Rajabi *et al*., 2016; Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018). La gráfica 20 muestra el comportamiento de este modelo.

Modelo Cinético de Pseudo-segundo-orden. En este tipo de reacciones hay dos posibilidades: la velocidad puede ser proporcional al producto de dos



Gráfica 20. Modelo Cinético de Pseudo-Primer-Orden para Cu(II) en Zeolita.

concentraciones iniciales iguales, o al producto de dos concentraciones diferentes (Chang y Goldsby, 2013). El modelo de pseudo segundo orden expresa que la reacción química parece significativa en el paso de control de velocidad.

En este tipo de reacciones, la velocidad se controla químicamente y debido a esto se llama quimisorción. El modelo de pseudo segundo orden indica una inclinación hacia la quimisorción. La ecuación cinética del pseudo segundo orden se expresa de la siguiente manera (Largitte y Pasquier, 2016):

$$2Z + M \rightarrow M(Z)_2 \tag{48}$$

Cinética de Pseudo-segundo orden, donde el paso limitante de la velocidad puede ser la adsorción química que involucra fuerzas de valencia mediante el intercambio o intercambio de electrones entre el adsorbente y el sorbato.

El modelo cinético de Pseudo-segundo orden implica que el proceso predominante aquí es la quimisorción (Demiral y Güngör, 2016). El modelo cinético de pseudo segundo orden se expresa como:

$$\frac{dqt}{dt} = K_2(qe - qt)^2 \tag{49}$$

Dónde: K_2 es la constante de pseudo segundo orden (g mg^{-1} min^{-1}).

La forma lineal de este modelo se expresa de la siguiente manera:

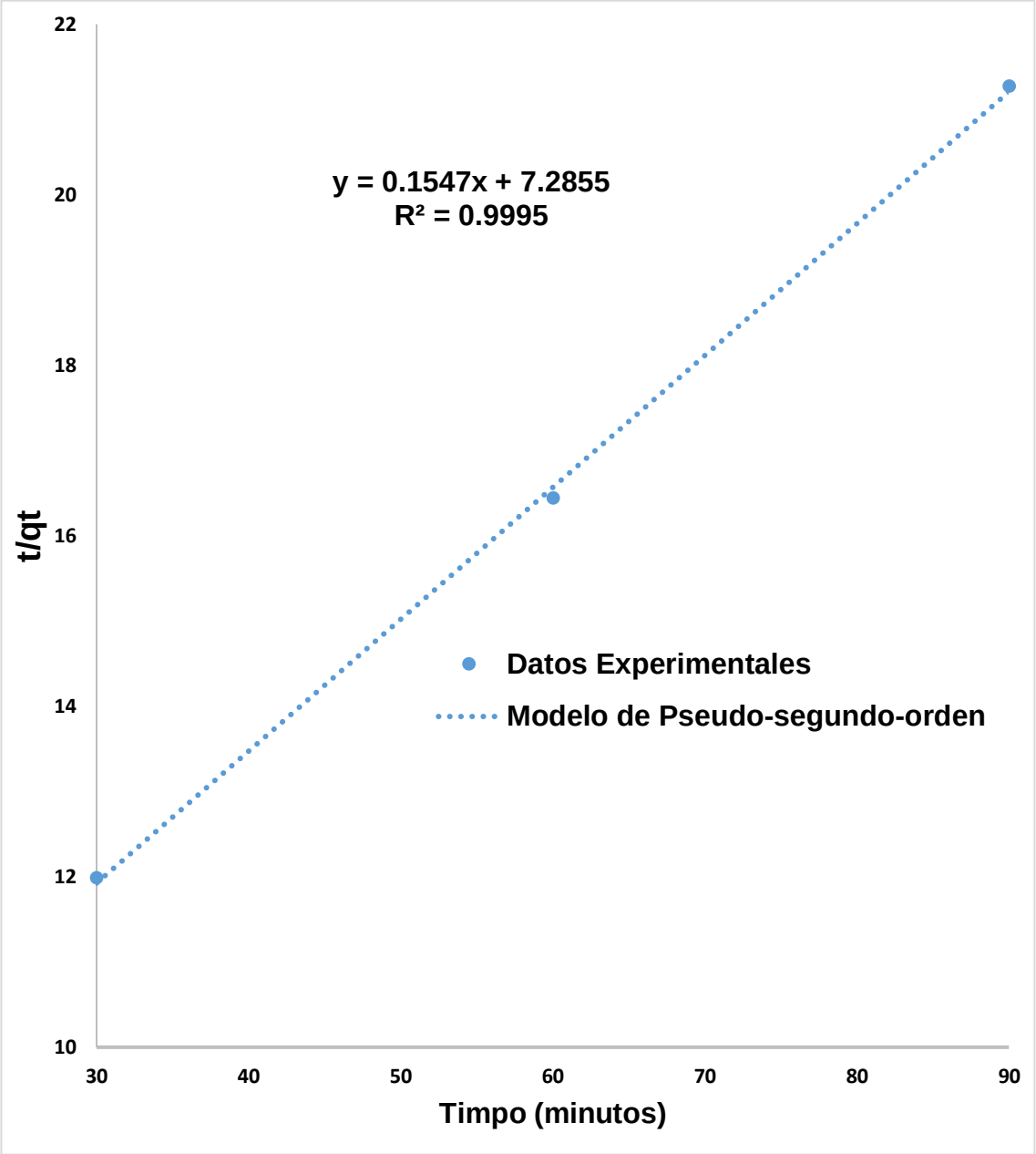
$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{qe} \tag{50}$$

Los valores de q_e y k_2 se pueden calcular a partir de la pendiente y la intersección

respectivamente graficando t / qt versus t (Gráfica 21) (Özcan *et al*., 2004; Erdem *et al*., 2009; Feng *et al*., 2009; Demiral y Güngör, 2016; Rezaei, 2016; Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018).

Modelo cinético de Elovich. Este modelo supone que la superficie del sólido tiene un comportamiento energético heterogéneo y que ni la desorción ni las interacciones entre las especies adsorbidas tienen un efecto sustancial sobre la cinética de adsorción, siempre que la cobertura de la superficie del sólido sea baja. Para un tiempo de adsorción muy largo, es decir, donde el tiempo tiende al infinito ($t \rightarrow \infty$), se puede presentar el comportamiento no físico de la ecuación de Elovich, esto se debe al hecho de que el proceso de desorción ocurre simultáneamente con la adsorción. Por lo tanto, en la práctica, la aplicabilidad de esta ecuación se limita a la parte inicial del proceso de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, es decir, cuando el sistema está relativamente lejos de alcanzar el equilibrio. Se ha demostrado cuantitativamente que la ecuación de Elovich y el comportamiento de pseudo segundo orden son casi iguales cuando la cobertura de la superficie del sólido es menor que 0.7 (Gupta y Bhattacharyya, 2011). La ecuación de Elovich se usa ocasionalmente para analizar datos, ilustra el hecho de que la cinética de adsorción puede ser extremadamente lenta, hasta tal punto que parece que nunca alcanza el equilibrio (Douven *et al*., 2015).

La ecuación de Elovich es útil en procesos de adsorción química y es adecuada para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas. La ecuación del modelo de Elovich se expresa de la siguiente manera:



Gráfica 21. Modelo Cinético de Pseudo-Segundo-Orden para Cu(II) en Zeolita.

$$\frac{dqt}{dt} = \alpha_E e^{-\delta qt} \quad (51)$$

Dónde: αE es la tasa de adsorción inicial (mg g^{-1} min^{-1}), δ es la constante de desorción relacionada con la cobertura de la superficie y la energía de activación de la quimisorción (g mg^{-1}). La forma lineal de la ecuación viene dada por:

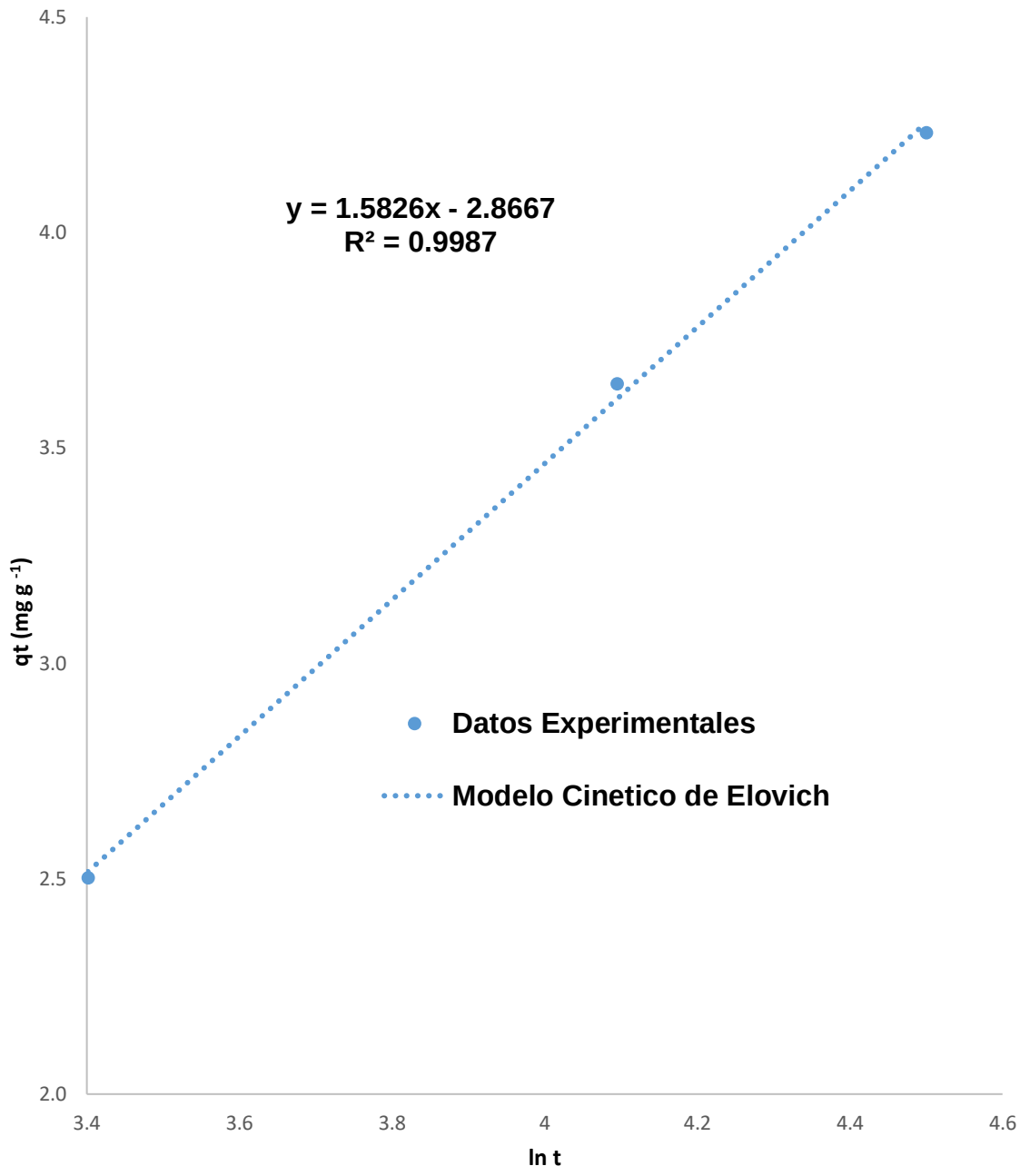
$$qt = \delta ln(\alpha_E \delta) + \delta\, ln(\, t) \quad (52)$$

Dónde: αE es la tasa de adsorción inicial (mg g^{-1} min^{-1}), δ es la constante de desorción relacionada con la cobertura de la superficie y la energía de activación de la quimisorción (g mg^{-1}). La forma lineal de la ecuación viene dada por:

$$qt = \delta ln(\alpha_E \delta) + \delta\, ln(\, t) \quad (53)$$

Los coeficientes de Elovich δ y αE se calcularon a partir de la intersección y la pendiente, respectivamente, trazando qt vs ln (t) (Gráfica 22) (Demiral y Güngör, 2016; Subramani y Thinakaran, 2017).

Modelo de Weber-Morris difusión intra-partícula. El proceso de transferencia de masa tiene un impacto en el tiempo de equilibrio de adsorción. El proceso de transferencia de masa generalmente implica cuatro pasos: transporte desde la solución a granel a la capa límite, difusión de película (capa límite), difusión y adsorción intraparticulas (poro y superficie) en la superficie interior de los adsorbentes. En general, se acepta que el primer y el último paso son muy rápidos y que el proceso de adsorción general se controla mediante difusión de película y / o difusión intrapartícula (Zhang *et al*., 2018).



Gráfica 22. Modelo Cinético de Elovich para Cu(II) en Zeolita.

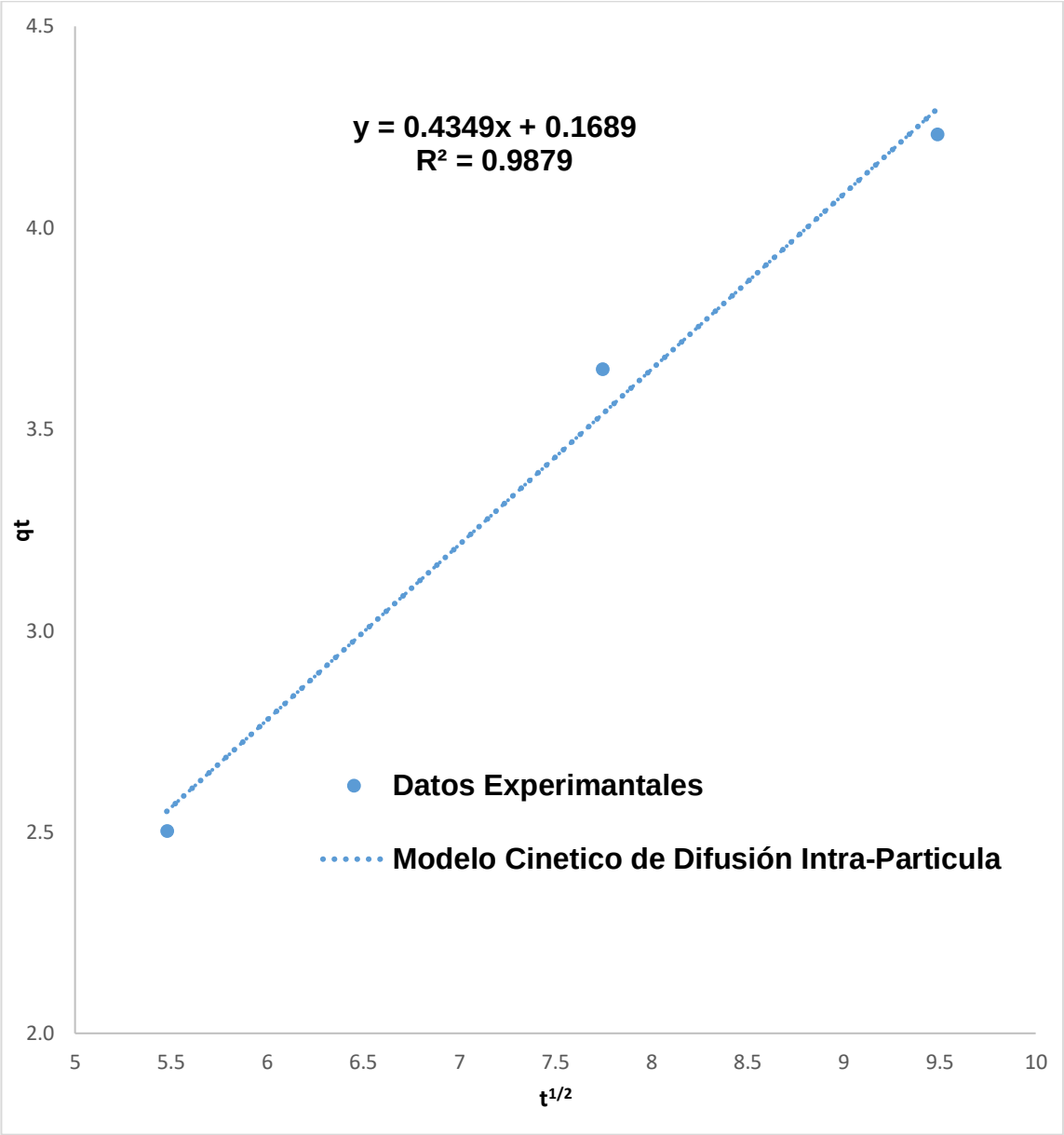
Después del proceso de difusión de la película, las especies de adsorbato se transportan a la fase sólida a través del proceso de difusión / transporte intraparticulas. El modelo de Weber y Morris se usa para describir el proceso de difusión intrapartícula (Zhang *et al*., 2018). El proceso de adsorción en un adsorbente poroso generalmente será un proceso de varios pasos. Estos pasos implican el transporte del adsorbato desde la solución a granel, la difusión de la película, la difusión intrapartícula en los poros y en la fase sólida y finalmente la adsorción en los sitios. Después del proceso de difusión de la película, las especies de adsorbato se transportan a la fase sólida a través del proceso de difusión / transporte intraparticulas. Se utilizó el modelo de Weber y Morris para describir el proceso de difusión intrapartícula (Zhang *et al*., 2018). Después del proceso de difusión de la película, las especies de adsorbato se transportan a la fase sólida a través del proceso de difusión / transporte intraparticulas. El modelo de Weber y Morris se usa para describir el proceso de difusión intrapartícula (Zhang *et al*., 2018).

La difusión intrapartícula se puede establecer mediante la siguiente ecuación:

$$qt = K_p t^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

Dónde: Kp es la constante de difusión intrapartícula (g mg^{-1} $min^{-0.5}$).

El valor de Kp se calcula a partir de la pendiente de graficar qt versus $t^{1/2}$ (Yari *et al*., 2015; Demiral y Güngör, 2016; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017; Zhang *et al*., 2018) (Gráfica 23). El valor de R^2 en el modelo de pseudo



Gráfica 23. Modelo cinético de difusión intra-partícula para Cu(II) en zeolita.

primer orden no es aceptable (Cuadro 6), este modelo tiene la correlación más baja de los modelos utilizados para este estudio Zanin *et. al.* (2017) (Zanin *et al*., 2017) determinó que el modelo cinético que mejor se correlacionó, en su experimento de adsorción con zeolita, fue el de Pseudo-primer-orden, mientras que en este estudio fue Pseudo-segundo orden. La Cuadro 3 muestra el alto grado de correlación de correlación del modelo de Pseudo-segundo orden, siendo este el mejor modelo utilizado. En nuestros resultados se demostró que el modelo cinético que mejor se correlacionó fue el de Pseudo-segundo orden, siendo congruente con el obtenido por Taamneh y Sharadqah (2017) y Ksakas *et. al.* (2018). El modelo cinético de Elovich muestra una correlación satisfactoria, pero es inferior a otro modelo (Cuadro 6).

En una reacción que involucra a más de una especie que reacciona, se puede hacer un intento deliberado para que la concentración de uno de los reactivos sea en gran medida excesiva en comparación con la otra, en tal situación, la concentración de la especie que reacciona presente en gran exceso no cambia significativamente, es decir, permanecerá constante y, como resultado, la velocidad de la reacción no dependerá de dicho reactivo. Si se supone que dicha reacción es de segundo orden, se convierte en un pseudo primer orden y si se supone que dicha reacción es de tercer orden, se convierte en un pseudo segundo orden. En resumen, una reacción de pseudo orden es el orden experimental que es diferente del orden real. La baja concentración de soluto conduce a primer orden, mientras que la alta concentración de soluto conduce a enlaces químicos y quimisorción. La quimisorción (o adsorción química) es una

Cuadro 6. Constantes de los modelos cinéticos y coeficiente de correlación para Cu(II) en zeolita.

	Pseudo-Primer-Orden			Pseudo-Segundo-Orden		
293	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
	-0.085	3.59	0.899	0.15	7.29	0.9995

Temp (^oK)	Modelo Elovich			Modelo Intra-particula	
293	α	β	R^2	k_p	R^2
	1.58	-2.87	0.999	0.43	0.988

adsorción en la que las fuerzas involucradas son fuerzas de valencia del mismo tipo que las que operan en la formación de compuestos químicos. El proceso de adsorción aparece como un proceso de adsorción física, mientras que sobre la base del modelo de adsorción de Pseudo-segundo orden parece estar gobernado por la quimio-adsorción. Esta contradicción solo es evidente dado que el proceso de adsorción podría ser una combinación de más de un proceso: adsorción física, adsorción química y balance de masa. En nuestro caso, la adsorción física es el paso principal como lo demuestra el modelo D-R, mientras que la ecuación de Pseudo-segundo orden determina una sorción química.

Termodinámica de Adsorción

El cambio de energía libre de Gibbs (ΔG °), el cambio de entalpía estándar (ΔH °) y el cambio de entropía estándar (ΔS °) se utilizaron para especular sobre el mecanismo de adsorción. Estos parámetros termodinámicos se determinan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$K_c = \frac{C_A}{Ce} \tag{55}$$

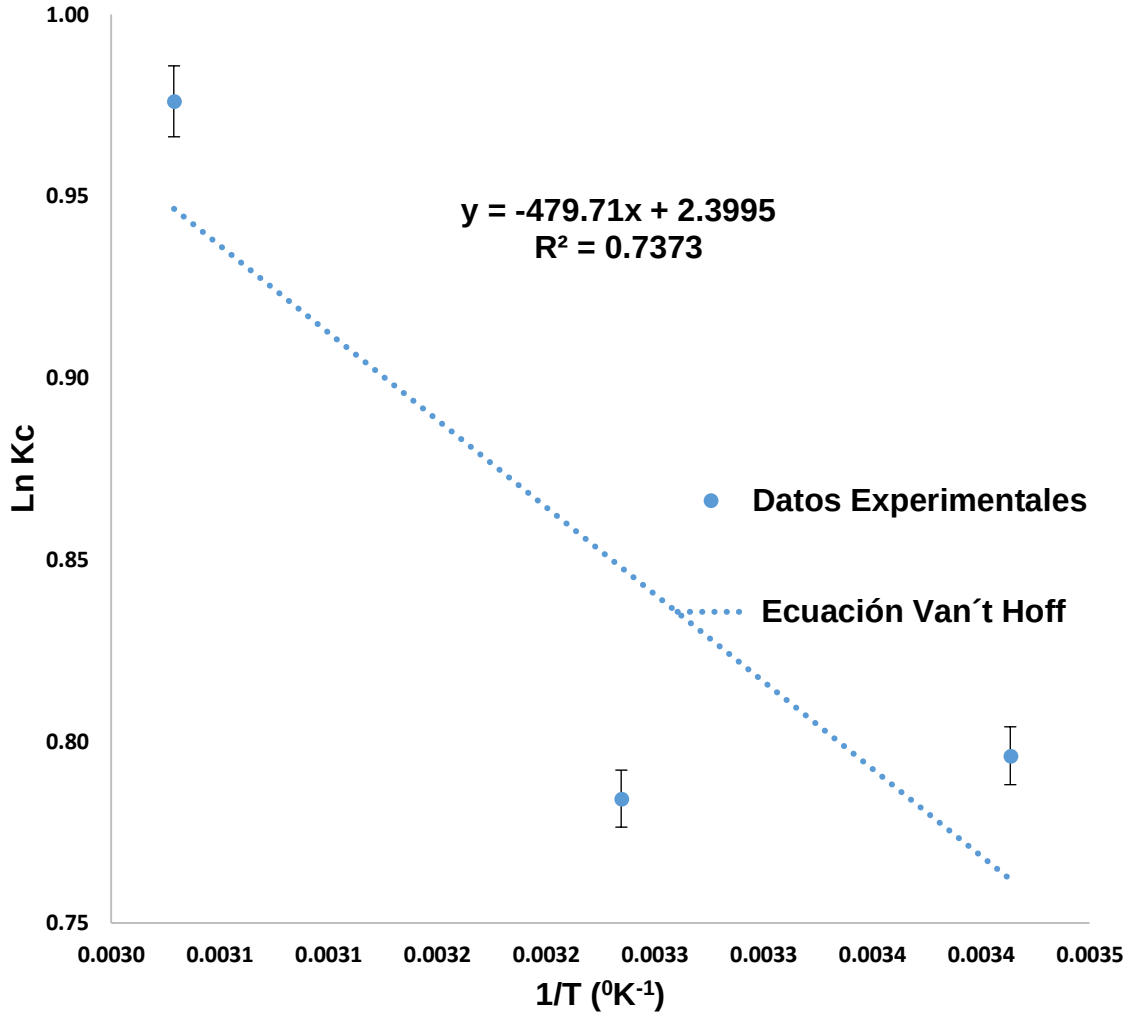
$$\Delta G° = -RT\ ln\ K\ c \tag{56}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \tag{57}$$

$$ln\ K\ c = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{R}\frac{1}{T} \tag{58}$$

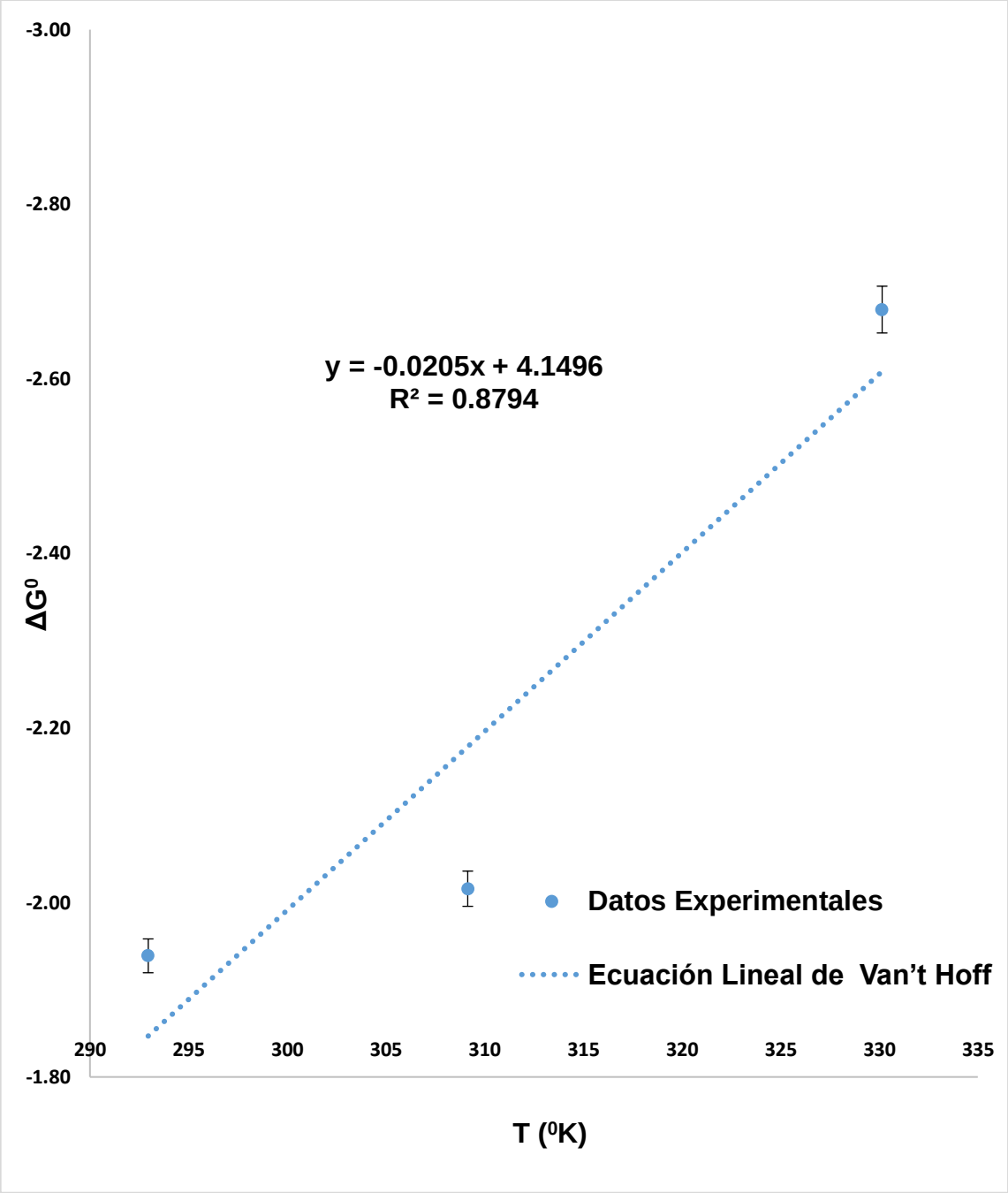
Dónde: Kc es la constante de equilibrio, C_A es la concentración de equilibrio en la fase sólida (mg L^{-1}), Ce es la concentración de equilibrio en la fase líquida (mg L^{-1}), T es la temperatura en grados Kelvin (Oren y Kaya, 2006; Wu y Wang, 2016; Fardjaoui *et al*., 2017; Kankrej *et al*., 2017; Subramani y Thinakaran, 2017). Los

valores respectivos de ΔH ° y ΔS ° se obtienen de la pendiente y la intersección respectivamente trazando la línea de Van't Hoff desde ln kc versus 1 / T (Gráfica 24). Otra forma de calcular los parámetros mencionados anteriormente es graficando ΔG ° versus T, donde desde la línea recta resultante la pendiente es ΔH ° y la intersección representa ΔS ° (Gráfica 25) (Ekebafe *et al*., 2017). Los valores negativos en ΔG ° (Cuadro 7) indican una naturaleza espontánea en el proceso de adsorción y dado que los valores son más negativos con el aumento de la temperatura, indican que el aumento de la temperatura favorece el proceso de adsorción. Ksakas *et. al.* (2018) informaron que los valores negativos de ΔG ° indican que la adsorción es termodinámicamente espontánea y factible, lo que concuerda con los resultados de este estudio. Los valores negativos en ΔG ° (Cuadro 7**)** indican una naturaleza espontánea en el proceso de adsorción y dado que los valores son más negativos con el aumento de la temperatura, indican que el aumento de la temperatura favorece el proceso de adsorción. Ksakas *et. al.* (2018) informó que los valores negativos de ΔG ° indican que la adsorción es termodinámicamente espontánea y factible, lo que concuerda con los resultados de este estudio. Cuando los valores negativos se presentan en ΔH °, indica que el proceso es exotérmico, mientras que los valores positivos indican un proceso endotérmico. Cuando se presentan valores positivos en ΔS ° (Cuadro 7), indican un aumento en la aleatoriedad en la interfaz líquido-sólido del sistema durante el proceso de adsorción (Bouhamed *et al*., 2012; Demiral y Güngör, 2016). En general, cuando el cambio absoluto de energía libre de Gibbs está entre -20 y 0 el rango de -80 a -400 KJ mol^{-1} (Yu *et al*., 2001; Özcan *et al*., 2004).



Gráfica 24. Parámetros Termodinámicos de la Adsorción de Cu(II) en Zeolita.

Método Ln K_c.



Gráfica 25. Parámetros Termodinámicos de la Adsorción de Cu(II) en Zeolita.

Método ΔG^0.

Cuadro 7. Parámetros termodinámicos de la adsorción Cu(II) en zeolita

T (^{0}K)	ΔG^0 (KJ mol^{-1})	ΔH^0 (KJ mol^{-1})	ΔS^0 (KJ mol^{-1} K^{-1})	Ea (KJ mol^{-1})
292.95	-1.94	3.9883	0.0199	57.70
309.15	-2.02			
330.15	-2.68			

En los resultados del presente estudio, se obtuvieron valores positivos de ΔH °, lo que indica la naturaleza endotérmica de la adsorción. En el caso de este estudio, los valores positivos de ΔS ° reflejan la afinidad de Cu(II) e indican el aumento de la aleatorización en la interfaz sólido-líquido durante el proceso de adsorción, siendo esto consistente con lo observado por Ksakas *et. al.* (2018).

Estimación de la Energía de Activación

La magnitud de la energía de activación da una idea del tipo de adsorción que se está llevando a cabo. Hay dos tipos principales de adsorción: física y química.

En la adsorción química activada, la velocidad varía con la temperatura de acuerdo con una energía de activación finita (8.4-83.7 kJ mol^{-1}) en la ecuación de Arrhenius. En la adsorción química no activada, la energía de activación es cercana a cero (Han *et al*., 2009). La energía de activación para la adsorción en zeolita se calculó con la ecuación de Arrhenius:

$$Kc = K_0 \, exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \tag{59}$$

Dónde: k_0 es el factor independiente de la temperatura (g mg^{-1} min^{-1}); Ea es la energía aparente de activación de la reacción de adsorción (kJ mol^{-1}).

La forma lineal de la ecuación se expresa como:

$$ln\, K\, c = -\frac{Ea}{R}\frac{1}{T} + ln\, K_0 \tag{60}$$

Graficando Ln Kc versus 1/T resultara una line recta en la cual la pendiente es igual a -Ea/R (Gráfico 23). Los valores de Ea se muestran en la Cuadro 4. Como el valor obtenido es mayor que 8.4 y menor que 83.7 KJ mol-1, la adsorción

es del tipo químico activado. Los valores positivos de Ea sugieren que un aumento de la temperatura favoreció la adsorción y el proceso tuvo una naturaleza endotérmica. (Han et al., 2009). Los resultados de este estudio para la energía de activación indican que el proceso puede llevarse a cabo satisfactoriamente (Panayotova, 2001) y los resultados obtenidos no muestran diferencias significativas con lo encontrado por Panayotova (2001) y según esto es indicativo de que dicho proceso es de naturaleza espontánea. Los resultados obtenidos son consistentes con los resultados obtenidos previamente con otros materiales adsorbentes (Panayotova, 2001). Los valores encontrados para los parámetros termodinámicos en los resultados del presente estudio están dentro del mismo rango que los observados por Panayotova (2001).

CONCLUSIONES

El proceso cinético se predijo en el siguiente orden: Pseudo-segundo orden> Elovich> Intra-partícula> Pseudo-primer orden. Los parámetros termodinámicos indican que el proceso es espontáneo y de naturaleza endotérmica. Un aumento de la temperatura favorece la eliminación. La eliminación de cobre es factible a través de una zeolita que fue sometida a un tratamiento ácido intenso. La adsorción es del tipo químico activado según Ea. Según lo observado en la micrografía, las zeolitas no sufrieron cambios significativos debido a un tratamiento ácido intenso.

LITERATURA CITADA

Abdel Salam, O. E., N. A. Reiad, y M. M. ElShafei. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. J. Adv. Res. 2:297–303.

Abdolali, A., H. H. Ngo, W. Guo, S. Lu, S. S. Chen, N. C. Nguyen, X. Zhang, J. Wang, y Y. Wu. 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. Sci. Total Environ.

Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, y E. Mentasti. 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Res. 37:1619–1627.

Abollino, O., A. Giacomino, M. Malandrino, y E. Mentasti. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. Appl. Clay Sci. 38:227–236.

Aduvire, O. 2006. Drenaje ácido de mina. Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, Madrid, España.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008a. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Al-Degs, Y. S., M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, y G. M. Walker. 2008b. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dye. Pigment. 77:16–23.

Alandis, N. M., O. A. Aldayel, W. K. Mekhemer, J. A. Hefne, y H. A. Jokhab. 2010. Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Fe(III) and Ni(II) Ions From Aqueous Solution Using Natural Bentonite. J. Dispers. Sci. Technol. 31:1526–1534.

Ali, M. S. 2011. Remediation of Acid Mine Waters. 253–258.

Álvarez-Ayuso, E., y A. García-Sánchez. 2003. Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites. Environ. Technol. 24:615–25.

Álvarez-Ayuso, E., A. García-Sánchez, y X. Querol. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Res. 37:4855–4862.

Anawar, H. M. 2015. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. J. Environ. Manage. 158:111–121.

Argun, M. E. 2008. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater. 150:587–95.

Athanasiadis, K., y B. Helmreich. 2005. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. Water Res. 39:1527–32.

Atkovska, K., K. Lisichkov, G. Ruseska, A. T. Dimitrov, y A. Grozdanov. 2018. Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: A review. J. Chem. Technol. Metall. 53:202–217.

Auset, M., y A. A. Keller. 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. Water Resour. Res. 40:W03503.

Ayawei, N., A. N. Ebelegi, y D. Wankasi. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. J. Chem. 2017.

Babel, S., y T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. C. B. Británica, Consejo de Minería Ambiental, editor. J. Hazard. Mater. B97:219–243.

Baker, H. M., A. M. Massadeh, y H. A. Younes. 2009. Natural Jordanian zeolite: Removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environ. Monit. Assess. 157:319–330.

Barakat, M. A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem. 4:361–377.

Basavaraju Agasanapur. 2008. FEM Analysis of Contaminate Transport in loamy Desert. In: COMSOL Conference 2008 Boston. p. 15.

Ben-Ali, S., I. Jaouali, S. Souissi-Najar, y A. Ouederni. 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. J. Clean. Prod. 142:3809–3821.

Benzaoui, T., A. Selatnia, y D. Djabali. 2017. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. Adsorpt. Sci. Technol. 026361741668509.

Beyazit, N., I. Peker, y O. N. Ergun. 2003. Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. Int. J. Environ. Pollut. 19:160–170.

Bhattacharyya, K. 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. Appl. Clay Sci. 41:1–9.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008a. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. Chem. Eng. J. 136:1–13.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2008b. Uptake of Ni(II) Ions from Aqueous Solution by Kaolinite and Montmorillonite: Influence of Acid Activation of

the Clays. Sep. Sci. Technol. 43:3221–3250.

Bhattacharyya, K. G., y S. Sen Gupta. 2009. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. Appl. Clay Sci. 46:216–221.

Blais, J. F., S. Shen, N. Meunier, y R. D. Tyagi. 2003. Comparison of natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. Environ. Technol. 24:205–15.

Bosso, S. ., y J. Enzweiler. 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. Water Res. 36:4795–4800.

Boţan, A., F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, y B. Coasne. 2015. Bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media. Phys. Rev. E. 91:032133.

Bouhamed, F., Z. Elouear, y J. Bouzid. 2012. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones : Equilibrium , kinetics and thermodynamics. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43:741–749.

Bujnov, A., Lesny, J. 2004. Sorption Characteristics of Zinc and Cadmium by some Natural- , Modified- and Synthetic Zeolites. 1–10.

Caputo, D., y F. Pepe. 2007. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. Microporous Mesoporous Mater. 105:222–231.

Cerjan Stefanović, Š., N. Zabukovec Logar, K. Margeta, N. Novak Tušar, I. Arčon, K. Maver, J. Kovač, y V. Kaučič. 2007. Structural investigation of Zn2+ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia. Microporous Mesoporous Mater. 105:251–259.

Chang, R., y K. Goldsby. 2013. Química. 11th ed. (McGraw-Hill/Interamericana, editor.).

Choi, H. J., S. W. Yu, y K. H. Kim. 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 63:482–489.

Chutia, P., S. Kato, T. Kojima, y S. Satokawa. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. J. Hazard. Mater. 162:440–447.

Cincotti, A., N. Lai, R. Orrù, y G. Cao. 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. Chem. Eng. J. 84:275–282.

Çoruh, S., y O. N. Ergun. 2009. Ni 2+ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies. Environ. Prog. Sustain. Energy. 28:162–172.

Costello, C. 2003. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies. 52.

Curi, A., W. J. V Granda, H. M. Lima, y W. T. Sousa. 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. Inf. tecnológica. 17:111–118.

Demiral, H., y C. Güngör. 2016. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. J. Clean. Prod. 124:103–113.

Demirbas, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. J. Hazard. Mater. 167:1–9.

Dlugosz, O., y M. Banach. 2018. Kinetic , isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag + and Cu 2 + on vermiculite. J. Mol. Liq. 258:295–309.

Donat, R., A. Akdogan, E. Erdem, y H. Cetisli. 2005. Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 286:43–52.

Dong, H., G. Zeng, C. Zhang, J. Liang, K. Ahmad, P. Xu, X. He, y M. Lai. 2015. Interaction between Cu2+ and different types of surface-modified nanoscale zero-valent iron during their transport in porous media. J. Environ. Sci. (China). 32:180–8.

Douven, S., C. A. Paez, y C. J. Gommes. 2015. The range of validity of sorption kinetic models. J. Colloid Interface Sci. 448:437–450.

Erdem, B., A. Özcan, Ö. Gök, y A. S. Özcan. 2009. Immobilization of 2,2′-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. J. Hazard. Mater. 163:418–426.

Erdem, E, N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Erdem, E., N. Karapinar, y R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interface Sci. 280:309–314.

Esposito, A., F. Pagnanelli, y F. Vegliò. 2002. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. Chem. Eng. Sci. 57:307–313.

Fardjaoui, N. E. H., F. Z. El Berrichi, y F. Ayari. 2017. Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes. Microporous Mesoporous Mater. 243:91–101.

Farouq, R., y N. S. Yousef. 2015. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. Int. J. Chem. Eng. Appl. 6:319–324.

Feng, N., X. Guo, y S. Liang. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. J. Hazard. Mater. 164:1286–1292.

Fiol, N., y I. Villaescusa. 2009. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. Environ. Chem. Lett. 7:79–84.

Foo, K. Y., y B. H. Hameed. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156:2–10.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016a. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Ghasemi, M., H. Javadian, N. Ghasemi, S. Agarwal, y V. Kumar. 2016b. Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic , isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II). J. Mol. Liq. 215:161–169.

Gupta, S. S., y K. G. Bhattacharyya. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 162:39–58.

Gupta, S. Sen, y K. G. Bhattacharyya. 2006. Adsorption of Ni(II) on clays. J. Colloid Interface Sci. 295:21–32.

Sen Gupta, S., y K. G. Bhattacharyya. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. J. Environ. Manage. 87:46–58.

Gupta, V. K. 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals : Current status and their future prospects. Environ. Eng. Res. 20:1–18.

Gupta, V. K., A. Mittal, y J. Mittal. 2012. RSC Advances Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. RSC Adv. 2:8381–8389.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007a. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J. Hazard. Mater. 147:401–411.

Hamdaoui, O., y E. Naffrechoux. 2007b. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. J. Hazard. Mater. 147:381–394.

Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm, y H. C. B. Hansen. 2010. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. J. Hazard. Mater. 181:686–691.

Han, R., J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, y M. Tang. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. Chem. Eng. J. 145:496–504.

Hegazi, H. A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. HBRC J. 9:276–282.

Hegazy, E. Z., I. H. Abdelmaksod, y S. A. Kosa. 2014. Removal of Heavy Metal Quaternary Cations Systems on Zeolite A and X Mixtures Prepared from Local Kaolin. Clean - Soil, Air, Water. 42:775–778.

Hesnawi, R., F. Jamal, A. Eswayah, R. Maga, y Y. Elshibany. 2017. Heavy Metal Removal from Aqueous Solution Using Natural Libyan Zeolite and Activated Carbon. J. Environ. Sci. 1:34–45.

Ho, Y. S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 59:171–177.

Ho, Y. S., y G. Mckay. 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. Trans IChemE. 76:332–340.

Hossain, M. a, H. H. Ngo, W. S. Guo, y T. V Nguyen. 2012. Biosorption of Cu(II) from water by banana peel based biosorbent: experiments and models ofadsorption and desorption. J. Water Sustain. 2:87–104.

Hui, K. S., C. Y. H. Chao, y S. C. Kot. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. J. Hazard. Mater. 127:89–101.

Humelnicu, I., A. Băiceanu, M. E. Ignat, y V. Dulman. 2017. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 105:274–287.

Ijagbemi, C. O., M.-H. Baek, y D.-S. Kim. 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 166:538–46.

Irannajad, M., y H. K. Haghighi. 2017. Removal of Co2+, Ni2+, and Pb2+by manganese oxide-coated zeolite: Equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies. Clays Clay Miner. 65:52–62.

Johnson, David Barrie, D Barrie Johnson, y K. B. Hallberg. 2005. Acid Mine Drainage Remediation Options : A Review Acid mine drainage remediation options : a review.

Kalhori, E. M., T. J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, y M. Zarrabi. 2017. Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters. Chemosphere. 175:8–20.

Kankrej, S. R., M. S. Kulkarni, y A. V Borhade. 2017. Adsorption Isotherms, Thermodynamics, Kinetics and Mechanism for the Removal of Ca2+, Mg2+

and Cu2+ Ions onto Nosean Prepared by using Coal Fly Ash. J. Environ. Chem. Eng. 6:2369–2381.

Katsou, E., S. Malamis, y K. Haralambous. 2010a. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes. J. Hazard. Mater. 182:27–38.

Katsou, E., S. Malamis, y K. J. Haralambous. 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. Chemosphere. 82:557–564.

Katsou, E., S. Malamis, K. J. Haralambous, y M. Loizidou. 2010b. Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. J. Memb. Sci. 360:234–249.

Kaur, G., S. J. Couperthwaite, B. W. Hatton-Jones, y G. J. Millar. 2018. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment. J. Water Process Eng. 22:46–58.

Kaveeshwar, A. R., S. K. Ponnusamy, E. D. Revellame, D. D. Gang, M. E. Zappi, y R. Subramaniam. 2018. Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. Process Saf. Environ. Prot. 114:107–122.

Kaya, A., y A. H. Oren. 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. J. Hazard. Mater. 125:183–9.

Kefeni, K. K., T. A. M. Msagati, y B. B. Mamba. 2017. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. J. Clean. Prod. 151:475–493.

Kim, N., M. Park, y D. Park. 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. Bioresour. Technol. 175:629–632.

Kocaoba, S., Y. Orhan, y T. Akyüz. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removalby use of natural zeolite. Desalination. 214:1–10.

Ksakas, A., K. Tanji, B. El Bali, M. Taleb, y A. Kherbeche. 2018. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution by adsorption using natural clays: Kinetic and thermodynamic studies. J. Mater. Environ. Sci. 9:1075–1085.

Largitte, L., y R. Pasquier. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chem. Eng. Res. Des. 109.

Li, C., H. Zhong, S. Wang, J. Xue, y Z. Zhang. 2015. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 470:258–267.

Li, X., H. Zhou, W. Wu, S. Wei, Y. Xu, y Y. Kuang. 2015. Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide

composites. J. Colloid Interface Sci. 448.

Lin, J., Y. Zhan, y Z. Zhu. 2011. Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 384:9–16.

Liu, Z., y S. Zhou. 2010. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. Process Saf. Environ. Prot. 88:62–66.

López-Aguilar, H. A., E. A. Huerta-Reynoso, J. A. Gómez, J. M. Olivarez-Ramírez, A. Duarte-Moller, y A. Pérez-Hernández. 2016. Life cycle assessment of regional brick manufacture. Mater. Construcción. 66:e085.

López Pamo, E., O. Aduvire, y D. Barettino. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. Bol. Geol. y Min. 113:3–21.

Ltaief, O. O., S. Siffert, S. Fourmentin, y M. Benzina. 2015. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. Comptes Rendus Chim. 18:1123–1133.

Malamis, S., y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malamis, S, y E. Katsou. 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite , bentonite and vermiculite : Examination of process parameters , kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater. 252–253:428–461.

Malandrino, M., O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, y E. Mentasti. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. J. Colloid Interface Sci. 299:537–546.

Margeta, K., N. Zabukovec, M. Siljeg, y A. Farkas. 2013. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Water Treat.

Marzal, P., C. Cabrera, y C. Gabald. 2005. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. J Chem Technol Biotechnol. 481:477–481.

Masindi, V., M. S. Osman, y A. M. Abu-Mahfouz. 2017. Integrated treatment of acid mine drainage using BOF slag, lime/soda ash and reverse osmosis (RO): Implication for the production of drinking water. Desalination. 424:45–52.

Mellah, A., y S. Chegrouche. 1997. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Water Res. 31:621–629.

Meng, Q., H. Chen, J. Lin, Z. Lin, y J. Sun. 2017. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. J. Environ. Sci. (China). 56:254–262.

Merrikhpour, H., y M. Jalali. 2013. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. Clean Technol. Environ. Policy. 15:303–316.

Mishra, P. C., y R. K. Patel. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. J. Hazard. Mater. 168:319–25.

Mitrogiannis, D., M. Psychoyou, I. Baziotis, V. J. Inglezakis, N. Koukouzas, N. Tsoukalas, D. Palles, E. Kamitsos, G. Oikonomou, y G. Markou. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)2treated natural clinoptilolite. Chem. Eng. J. 320:510–522.

Mockovciaková, A., Z. Orolínová, y J. Skvarla. 2010. Enhancement of the bentonite sorption properties. J. Hazard. Mater. 180:274–81.

Mohammadian, Z., S. Rabieh, y H. Zavvar. 2018. Preparation of Fe / activated carbon directly from Orange Peel and its application in removal of nitrate from aqueous solutions. 12:41–50.

Moodley, I., C. M. Sheridan, U. Kappelmeyer, y A. Akcil. 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. Miner. Eng. 126:207–220.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 92:42–48.

Motsi, T., N. A. Rowson, y M. J. H. Simmons. 2011. International Journal of Mineral Processing Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. Int. J. Miner. Process. 101:42–49.

Mourid, E., M. Lakraimi, E. El Khattabi, L. Benaziz, y M. Berraho. 2017. Removal of textile dye acid green 1 from wastewater by activated carbon. J. Mater. Environ. Sci. 8:3121–3130.

Moussout, H., H. Ahlafi, M. Aazza, y H. Maghat. 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. Karbala Int. J. Mod. Sci. 4:244–254.

Ok, Y. S., J. E. Yang, Y.-S. Zhang, S.-J. Kim, y D.-Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. J. Hazard. Mater. 147:91–6.

Olu-Owolabi, B. I., y E. I. Unuabonah. 2010. Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn2+ and Cu2+ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay. J. Hazard. Mater. 184:731–738.

Oren, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Ören, A. H., y A. Kaya. 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn2+ on two natural zeolites. J. Hazard. Mater. 131:59–65.

Oter, O., y H. Akcay. 2007. Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). Water Environ. Res. 79:329–335.

Özcan, A. S., B. Erdem, y A. Özcan. 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na – bentonite and DTMA – bentonite. J. Colloid Interface Sci. 280:44–54.

Panayotova, M. I. 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. Waste Manag. 21:671–676.

Panayotova, M., y B. Velikov. 2003. Influence of Zeolite Transformation in a Homoionic Form on the Removal of Some Heavy Metal Ions from Wastewater. J. Environ. Sci. Heal. Part A. 38:545–554.

Park, D., Y.-S. Yun, y J. M. Park. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol. Bioprocess Eng. 15:86–102.

Park, I., C. B. Tabelin, S. Jeon, X. Li, K. Seno, M. Ito, y N. Hiroyoshi. 2018. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere. 219:588–606.

Park, J. H., Y. S. Ok, S. H. Kim, J. S. Cho, J. S. Heo, R. D. Delaune, y D. C. Seo. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. Chemosphere. 142.

Paul, B., J. J. Dynes, y W. Chang. 2017. Modified zeolite adsorbents for the remediation of potash brine-impacted groundwater: Built-in dual functions for desalination and pH neutralization. Desalination. 419:141–151.

Perić, J., M. Trgo, y N. Vukojević Medvidović. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms. Water Res. 38:1893–1899.

Pitcher, S. K., R. C. T. Slade, y N. I. Ward. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. Sci. Total Environ. 334–335:161–166.

Pugliese, L., S. Straface, B. M. Trujillo, y T. G. Poulsen. 2015. Relating Non-equilibrium Solute Transport and Porous Media Physical Characteristics. Water, Air, Soil Pollut. 226:59.

Puigdomenech, I. 2000. Windows software for the graphical presentation of chemical speciation. In: Abstracts of Papers of the American Chemical Society. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA. p. U760--U760.

Purna Chandra Rao, G., S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiah, K. S. N. Murthy, y N. V Choudary. 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. J. Environ. Manage. 81:265–72.

Rajabi, M., B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2016. Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. J. Ind. Eng. Chem. 34:130–138.

Rangabhashiyam, S., N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, y N. Selvaraju. 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. J. Environ. Chem. Eng. 2:398–414.

Rashed, M. N., y P. N. Palanisamy. 2018. Introductory Chapter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. In: Zeolites and Their Applications. Vol. 2. p. 64.

Rezaei, H. 2016. Biosorption of chromium by using Spirulina sp. Arab. J. Chem. 9:846–853.

Ryu, S., G. Naidu, M. A. H. Johir, Y. Choi, S. Jeong, y S. Vigneswaran. 2019. Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation–sorption system. Chemosphere. 218:955–965.

Sahimi, M. 2011. Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches. (J. W. & Sons, editor.).

Salaices Avila, M. A., y R. Breiter. 2009. Modelling the competitive sorption process of multiple solutes during their transport in porous media. Environ. Model. Assess. 14:615–629.

Santos, R. M. M. dos, R. G. L. Gonçalves, V. R. L. Constantino, C. V. Santilli, P. D. Borges, J. Tronto, y F. G. Pinto. 2017. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. Appl. Clay Sci. 140:132–139.

Sen, T. K., y D. Gomez. 2011. Adsorption of zinc (Zn2+) from aqueous solution on natural bentonite. Desalination. 267:286–294.

Shahul Hameed, K., P. Muthirulan, y M. Meenakshi Sundaram. 2017. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. Arab. J. Chem. 10:S2225–S2233.

Sheta, A. ., A. . Falatah, M. . Al-Sewailem, E. . Khaled, y A. S. . Sallam. 2003. Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. Microporous Mesoporous Mater. 61:127–136.

Shukla, P. R., S. Wang, H. M. Ang, y M. O. Tadé. 2009. Synthesis , characterisation , and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. Adv. Powder Technol. 20:245–250.

Skousen, J. G. 2002. A Brief overview of control and treatment technologies for acid mine drainage.

Skousen, J., A. Rose, G. Geidel, J. Foreman, R. Evans, y W. Hellier. 1998. Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage.

Sogut, E. G., y N. Caliskan. 2017. Isotherm and Kinetic Studies of Pb(II) Adsorption on Raw and Modified Diatomite by Using Non-Linear Regression Method. Fresenius Environ. Bull. 26:2721–2729.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009a. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–12.

Song, X., S. Wang, L. Chen, M. Zhang, y Y. Dong. 2009b. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. Appl. Radiat. Isot. 67:1007–1012.

Sprynskyy, M., B. Buszewski, A. P. Terzyk, y J. Namiesnik. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite. J. Colloid Interface Sci. 304:21–28.

Steefel, C. I., C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. C. Lichtner, K. U. Mayer, J. C. L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S. B. Yabusaki, y G. T. Yeh. 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation.

Subramani, S. E., y N. Thinakaran. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. Process Saf. Environ. Prot. 106:1–10.

Sun, D., Z. Zhang, M. Wang, y Y. Wu. 2013. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. Am. J. Anal. Chem. 04:17–26.

Taamneh, Y., y S. Sharadqah. 2017. The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite. Appl. Water Sci. 7:2021–2028.

Tabassi, D., S. Harbi, I. Louati, y B. Hamrouni. 2017. Response surface methodology for optimization of phenol adsorption by activated carbon: Isotherm and kinetics study. Indian J. Chem. Technol. 24:239–255.

Tran, H. N., S. J. You, y H. P. Chao. 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. J. Environ. Chem. Eng. 4:2671–2682.

Tripathi, A., y M. Rawat Ranjan. 2015. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. J. Bioremediation Biodegrad. 06:1–5.

Vaca Mier, M., R. Lopez Callejas, R. Gehr, B. E. Jimenez Cisneros, y P. J. J. Alvarez. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. Water Res. 35:373–378.

Valdés, H., R. F. Tardón, y C. A. Zaror. 2010. Effect of Zeolite Chemical Surface

Properties on Catalytic Ozonation of Methylene Blue Contaminated Waters. Ozone Sci. Eng. 32:344–348.

Veli, S., y B. Alyüz. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. J. Hazard. Mater. 149:226–33.

Vieira, M. G. A., A. F. A. Neto, M. L. Gimenes, y M. G. C. da Silva. 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. J. Hazard. Mater. 177:362–71.

Vijayaraghavan, K., T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, y M. Velan. 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. 133:304–308.

Wang, S., y Y. Peng. 2010a. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010b. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wang, S., y Y. Peng. 2010c. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156:11–24.

Wingenfelder, U., C. Hansen, G. Furrer, y R. Schulin. 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environ. Sci. Technol. 39:4606–4613.

Wu, F. C., B. L. Liu, K. T. Wu, y R. L. Tseng. 2010. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. Chem. Eng. J. 162:21–27.

Wu, Y., y L. Wang. 2016. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Ni(II) by Modified Rape Straw. Procedia Environ. Sci. 31:75–80.

Xiyili, H., S. Çetintaş, y D. Bingöl. 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. Process Saf. Environ. Prot. 109:288–300.

Yagub, M. T., T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 209:172–184.

Yan, X., Q. Wang, y N. Li. 2015. Predictive model of solute transport with reversible adsorption in spatially periodic hierarchical porous media. J. Chromatogr. A. 1407:69–75.

Yang, S., J. Li, Y. Lu, Y. Chen, y X. Wang. 2009. Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. Appl. Radiat. Isot. 67:1600–8.

Yari, M., M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, y V. K. Gupta. 2015. Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. J. Mol. Liq. 209:50–57.

Yu, Y., Y. Y. Zhuang, y Z. H. Wang. 2001. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. J. Colloid Interface Sci. 242:288–293.

Zanin, E., J. Scapinello, M. de Oliveira, C. L. Rambo, F. Franscescon, L. Freitas, J. M. M. de Mello, M. A. Fiori, J. V. Oliveira, y J. Dal Magro. 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. Process Saf. Environ. Prot. 105:194–200.

Zavareh, S., Z. Farrokhzad, y F. Darvishi. 2018. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. Ecotoxicol. Environ. Saf. 155:1–8.

Zendelska, A., M. Golomeova, K. Blazev, B. Krstev, y B. Golomeov. 2014. Equilibrium Studies of Zinc Ions Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Natural Zeolite. J. Mater. Eng. 4:202–208.

Zhang, Y., F. Jin, Z. Shen, R. Lynch, y A. Al-Tabbaa. 2018. Kinetic and equilibrium modelling of MTBE (methyl tert-butyl ether) adsorption on ZSM-5 zeolite: Batch and column studies. J. Hazard. Mater. 347:461–469.

Zheng, C., y G. D. Bennett. 2002. Applied contaminant transport modeling. Wiley-Interscience New York.

Zhou, K., Z. Yang, Y. Liu, y X. Kong. 2015. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: Cyclosorus interruptus. J. Environ. Chem. Eng. 3:2219–2228.