

Removal of cadmium and chromium using activated carbons developed from lignocellulosic residues.

J. de Celis, Dr. Ing.¹, M. N. Piol, Dra.², A. Saralegui, Dra.³, N. Caracciolo, Dr. Ing.⁴ y S. P. Boeykens, Dra.⁵
¹⁻⁵Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuiSiHe), Laboratorio de Química Ambiental. Paseo Colón 850 CABA. jdecelis@fi.uba.ar, mpiol@fi.uba.ar, asaralegui@fi.uba.ar, ncaracciol@fi.uba.ar y sboeyke@fi.uba.ar

Abstract– The agro-industrial production of peanuts in the Argentine Republic covers 3% of world demand. The planted area exceeds 400000 Ha and is carried out, mainly, in the Province of Córdoba. This generates a large amount of waste, with the shell being the main waste. In the present work, a sample of activated carbon is developed from peanut shell by chemical activation. The activating agent used was orthophosphoric acid and the carbonization of the sample was carried out in a self-generated atmosphere at a temperature of 450°C. The study of the textural characteristics of the prepared activated carbon presented an extensive specific surface area BET (1253 m² / g) and a large development of the pore structure with a total volume of 1.01 cm³ / g. The morphological study, using SEM micrographs, allowed to visualize the pronounced porosity of the material. From the analysis of the pore size distribution it was determined that the carbonaceous material is of the mesoporous type. The performance of activated carbon in the adsorption of Cr(VI) and Cd(II) in batch processes was studied. The results showed that the adsorbent material developed presented a good performance in the removal capacity of both contaminants.

Keywords– Activated Carbon, Adsorption, Chromium, Cadmium.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

Remoción de cadmio y cromo empleando carbones activados desarrollados a partir de residuos lignocelulósicos.

J. de Celis, Dr. Ing.¹, M. N. Piol, Dra.², A. Saralegui, Dra.³, N. Caracciolo, Dr. Ing.⁴ y S. P. Boeykens, Dra.⁵
¹⁻⁵Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuiSiHe), Laboratorio de Química Ambiental. Paseo Colón 850 CABA. jdecelis@fi.uba.ar, mpiol@fi.uba.ar, asaralegui@fi.uba.ar, ncaracciolo@fi.uba.ar y sboeyke@fi.uba.ar

Resumen– La producción agroindustrial de maní en la República Argentina cubre el 3% de la demanda mundial. La superficie sembrada supera las 400000 Ha y se lleva a cabo, principalmente, en la Provincia de Córdoba. Esto genera una gran cantidad de residuos, siendo la cáscara el principal desecho. En el presente trabajo, se desarrolla una muestra de carbón activado a partir de cáscara de maní mediante activación química. El agente activante empleado fue el ácido ortofosfórico y la carbonización de la muestra se llevó a cabo en atmósfera autogenerada a una temperatura de 450°C. El estudio de las características texturales del carbón activado preparado presentó una extensa área superficial específica BET (1253 m²/g) y un gran desarrollo de la estructura de poros con un volumen total de 1,01 cm³/g. El estudio morfológico, mediante micrografías SEM, permitió visualizar la pronunciada porosidad del material. A partir del análisis de la distribución de tamaño de poro se pudo determinar que el material carbonoso es del tipo mesoporoso. Se estudió la performance del carbón activado en la adsorción de Cr(VI) y Cd(II) en procesos batch. Los resultados evidenciaron que el material adsorbente desarrollado presentó una buena performance en la capacidad de remoción de ambos contaminantes.

Keywords– Carbón Activado, Adsorción, Cromo, Cadmio.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo humano ha introducido cambios en los hábitats naturales con consecuencias no deseadas y, en algunos casos, irreversibles. Una de ellas es la contaminación del agua con iones de metales pesados, que constituye un problema muy grave en todo el mundo. En ese sentido, el cadmio y el cromo se consideran contaminantes ambientales de alta prioridad. La mayor parte del cadmio utilizado actualmente se obtiene como subproducto de la fundición de minerales de zinc, plomo o cobre. También, se utiliza en la fabricación de pigmentos y baterías y en las industrias de los procesos de recubrimiento metálico y de los plásticos. El cadmio es uno de los metales pesados más prevalentes y con mayor toxicidad ambiental; peces, plantas y animales absorben cadmio del medio ambiente. La dosis de referencia (DdR) para el cadmio en el agua potable es de 0.0005 miligramos por kilogramo y día (mg/kg/día) y la DdR para la exposición alimentaria al cadmio es de 0.001 mg/kg/día; ambas se basan en una proteinuria significativa en seres humanos [1].

El uso del cromo está muy extendido en el acabado de metales, el curtido del cuero, la galvanoplastia, las industrias textiles y la preparación de cromatos. Se encuentra de forma natural en las rocas, el suelo y los animales. Presenta diferentes estados de oxidación, siendo el cromo trivalente y el hexavalente los predominantes en el medio ambiente [2]. El Cr(III) es un nutriente esencial para el cuerpo humano, ya que interviene en el mantenimiento de los lípidos, la insulina y participa en el metabolismo de la glucosa [3]. Su carencia puede provocar diabetes. Además, está presente en verduras, frutas y carnes. El cromo hexavalente tiene una mayor toxicidad en comparación con su forma trivalente, ya que puede ser adsorbido en mayor proporción por las células y los sistemas biológicos. La elevada toxicidad del cromo radica en su capacidad para oxidarse y formar radicales libres, lo que tiene un efecto cancerígeno [4]. Por este motivo, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) lo clasificó en el Grupo 1 para los seres humanos. Además, su inhalación prolongada provoca problemas respiratorios como asma, bronquitis y neumonía. El contacto dérmico provoca alergias y dermatitis [5]. La dosis de referencia (DdR) para el Cr(VI) es de 0.003 mg/kg/d, basada en la exposición a la que no se observaron efectos en ratas expuestas al cromo en el agua potable [6].

La producción de carbón activado (CA) a partir de desperdicios sólidos es una de las soluciones más amigables con el ambiente para el reciclaje de estos desperdicios ricos en carbono. Debido a su gran estabilidad química, extensa porosidad y variabilidad de propiedades superficiales, el carbón activado posee amplias aplicaciones en diversas áreas, sobre todo en remediación ambiental. Además, la estructura porosa del CA es la propiedad más importante para su aplicación en procesos de adsorción. Dentro de este contexto, se decidió realizar el presente trabajo donde se detalla la preparación de CA a partir de un desperdicio sólido como es la cáscara de maní, se analizan sus propiedades texturales, morfológicas, químicas y su capacidad de remoción de Cd(II) y Cr(VI).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

- Preparación de las muestras de Carbón Activado

El CA se preparó utilizando como precursor, cáscara de maní acondicionada de forma tal que el tamaño promedio de

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

las partículas sea inferior a los 0.5 mm. El CA se obtuvo mediante un proceso de activación química, impregnando el precursor con solución de ácido ortofosfórico (H₃PO₄) al 50% m/m, en una relación en masa ácido/precursor de 2. El precursor impregnado fue pre-tratado en estufa a 110 °C durante 2 horas. Luego, se somete el material pre-tratado a un proceso de carbonización mediante una rampa de calentamiento de 3°C/min en una mufla, hasta alcanzar una temperatura final de 450°C. Esta temperatura se mantuvo durante una hora. La operación de síntesis del CA se lleva a cabo en la propia atmósfera que se genera en los procesos térmicos (deshidratación, desprendimiento de volátiles y productos de la carbonización de la materia prima a mayores temperaturas). Por esta razón, la operación se designa como en condiciones de atmósfera autogenerada.

Posteriormente, el CA obtenido se procedió a su lavado y secado, para ser empleado en procesos de adsorción.

- Caracterización de las muestras de Carbón Activado:

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante la determinación de las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C, empleando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 y se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p₀ = 0.99). También se utilizó la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) más el software provisto por Micromeritics, para la estimación de la distribución de porosidad. Los cálculos realizados se han aplicado con éxito a isotermas obtenidas para carbones activados [7]. La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

Las distintas funcionalidades orgánicas más comunes, presentes usualmente en la superficie de los carbones activados, se pueden identificar mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se procedió a la caracterización de las funcionalidades superficiales del CA después y antes de su uso en la adsorción de Cd(II). Los espectros se registraron utilizando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS5, por Reflectancia Total Atenuada (ATR) dentro del rango de números de onda de 500-4000cm⁻¹.

- Ensayos de adsorción de Cr(VI) y Cd(II):

Para analizar la capacidad del CA en la adsorción de ambas especies, se realizaron ensayos batch con agitación continua durante 24 horas, a temperatura ambiente y en un rango de pH de 4.8 a 5.3. Se emplearon dosis fijas de CA de 0.1 g por cada 100 ml de solución contaminante, y se varió la concentración inicial del soluto en condiciones de pH y equilibrio pre-establecidas. Para el estudio de la Isoterma de adsorción se emplearon soluciones de concentración inicial de Cr(VI) en el rango de 5 a 50 ppm, mientras que para las de

Cd(II) el rango fue de 0.5 a 6 ppm. La concentración del cromo hexavalente en el equilibrio (C_e) se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a λ= 540 nm, mientras que las concentraciones de las soluciones de Cd(II), inicial y final, se llevó a cabo en un equipo de Absorción Atómica de llama (GBC XplorAA).

La capacidad de adsorción q_e (mg de contaminante/g de adsorbente) en función de la concentración de adsorbato presente en la solución cuando se alcanza el equilibrio termodinámico, C_e (ppm) se describe a continuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

donde: C₀ representa la concentración inicial de la solución modelo contaminante en ppm, m representa la dosis de CA en gramos y V el volumen de la solución empleado en el ensayo en litros.

A partir de los datos experimentales obtenidos se procedió a representar la isoterma de equilibrio para cada especie contaminante empleando métodos no lineales. Para ello, se emplearon los modelos de Langmuir, Freundlich y el denominado Langmuir-Freundlich.

El modelo de Langmuir [8] se representa por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2)$$

donde: K_L es la constante de equilibrio vinculada a la relación entre las velocidades de adsorción y de desorción, q_m representa la máxima cantidad de adsorbato en la superficie cuando este cubre una monocapa en los sitios de adsorción.

A continuación se presenta el modelo de Freundlich [9].

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

donde: k y n son constantes características del modelo estudiado. k es función de la energía de adsorción y de la temperatura. Permite estimar la capacidad de adsorción. Por otro lado, n determina la intensidad de adsorción adsorbente-adsorbato y permite determinar si la adsorción se ve favorecida. Un valor de n > 1 describe una adsorción favorable, mientras que n = 1 caracteriza la adsorción del tipo lineal y n < 1 describe las situaciones desfavorables de adsorción.

El modelo de tres parámetros denominado Langmuir-Freundlich [10] y también conocido como modelo de Sips se expresa a continuación:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_{LF} \cdot C_e^{1/n_{LF}}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^{1/n_{LF}}} \quad (4)$$

donde: K_{LF} y n_{LF} son las constantes del modelo propuesto, que puede representar la saturación a altas concentraciones y la isoterma de Freundlich a bajas concentraciones.

La bondad del ajuste de los modelos propuestos respecto a los valores empíricos queda generalmente evaluada en términos del coeficiente de correlación R^2 y la desviación típica normalizada $\Delta q_e\%$. La desviación porcentual entre los valores experimentales y los predichos para cada modelo se ha calculado mediante la siguiente expresión [11]:

$$\Delta q_e = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum [(q_{e(exp)} - q_{e(pred)}) / q_{e(exp)}]^2}{N}} \quad (4)$$

donde: $q_{e(exp)}$ representa el valor experimental de la capacidad de adsorción, $q_{e(pred)}$ es la capacidad de adsorción estimada por el modelo empleado y N es el número de mediciones. Cuanto menor sea $\Delta q_e\%$ entonces mejor será el ajuste realizado.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Caracterización Textural

En la Fig 1, se representa la isoterma de adsorción y desorción de N_2 (-196°C) obtenida para la muestra de CA preparada.

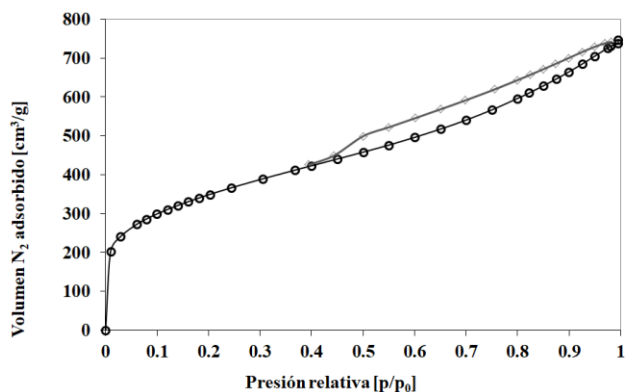


Fig. 1 Isotermas de adsorción y desorción de N_2 (-196 °C) de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

La isoterma obtenida para la muestra indicaría, características intermedias entre las de tipo I y IV según IUPAC. La forma de las mismas sugiere que las matrices porosas de este carbón activado están conformadas por microporos (menores a 2 nm), y mesoporos (entre 2 y 50 nm). En estas condiciones de preparación se observa un elevado desarrollo de poros y una importante superficie específica tal como se exhibe en la Tabla I. En la misma se presentan los resultados obtenidos del área superficial específica (S_{BET}) y el volumen total de poros (V_T).

TABLA I: Propiedades texturales de las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada

S_{BET} [m^2/g]	V_T [cm^3/g]
1253	1.01

Se puede observar la elevada superficie específica y el gran volumen total de poro del CA preparado. Esto se debería al aporte significativo de los poros comprendidos entre 1,5 nm y 10 nm. A la temperatura de carbonización de 450°C se favorecería el desarrollo de estructuras mesoporosas. El tratamiento térmico a altas temperaturas provoca la contracción de la estructura, que comenzaría a temperaturas próximas a los 450°C. Esta contracción sería, principalmente, a costa de la disminución de la microporosidad [12].

El incremento del área superficial en función del diámetro de poros (Distribución de porosidad calculada a partir de DFT Original) para la muestra de CA se muestra en la Fig 2.

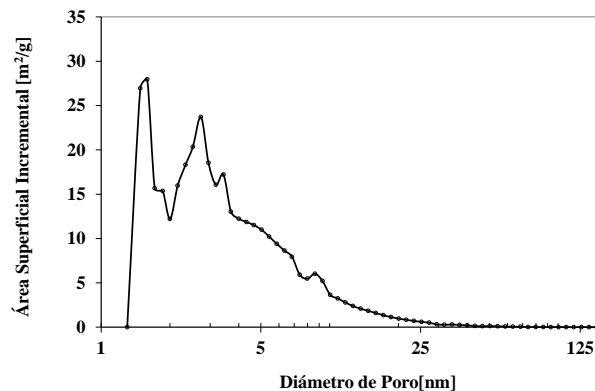


Fig 2 Área Superficial Incremental en función del diámetro de poro de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

En la misma se pueden destacar dos regiones bien marcadas. La primera se corresponde con el desarrollo de microporos entre 1,5–2 nm. La segunda zona la comprendida en el entorno de los 3 nm. Además, se puede apreciar un importante desarrollo de poros pequeños en el rango de los 4 a 10 nm. Estos últimos indicarían el desarrollo de mesoporos en las condiciones de preparación de la muestra. Los espectros de FT-IR permiten el análisis de los efectos del proceso de preparación sobre las funcionalidades superficiales desarrolladas y aquellos correspondientes al proceso de adsorción, se presentan en la Fig 3.

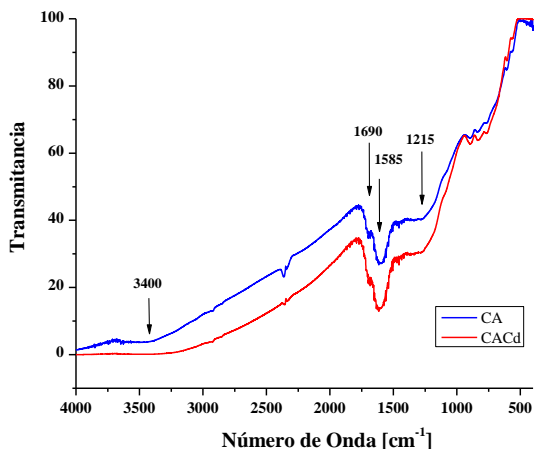


Fig. 3. Espectros FT-IR de los carbones activados preparados en atmósfera autogenerada (CAA) y usado en la remoción de Cd(II).

Los espectros para las muestras CA y CACd muestran bandas de absorción entre los 500 y 850 cm^{-1} , características de la flexión simétrica fuera del plano del enlace C-H, propias de grupos alifáticos sustituidos en anillo aromático [13-15]. La banda de absorción localizada en la región comprendida entre los 1000 y 1240 cm^{-1} se asigna a vibraciones de estiramiento en el plano de la unión P = O, en enlaces de ésteres fosfatos, a enlaces O — C, en estructuras P — O — C, y a uniones del tipo P = OOH. La banda centrada en 1215 cm^{-1} también se asigna a estructuras conformadas por ésteres de fosfato y celulosa [12]. Una segunda banda de absorción, entre los 1400 y 1750 cm^{-1} , se asigna preferentemente a grupos carboxílicos, quinonas, dicetona, cetoéster y cetoenol. Los espectros de ambas muestras, CA original y usado en la remoción de Cd presentan una banda de absorción desarrollada en la región entre los 1550 – 1650 cm^{-1} , debido al estiramiento del enlace C=C en anillos aromáticos realizado por grupos funcionales polares [14-17]. Todas las señales mencionadas no parecen verse afectadas por el proceso de adsorción de cadmio.

Sin embargo, la banda registrada en el rango de 3200 a 3600 cm^{-1} , que indican la presencia de grupos hidroxilo (-OH), pertenecientes a alcoholes, fenoles y a agua quimisorbida, presentan una marcada diferencia [15,16,18,19]. Estos resultados indicarían que estos grupos tomarían parte en la remoción de Cd.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para el carbón se muestra en la Fig 4.

Las características morfológicas detectadas para estas muestras sugieren, que los cambios que se producen estarían vinculados con cambios químicos en la estructura. Estas reacciones son acompañadas por transformaciones químicas que incluyen la deshidratación, degradación y condensación, conduciendo a la reducción del peso molecular. En la micrografía se puede apreciar el pronunciado desarrollo de la estructura de la matriz porosa en clara concordancia con los

resultados presentados anteriormente. Se exhiben muy claramente los macroporos y mesoporos generados en el proceso de activación.

Los resultados de los ensayos experimentales de adsorción de cadmio y cromo para la muestra de CA, y los modelos que permiten representar las isotermas de equilibrio presentadas anteriormente, se presentan en la Fig 5. En cada caso se representa la cantidad de Cd(II) y de Cr(VI) adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (q_e), en función de la concentración de equilibrio de la especie contaminante en solución (C_e), expresada en ppm.

En primera instancia, se puede apreciar, en términos relativos, una mayor remoción de cromo hexavalente que de cadmio, teniendo en cuenta las concentraciones iniciales diferentes empleadas para cada ensayo de adsorción. Esta situación está vinculada a las características de los grupos funcionales superficiales desarrolladas durante el proceso de preparación.

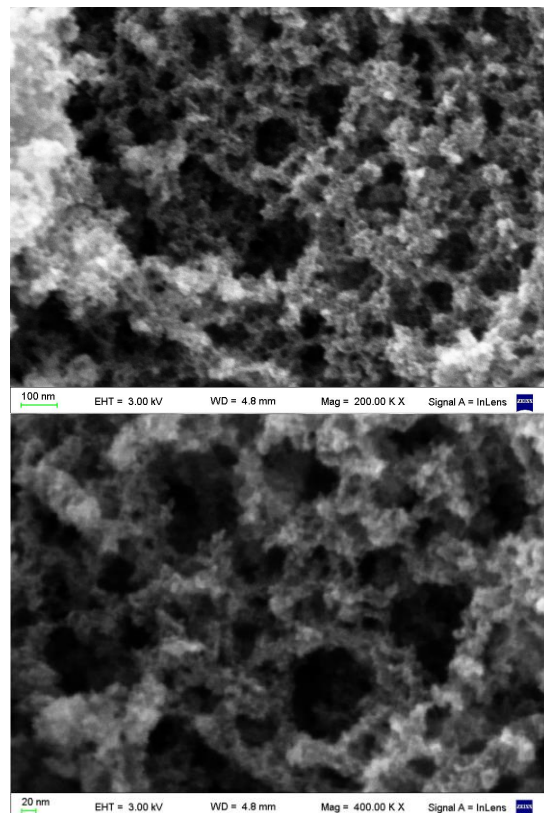


Fig 4 Micrografías SEM de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

El método de preparación favorece el desarrollo de una superficie con grupos funcionales ácidos, por encima de aquellos con características básicas [20]. Las funcionalidades oxigenadas ácidas, incluyen grupos carboxílicos, lactonas y fenoles. Las propiedades básicas se atribuyen a estructuras similares al cromo y del tipo γ -pirona s [21,22].

El contenido de estos grupos con características básicas sería marcadamente inferior a los de características ácidas y favorecerían la adsorción de cationes metálicos. Mientras que los grupos oxigenados (fenoles y grupos carboxílicos) promueven la adsorción de moléculas polares o con carga. Estos grupos juegan un papel como donantes de electrones en la solución y serían responsables de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) [23]. En concordancia, Liu y colaboradores sugirieron que el cromo hexavalente puede adsorberse simultáneamente en el CA por un mecanismo de intercambio iónico, seguido probablemente por un mecanismo de oxidación del CA [24]. Además, el incremento de la temperatura en el proceso de activación química genera el aumento de la acidez superficial de los carbones activados [25].

En la Tabla II se presentan los resultados correspondientes al ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cd(II) y Cr(VI) para los modelos de isoterma propuestos.

TABLA II: Parámetros de los Modelos de Isotermas de Adsorción de Cd(II) y Cr(VI) empleando CA como adsorbente.

Modelo	Cd(II)	Cr(VI)
Ecuación de Freundlich		
k	0.502	5.427
n	4.35	2.93
R^2	0.905	0.951
$\Delta q_e\%$	11.2	3.3
Ecuación de Langmuir		
q_{max}	0.772	19.08
K_L	1.90	0.221
R^2	0.922	0.950
$\Delta q_e\%$	10.3	21.9
Ecuación de Langmuir-Freundlich		
q_m	0.738	19.00
K_{LF}	2.22	0.312
n	0.84	1.22
R^2	0.909	0.951
$\Delta q_e\%$	10.5	14.6

Todos los modelos de isotermas empleados para representar los datos experimentales de la adsorción de Cd(II), muestran un desvío importante teniendo en cuenta los parámetros estadísticos utilizados para analizar la bondad de los ajustes. La isoterma de Langmuir parecería representar mejor el proceso de adsorción en el equilibrio a la temperatura de estudio. El modelo combinado de Langmuir-Freundlich, también, muestra una representación parecida. Ambos modelos, permiten explicar el proceso de adsorción a mayores concentraciones de equilibrio más adecuadamente que el modelo de Freundlich.

Para el proceso de remoción de cromo hexavalente, la situación es diferente. La isoterma de Freundlich modela mejor el comportamiento evidenciado experimentalmente. Se podría sugerir que el mecanismo de adsorción no ocurre preponderantemente formando una monocapa, y que más de un sitio estaría participando del proceso de remoción dado que este modelo plantea una distribución de energía no uniforme para los sitios activos.

IV. CONCLUSIONES

El carbón activado obtenido a partir de cáscara de maní presentó una elevada superficie específica y un desarrollo importante de la estructura porosa, especialmente, del tipo mesoporosa. Estas características texturales y morfológicas lo hacen apto para su utilización en la adsorción de cromo hexavalente y de Cd(II); los resultados indican un mejor rendimiento en la remoción del Cr(VI).

El proceso de adsorción de cadmio fue modelado un poco mejor aplicando el modelo de Langmuir. La bondad del ajuste registrado para este modelo (y los otros utilizados) exigiría pronunciar el estudio para clarificar el mecanismo y cuáles sitios son relevantes para la remoción de Cd(II). Sin embargo, se puede inferir que aquellos que presentan grupos-OH podrían ser relevantes.

Los resultados del modelado de la isoterma de adsorción de Cr(VI) establecieron que el modelo de Freundlich es más

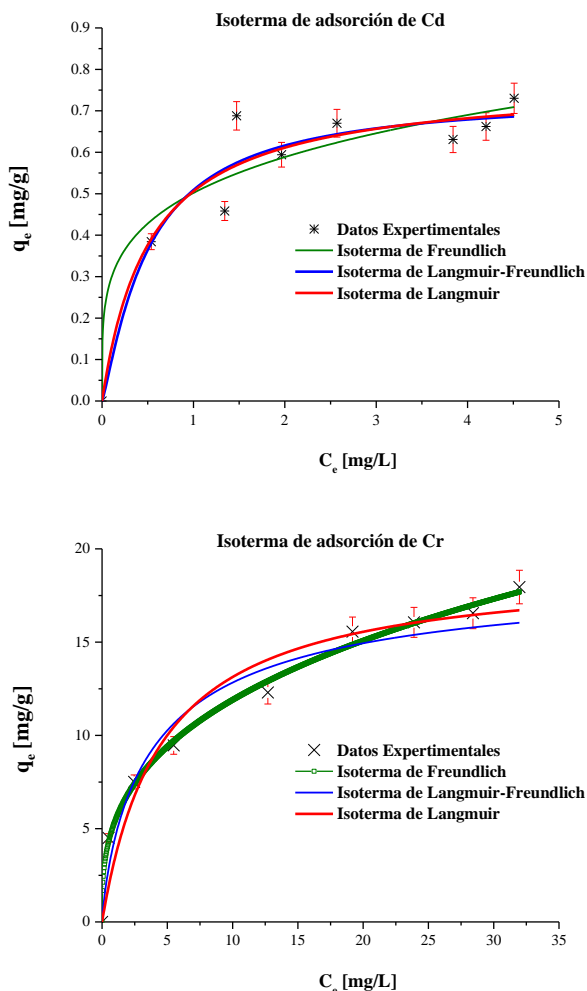


Fig 5 Resultados experimentales y representación de los Modelos de Isotermas de adsorción para el Cd(II) y el Cr(VI) empleando CA desarrollado a partir de cáscara de maní.

adecuado. Esto estaría indicando que la distribución de energías para los sitios de adsorción sería más del tipo exponencial que de características uniformes, asumido en el desarrollo de Langmuir. Por lo tanto, es probable que algunos sitios de alta energía del CA adsorban el cromo muy fuertemente.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad de Buenos Aires (UBACyT 20020190100323BA - 20020190200302BA - PIDAE Nro 38/2022) por el financiamiento y a la empresa “El Moringuero” por la provisión de residuos de moringa.

VI. REFERENCIAS

- [1] US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015) Toxicological Profile for Cadmium. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=48&tid=15>
- [2] Kotaš, J., & Stasicka, Z. J. E. P. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 107(3), 263-283.
- [3] Martone, N., Rahman, G. M., Pamuku, M., & Kingston, H. S. (2013). Determination of chromium species in dietary supplements using speciated isotope dilution mass spectrometry with mass balance. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(41), 9966-9976.
- [4] Abadin, H., Fay, M., Ingerman, L., Tencza, B., Yu, D., & Wilbur, S. B. (2012). Toxicological profile for chromium.
- [5] Dayan, A. D., & Paine, A. J. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology*, 20(9), 439-451.
- [6] US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015) Toxicological profile for chromium. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=62&tid=17>
- [7] Landers, J., Gor, G. Y., & Neimark, A. V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437, 3-32.
- [8] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [9] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
- [10] Cooney, D. O. (1999). Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. INC., Boca Raton, Florida, USA.
- [11] Singh, R. K., Kumar, S., Kumar, S., & Kumar, A. (2008). Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 523-535.
- [12] Solum, M. S., Pugmire, R. J., Jagtoyen, M., & Derbyshire, F. (1995). Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, 33(9), 1247-1254.
- [13] Buczek, B., Biniak, S., & Świątkowski, A. (1999). Oxygen distribution within oxidised active carbon granules. *Fuel*, 78(12), 1443-1448.
- [14] Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., & Świątkowski, A. (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 35(12), 1799-1810.
- [15] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, 40(9), 1493-1505.
- [16] Fanning, P. E., & Vannice, M. A. (1993). A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, 31(5), 721-730.
- [17] Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Ekinci, E., Yardim, F., & Minkova, V. (2000). Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural. *Carbon*, 38(15), 2069-2075.
- [18] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. (2007). Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, 45(10), 1941-1950.
- [19] Toles, C. A., Marshall, W. E., & Johns, M. M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon*, 37(8), 1207-1214.
- [20] Pellegrini J., Toffolo S., Romero E., Apesteguy J, de Celis J.P. (2020). Adsorption of Cr(VI) on activated carbon from nutshell: Analysis and Prediction via Traditional and Machine-Learning Models. 2nd Latin American Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems (SDEWES). Facultad Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.
- [21] Garten, V. A., Weiss, D. E., & Willis, J. B. (1957). A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. II. The chromene-carbonium ion couple in carbon. *Australian Journal of chemistry*, 10(3), 309-328.
- [22] Boehm, H. P., & Voll, M. (1970). Basis surface oxides on carbon. *Carbon*, 10(8), 227-240.
- [23] Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2004). Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54(7), 951-967.
- [24] Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., & Wang, H. L. (2007). Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 315-319.
- [25] Obregón-Valencia, D., & del Rosario Sun-Kou, M. (2014). Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea* L.). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2280-2288.