

# Producción y caracterización de carbón activado usando vaina de frijol: extracción de $\text{Cd}^{2+}$ en solución acuosa

Alejandro Ehécatl Correa Cerón

Facultad de Ciencias Químicas, UANL

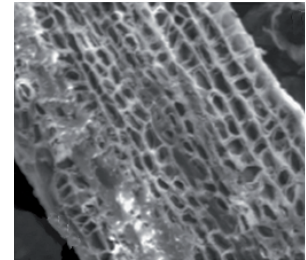
Leonardo Chávez Guerrero

CIIDIT, FIME-UANL

leonardo.chavezgr@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*En el presente trabajo se reporta la producción de carbón activado utilizando vaina de frijol (*Phaseolus vulgaris*). El tratamiento térmico de la vaina se lleva a cabo a 270 °C en atmósfera de Ar, seguido de activación química usando  $\text{HNO}_3$ . El material se caracterizó mediante análisis termogravimétricos (TGA), espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX). Los estudios de sorción del  $\text{Cd}^{2+}$  se llevaron a cabo a diferentes concentraciones, con el fin de determinar la eficiencia de los materiales. La capacidad de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  fue 11, 60 y 180 mg/g para el carbón comercial, original y activado, respectivamente. El mecanismo de sorción se discute en términos de las propiedades de la superficie activada.*



## PALABRAS CLAVE

Vaina de frijol, cadmio, carbón vítreo, carbón amorfo.

## ABSTRACT

*We reported the production of a modified carbon by heat treating bean husk (*Phaseolus vulgaris*) at 270 °C in Ar, followed by chemical activation using  $\text{HNO}_3$ . The material was studied using thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IR), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and scanning electron microscopy (SEM).  $\text{Cd}^{2+}$  sorption studies were carried out at different concentrations. It was found that  $\text{Cd}^{2+}$  is effectively removed; the adsorption was 11 mg/g for commercial carbon, 60mg/g for original carbon and 180 mg/g for activated carbon. The sorption mechanism is discussed in terms of the activated surface properties.*

## KEYWORDS

Bean husk, cadmium, glassy carbon, amorphous carbon.

## INTRODUCCIÓN

El uso intensivo que se le ha dado a metales tóxicos en procesos industriales, ha motivado la investigación enfocada a la utilización de materiales orgánicos de

desecho, para remover metales y otros contaminantes del agua. Varios métodos han sido establecidos para extraer contaminantes de medios acuosos. Entre las tecnologías de adsorción desarrolladas, las más importantes son: el intercambio iónico, la precipitación química, la filtración, la electroflotación y la adsorción por medio de carbones activados o modificados.<sup>1</sup>

En particular, el carbón activado (CA) representa una ruta más económica para adsorber metales pesados en el agua, al ser comparado con otros métodos. Estos CAs pueden ser producidos por la carbonización de una amplia variedad de materiales orgánicos y sus aplicaciones incluyen el uso de madera para el almacenamiento de metano,<sup>2</sup> la cáscara de coco<sup>1</sup> para la adsorción de  $Cd^{2+}$  en soluciones acuosas, bagazo de semillas desechadas en la extracción de aceite (soya, sésamo) para remover compuestos organoclorados,<sup>3</sup> la cascarilla de arroz para decolorar azúcar sin refinar,<sup>4</sup> la mazorca de maíz para la adsorción de  $Pb^{2+}$  y metileno,<sup>5</sup> polímeros para remover  $Cu$ <sup>6</sup> y la adsorción de  $Ag^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , usando diferentes fuentes como madera de abeto, corteza de pino, corcho y carbón bituminoso.<sup>7</sup>

Las superficies de estos materiales necesitan ser activadas por procesos físicos o químicos. En general, la activación física es realizada por medio del paso de gases como vapor de agua,<sup>8</sup>  $CO_2$ <sup>9</sup> y aire<sup>6</sup> sobre los materiales carbonizados (o pirolizados) a temperaturas que van de los 500 a los 1000° C para diferentes períodos de tiempo (por ejemplo, 1-5 h). La activación química se lleva a cabo por medio de la impregnación del material con un agente como el  $H_3PO_4$ ,<sup>10</sup>  $ZnCl_2$ <sup>11</sup> o  $HNO_3$ ,<sup>12</sup> antes o después de la carbonización, ocurriendo usualmente entre los 400-800 °C con el fin de crear grupos funcionales como: hidroxilos, carbonilos, carboxilos, quinonas, lactonas y fenoles.<sup>13</sup>

El cadmio es considerado como uno de los metales más tóxicos ya que causa severos problemas de salud tanto en animales como en seres humanos.<sup>14,15</sup> Los límites de tolerancia establecidos para la concentración de metales en el agua potable pueden variar dependiendo del país; por ejemplo, en México y Estados Unidos, estos valores son de 0.005 mg/L para el Cd, 0.1 mg/L para el Cr, 1.3 mg/L para el Cu, 0.002 mg/L para el Hg y de 0.01 mg/L para el

As y Pb.<sup>16</sup> El cadmio puede ser introducido a los cuerpos de agua por medio de aguas residuales producidas en el recubrimiento de metales (metal plating), la producción de baterías níquel-cadmio (NiCd), fertilizantes fosfatados, residuos de minas y la industria de los pigmentos.<sup>17</sup>

En México, el cultivo del frijol representa una tradición que satisface necesidades de carácter alimenticio, lo que le ha permitido mantenerse en la dieta de los mexicanos a todos los niveles socioeconómicos. Se produjeron 1,200,000 toneladas anuales de frijol en el periodo de 1990-1999, siendo Zacatecas, Durango, Chihuahua, San Luis Potosí y Guanajuato los principales estados productores con aproximadamente el 77 por ciento del total de superficie sembrada.<sup>18</sup> Después del maíz, el frijol ocupa el segundo lugar en importancia dentro de los principales cultivos en el país, y tomando en cuenta que por cada kilogramo de frijol se generan aproximadamente 300 g (30%) de vaina sin incluir la planta o forraje, es lógico pensar que este desecho agroindustrial tiene potencial para ser usado como materia prima en la producción de carbón activado.

El objetivo de este estudio es producir un nuevo material en base a carbono utilizando la vaina de frijol, el cual sea capaz de extraer el  $Cd^{2+}$  en solución acuosa. También se describe una manera para caracterizar este carbón activado con el fin de comprender la adsorción de contaminantes presentes en fluidos. A nuestro saber, ésta es la primera vez que se produce y reporta un carbón activado en base a vaina de frijol.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos de vaina de frijol fueron secados al sol, molidos y cribados (figura 1, a-b) para obtener fragmentos con un tamaño de menos de 2 mm, utilizando un tamiz *USA Standard test sieve* No. 12 (1.7x1.7 mm<sup>2</sup>). También se utilizó un carbón bituminoso comercial de Calgon Corporation (12 x 40), Filtrasorb 400, el cual es uno de los materiales más utilizados para este propósito, para luego poder hacer comparaciones con el carbón activado producido en este trabajo. Esta muestra será referida como “carbón comercial” a lo largo de este estudio.

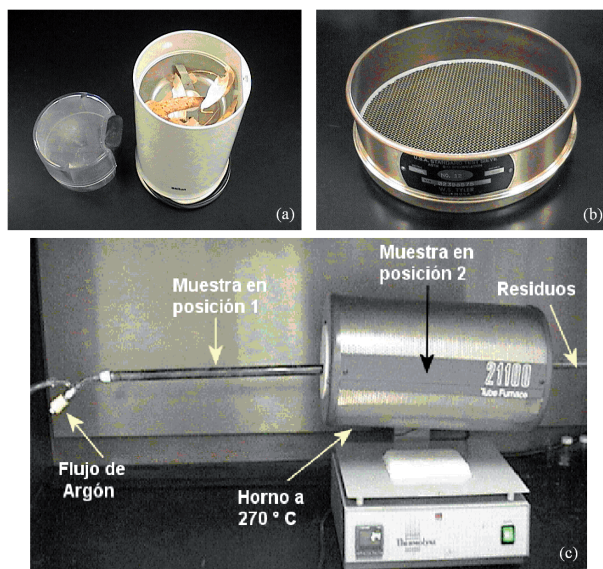


Fig. 1. (a) Molino para grano usado para triturar la vaina de frijol, (b) tamiz para limitar el tamaño de partícula a menos de 2 mm y (c) disposición del equipo para realizar la pirólisis de la vaina de frijol (carbón original).

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

La vaina de frijol fue pirolizada dentro de un tubo de cuarzo a 270 °C en un flujo de Ar (0.5 L/min) por 30 min utilizando un horno Barnstead Model 2100, como lo exhibe la figura 1(c). El material resultante fue lavado con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH de 7.

Esta muestra carbonizada es denominada “carbón original (CO)” a lo largo de este estudio. Se realizaron estudios termogravimétricos (utilizando un TGA Q500 V6.3 TA Instruments) en la vaina de frijol con el fin de encontrar la temperatura idónea de carbonización o pirólisis. Para estos análisis termogravimétricos se utilizaron aproximadamente 20 mg de vaina de frijol y se calentó la muestra de 25 a 900 °C a razón de 10 °C/min en presencia de un flujo de gas N<sub>2</sub> (con un flujo de 100 mL/min).

Se utilizó ácido nítrico de grado analítico para inducir una mayor oxidación en los materiales carbonizados bajo condiciones severas. El proceso de activación fue llevado a cabo añadiendo 17.5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 82.5 mL de agua desionizada y 3 g de vaina de frijol pirolizada en un matraz Erlenmeyer, como se muestra en la figura 2. La mezcla fue agitada a 90 °C durante 30 minutos en un

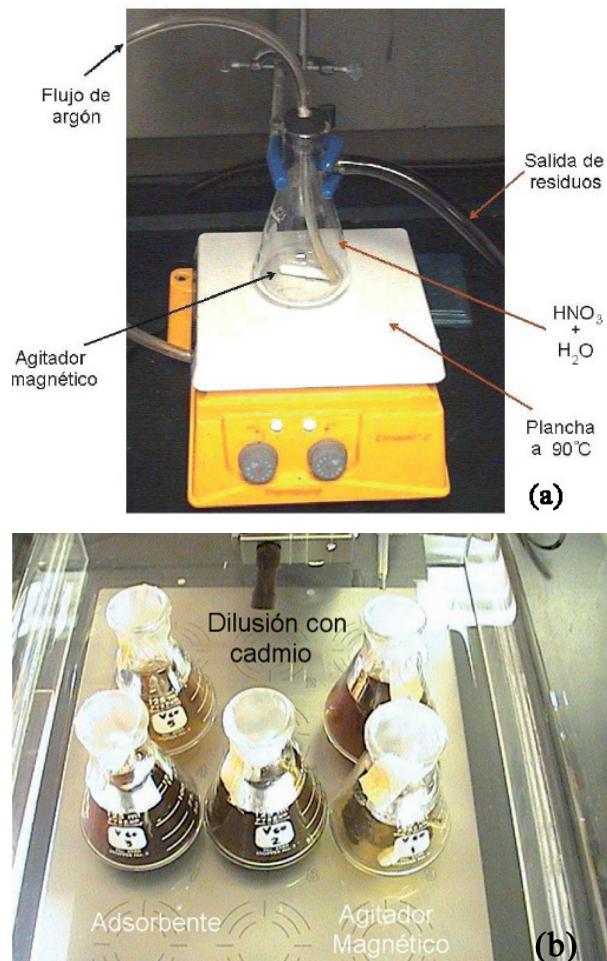


Fig. 2. Disposición de los elementos necesarios para efectuar la activación del carbón de vaina de frijol (a) y experimento de adsorción donde los matraces contienen la mezcla de la solución de cadmio y el carbón activado (b).

flujo de Ar. Posteriormente, la muestra se lavó para obtener un pH de 7 y fue secada a 100 °C por 5 h. Esta muestra tratada con ácido se denomina “carbón activado (CA)” en este estudio.

Con el fin de determinar los grupos funcionales que se encuentran presentes en la superficie de las muestras, se llevaron a cabo estudios con espectroscopía infrarroja utilizando un FTIR Perkin-Elmer GX Spectrometer.

Para estudiar las propiedades adsorbentes (Cd<sup>2+</sup>) de todas las muestras, se preparó una solución de nitrato de cadmio (CdN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>•4H<sub>2</sub>O), la cual fue disuelta en agua desionizada con 200 μL de ácido nítrico (1N) para prevenir la hidrólisis. La solución fue diluida para obtener soluciones con una concentración de 5-200 ppm de Cd<sup>2+</sup>. Los estudios

de adsorción fueron llevados a cabo con 40 mg de las muestras (CO y CA) y 120 mL de una solución de  $\text{Cd}^{2+}$  en matraces cónicos de 125 mL, los cuales fueron colocados en un baño de agua a 25 °C y agitados a 150 rpm en un agitador electromagnético de puntos múltiples (Variomag multipoint), como se ilustra en la figura 2(b).

Una vez que la solución con la muestra de carbón alcanzó un pH = 7 y éste no cambió en un intervalo de 24 h, se tomaron 45 mL de la solución y se centrifugaron (Thermo IEC Centra CL2) a 4000 rpm por 0.5 h con el fin de separar el adsorbente. Estas soluciones fueron analizadas en un espectrómetro de adsorción atómica (Perkin-Elmer Analyst 400) para determinar la concentración de cadmio. Se obtuvo una curva de calibración empleando soluciones estándar de cadmio con un pH de 7 en un rango de 1 y 5 mg/L de Cd (longitud de onda de 228.8 nm). El coeficiente de correlación de la curva fue de 0.999998. La concentración final de cadmio en las muestras fue calculada a partir de la curva de calibración y las mediciones fueron registradas por triplicado para cada concentración.

Las muestras carbonáceas fueron depositadas en sujetadores de aluminio y recubiertas con oro. La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de microscopio electrónico de barrido (FEI XL30 SFEG), a un voltaje de aceleración de hasta 15 kV. Los estudios de EDX fueron llevados a cabo en las diferentes muestras a fin de obtener su composición elemental. Se realizaron estudios de TEM en alta resolución utilizando un JEOL JEM 4000EX HRTEM y un FEI Tecnai F20, operados a 400 y 200 kV, respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis termogravimétrico de la vaina de frijol (figura 3) revela cambios abruptos a las temperaturas de 63, 230 y 328 °C. Este comportamiento demuestra la descomposición sucesiva de diferentes especies como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ .<sup>19,20</sup>

La primera pérdida de peso corresponde al 9.28% y en gran parte se debe al agua contenida en la muestra. El segundo pico corresponde a las pérdidas de peso alrededor del 55% (en el rango de 200-350 °C) y es causada principalmente por la pérdida de especies orgánicas. Al final del análisis,

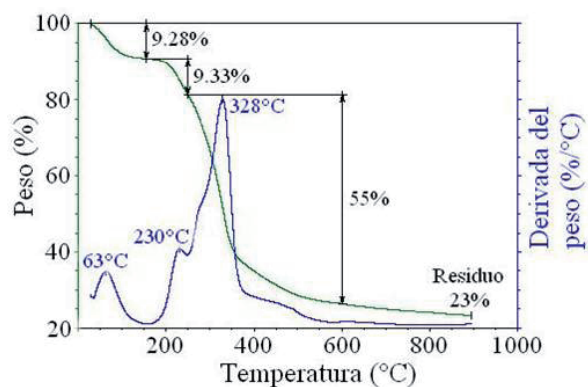


Fig. 3. TGA, Análisis termogravimétrico realizado en la vaina de frijol, donde se muestra la pérdida de peso en función de la temperatura.

sólo queda el 23% de la muestra original. Con base en estos resultados, se decidió tratar la vaina de frijol a temperaturas relativamente bajas (250-300 °C). Esta temperatura (270 °C) es conveniente debido a que reduce los costos de procesamiento al ser comparados con temperaturas de carbonización altas.

La figura 4 muestra el espectro IR entre los 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  para el CO (línea superior) y el CA (línea inferior). La banda localizada a los 1186  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al enlace C-C; nótese que éste es el único pico en común para ambas muestras. El espectro del CO muestra un pico muy ancho que yace entre los 2900 y 2400  $\text{cm}^{-1}$  y puede ser atribuido a la longitud de onda característica de  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .<sup>21</sup> La muestra de CA despliega un pico localizado a 880  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al enlace C-H<sup>6</sup> en los anillos de benceno. El pico a 1714  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignado al enlace C=O

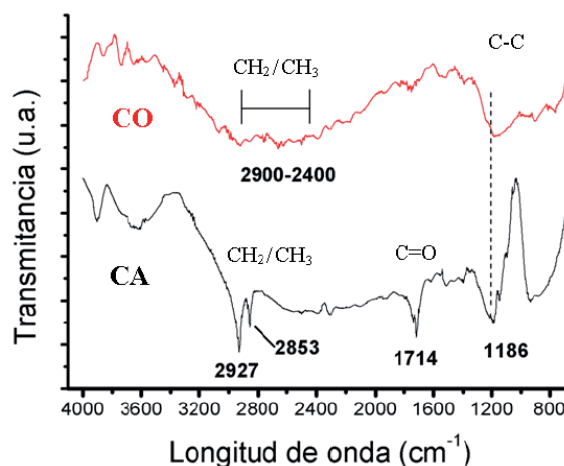


Fig. 4. Espectro de infrarrojo que muestra los grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras CO y CA.

en los grupos funcionales carboxilo o carbonilo, y los picos localizados a 2853 y 2927  $\text{cm}^{-1}$  surgen de las vibraciones del  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .<sup>22,23</sup>

Es ampliamente conocido que los grupos funcionales que contienen oxígeno pueden ser usados como puntos activos que pueden adsorber metales en solución acuosa. Por lo tanto, debido a la presencia de grupos carboxilo o carbonilo en la muestra de CA se espera que el material tenga una buena capacidad de adsorción. Estos grupos ácidos están localizados generalmente en los bordes de las capas de grafito.<sup>24,25</sup>

La morfología de la superficie y la estructura porosa de los diferentes carbones fueron estudiadas por medio de MEB. Las figuras 5(a) y 5(b) revelan la morfología de la fibra de la vaina de frijol a lo largo de cortes perpendiculares y longitudinales. Se puede observar en la figura 5(c) que los poros son canales que cruzan a lo largo de la fibra y exhiben paredes con un tamaño de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . La estructura porosa mostrada en la figura 5(d) es denominada vacuola (forma semicircular), donde algunos compuestos de calcio son formados por los procesos de biomineralización.

La figura 5(e) muestra la morfología estructural de la vaina de frijol después de ser pirolizada y no

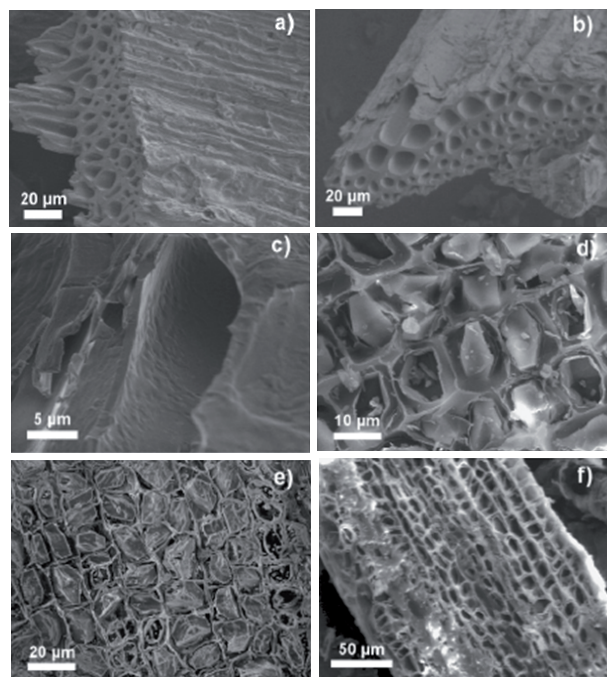


Fig. 5. Imagen de MEB de las diferentes muestras de la vaina de frijol. En (a-d) se muestra la vaina natural, en (e) después de pirolizar y en (f) después de la activación.

muestra cambios significativos en su estructura. Finalmente, la figura 5(f) revela el material obtenido de la vaina de frijol después de su activación en ácido nítrico, mostrando que el calcio es removido durante este proceso.

Para poder comprender más a fondo el mecanismo de adsorción para las muestras de CO y CA, se llevaron a cabo estudios de TEM a fin de aclarar la estructura, orientación y organización de las muestras de carbón modificado a la escala nanométrica. Las imágenes de la figura 6(a-b) presentan la microestructura de la muestra de CO, la cual consiste en su mayor parte de carbón amorfo con ciertos arreglos muy parecidos a los del grafito.

La figura 6(c-d) corresponde a la muestra de CA, la cual es en su mayor parte material amorfo; esto ocurre ya que después de la activación, la estructura de grafito se pierde. De esta manera, el orden en las

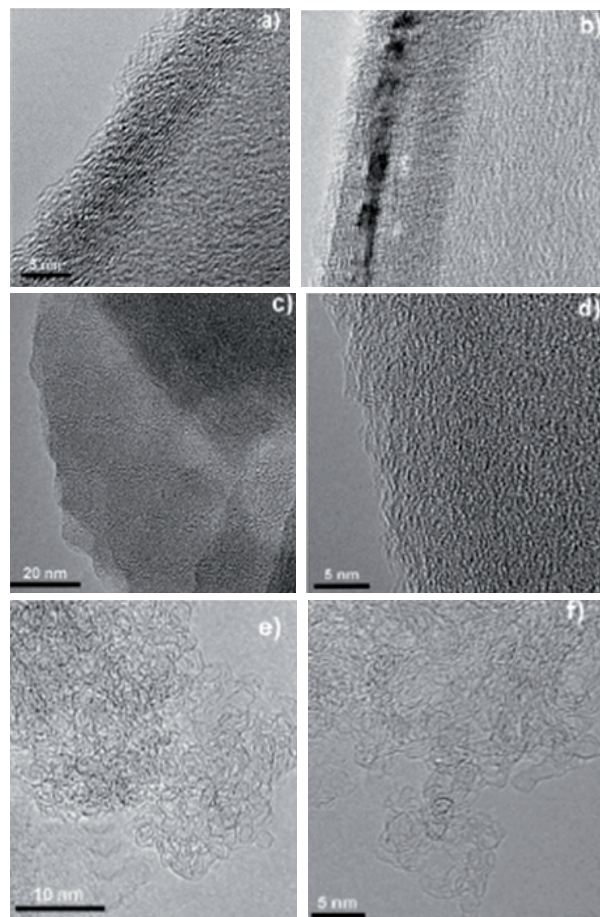


Fig. 6 Las imágenes de TEM muestran la morfología estructural de las muestras carbonizadas (a-b), activadas (c-d), así como de la comercial (e-f).<sup>26</sup>

estructuras puede relacionarse con la temperatura del proceso utilizada durante el calentamiento, 270°C, la cual es baja para los procesos de grafitización.

A fin de comparar nuestros procesos de grafitización con el carbón comercial, se llevaron a cabo estudios de TEM más profundos (figura 6, e-f), donde observamos la presencia de líneas torcidas y curvas, esta estructura corresponde con la estructura del carbón vítreo<sup>27,28</sup> o carbón no-grafitizable,<sup>29</sup> ya que estos no pueden ser transformados en grafito sin importar la temperatura que se emplee.<sup>28,29</sup>

El carbón vítreo (en inglés glassy carbon o glass-like carbon) tiene una elevada anisotropía en las propiedades físicas y estructurales con baja permeabilidad a líquidos y gases, debido a que los poros que contiene están cerrados e incluso es resistente al ataque de ácidos. Los átomos de carbono presentan una hibridación sp<sup>2</sup> para formar planos grafiticos los cuales se encuentran entrelazados en forma de anillos de forma que las dimensiones de los planos no son suficientemente grandes como para ser considerados carbones grafiticos. Algunos planos tipo grafito están ordenados en grupos de forma paralela, pero no tienen ningún otro tipo de orden, manteniéndose orientados sólo de manera bidimensional.<sup>30</sup>

La tabla I muestra el porcentaje atómico de C, N, O (obtenidos por medio de EDX) contenido en las muestras. El carbón comercial contiene ocho veces menos oxígeno al compararlo con nuestro CA. Dado que los grupos oxigenados en la superficie son los responsables en la adsorción de cadmio, esto podría explicar porqué la adsorción de Cd<sup>2+</sup> del F400 es baja. Asimismo se encontró que la estructura del carbón comercial (F400) corresponde a la del carbón vítreo y este material es inerte,<sup>30</sup> lo cual puede explicar también la baja capacidad de adsorción reportada.

De nuestros resultados podemos sugerir que un mayor nivel de desorden produce una mayor concentración de defectos y por lo tanto mayores

Tabla I. Se muestra el porcentaje atómico de C, N y O en las muestras.

| Elemento | Comercial | CO    | CA    |
|----------|-----------|-------|-------|
| C        | 95.95     | 84.53 | 71.39 |
| N        | 0.71      | 3.27  | 2.49  |
| O        | 3.34      | 12.20 | 26.12 |

probabilidades de convertir esos sitios en los enlaces de carbón-oxígeno, lo cual incrementaría la reactividad química de la superficie. Con los resultados anteriores, se puede considerar la posibilidad de que la presencia o ausencia de arreglos cristalinos en el carbón activado, puede modificar las propiedades de los CAs.

La figura 7 describe las isotermas de adsorción del Cd<sup>2+</sup> en los carbones activados derivados de la vaina de frijol, donde el C<sub>e</sub> es la concentración de equilibrio (mg/L) y q es la cantidad adsorbida al equilibrio (mg/g). La muestra de vaina de frijol pirolizada mostró una mayor adsorción de Cd<sup>2+</sup> al compararla con la del carbón comercial. Interesantemente, nuestros resultados muestran que el carbón bituminoso (Filtrisorb 400) tiene cinco veces menos capacidad de adsorción que el CO y 16 veces menos capacidad que el CA. Esto significa que la vaina de frijol pirolizada tiene el potencial para formar sitios específicos para la adsorción que pueden remover metales como el cadmio.

Es importante notar que la cantidad de Cd<sup>2+</sup> adsorbida fue muy baja en el carbón comercial (11 mg/g), lo cual significa que para extraer, por ejemplo, 180 mg de Cd<sup>2+</sup> de una solución concentrada a un pH de 7, se requerirían 16 g de carbón comercial, mientras que sólo 3 g de CO y 1 g de CA, respectivamente, serían utilizados para remover la misma cantidad de metal. Estos resultados concuerdan con la adsorción de cadmio reportada anteriormente<sup>1,32</sup> para el carbón comercial. En las isotermas para las muestras de

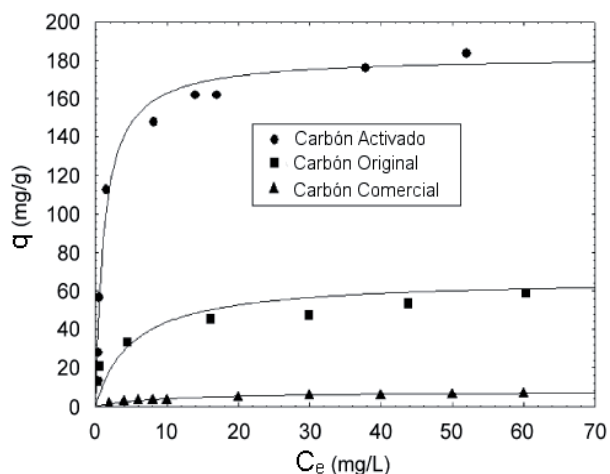


Fig. 7. Isoterma de adsorción del Cd<sup>2+</sup> para el CO, CA y el carbón activado comercial a 25 °C.<sup>31</sup>

CA y CO, la adsorción en las concentraciones por debajo de 1mg/L fueron bastante similares, pero en cuanto la concentración de  $Cd^{2+}$  se incrementa, la capacidad de remoción del CO fue mejor que la del comercial, con un máximo de 60 mg/g. Sin embargo, para el CA la adsorción fue mayor (112 mg/g) incluso a concentraciones bajas (1.3 mg/L) y el material del CA tiene un valor máximo de 180 mg/g para concentraciones mayores.

## CONCLUSIONES

Se produjo carbón activado en base a materiales obtenidos de la vaina de frijol por medio de un proceso de pirólisis a 270 °C, seguido de una activación con ácido nítrico. Se utilizó el  $Cd^{2+}$  en solución acuosa como medio para probar la eficiencia del carbón activado producido.

Los resultados demuestran que los materiales sintetizados exhiben una mayor adsorción de  $Cd^{2+}$ , comparados con aquellos carbones comerciales reportados en literatura (F400). La mayor capacidad de adsorción de  $Cd^{2+}$  fue 11, 60 y 180 mg/g para el carbón comercial, original y activado, respectivamente.

Los resultados de IR, EDX y SEM sugieren que la reactividad superficial del CA es mayor que la del CO y el comercial debido a una mayor concentración de oxígeno. Los estudios de TEM revelan que la falta de orden en la estructura del carbón tiene un papel positivo importante en el proceso de adsorción.

También se investigó el efecto en la adsorción del  $Cd^{2+}$  de los grupos oxigenados y se encontró que la capacidad de adsorción del carbón activado después de la oxidación es mayor que la del carbón original y comercial. Nuestros resultados permiten avanzar en la comprensión del mecanismo de adsorción en la superficie de este carbón modificado en particular (CA). La baja temperatura y tiempo (270°C, 0.5 h) usados durante este proceso hacen que este material se muestre potencialmente útil para aplicaciones en la remoción de contaminantes del agua.

Finalmente, para poder observar la nanoestructura y comprender las propiedades del material, se utilizó un enfoque diferente para caracterizar el proceso de adsorción en la superficie del carbón utilizando técnicas novedosas (TEM).

## REFERENCIAS

1. Kadirvelu, K., Namasivayam, C., 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Adv. Environ. Res.* 7 (2), 471–478.
2. López, M., Labady, M., Laine, J., 1996. Preparation of activated carbon from wood monolith. *Carbon* 34 (6), 825–827.
3. Adachi, A., Komiyama, T., Tanaka, T., Nakatani, M., Muguruma, R., Okano, T., 2000. Studies on defatted seed efficiency for organochlorine compounds. *J. Agric. Food Chem.* 48 (12), 6158-6162.
4. Ahmedna, M., Johns, M.M., Clarke, S.J., Marshall, W.E., Rao, R.M., 1997. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *J. Sci. Food Agric.* 75 (1), 117–124.
5. El-Hendawy, A.A., 2003. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon* 41 (4), 713–722.
6. Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D., 2003. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon* 41 (6), 1181–1191.
7. Hanzlík, J., Jehlicka, J., Sebek, O., Weishauptova, Z., Machovic, V., 2004. Multi-component adsorption of Ag(II), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Res.* 38 (8), 2178–2184.
8. Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., González, M.T., 1995. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* 33 (1), 15–23.
9. Johns, M.M., Marshall, W.E., Toles, C.A., 1998. Agricultural by products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71 (2), 131–140.
10. Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2003. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2), 779–784.

11. Hu, Z., Srinivasan, M.P., Ni, Y., 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 39 (6), 877–886.
12. El-Hendawy, A.A., Samra, S.E., Girgis, B.S., 2001. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A* 180 (3), 209–221.
13. Pradhan, B.K., Sandle, N.K., 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* 37 (8), 1323–1332.
14. Nordberg, G.F., Jin, T., Hong, F., Zhang, A., Buchet, J.P., Bernard, A., 2005. Biomarkers of cadmium and arsenic interactions. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 206 (2), 191–197.
15. Burger, J., Gochfeld, M., 2005. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environ. Res.* 99 (3), 403–412.
16. Environmental Protection Agency (EPA). Mexican Official Rule NOM-127-ssa1-1994. <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#listmcl>>.
17. Namasivayam, C., Ranganathan, K., 1995. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on “waste” Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Water Res.* 29 (7), 1737–1744.
18. SAGAR, Centro de estadística agropecuaria (Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural).
19. Ghetti, P., Ricca, L., Luciana, A., 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75 (5), 565–573.
20. Pastor-Villegas, J.J., Gómez-Serrano, V., Durán-Valle, C.J., Higes-Rolando, F.J., 1999. Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 50 (1), 1–16.
21. Ros, T.G., Van Dillen, A.J., Geus, J.W., Koningsberger, D.C., 2002. Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chem. Eur. J.* 8 (5), 1151–1162.
22. Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (5), 759–769.
23. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (9), 1379–1389.
24. Bradley, R.H., Sutherland, I., Sheng, E., 1995. Relationship between carbon black surface chemistry and energy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 3201–3207.
25. Vander Wal, R.L., Tomasek, A.J., Pamphlet, M.I., Taylor, C.D., Thompson, W.K., 2004. Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification. *J. Nanoparticle Res.* 6 (6), 555–568.
26. Chávez Guerrero Leonardo (junio de 2008). Producción y Caracterización de Nuevos Materiales: Carbón Activado y Materiales Mesoporosos. Tesis de doctorado (Nanociencias y Nanotecnología) en el IPICYT (S.L.P.).
27. Jenkins, G.M., Kawamura, K., 1971. Structure of glassy carbon. *Nature* 231, 175–176.
28. Pesin, L.A., 2002. Review structure and properties of glass-like carbon. *J. Mater. Sci.* 37 (1), 1–28.
29. Franklin, R.E., 1951. Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbons. *Proc. Roy. Soc. A* 209, 196–218.
30. Harris, P.J.F., 2004. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Phil. Mag.* 84 (29), 3159–3167.
31. Chávez-Guerrero L., *et al.*, 2008. Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solution. *Water Research* 42, 3473–3479.
32. Leyva-Ramos, R., Rangel-Méndez, J.R., Mendoza-Barrón, J., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., 1997. Adsorption of cadmium(ii) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 35 (7), 205–211.