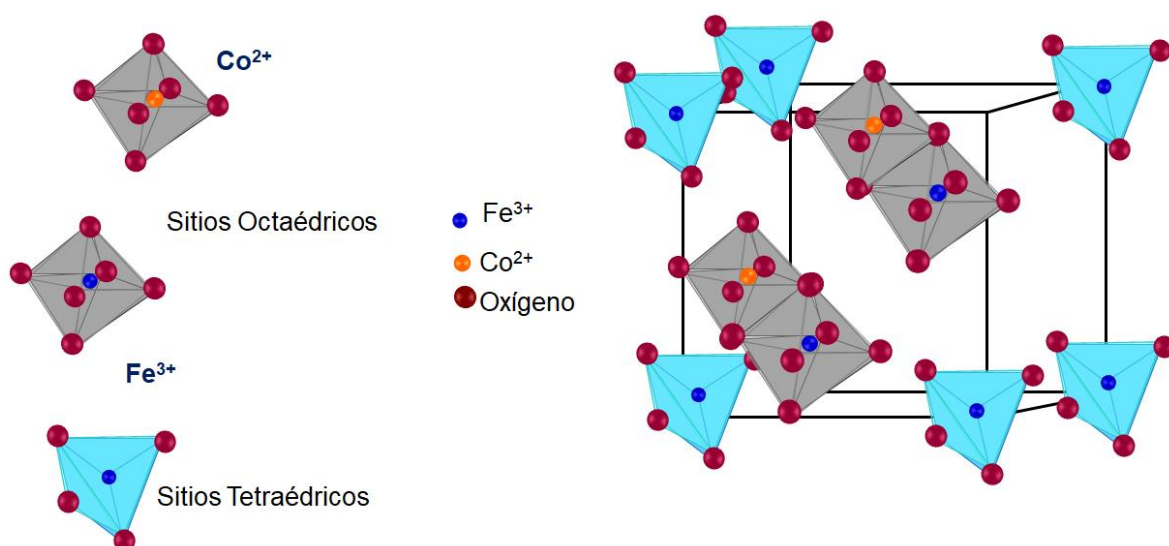


**Desarrollo de un nuevo método para la remoción de Cd, Ni y Pb presente en agua
utilizando ferritas de cobalto con estructura tipo espinela inversa**

**Development of a new method for the removal of Cd, Ni and Pb in water using inverse
spinel cobalt ferrites**



Betsabe Trinidad Bonilla^a, Sagrario M. Montemayor^b, Edith Madai Colunga Urbina^a,
Iliana de la Garza Rodríguez^{a*}

^a Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdéz S/N, Saltillo 25280, Coahuila México.

^b Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna Herosillo #140, Saltillo 25294, Coahuila México.

*Correspondencia para autor: Iliana M. de la Garza Rodríguez
Universidad Autónoma de Coahuila
Correo electrónico:ilianagarza@uadec.edu.mx

Resumen

Las actividades antropogénicas son responsables de la sobre explotación de los recursos naturales, depositando, vertiendo y emitiendo diversos contaminantes como los metales pesados, por lo que es necesario desarrollar nuevas metodologías analíticas para la remoción de metales presentes en agua. Los adsorbentes naturales y sintéticos se han utilizado para la remoción eficiente de contaminantes en aguas; sin embargo, el uso de nanomateriales magnéticos nos permite remover los contaminantes debido a que presentan grandes áreas superficiales, grupos funcionales y sitios activos y pueden ser reutilizados aplicándoles un campo magnético para separarlos rápidamente del medio acuoso. El objetivo de este trabajo es desarrollar un nuevo método de análisis mediante un diseño factorial 2^4 para la remoción de Cd, Ni y Pb presente en una disolución acuosa utilizando ferritas de cobalto tipo espinela inversa, las variables estudiadas son: g de ferrita, tipo de ferrita (con y sin tratamiento térmico), volumen de disolución acuosa de 0.5 mg/L de Cd, Ni y Pb y tiempo de agitación. Encontrando que las variables óptimas son: 0.02 g de ferrita, las ferritas de cobalto con estructura tipo espinela inversa con un tratamiento térmico de 400 °C, volumen de disolución de 10 mL, tiempo de agitación de 2 minutos, removiendo más del 98% de cada metal presente en la disolución acuosa de 0.5 mg/L.

Palabras clave: agua, metales pesados, remoción, ferritas de cobalto

Abstract

Anthropogenic activities are responsible for the overexploitation of natural resources; depositing, pouring and emitting various pollutants such as heavy metals, so, it is necessary to develop new analytical methodologies for the removal of metals present in water. Natural and synthetic adsorbents have been used efficiently in the removal of water pollutants; however, usage of magnetic nanomaterials allows us to remove contaminants due to their large surface area, functional groups and active sites. In addition, magnetic nanoparticles can be reused by applying a magnetic field to quickly separate them from the aqueous medium. The aim of this work is to develop a new method of analysis employing a 2^4 factorial design for the removal of Cd, Ni and Pb present in an aqueous dissolution using inverse spinel cobalt ferrites, the studied variables were: ferrite grams, ferrite type (with and without heat treatment), aqueous dissolution volume of 0.5 mg/L of Cd, Ni and Pb and stirring time. Finding that the optimal variables are: 0.02 g of ferrite, inverse type cobalt ferrites with heat treatment of 400 °C, dissolution volume of 10 mL, 2 minutes stirring time, removing more than 98% of each metal present in the 0.5 mg/L aqueous dissolution.

Key words: water, heavy metals, removal, cobalt ferrites

Introducción

Hoy en día la contaminación ambiental es un gran problema que como sociedad debemos de afrontar (Ahluwalia y Kidwai, 2004). Cada vez las ciudades presentan un aumento en el deterioro del medio ambiente al presentar un agotamiento de recursos, como el incremento en la mala calidad del aire (Roberts, 2020). suelos (Osman, 2013). y agua (Kumaraswamy y col., 2019). Una de las principales fuentes de contaminación son las actividades antropogénicas responsables de la sobre explotación de los recursos, depositando, vertiendo y emitiendo diversos contaminantes como: pesticidas (Orta, 2002), detergentes (UC-Peraza y Delgado-Blas, 2012), hidrocarburos fósiles (López y Luyando, 2018), gases criterio (de efecto invernadero) (Herrera, 2014), jales mineros (Santos-Jallath y col., 2013), residuos industriales (Solano, 2011) y urbanos (Rodríguez, 2002), los cuales, pueden alcanzar las fuentes de agua (Joseph, Jun, Flora & Park, 2019). En las fuentes de agua se han detectado contaminantes en concentraciones de trazas como: fármacos, radionúclidos y metales pesados (Ramos, 2006; Prieto y col., 2009; Achterberg, Browning y col., 2018). Dentro de los metales pesados que se pueden encontrar son Fe, Zn, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, etc. (Gupta, 2018), considerados micronutrientes para el ser humano ya que son necesarios en pequeñas cantidades (Rengel, 2004), pero tóxicos a concentraciones elevadas (Caviedes y col., 2015), sin embargo, también se han encontrado metales pesados que aún se desconoce su función biológica como el Hg, Cd, Pb, Sb y As ya que son altamente tóxicos para el ser humano (Solenkova y col., 2014; RoyChowdhury y col., 2018); por lo que, es necesario removerlos antes de su consumo o de su uso en actividades agropecuarias (Cayetano, 2019). Para llevar a cabo la remoción de metales pesados, se emplean diversos procesos físicos y químicos como la precipitación química (Soto y col., 2006), intercambio iónico (Chen y col., 2006), filtración por membrana (Urgun y col., 2012), electrodiálisis (Lee y col., 2020), ósmosis inversa (Ali y col., 2015) y adsorción (Madadrang y col., 2012). En la actualidad, se ha optado por desarrollar nuevas tecnologías de adsorción amigables con el medio ambiente y con una mejor eficiencia de remoción (Savage y Diallo, 2005; Madadrang y col., 2012; Franzreb, 2020). Otra ventaja del uso de adsorbentes es su reutilización en comparación a otras tecnologías (Jiang col., 2018; Sajida y col., 2018). Los adsorbentes que se han utilizado para la remoción eficiente de contaminantes en aguas son los nanomateriales magnéticos (Sun y Zeng, 2002; Tratnyek y Johnson, 2006; Shen, 2009; Giraldo, Erto y Moreno-Piraján, 2013) estos presentan áreas superficiales elevadas, grupos funcionales y sitios activos mejorados, estas propiedades físicas y químicas se pueden cambiar ajustando algunas variables en la ruta de síntesis seleccionada para mejorar la capacidad de adsorción (Reddy y Yun, 2016; Moreno y col., 2018), además son fáciles de separar del agua utilizando un campo magnético (Renu, Agarwal y Singh, 2016; Kaur y Vibha, 2016). En la actualidad uno de los nanomateriales magnéticos que se han utilizado para el tratamiento de aguas son las ferritas de cobalto tipo espinela inversa, estas presentan tamaño nanométrico, propiedades magnéticas, estabilidad térmica y mecánica, tienen mayor resistencia química a la oxidación (Wang, 2008; Gómez-Pastora y col., 2014; Trujillo-Reyes y col., 2014; Bateer y col., 2014). Para determinar la capacidad de remoción de los adsorbentes se pueden utilizar diseños factoriales para estudiar diferentes variables como: temperatura, velocidad de agitación, pH, concentración de reactivos, etc. y determinar el efecto en conjunto de las variables

con un menor número de tratamientos y definir las condiciones óptimas de las variables estudiadas para una mejor remoción de contaminantes (Katovic y col., 2001; Miller y Miller 2002; Gutiérrez y Vara de la, 2008;). El objetivo de este trabajo es desarrollar un nuevo método utilizando un diseño factorial 2^4 para evaluar la capacidad de adsorción de Cd, Ni y Pb presentes en agua utilizando, como adsorbente, partículas nanoestructuradas de ferritas de cobalto tipo espinela inversa.

Materiales y Métodos

Para realizar el desarrollo del nuevo método de remoción de Cd, Ni y Pb se creó un diseño factorial 2^4 (mediante el software Statgraphics Plus 5.1) donde se estudiaron la siguientes variables a dos niveles: gramos de partículas de ferritas de cobalto (0.01g y 0.02 g), ferritas de cobalto con diferente tratamiento térmico (sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 400 °C), volumen de la disolución sintética con los metales de estudio de una concentración de 0.5 mgL⁻¹ (10 ml y 15 ml) y tiempo de agitación (2 minutos y 4 minutos). Se obtuvieron 16 tratamientos que aparecen en la Tabla 1, los tratamientos se eligieron aleatoriamente.

Tabla 1. Tabla estándar del diseño factorial 2^4 estudiado.

Tratamientos	g. Ferrita (gP)	Tipo de Ferrita (T.T)	Volumen de Disolución (VD)	Tiempo de agitación (VA)
1	0.02	0	5	4
2	0.01	400	5	2
3	0.02	0	10	4
4	0.01	0	5	4
5	0.01	0	10	2
6	0.02	400	5	2
7	0.02	400	10	4
8	0.02	400	10	2
9	0.02	0	10	2
10	0.01	400	10	4
11	0.02	0	5	2
12	0.01	0	10	4
13	0.01	0	5	2
14	0.02	400	5	4
15	0.01	400	10	2
16	0.01	400	5	4

Procedimiento general: Se pesan los gramos correspondientes de las ferritas de cobalto tipo espinela inversa (sintetizadas en el Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA) en un tubo de ensayo de vidrio (23x15cm) con capacidad para 25 mL, se añadió el volumen de la disolución multi-estándar con una concentración de 0.5 mgL⁻¹ de cada uno de los metales estudiados (Cd, Ni y Pb), para preparar esta disolución se partió de estándares certificados de 1000 mg/L (accuStandard) y se utilizó agua miliq que se obtuvo de un sistema de purificación E-pure de cuatro cartuchos (Barnstead) y para agitar las muestras se introduce un tubo de teflón (3 mm diámetro externo x 1.5 mm de diámetro interno) conectado a una bomba de vacío en el cual se utilizó el canal de expulsión de aire con una válvula de paso para controlar el flujo de salida de aire para evitar la pérdida de la disolución del tubo (el flujo se mantuvo constante para todos los tratamientos), después del tratamiento al tubo se le aplica un campo magnético utilizando un imán de neodimio 5x5x1cm, el campo magnético se mantuvo durante 1 minuto para separar las ferritas de cobalto de la disolución acuosa, la disolución se transfiere a tubos de ensayo de 50 mL para determinar la concentración de Cd, Ni y Pb mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Flama (EAAF) modelo AA240FS de VARIAN, después se determinó el porcentaje de remoción y se realizó el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) utilizando el software Statgraphics Plus 5.1. (Statistical Graphics Corp.) Una vez optimizadas las variables se realizó la repetibilidad del método utilizando 6 repeticiones.

Resultados y Discusión

Con las concentraciones que se obtuvieron de Cd, Ni y Pb de cada una de las disoluciones obtenidas de cada tratamiento se calculó el porcentaje de remoción mediante la siguiente ecuación: %R = [Mtx][100]/[0.5] donde [Mtx] es la concentración del metal presente en el sobrenadante después del tratamiento x. Utilizando los porcentajes de remoción se realizó el ANOVA para cada uno de los metales y se obtuvieron los diagramas de Pareto donde se muestran los efectos estandarizados de las variables de estudio e interacciones entre las variables. Los efectos estandarizados (E_{fstd}) se calculan mediante la siguiente ecuación

$$E_{fstd} = \sqrt{|F_{cal}|} \text{ y } F_{cal} = CM_v / CM_{etotal}$$

donde CM_v es el cuadrado medio de la variable o interacción y CM_{etotal} es el cuadrado medio del error total.

$$CM_v = \frac{SC_v}{1g.l.}$$

donde SC_v es la suma de cuadrados de la variable y

$$CM_{etotal} = \frac{SC_{etotal}}{5g.l.}$$

donde SC_{total} es la suma de cuadrados del error total, el error estándar está basado en un error total con 5 g.l.. Los efectos estandarizados que sobrepasen el margen de error (ME) el cual se obtienen con la siguiente ecuación

$$ME = T_{inv} \left[1 - \frac{(0.05)}{2}, g.l. error total \right]$$

(línea azul en el diagrama de Pareto) nos indican que la variable presenta un diferencia significativa entre los niveles de estudio (su p-valor es menor del nivel de significancia prefijado $\alpha = 0.05$), por lo que, se deberá determinar si se sigue estudiando el efecto de la variable a valores altos o bajos. Estos niveles los podemos visualizar en el diagrama de Pareto donde nos indicará que el efecto de significancia es a valores + o - de acuerdo con cada variable de respuesta. Para conocer la precisión del ANOVA es importante obtener el error estándar de estimación y para conocer qué tanto las variables e interacciones explican la variabilidad de respuesta debemos conocer el % R^2 y % R^2_{aj} para cada metal.

En la **Figura 1**, se presenta el diagrama de Pareto que se obtuvo para Cd donde podemos ver que tres de las variables están por debajo del margen de error indicándonos que no presentan diferencia significativas entre sus niveles, dejando como valor óptimo para: gramos de partículas de ferritas de cobalto fue de 0.02 g, volumen de la disolución sintética con los metales de estudio de una concentración de 0.5 mgL^{-1} , se deben utilizar 10 ml y el tiempo de agitación de 4 minutos, la única variable que sus efectos estandarizados sobrepasan el margen de error es la variable del tipo de ferrita de cobalto utilizada (p-valor= 8.29×10^{-7}) y el efecto se presenta a niveles altos (+).

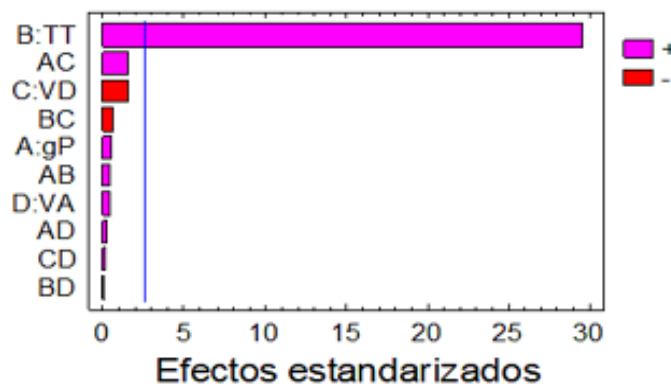


Figura 1. Diagrama de Pareto obtenido para Cd.

Esto nos indica que tenemos que seguir estudiando esta variable utilizando una ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con un tratamiento térmico mayor de 400°C . El error estándar

de estimación obtenido fue de 0.0273, esto nos muestra la desviación normal de los residuos de Cd es pequeña y $\%R^2=99.4$ y $\%R^2_{aj}=98.3$ nos indican que las variables junto con las interacciones nos explican un alto porcentaje de la variabilidad del modelo respecto a la variable de respuesta ([Cd]).

En la **Figura 2** se presenta el diagrama de Pareto que se obtuvo para Ni y al igual que en la figura anterior se observa que dos de las variables están por debajo del margen de error, indicándonos que no presentan diferencia significativas entre sus niveles, dejando como valor óptimo para: gramos de partículas de ferritas de cobalto fue de 0.02 g y el tiempo de agitación de 4 minutos, mientras que la variable del tipo de ferrita de cobalto presenta un efecto estandarizado mayor al del margen de error (p -valor= 1.96×10^{-6}) y el efecto se presenta a niveles altos (+), junto con la variable de volumen de disolución que presenta un efecto estandarizado mayor al del margen de error (p -valor= 0.0370) y el efecto se presenta a niveles bajos (-).

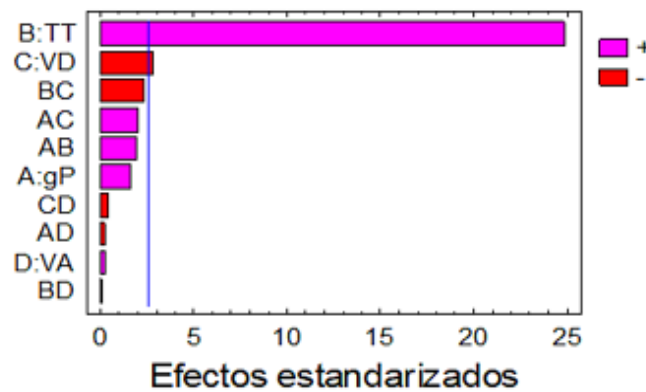


Figura 2. Diagrama de Pareto obtenido para Ni.

Esto nos indica que con respecto a la variable del tratamiento térmico de la ferrita de cobalto tipo espinela inversa es conveniente seguir estudiando esta variable con una ferrita de cobalto tipo espinela con un mayor tratamiento térmico, mientras que en la variable del volumen de disociación nos indica que se debe seguir estudiando a volúmenes menores de 10 ml sin embargo, este volumen lo tomamos como variable óptima ya que es el volumen mínimo para determinar la concentración de tres metales por EAAF. El error estándar de estimación obtenido fue de 0.0335, esto nos muestra la desviación normal de los residuos de Ni es pequeña y $\%R^2=99.2$ y $\%R^2_{aj}=97.7$ nos indican que las variables junto con las interacciones nos explican un alto porcentaje de la variabilidad del modelo respecto a la variable de respuesta ([Ni]).

En la **Figura 3** se presenta el diagrama de Pareto que se obtuvo para Pb y al igual que en las figuras anteriores se observa que tres de las variables están por debajo del margen de error indicándonos que no presentan diferencia significativas entre sus niveles, dejando como valor óptimo para: gramos de partículas de ferritas de cobalto fue de 0.02 g y el tiempo de agitación de 4 minutos, mientras que la variable del tipo de ferrita de cobalto presenta un efecto estandarizado mayor al del

margen de error (p -valor= 1.05×10^{-4}) y el efecto se presenta a niveles altos (+), junto con la interacción entre los gramos de ferrita y el tratamiento térmico de la ferrita que presenta un efecto estandarizado mayor al del margen de error (p -valor= 0.0165) y el efecto se presenta a niveles bajos (-).

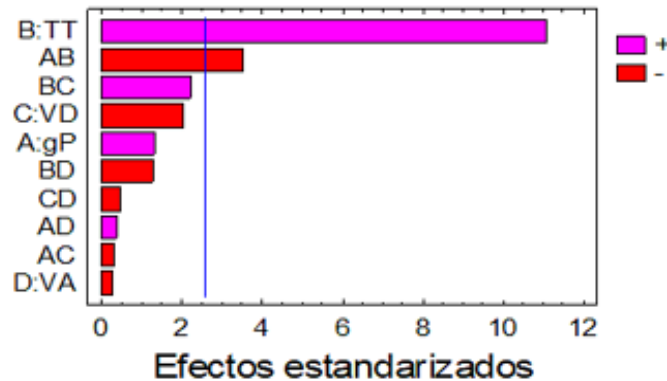


Figura 3. Diagrama de Pareto obtenido para Pb.

Esto indica, que con respecto a la variable del tratamiento térmico de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa es conveniente seguir estudiando esta variable utilizando una ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con un mayor tratamiento térmico, mientras que en la interacción entre los gramos de ferrita y el tratamiento térmico de la ferrita, se espera que al encontrar el valor óptimo del tratamiento térmico de la ferrita la interacción se pueda descartar. El error estándar de estimación obtenido fue de 0.0417, esto nos muestra la desviación normal de los residuos de Pb es pequeña y $\%R^2=96.7$ y $\%R^2_{aj}=90.2$ nos indican que las variables junto con las interacciones nos explican un alto porcentaje de la variabilidad del modelo respecto a la variable de respuesta ([Pb]).

Por lo tanto, para seguir estudiando la variable del tratamiento térmico de la ferrita de cobalto se procedió a realizar la comparación entre la extracción de los metales utilizando ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400° y de 600°C y manteniendo constante las variables optimizadas (0.02g de partículas de ferritas de cobalto, 10 ml de volumen de la disolución sintética con los metales de estudio de una concentración de 0.5 mgL^{-1} , con 4 minutos de agitación).

En la **Figura 4** se presentan los porcentajes de remoción que se obtuvieron de los tres metales estudiados. Con estos resultados se puede deducir que la ferrita de cobalto que presenta la mejor remoción de los tres metales es utilizando la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400° ya que remueve más del 94% para todos los metales, dejándola como valor óptimo en esta variable. El incremento en la temperatura del tratamiento térmico de las

ferritas induce el crecimiento de las nanopartículas, lo que se asocia a una disminución en el área superficial específica que, por ende, disminuye la capacidad de adsorción de las mismas.

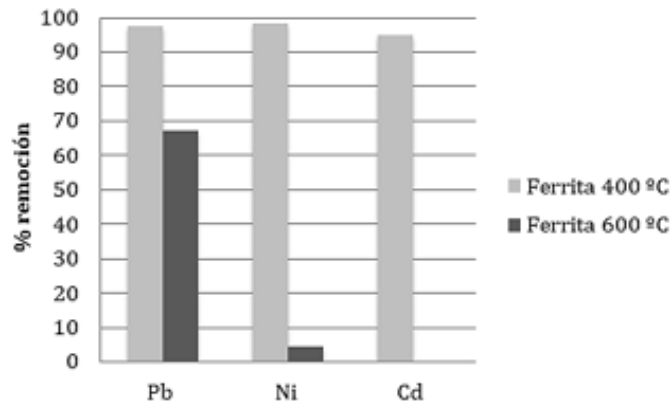


Figura 4. Porcentajes de remoción utilizando ferritas de cobalto tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400 °C y 600 °C.

Una vez que se determinó los valores de las variables óptimas se procedió a realizar la repetibilidad del método utilizando seis repeticiones y manteniendo los valores óptimos de las variables en 0.02g de partículas de ferritas de cobalto, utilizando la ferrita de cobalto tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400 °C, 10 ml de volumen de la disolución sintética con los metales de estudio de una concentración de 0.5 mgL⁻¹, con 4 minutos de agitación. Los resultados se presentan en la **Figura 5**.

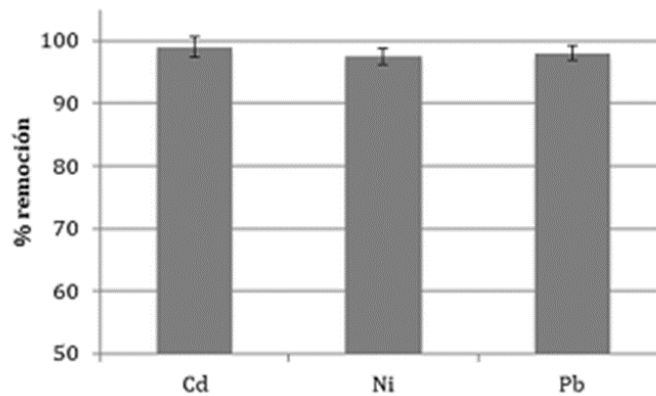


Figura 5. Porcentajes de remoción de la prueba de repetibilidad (n=6).

La Figura anterior nos permite visualizar la efectividad del método utilizando las variables óptimas encontradas, obteniendo porcentajes de remoción por arriba de 97.6% de los tres metales del estudio. Finalmente para determinar cuál es la máxima concentración de metales que pueden adsorber las ferritas se varió la concentración de los metales en la disolución a 1 mg/L y se mantuvieron constantes en 0.02g de partículas de ferritas de cobalto, utilizando la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400 °C, 10 ml de volumen de la disolución sintética. Los resultados se presentan en la **Figura 6**.

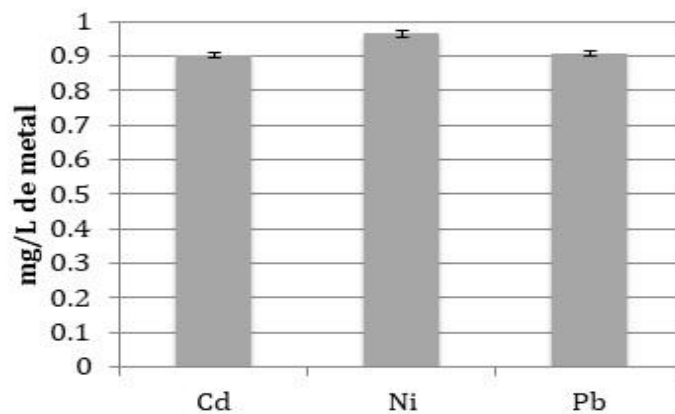


Figura 6. Concentración máxima de Cd, Ni y Pb que adsorbe 0.02 g. de ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400 °C (n=3).

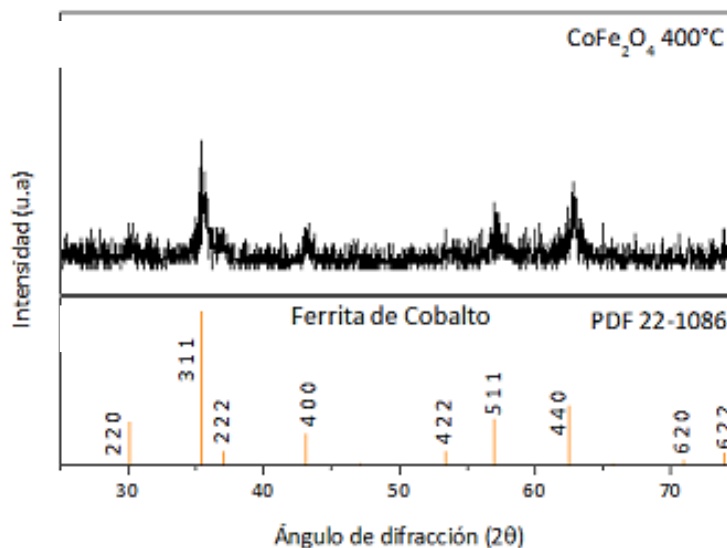


Figura 7. Difractograma de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa utilizada.

La concentración máxima que adsorben 0.02 mg de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa con tratamiento térmico de 400 °C fue 9.02×10^{-3} mg de Cd, 9.65×10^{-3} mg de Ni y 9.08×10^{-3} mg de Pb. Para determinar las características de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa se realizó: difracción de rayos X (DRX) y Magnetometría de muestra vibrante. En el difractograma (**Figura 7**) se observan los picos característicos que corresponden a la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa y en la magnetometría de muestra vibrante nos indica que el lazo de histéresis corresponde al de los materiales ferrimagnéticos (**Figura 8**), esto nos indica que las ferritas pueden ser fácilmente recuperadas, de las muestras de agua, mediante el uso de un magneto externo (por su atracción hacia el campo magnético) y así poder reutilizarlas.

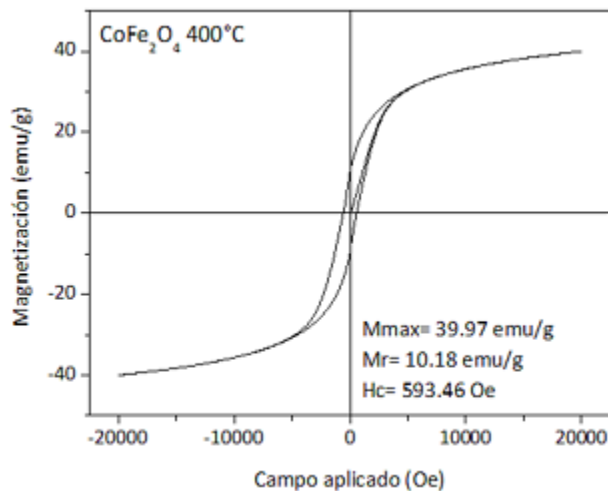


Figura 8. Ciclo de histéresis de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa (CoFe₂O₄).

Conclusiones

Los diseños factoriales 2^k , se utilizan para el desarrollo de nuevos métodos de análisis en donde se estudian varios factores o variables, pero es necesario estudiar el efecto en conjunto de dichos factores sobre una respuesta. Estos diseños nos proporcionan el menor número de tratamientos con los que se puede estudiar los k factores en un diseño factorial completo. Lo que nos permite disminuir los costos y tiempos de análisis. Con el diseño factorial 2^4 estudiado no fue necesario realizar réplicas ya que se obtienen 16 tratamientos que nos dan suficiente información para estimar interacciones de alto orden que regularmente no son significativas [46]. Y así se evaluó la capacidad de adsorción de la ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa, con la cual se puede remover hasta: 451.0 mg de Cd, 482.5 mg de Ni y 454.0 mg de Pb por cada g de ferrita de cobalto con estructura tipo espinela inversa.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca # 962436 como becario del programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química, al igual que al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por la facilitar las ferritas de cobalto con estructura tipo espinela inversa utilizadas en este estudio y al Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila para realizar el trabajo experimental en sus instalaciones, materiales y reactivos.

Referencias

Achterberg, E., Browning, T., Gledhill, M. & Schlosser, C. (2018). Transition Metals and Heavy Metal Speciation. Encyclopedia of Ocean Sciences (3rd ed.). DOI: 10.1016/b978-0-12-409548-9.11394-6.

Ahluwalia, V.K & Kidwai, M. (2004). Environmental Pollution. Green Chemistry, 17-20. DOI: 10.1007/978-1-4020-3175-5_5.

Ali, W., Rehman, W., Mohammad Younas, M., Ahmad, M. & Gul, S. (2015). Reverse osmosis as one-step wastewater treatment: a case study on groundwater pollution. Polish Journal of Chemical Technology, 17(4), 42-48. DOI: 10.1515/pjct-2015-0067.

Bateer, B., Tian, C., Qu, Y., Du, S., Yang, Y., Ren, Z., Pan, K. & Fu, H. (2014). Synthesis, size and magnetic properties of controllable MnFe₂O₄ nanoparticles with versatile surface functionalities. Dalton Transactions, 439885–9891. DOI: 10.1039/C4DT00089G.

Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D. & Sandoval, I. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Chen, J., Yang, L., Ng, W., Wang, L., Thong, S. (2006). Ion Exchange. Advanced Physicochemical Treatment Processes, 261-292. DOI: 10.1007/978-1-59745-029-4_8.

Cayetano, P. (2019). Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico. Boletín Tecnológico, 3, 1-64. Recuperado de <https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3%20BOLET%C3%8DN%20T%C3%89CNOLÓGICAS%20N-3%202019.pdf>.

Franzreb, M. (2020). New classes of selective separations exploiting magnetic adsorbents. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 46, 65–76. DOI: 10.1016/j.cocis.2020.03.012.

Giraldo, L., Erto, A. & Moreno-Piraján, J. (2013). Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization. *Adsorption*, 19, 465–474. DOI: 10.1007/s10450-012-9468-1.

Gómez-Pastora, J., Bringas, E. & Ortiz, I. (2014). Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, 187–204. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.119.

Gupta, P. (2018). Metals and micronutrients. *Illustrated Toxicology*, 195-223. DOI: 10.1016/b978-0-12-813213-5.00006-7

Gutiérrez, H., Vara de la, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. The McGraw-Hill. (pp. 14-220).

Herrera, J. (2014). Inventario de emisiones de contaminantes criterio de Costa Rica en 2011. *Ciencias Ambientales*, 48, 5-20. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5536130.pdf>

Jiang, Y., Liu, Z., Zeng, G., Liu, Y., Shao, B., Li, Z., Liu, Y., Zhang, W., He, Q. (2018). Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 6158-6174. DOI: 10.1007/s11356-017-1188-3.

Joseph, L., Jun, B., Flora, J. & Park, C. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142-159. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198.

Katovic, A., Cosco, M., Cozzucoli, P. y Giordano, G. (2001). El diseño experimental factorial aplicado a la síntesis de zeolitas. *Sistemas basados en óxidos en la encrucijada de la química*. 323–330. DOI: 10.1016/s0167-2991 (01) 80161-0.

Kaur, M., Kaur, V. & Vibha. (2016). *Ferrites: Synthesis and Applications for Environmental Remediation*. American Chemical Society, 113-136. DOI: 10.1021 / bk-2016-1238.ch004.

Kumaraswamy, T., Javeed, S., Javaid, M. & Naika, K. (2019). Impact of Pollution on Quality of Freshwater Ecosystems. *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*, 69–81. DOI: 10.1007/978-981-13-8277-2_5

Lee, S., Meng, W., Wang, Y., Wang, D., Zhang, M., Wang, G., Cheng, J., Zhou, Y. & Qu, W. (2020). Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes

during electro dialysis process. *Ain Shams Engineering Journal*. 1-8. DOI: 10.1016/j.asej.2020.07.018.

López, D. & Luyando, J. (2018). Los efectos de la contaminación petrolera en el desarrollo de comunidades ejidales: el caso de la cuenca del río San Juan (Nuevo León, México). *Investigación y Desarrollo*, 26(1), 92-124. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/indes/v26n1/2011-7574-indes-26-01-92.pdf>

Madadrang, C., Kim, H., Gao, G., Wang, N., Zhu, J., Feng, H., Gorring, M., Kasner, M. & Hou, S. (2012). Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal. *Appl. Mater. Interfaces*, 4(3), 1186–1193. DOI: 10.1021/am201645g.

Miller, J.N., Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, (4ta ed.). Pretince Hall. (pp. 200-205).

Moreno, M., González, O., Hernández, V. & Tovar, R. (2018). Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field. *IntechOpen*, 253-280. DOI: 10.5772/intechopen.74050.

Nassar, N. (2011). Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorptive Removal of Nickel, Cadmium and Cobalt from Wastewater by Superparamagnetic Iron Oxide Nanoadsorbents. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 9999, 1–8. DOI: 10.1002/cjce.20613

Orta, L. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Fitosanidad*, 6(3), 55-62. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/2091/209118292006.pdf>

Osman, K. (2013). Soil Pollution. *Soil Degradation, Conservation and Remediation*, 149–226. DOI: 10.1007/978-94-007-7590-9_6

Prieto, J., González, C., Román, A. & Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas y suelos por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44. Recuperado de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93911243003_

Ramos, C. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 37(1), 25-31. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181220542005>.

Reddy, D. & Yun, Y. (2016). Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?. *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90–111. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.01.012.

Rengel, Z. (2004). Heavy Metals as Essential Nutrients. *Heavy Metal Stress in Plants*, 271-294. DOI: [10.1007/978-3-662-07743-6_11](https://doi.org/10.1007/978-3-662-07743-6_11).

Renu, B., Agarwal, M. & Singh, K. (2016). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 1-32. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication/309695417>.

Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/320222484_Tratamientos_para_la_Remocion_de_Metales_Pesados_Comunmente_Presentes_en_Aguas_Residuales_Industriales_Una_Revisión

Roberts, W. (2020). Air Pollution and Skin Disorders. *International Journal of Women's Dermatology*, 1-35. DOI: [10.1016/j.ijwd.2020.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ijwd.2020.11.001).

Rodríguez, L. (2002). Hacia la gestión ambiental de residuos sólidos en las metrópolis de América Latina. Valdivia, Universidad de Chile, 1-19. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/inno/v12n20/v12n20a08.pdf>

RoyChowdhury, A., Datta, R. & Sarkar, D. (2018). Heavy Metal Pollution and Remediation. *Green Chemistry*, 359-373. DOI: [10.1016/B978-0-12-809270-5.00015-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00015-7)

Sajida, M., Nazal, M., Ihsanullah, Baig, N. & Osman, A. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Separation Purification Technology*, 191, 400-423. DOI: [10.1016/j.seppur.2017.09.011](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011)

Santos-Jallath, J., Coria-Camarillo, J., Huevo-Casillas, J. & Rodríguez-Cruz, G. (2013). Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Querétaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), 645-660. Recuperado de [http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6503/\(15\)Santos.pdf](http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6503/(15)Santos.pdf)

Savage, N. & Diallo, M. (2005). Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 331–342. DOI: [10.1007/s11051-005-7523-5](https://doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5).

Shen, Y., Tang, J., Nie, Z., Wang, Y., Ren, Y. & Zuo, L. (2009). Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, 68, 312–319. DOI: [10.1016/j.seppur.2009.05.020](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.020)

Solano, M. (2011). Impacto ambiental por aguas residuales y residuos sólidos en la calidad del agua de la parte media- alta de la microcuenca del río Damas y propuesta de manejo. Universidad Nacional, Costa Rica, 13-38. Recuperado de <https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Impacto%20ambiental%20por%20a>

guas%20residuales%20y%20residuos%20s%C3%B3lidos%20en%20la%20calidad%20del%20agua.pdf

Solenkova, N., Newman, J., Berger, J., Thurston, G., Hochman, J. & Lamas, G. (2014). Metal pollutants and cardiovascular disease: Mechanisms and consequences of exposure. *American Heart Journal*, 168(6), 812–822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ahj.2014.07.007>.

Soto, E., Rosa del C., M., Sosa, C. & Loredó, J. (2006). Optimization of the Removal Process of Heavy Metals from Raw Water of Galvanic Industry by Chemical Precipitation. *Información Tecnológica*, 17(2), 33-42. DOI: 10.4067/S0718-07642006000200006

Sun, S. & Zeng, H. (2002). Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 8204-8205. DOI: [10.1021/ja026501x](https://doi.org/10.1021/ja026501x).

Tratnyek, P. & Johnson, R. (2006). Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today Journal*, 1(2), 44–48. DOI: 10.1016/s1748-0132(06)70048-2.

Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J. & Gardea-Torresdey, J. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 487–503. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029.

UC-Peraza, R. & Delgado-Blas, V. (2012). Determinación de la concentración letal media (CL₅₀) de cuatro detergentes domésticos biodegradables en *Laonereis culveri* (Webster 1879) (Polychaeta: Annelida). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(2), 137-144. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/370/37023178004.pdf>

Urgun-Demirtas, M., Bendaa, P., Gillenwater, P., Negri, M., Xiong, H. & Snyder, S. (2012). Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 98–107. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.02.040](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.040).

Wang, Z., Liu, X., Lv, M., Chai, P., Liu, Y., Zhou, X. & Meng, J. (2008). Preparation of One-Dimensional CoFe₂O₄ Nanostructures and Their Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15171–15175. DOI: 10.1021/jp802614v