

Nanocompositos a Base de Arcillas Modificadas para su Aplicación en Remediación Ambiental

Modified Clay-Based Nanocomposites for Application in Environmental Remediation

M. C. Bárcenas-Grangeno ^a, A. M. Gámez-Morales ^a, L. D. A. López-Alarcón ^a, D. D. Martínez-Martínez ^a, C. D. Monreal-Rojas ^a, F. I. C. Reyes-Cruz ^a, R. Y. Pérez-Rodríguez^a, B. González-Cárdenas^a, G. M. González-Guerra ^a y A. Jacobo-Azuara ^{a,1}

^a Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Colonia Noria Alta, Guanajuato, Gto., 36050, MÉXICO.
aazuara@ugto.mx¹

Resumen

La calidad del agua es actualmente uno de los principales problemas ambientales, debido a que día a día aumenta la presencia de diversos tipos de compuestos tóxicos en los diferentes cuerpos de agua. Entre los más comunes y tóxicos se encuentra el Cromo VI, Flúor, Plomo, Cobre, así como compuestos orgánicos como los colorantes textiles, que desafortunadamente se encuentran por encima de los límites máximos permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Es por ello que se han desarrollado varias técnicas para la remoción y eliminación de este tipo de contaminantes, que se basan en el uso de nanomateriales con propiedades fisicoquímicas específicas que favorecen los mecanismos de interacción entre el compuesto tóxico y la superficie específica del material. En este trabajo, se sintetizaron varios nanocompuestos mediante técnicas de coprecipitación, gelación por intercambio de pH y deposición polimérica para la obtención de microesferas, membranas y geopolímeros. Se realizaron pruebas de equilibrio y cinética de adsorción a temperatura ambiente y con monitoreo de pH, utilizando un reactor tipo batch y una columna de adsorción operada a flujo continuo. Los resultados mostraron en todos los casos una caída de concentración del 40 % en los primeros 20 minutos, así como un equilibrio de adsorción después de 2 horas, obteniéndose porcentajes de remoción entre el 70 % y 95 %, para los colorantes y los metales pesados, respectivamente.

Palabras clave: membranas híbridas, geopolímeros, esferas de magnetita con arcilla, adsorción, metales pesados

Introducción

El agua es el constituyente más importante del organismo humano, la contaminación de los recursos hídricos superficiales es un problema cada vez más grave, debido a que éstos se usan como destino final de residuos domésticos e industriales, sobre todo en las áreas urbanas^[2]. Cada día se descargan 2 millones de toneladas de aguas residuales, desechos industriales y agrícolas en el agua alrededor del mundo; por tanto, la contaminación del agua es un grave problema mundial que requiere la implementación de planes que deriven soluciones^[8]. Sin embargo, uno de los principales problemas actuales es la inexistencia de regulaciones y limitaciones para nuevos compuestos que salen al mercado, los cuales terminan llegando a los efluentes residuales, pues tampoco se han tomado medidas de monitoreo para garantizar que estos compuestos y subproductos no regulados no se viertan en los efluentes de agua^[8]. Dentro de los principales contaminantes podemos encontrar el Cromo en su forma hexavalente, el Plomo, Cobre o el Flúor, además de los colorantes textiles.

El cromo es uno de los metales tóxicos más abundantes de la tierra que causa la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas debido a su frecuente aplicación industrial, como en la fabricación de acero y automóviles, la minería, el curtido de cuero, la producción de pigmentos para pintura y los tintes^[1]. La forma hexavalente es bien conocida por ser mutagénico, carcinogénico y tóxico. Además, es un contaminante peligroso, ya que se propaga fácilmente a través de los sistemas acuáticos superficiales y las aguas subterráneas, debido a su alta solubilidad en agua^[1].

El plomo es un metal tóxico con capacidad de biomagnificarse en el medio ambiente y causar daños en la salud, como anemia, hepatitis y encefalopatía^[5]. Los efluentes residuales provenientes de la minería, fábrica de pinturas y baterías, contienen altas concentraciones de iones Pb (II)^[5]. Los métodos convencionales utilizados para la remoción de Pb (II) y otros metales pesados muchas veces resultan no ser utilizados por el alto costo de operación^[5]. Por otro lado, el cobre es esencial para el funcionamiento normal del metabolismo humano, en exceso a través de aguas o bebidas contaminadas, produce náuseas, vómitos, dolor abdominal, pérdida del cabello, anemia y daño renal y hepático^[6]. Existen diversas técnicas para remover cobre de las aguas contaminadas, pero la aplicación de estos métodos es cara e inefectiva en términos del consumo de energía y de productos químicos, además se pueden generar grandes cantidades de lodos a tratar con dificultad^[6]. Otro de los contaminantes presentes en los pozos de agua utilizados para el consumo de agua humano es el Flúor, el cual en concentraciones entre 1.5 a 4 ppm puede ocasionar fluorosis dental, degeneración de fibras musculares, niveles bajos de hemoglobina, erupciones cutáneas, depresión, alteraciones en las funciones de diversos sistemas del cuerpo, entre otros^[9].

En el caso de la industria textil, es una de las que tienen un mayor impacto en nuestro estado, debido al alto consumo de agua, que son vertidas posteriormente con un gran número de contaminantes de diferente naturaleza, pues depende de las sustancias químicas que se usen durante el proceso de teñido^[4]. Los colorantes son compuestos diseñados para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento^[4]. Algunas causas de la toxicidad acuática son las sales como NaCl y Na₂SO₄ (provenientes del teñido), agentes surfactantes como fenoles, metales pesados presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados, biocidas como el pentaclorofenol y aniones tóxicos, entre otros^[4].

Debido a esta problemática, se han desarrollado diversos métodos de remoción que se basan en el uso de materiales inorgánicos o híbridos que son utilizados dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas. Actualmente, se ha notado un gran interés por el desarrollo de materiales a base de arcillas catiónicas, ya que debido a sus características de textura, estructura cristalina y capacidad de intercambio catiónico se pueden aprovechar como adsorbentes para remediación ambiental. Entre los nanocompuestos que se han utilizado en los últimos años se encuentran los geopolímeros, las microesferas híbridas magnéticas y las membranas. El término "geopolímero", fue propuesto por primera vez en 1978 por Joseph Davidovits para hablar sobre un material respetuoso con el medio ambiente. Los GP's son polímeros inorgánicos, llamados así por la analogía de su contraparte orgánica de tipo cerámico producidos a baja temperatura, generalmente por debajo de los 100 °C, mediante una reacción de policondensación entre una fuente de aluminosilicatos activada en una solución alcalina a través del curado en horno, o curado en aire. La estructura química del geopolímero incluye aluminio y silicio incorporados en una matriz de polímero que produce una cadena de polímero 3D de enlaces (silicio-oxo-aluminato). Las membranas híbridas, las cuales están compuestas por componentes orgánicos e inorgánicos que poseen una sinergia apta para el tratamiento de estos contaminantes. Las membranas híbridas se basan en un proceso de adsorción, el cual tienen lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con la disolución^[3]. Actualmente, se han desarrollado nuevos adsorbentes caracterizados por propiedades fisicoquímicas más estables, bajo costo y sustentabilidad. Entre estos adsorbentes se encuentran las membranas híbridas, las cuales se caracterizan en que las partículas inorgánicas (adsorbentes) se dispersan en una matriz polimérica. Hay distintas estructuras de nanocompuestos híbridos (aglomerado, intercalado y exfoliado), además que el material correspondiente se denomina membrana de matriz mixta (MMM)^[3]. Sus aplicaciones son muy amplias, entre las que más destacan la separación de mezclas gaseosas, la separación de CO₂, el tratamiento de aguas residuales, la producción de celdas de combustible y la adsorción de contaminantes^[3].

El objetivo principal de este trabajo fue realizar la síntesis de diferentes nanocompuestos para su utilización en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en agua, mediante el proceso de adsorción.

Metodología Experimental

Síntesis de microesferas híbridas

La síntesis de las microesferas de magnetita con arcilla se prepararon siguiendo la siguiente metodología. Se prepararon soluciones de quitosano, arcilla en medio ácido y quitosano, las cuales se mezclaron utilizando una bomba peristáltica, con un flujo de 1.3 mL/min. La mezcla obtenida se goteó sobre una solución de NaOH 1.0 N. Posteriormente, las esferas obtenidas se pasaron por un colador y se lavaron con agua desionizada y

acetona para remover el exceso de NaOH, se secaron en la mufla por 1 día a temperatura de 60 °C y se almacenan en botes de plástico.

Síntesis de compósitos a base de polisiloxanos y organoarcillas (membranas híbridas)

Está síntesis se realizó mediante el mecanismo de hidrólisis de clorosilanos, el cual consiste en que dentro de un matraz de dos bocas con atmosfera de nitrógeno se adicionaron con agitación una mezcla de difenildiclorosilano, trifenilclorosilano y fenilclorosilano; en una relación molar 6:2:1 respectivamente en THF seco. Posteriormente, manteniendo la agitación se agregaron 60 mL de agua desionizada gota a gota durante 2 horas; finalizada la hidrólisis se mantuvo en reflujo por 24 horas a 65°C. Finalmente, se realizó el secado del disolvente y agua mediante el rotavapor por 2 horas.

Síntesis de la organoarcilla

Para la síntesis de la organoarcilla se pesaron 25 g de arcilla tipo bentonita y se colocan en agitación con una solución de 60 mMol/L de HDTMA por 7 días a temperatura ambiente. Posterior a esto, se separa la organoarcilla por decantación y se realizan varios lavados con agua desionizada para eliminar un exceso de surfactante. Después, se seca en una estufa a 80 °C por 24h. Se ca la organoarcilla se muele y tamiza para tener un tamaño de partícula uniforme (Montiel et al., 2022).

Síntesis de los geopolímeros

Para la síntesis de los geopolímeros se pesaron 1.12 g de SiO₂ en un vaso de precipitados. Posteriormente se adicionaron 5.20 mL de NaOH 8M. Se dejó reposar la mezcla por 20 minutos. Finalmente, se adicionan 5 g de metacaolín dejando reposar la mezcla final por 30 minutos. Para el proceso de geopolimerización (endurecimiento) se vertió la mezcla en moldes cúbicos de silicon y se metieron en un horno de microondas por 1 minuto. Finalmente, se retiraron del molde los geopolímeros.

Método para determinar los datos de Cinética de Adsorción

Los datos de cinética de adsorción se obtuvieron en un reactor batch, utilizando 100 mL de una solución de cromo (VI) de 30 ppm. Además, se usaron 0.5 g de las esferas previamente sintetizadas. Antes de añadir el material, se ajustó el pH entre 3-4 y posteriormente se tomó una alícuota de 2.5 mL para tomarla como nuestra de concentración inicial. Una vez que se le agrega el material a la solución de cromo, el tiempo comienza a correr. Durante los primeros 5 minutos se toman alícuotas de 2.5 mL cada minuto, añadiendo entre cada toma 2.5 mL de solución reconstituyente (1ppm). Al pasar los 5 minutos se reajusta el pH en caso de ser necesario y se toman alícuotas cada 5 minutos hasta llegar a los 30 minutos. Se revisa el pH y se ajusta en caso de ser necesario, en este punto las alícuotas se toman cada 10 minutos hasta llegar a los 60 minutos. Posteriormente se toman alícuotas a los 90, 120 y 180 minutos. Por último, se toma una alícuota a las 24 horas de haber añadido el material. Para los experimentos con metales pesados se prepararon soluciones de Plomo y Cobre a 10, 20 y 50 ppm. Posteriormente se realizó la configuración de un sistema tipo Batch. Posteriormente se depositó la solución de uno de los metales a 10 ppm en el sistema Batch junto con 70 g de los geopolímero y se colocó en agitación constante. Se tomaron alícuotas de 5 mL de la solución en los minutos 1,2,3,4,5,10,15,20,25,30,40,50 y 60. Se repitió el procedimiento para todas las soluciones de Cu y Pb en sus diferentes concentraciones.

Metodología para determinar el equilibrio de adsorción de colorantes

Se utilizaron los siguientes colorantes: Azul de metileno, Naranja 16 y Rojo Congo a una concentración inicial de 20 ppm. Se pesaron 6.78 g de geopolímeros y se pusieron en contacto con 40 ml de cada uno de los diferentes colorantes. Dichas soluciones estuvieron en contacto durante un tiempo de 4 horas y se tomaron muestras de 5 mL cada hora. Para el análisis de espectroscopia UV-Vis las muestras fueron analizadas a 590 nm para el Azul de Metileno, para el Naranja 16 a 493 nm y el Rojo Congo a 500 nm.

Para el caso del Flúor, se pesaron 0.0442 g de NaF los cuales se aforaron a 100 mL con agua doble desionizada, para tener una solución patrón de 100 ppm. Partiendo de la solución patrón se prepararon 5 muestras de 50 mL cada una a concentraciones de 5, 10, 20, 50 y 100 ppm, a cada muestra se le agregó 1 g de alúmina y se dejó durante 4 días en equilibrio monitoreando únicamente su pH y a temperatura ambiente.

Una vez alcanzado el equilibrio se leyeron las muestras por espectroscopia UV-Vis con la técnica SPADNS para observar si hubo una disminución de concentración.

Resultados

En la Figura 1 se puede observar que la línea de decaimiento no es totalmente recta, pero al final disminuyó considerablemente la concentración. El principal motivo de las desviaciones obtenidas pudo ser que al momento de tomar la alícuota se haya filtrado parte del material usado ya que al paso del tiempo las microsferas se hidrataban y comenzaban a dejar residuos.

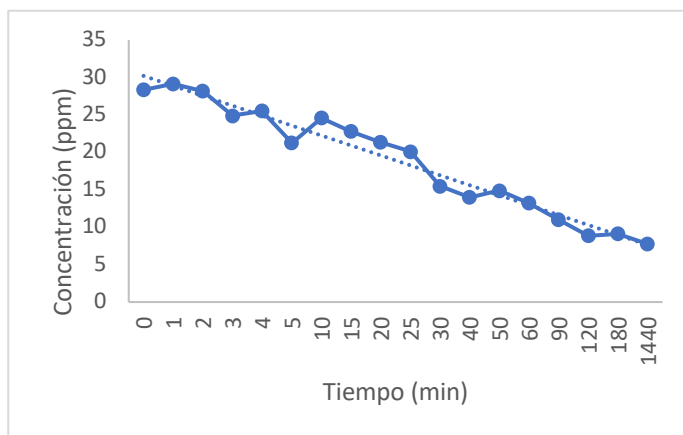


Figura 1. Curva de decaimiento de concentración de Cr(VI)

Resultados de compósitos a base de polisiloxanos y organoarcillas (membranas híbridas)

En las Figuras 2 y 3 se muestran ocho imágenes microscopias de las placas A1 y D1 antes de someterse a la cinética.

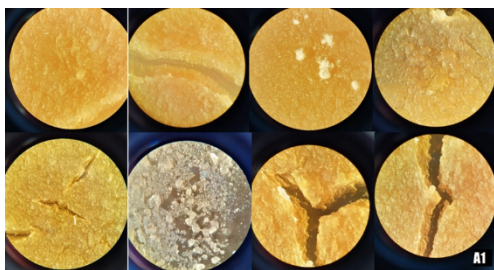


Figura 2. Placa A1 antes de someterse al proceso de cinética

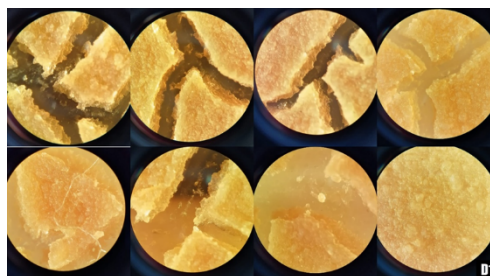


Figura 3. Placa D1 antes de someterse al proceso de cinética

A continuación, en la Figuras 4 y 5 se muestran imágenes de las placas una vez completado el proceso de cinética.

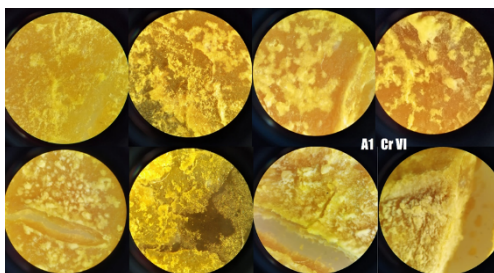


Figura 1. Placa A1 después del proceso de cinética

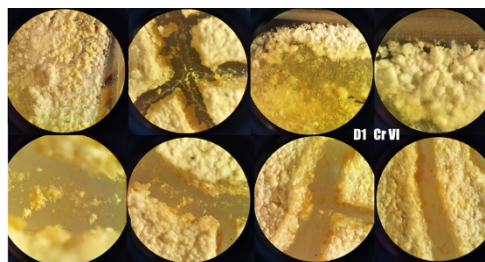


Figura 2. Placa D1 después del proceso de cinética

Como podemos observar en las Figuras 2 y 3, los depósitos realizados poseen una coloración amarillo claro con pequeñas grietas debidas a la distribución de la arcilla sobre el polímero, además que algunas regiones de la placa muestran grumos blancos de la posible interacción del polímero y la arcilla. Es importante mencionar que las placas con la distribución más homogénea presentaron una superficie lisa, aunque delgada. Las placas con grietas, aunque poseían una superficie más irregular, no presentaron grandes diferencias de adsorción respecto a las placas más homogéneas. La optimización de la metodología para la distribución de ambos compuestos es un área que debe de explorarse en mayor medida debido a que se puede observar la interacción de ambos materiales, así como la manera en que se esparcen sobre la superficie de la placa.

Los depósitos observados en la Figura 4 y 5 después del proceso de cinética mostraron un incremento en la coloración amarilla debido a la adsorción del Cromo VI, además que al realizar las pruebas de espectroscopia infrarroja se comprueba que las concentraciones de cromo iniciales efectivamente disminuyeron en comparación de las concentraciones iniciales. Al observar las placas verificamos que las grietas y los grumos al parecer no afectan la funcionalidad de la placa. En la comparación de la microscopia de los depósitos se observa la formación de grumos blancos en las placas una vez que completaron el proceso de cinética, se puede apreciar en las zonas uniformes y los bordes de las grietas.

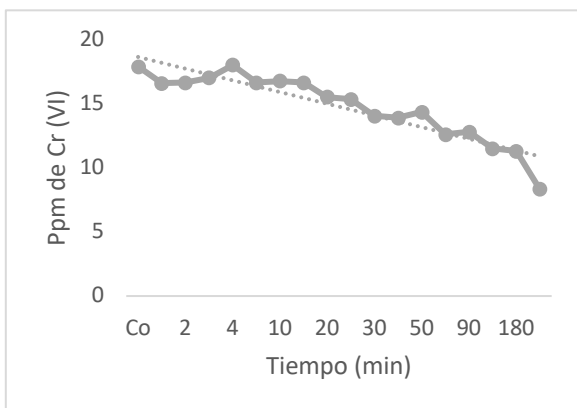


Figura 6. Curva de decaimiento en la concentración de Cr VI en la Placa A1

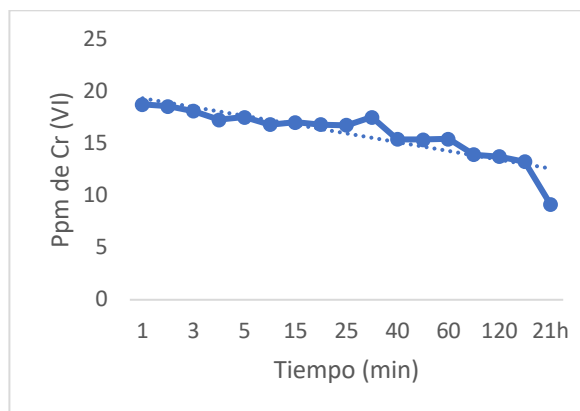


Figura 7. Curva de decaimiento en la concentración de Cr VI en la Placa D2

Con el análisis por espectroscopia UV-Vis se observó que disminuyó la concentración del Cr VI (ver Figura 6 y 7) considerablemente desde el minuto 1 hasta que finalizó el proceso. Para la placa A1 en el 1er minuto tenía un %R del 7.37% y finalizó con un 53.50% después de 1 día, por otro lado, la placa D1 al minuto de iniciar tenía un %R de 4.72%, después de las 24 horas culminó con 53.47% de remoción. Para ambas placas se removió más del 50% del cromo pasadas las 24 horas.

En la comparación de la microscopia de las placas se observa la formación de grumos blancos en las placas una vez que completaron el proceso de cinética, se puede apreciar en las zonas uniformes y los bordes de las grietas.

Con los barridos de los colorantes (ver Figura 8, 9 y 10) se determinó el pico en donde se encontraba la señal del colorante, posteriormente con las curvas de calibración obtuvimos la concentración de cada alícuota tomadas durante las 4 horas, con las cuales calcularemos el porcentaje de remoción, cuyos datos se muestran en las Tablas 1, 2 y 3.

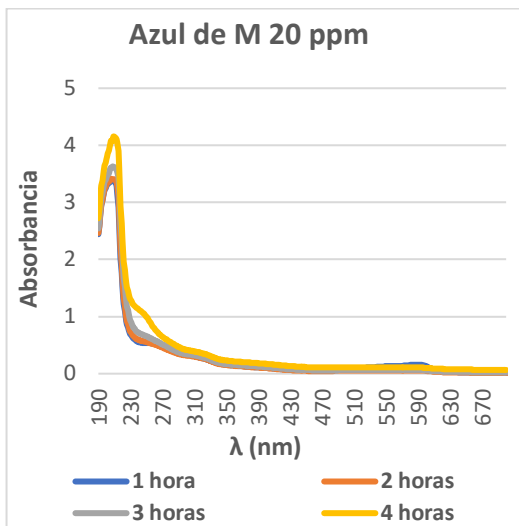


Figura 8. Barrido del GP con el Azul de M

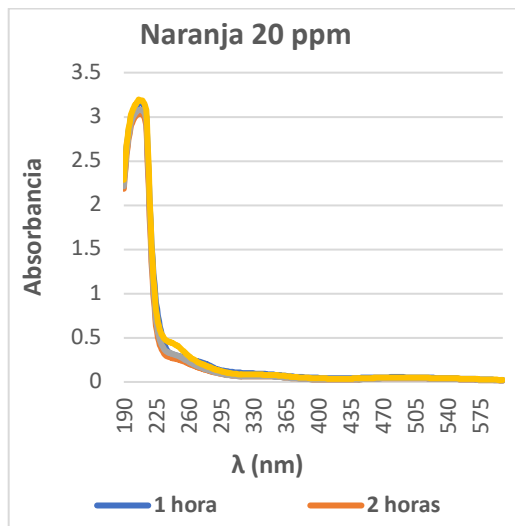


Figura 9. Barrido del GP con el Naranja 16

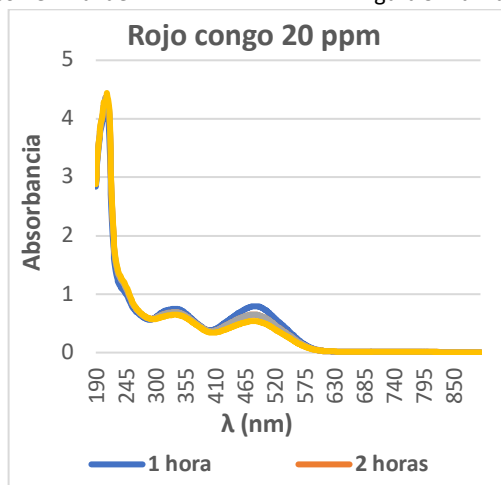


Figura 10. Barrido del GP con el Rojo Congo

Según los resultados obtenidos se aprecia que hay un mayor porcentaje de remoción en la segunda y tercera hora para el azul de metileno y para el naranja, con los cuales al final de las 4 horas el porcentaje de remoción fue del 89%, lo cual quiere decir que los geopolimeros a base de metacaolin tienen un potencial uso como adsorbentes para los colorantes.

Tabla 1. %R del Azul de M. después de estar en contacto con los GP's

Azul de metileno 20 ppm		
590 nm	Conc.	%R
1 hora	3.22	83.89
2 horas	1.20	94.02
3 horas	1.32	93.41
4 horas	2.17	89.16

Tabla 2. %R del Naranja 16 después de estar en contacto con los GP's

Naranja 20 ppm		
493 nm	Conc.	%R
1 hora	2.32	88.41
2 horas	1.85	90.77
3 horas	1.85	90.77
4 horas	2.15	89.27

Tabla 3. %R del Rojo congo después de estar en contacto con los GP's

Rojo Congo 20 ppm		
500 nm	Conc.	%R
1 hora	18.20	9.01
2 horas	14.74	26.31
3 horas	14.74	26.31
4 horas	12.25	38.73

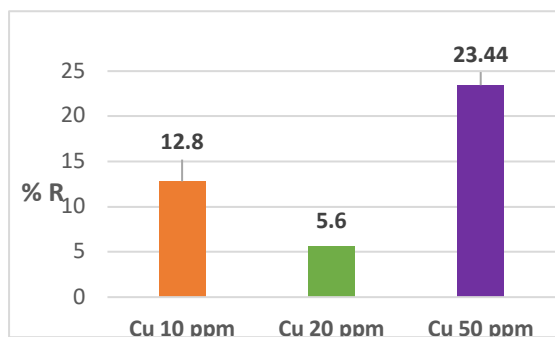


Figura 11. Gráfica de %R de las soluciones de Cobre después de 1 hora

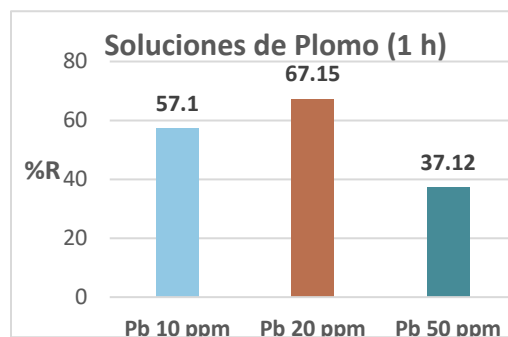


Figura 12. Gráfica de %R de las soluciones de Plomo después de 1 hora

Como se puede observar en las Figuras 11 y 12 todos los porcentajes de remoción son diferentes para cada una de las soluciones tanto de cobre como de plomo, esto debido a que la adsorción de metales es influenciada por el pH del medio, ya que a mayor número de ligandos rodeando un catión metálico, mayor será su radio iónico y su volumen, convirtiendo al catión en una especie estéricamente impedida para una eficiente interacción con la superficie del adsorbente. A altos valores de pH, la concentración de iones hidroxilo aumenta en la solución y es capaz de formar complejos que disminuyan su carga neta, disminuyendo también su afinidad con el adsorbente. Por lo que al no controlar el pH en la experimentación se ve la variación en los resultados y no se alcanzaron valores altos de remoción.

Sin embargo, es más evidente el porcentaje de remoción en las soluciones de plomo en comparación a las del cobre, ya que para 10 ppm el %R es de 12.8% para el Cu y para el Pb es de 57.1% teniendo una diferencia de 44.3% entre estas dos cinéticas, mientras que para 20 ppm el %R es de 5.6% para el Cu y para el Pb es de 67.15% teniendo una diferencia de 61.55%, y por último para 50 ppm el %R es de 23.44% para el Cu y para el Pb es de 37.12% teniendo una diferencia de 13.68% entre estas dos cinéticas. Haciendo la comparativa es más fácil distinguir que en general el GP adsorbió más la solución de Plomo, esto debido a la relación masa/carga, ya que a una gran masa involucra tener un volumen adecuado que genera una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, se reducen las repulsiones electron-electron entre el adsorbente y adsorbato. El ion de mayor peso atómico será mejor y más eficientemente adsorbido en comparación de los demás, debido a su acidez, por lo que su interacción con pares de electrones libres del adsorbente será favorecida.

En la Tabla 4, podemos observar las lecturas en el experimento de la columna para la muestra cuatro. Las lecturas se realizaron de un intervalo de cero a 60 minutos y podemos ver en la segunda columna arrojada por el equipo de ultravioleta utilizando la ecuación de la curva proporcionada por la curva de calibración se calculó la concentración posterior a esto se realizaron los cálculos del factor de dilución, con el fin de conocer la concentración real presente en las muestras podemos ver claramente que nuestra concentración inicial es de 50.67 ppm mientras que la concentración final es de 15.92 ppm.

Tabla 4. Lectura de la muestra 4 montada en la columna cargado con alúmina de 0 - 60 minutos

MUESTRA	ABSORBANCIA	CONCENTRACION	FD	CONCENTRACION REAL
m4 INI	-0.16	4.99	10.15	50.67
m4 3	-0.09	3.50	9.85	34.52
m4 10	-0.12	4.02	10.39	41.78
m4 15	-0.17	4.02	8.89	35.76
m4 20	-0.06	2.87	7.92	22.76
m4 25	-0.10	3.77	8.81	33.26
m4 30	-0.10	3.62	8.72	31.56
m4 40	-0.09	3.41	9.28	31.67
m4 50	-0.03	2.11	9.94	20.96
m4 60	-0.006	1.54	10.30	15.92

Al iniciar la prueba teníamos una temperatura de 28 °C con un pH de 8, posterior a esto desde los 3 hasta los 60 minutos el pH se mantuvo en 9 en un intervalo de temperatura de 28 a 31°C. Finalmente, el porcentaje de remoción de Flúor en esta curva queda como: 68.58%. Este valor, se obtuvo de la fórmula:

$$\%R = \frac{C_i - C_F}{C_i} \times 100$$
 (ver Figura 5).

Tabla 5. %R a diferentes concentraciones de fluor

MUESTRA	%R
100 PPM	48.53
50 PPM	60.72
20 PPM	68.18
10 PPM	72.61
5 PPM	75.54

Podemos observar que, entre menos concentración, mayor porcentaje de remoción hay. El primer día que se dejaron estas muestras presentaban pH de 8 pero los días posteriores subieron a 9 y ahí se mantuvieron. La temperatura se mantuvo constante en 34 °C.

Conclusiones

Se pueden concluir que los materiales propuestos son una alternativa con un potencial para la remoción de contaminantes de los efluentes acuáticos, debido a que se obtiene la síntesis por diversas rutas de los materiales, además que los resultados mostrados indican la reducción progresiva de los contaminantes estudiados, en este caso: Cr (VI), Pb, Cu, F, y colorantes textiles, logrando porcentajes finales de remoción de hasta 73% comparados con las concentraciones iniciales.

Bibliografía/Referencias

- [1] Rueda, E. M. S., Landazuri, P., & Loango, N. (2017). Remoción de cromo hexavalente de aguas residuales con microorganismos adaptados a medios ricos en cromo. *Revista de La Asociación Colombiana de Ciencias Biológicas*, 1(29), ículo-Páginas.
- [2] Picazo-Rodríguez, N.G; Soria-Aguilar, M.J; Carrillo-Pedroza, F.R; Martínez-Luévanos, A; González-Zamarripa, G; Guajardo-Castillo, M.E. (2014). Remoción de Cromo usando como adsorbente residuos industriales. *CienciAcierta: Revista científica, tecnológica y humanística. Universidad Autónoma de Coahuila*. Pp. 26-28.
- [3] Montiel-Carrillo, A. P; Alvarez-Rivera, K. Y; Jacobo-Azuara, A; González-Guerra, G. M; Pérez-Rodríguez, R. Y. (2022). Síntesis y caracterización de compositos a base de polisiloxanos y organoarcillas para su posible aplicación en la remoción del cromo hexavalente. *Revista: Naturaleza y Tecnología. Universidad de Guanajuato*. Pp.
- [4] Cortazar-Martínez, A; Coronel-Olivares, C; Escalante-Lozada, A; González-Ramírez, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica: Boletín científico de la escuela preparatoria no. 4. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*. Pp.
- [5] Oré-Jiménez, F; Lavado-Meza, C; Bendezú-Montes, S. (2015). Biosorción de Pb (II) de aguas residuales de mina usando el marlo de maíz (Zea mays). *Revista de la Sociedad Química del Perú*. Vol. 81. No. 2. Lima, Perú. Pp. 122-134. Recuperado en 23 de julio de 2023, de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2015000200005&lng=es&tlng=es.
- [6] Rodríguez-Gámez, O; Pérez-Macías, R; Aguilera-Rodríguez, I; Pérez-Silva, R. M; Abalos-Rodríguez, A. (2020). Remoción de cobre de aguas contaminadas empleando ramnolípidos. *Revista Cubana de Química*, Vol. 32. No.3. 511-526. Epub 03 de diciembre de 2020. Recuperado en 23 de julio de 2023, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212020000300511&lng=es&tlng=es.
- [7] Rosen, J., et al. (2013). Spectrophotometric Automated Nitrate and Dissolved nutrients System (SPANDS) for Seawater Observations. *Limnology and Oceanography: Methods*, 11(8), 425-434.
- [8] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S. E. van de Zee, and C. J. Ritsema, "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management," *International Soil and Water Conservation Research*, vol. 3, pp. 57–65, 2015.
- [9] Pérez-López, R., et al. (2015). Análisis de la fluorosis dental en la población de Guanajuato, México. *Revista Estomatológica Herediana*, 25(2), 111-117.
- [10] Davidovits, J., 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* 37, 1633–1656.
- [11] C. Reeb, C. Pierlot, C. Davy, and D. Lambertin, "Incorporation of organic liquids into geopolymer materials - a review of processing, properties and applications," pp. 7369–7385, 2021.
- [12] Davidovits, J. Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis* 35, 429–441 (1989).
- [13] Davidovits, J. (2008) *Geopolymer Chemistry and Applications*. Geopolymer Institute, Saint-Quentin, 2nd ed.