



Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO_3 biogénico nanoestructurado

Candelario Ramón de los Santos, Juan Barajas Fernández, Germán Pérez Hernández, Miguel Ángel Hernández Rivera y Laura Lorena Díaz Flores*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 25 de febrero de 2018

Aceptado el 22 de mayo de 2018

On-line el 5 de julio de 2018

Palabras clave:

Adsorción

Metales

Nanoestructuras de CaCO_3

Materiales biogénicos

R E S U M E N

En esta investigación se propone el reuso de los desechos de conchas de ostión en forma de nanoestructuras de CaCO_3 biogénico y su aplicación como adsorbente de iones metálicos de cobre (II) y cadmio (II) en medios acuosos. Los experimentos de adsorción se realizaron por lotes a partir de soluciones de sales metálicas preparadas a diferentes concentraciones. Se utilizaron los modelos de isoterma de adsorción y su formulación matemática para describir los equilibrios de adsorción que ocurren en las nanoestructuras. Las capacidades máximas de adsorción obtenidas experimentalmente fueron de $18,6 \text{ mgg}^{-1}$ para los iones cadmio (II) y de $22,7 \text{ mgg}^{-1}$ para los iones cobre (II). Ambas isotermas corresponden a una isoterma tipo H, indicando una alta afinidad de adsorción y una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Basado en los coeficientes de adsorción (K_d) y los valores de porcentajes de metal removido, la secuencia de selectividad de los metales es cadmio (II) > cobre (II) para ser adsorbido en las nanoestructuras. Los resultados de caracterización mostraron que el CaCO_3 obtenido a partir de fuentes biogénicas de conchas de ostión es altamente cristalino y polimorfo, compuesto por una mezcla de las fases de calcita y aragonita, predominando la forma romboédrica en tamaños nanométricos. Con estos resultados, se propone que con las nanoestructuras de CaCO_3 obtenidas a partir de fuentes biogénicas tales como las conchas de ostión, es factible su uso para remover metales pesados de medios acuosos.

© 2018 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Adsorption of copper (II) and cadmium (II) in aqueous suspensions of biogenic nanostructured CaCO_3

A B S T R A C T

This research proposes the reuse of waste oysters shells in the form of nanostructures of CaCO_3 biogenic and its application as adsorbent of copper (II) and cadmium (II) metal ions in aqueous media. The adsorption experiments were carried out in batches from metal salts solutions prepared at different concentrations. The adsorption isotherm models and their mathematical formulation were used to describe adsorption equilibria occurring

Keywords:

Adsorption

Metals

CaCO_3 nanostructures

Biogenic materials

* Autor para correspondencia.

Correos electrónicos: laura.diaz@ujat.mx, lldf72@yahoo.com (L.L. Díaz Flores).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>

0366-3175/© 2018 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

in the nanostructures. The maximum adsorption capacities obtained experimentally were 18.6 mgg^{-1} for cadmium ions (II) and 22.7 mgg^{-1} for copper ions (II). Both isotherms correspond to an isotherm type H, indicating a high affinity of adsorption and a strong adsorbent-adsorbate interaction. Based on the coefficients of adsorption (K_d) and the values of percentage of metal removed, metals selectivity sequence is cadmium (II) > copper (II) to be adsorbed on nanostructures. The results of characterization showed that the CaCO_3 obtained from oysters shells of biogenic sources is highly crystalline and polymorphous, composed of a mixture of phases of calcite and aragonite, predominating the rhombohedral form in nanometric sizes. With these results, it is proposed that with CaCO_3 nanostructures obtained from biogenic sources such as oyster shells, is feasible use to remove heavy metals from aqueous media.

© 2018 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los metales pesados representan una de las principales fuentes de contaminación del agua. Parte de la responsabilidad de esto es de las industrias que descargan en sus efluentes diferentes metales pesados que en cantidades elevadas son tóxicos, tales como el cromo (II), el cadmio (II), el cobre (II) o el plomo (II), entre otros; a estos contaminantes metálicos se les atribuyen diferentes enfermedades, tales como las que afectan el funcionamiento del hígado o el riñón, entre otras [1]. Por esta razón, en los años recientes se ha puesto mayor atención a las investigaciones acerca de las formas de remover los metales pesados de las aguas residuales. Actualmente existen muchos métodos físicos y químicos convencionales para el tratamiento de aguas residuales; estas tecnologías incluyen la coagulación, la filtración, la evaporación, la precipitación, la oxidación-reducción, los tratamientos electroquímicos, el intercambio iónico, la osmosis inversa y la adsorción, que son las más utilizadas para la eliminación de los metales pesados de los sistemas acuosos [2].

El proceso de adsorción es una tecnología efectiva y de bajo costo si se utiliza el adsorbente adecuado, además de ser la técnica más utilizada y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos, ya sean orgánicos o inorgánicos [3]. En este contexto, se han reportado algunos trabajos acerca de la adsorción de metales pesados en soluciones monocompuestas, con las propuestas de adsorbentes de bajo costo como: residuos de limón [4], arcillas [5], sepiolita [6], cáscara de huevo [7], cenizas volantes [8], areniscas [9], cenizas de cáscara de arroz [10], zeolitas [11] y conchas de ostión [12], entre otros. Los residuos de conchas de ostión que contienen carbonato de calcio (CaCO_3) son una alternativa para la eliminación de los iones metálicos debido a sus propiedades adsorbentes. En algunos países, incluyendo México, se generan en gran medida grandes cantidades de desechos de conchas de ostión, lo que ofrece una fuente confiable para su utilización como un adsorbente de bajo costo.

Recientemente la adsorción de metales pesados por CaCO_3 de origen biogénico ha recibido una considerable atención por su gran abundancia en el medio ambiente [13]. Las conchas de moluscos son comunes en las regiones costeras. Como una fuente biogénica de CaCO_3 , este material contiene un

porcentaje mayor al 95% de CaCO_3 , una pequeña cantidad de SiO_2 , proteínas y polisacáridos [14]. Al igual que el CaCO_3 geológico, el CaCO_3 biogénico se presenta generalmente como aragonita, calcita y, a veces, como una mezcla de ellas. Por lo anterior, en este trabajo se propuso utilizar los desechos de conchas de ostión para obtener, mediante tratamientos de molienda, polvos de CaCO_3 y determinar su capacidad de adsorción de iones metálicos de cadmio (II) y cobre (II) en suspensiones acuosas monocompuestas. La adsorción de metales fue analizada mediante los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden, y los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para la discusión del fenómeno.

Desarrollo experimental

Preparación del adsorbente

Los residuos de conchas de ostión se recolectaron en la zona costera de los municipios de Comalcalco y Paraíso, Tabasco, México. Para eliminar impurezas y materia orgánica adherida a la valva se lavaron con agua y una esponja sin agentes químicos y se secaron al sol durante 2 días. Con ayuda de un martillo se redujeron de tamaño y se trituraron finalmente en morteros. Se utilizaron mallas del número 80 y 100 para tamizar y tener control sobre el tamaño de la partícula. Los polvos obtenidos se lavaron con agua desionizada hasta que el pH de los sobrenadantes se mantuviera constante. Finalmente, se secaron en un horno a 50°C durante 48 h.

Caracterización del adsorbente

Para determinar la presencia de los grupos funcionales de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el adsorbente, las muestras fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, utilizando la técnica de ATR empleando un espectrofotómetro Nicolet™ iS10 de Thermo Scientific y un accesorio Smart iTR™. Los análisis IR se determinaron en un rango de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1} . La identificación de la estructura cristalina y los tamaños promedio de cristal se realizaron por difracción de rayos X, empleando un difractómetro Empyrean de PANalytical para los polvos, con un ánodo de cobre, siendo la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de

onda de 1,5418 Å y barrido de 10 a 80° en la escala 2-theta, en un paso de 0,02° y con un tiempo de conteo de 127 s. Los análisis de morfología de los polvos se obtuvieron por microscopia electrónica de barrido. Para el análisis, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F a 5 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío $\times 5.000$. Las imágenes se procesaron en el software InTouchScope™. Finalmente, para analizar las transformaciones de fases del material adsorbente se empleó la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, para lo que se utilizó un equipo modelo JEM-2100 de ultraalta resolución a 200 kV de potencia. La preparación de las muestras consistió en someter a ultrasonido durante 10 min una suspensión compuesta de 0,1 g de muestra de cada polvo en 15 ml de alcohol isopropílico y el sobrenadante se colocó con una micropipeta de 100 μ L sobre la rejilla de cobre recubierta con carbono.

Evaluación del pH experimental

Se prepararon 3 soluciones de 500 mgL⁻¹ a partir de sales de nitrato de cadmio tetrahidratado (CdN₂O₆)·4H₂O (Marca Aldrich) y nitrato de cobre pentahidratado (CuN₂O₆)·5H₂O (Marca Aldrich) con agua desionizada. Para mantener los iones en solución se ajustaron las soluciones a valores de pH de 3, 4 y 5 con soluciones de NaOH y HNO₃ 0,1 N; estos valores de pH menores de 6 fueron considerados con base en los diagramas de especie de cada metal. Para los experimentos se mezclaron 10 ml de cada solución con 0,02 g del adsorbente y se colocaron en un termobañero con agitación a 30 °C y 120 rpm por un periodo de 24 h. Los polvos fueron separados de las suspensiones por centrifugación. Las concentraciones finales se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100. Las capacidades de adsorción se calcularon a partir del siguiente balance de masa:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) V}{W} \quad (1)$$

Donde C_0 y C_f son las concentraciones iniciales y finales de los metales en mgL⁻¹, V es el volumen en litros de la solución empleada en los experimentos de adsorción y W es la masa del adsorbente en gramos.

Experimentos cinéticos

Para los experimentos cinéticos se prepararon soluciones iniciales de 100 y 300 mgL⁻¹ para cadmio (II) y de 60 y 160 mgL⁻¹ para cobre (II) y se ajustaron a un pH de 5 con NaOH y HNO₃ 0,1 N; los experimentos se realizaron por lotes, mezclando 10 ml de cada solución con 0,02 g del adsorbente por tiempos de 5 a 1.080 min. Se colocaron en un termobañero a 30 °C y 120 rpm. Posteriormente se separaron las suspensiones del adsorbente por centrifugación y se midieron los cambios en los valores de pH. Las concentraciones finales de los metales se determinaron por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Experimentos de adsorción

Se prepararon soluciones a partir de (CdN₂O₆)·4H₂O y (CuN₂O₆)·5H₂O con agua desionizada. Las concentraciones iniciales de las soluciones tenían valores entre 10 y 500 mgL⁻¹ de cada uno de los metales por separado. Las soluciones se ajustaron a un pH de 5 con soluciones de NaOH y HNO₃ 0,1 N. Los experimentos por lotes consistieron en mezclar 10 ml de cada solución con 0,02 g del adsorbente y se colocaron en termobañeros a 30 °C y 120 rpm durante 14 h. Se separaron los polvos de las suspensiones por centrifugación y se midieron los valores finales de pH. Las concentraciones finales de los metales se determinaron por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Modelos de datos de adsorción

En la literatura se mencionan varios modelos de adsorción empleados para correlacionar los datos de adsorción en sistemas por lotes. Para esta investigación se seleccionaron los modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden. Estas expresiones cinéticas están definidas como:

$$q = q_{pred,1} \left(1 - e^{-K_1 t} \right) \quad (2)$$

$$q = \frac{q_{pred,2}^2 K_2 t}{1 + q_{pred,2} K_2 t} \quad (3)$$

Donde K_1 (min⁻¹) es la velocidad de pseudoprimer orden, q (mgg⁻¹) es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y q_{pred} (mgg⁻¹) es la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t , y K_2 (gmg⁻¹min⁻¹) es la velocidad de pseudosegundo orden. La cinética de pseudoprimer orden asume que solo una especie del adsorbato se relaciona con solo un sitio activo del adsorbente, mientras que el modelo de pseudosegundo orden considera que 2 sitios activos pueden ser ocupados por el mismo ion.

Por otra parte, para correlacionar los datos de las isotermas de cobre (II) y cadmio (II) fueron considerados los modelos de Langmuir y Freundlich. En primera instancia, el modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en monocapa donde los sitios activos son idénticos y energéticamente equivalentes [15], esta expresión está dada por:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Donde q_e y C_e son la capacidad de adsorción en mgg⁻¹ y la concentración en equilibrio en mgL⁻¹, respectivamente; q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica en mgg⁻¹ y K_L en Lmg⁻¹ representa la constante de equilibrio de Langmuir. Tanto q_m como K_L se obtienen a partir de la correlación de los datos de adsorción.

Alternativamente, el modelo de Freundlich es un modelo empírico, cuya expresión es utilizada para describir un sistema heterogéneo [15], que se define como:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_1} \quad (5)$$

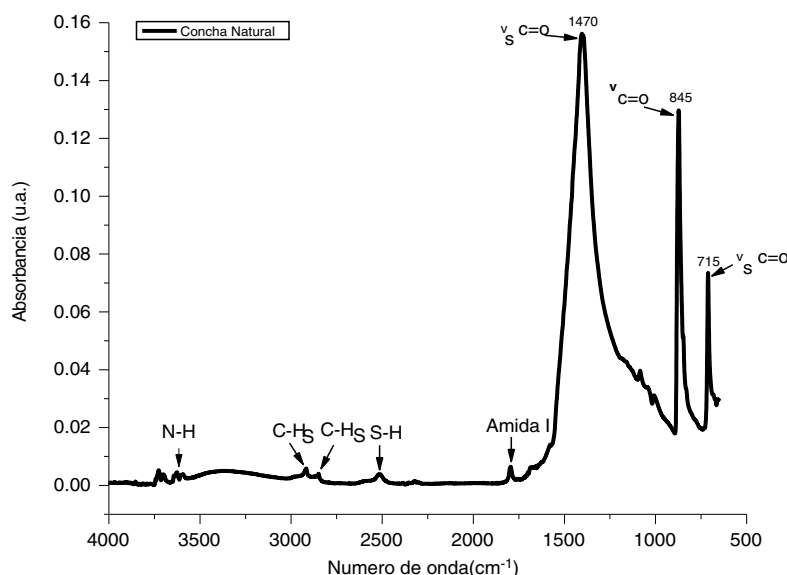


Figura 1 – Espectro de infrarrojo correspondiente a los polvos obtenidos por molienda de conchas de ostión en estado natural.

Donde K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$) y n_1 son parámetros característicos del sistema adsorbato-adsorbente; estos valores se obtienen a partir de la correlación de los datos de adsorción.

En todos los modelos es necesario determinar los parámetros ajustables que proporcionen el mejor ajuste a los datos medidos, usando un procedimiento de correlación de datos adecuado. En esta investigación, la correlación de datos de los resultados experimentales se obtuvieron utilizando una aproximación de regresión no lineal [2] basada en la minimización del error de los datos experimentales y los calculados con la función objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{n_{dat}} \left(\frac{q_e^{exp} - q_e^{cal}}{q_e^{exp}} \right) \quad (6)$$

Donde q_e^{exp} es la capacidad de adsorción experimental, q_e^{cal} es la capacidad de adsorción calculada y n_{dat} es el número de datos experimentales analizados.

Para evaluar la afinidad de adsorción, el porcentaje de adsorción del metal y el coeficiente de distribución se calcularon usando las ecuaciones 7 y 8, respectivamente [12]:

$$\text{Porcentaje de metal removido (\%)} = \left[\frac{C_j - C_e}{C_i} \right] \quad (7)$$

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad (8)$$

Donde C_j es la concentración inicial del metal añadido (mgL^{-1}), C_e es la concentración en el equilibrio, K_d es el coeficiente de distribución y q es la concentración de equilibrio en la fase sólida en mg kg^{-1} .

Resultados

Caracterización del adsorbente por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Para determinar la composición de los polvos de conchas de ostión en estado natural se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Esta técnica permite identificar los modos vibracionales de los enlaces entre el metal y el oxígeno, en este caso el calcio. En la figura 1 se presenta el espectro de IR determinado en un rango de 4.000 a 500 cm^{-1} en modo absorbancia; este espectro corresponde a los polvos de conchas de ostión en estado natural. Las bandas principales que se observan asociadas al grupo funcional $\text{C}=\text{O}$ se encuentran en 1.470 , 845 y 715 cm^{-1} ; estas bandas están asociadas a un estiramiento simétrico de $\nu\text{C}=\text{O}$ [16]. Adicionalmente se analizaron las bandas correspondientes a los grupo N-H cercanas a los 3.500 cm^{-1} , C-H entre 2.800 y 3.000 cm^{-1} , S-H en 2.500 cm^{-1} y una amida primaria en 1.780 cm^{-1} . Estas vibraciones son atribuidas a que los compuestos, al ser de origen biogénico, presentan componentes biológicos en su composición [17]. Con este análisis se confirma que el CaCO_3 es el principal componente de los desechos de conchas de ostión.

Caracterización por difracción de rayos X del adsorbente

Para identificar las fases cristalinas de los polvos de conchas de ostión se empleó la técnica de difracción de rayos X. En la figura 2 se presenta el difractograma de los polvos de conchas

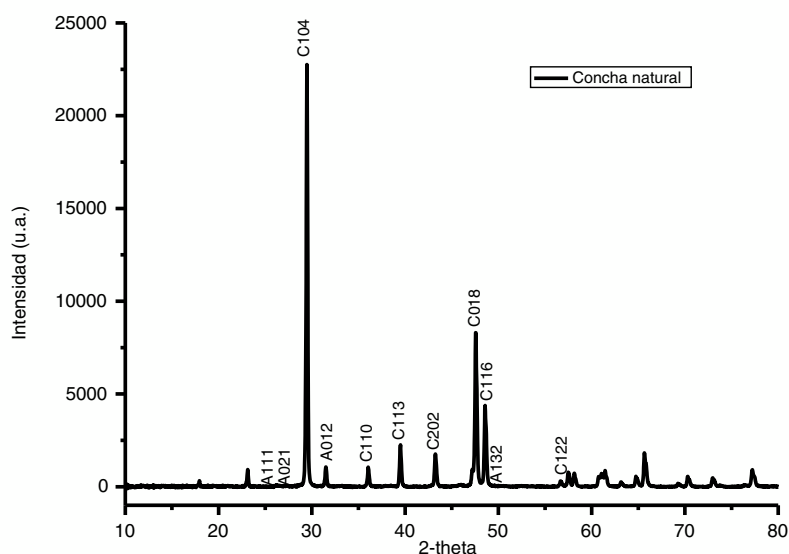


Figura 2 – Difractograma correspondiente a los polvos de concha de ostión en estado natural.

de ostión en estado natural, medido en un rango de 10 a 80 2-theta. Analizando el patrón de difracción se observa que la muestra es altamente cristalina, y posee una gran proporción a los patrones de difracción de la calcita (CaCO_3), con indización de los planos (1 0 4), (1 1 3), (2 0 2) y (0 1 8) tipo romboédrico, con señales características en 2-theta = 29,34°, 39,41°, 43,16° y 47,11° (según PDF, N.º 471743, base de datos JCPDS). En adición al carbonato de calcio en forma de calcita, también está presente la aragonita, otro tipo de carbonato de calcio pero con diferente estructura cristalina. Es posible identificar los picos correspondientes de la aragonita marcados con la letra A y los picos de la calcita marcados con la letra C. El carbonato de calcio está presente en 2 estructuras cristalinas diferentes, la romboédrica de calcita [18] y la ortorrómbica de la aragonita [19].

Caracterización por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del adsorbente

Los análisis de morfología se realizaron empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución; los primeros análisis se hicieron a escala de $1\ \mu\text{m} \times 20.000$. En estas micrografías es posible observar una estructura morfológica en forma de tabletas con estructura laminada. Este tipo de morfología coincide con la reportada por Rousseau et al. [20] para bivalvos de agua de mar. De acuerdo con la figura 3, se puede estimar que el espesor medio de las láminas es menor a los 100 nm. Con base en el análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se observaron tamaños de

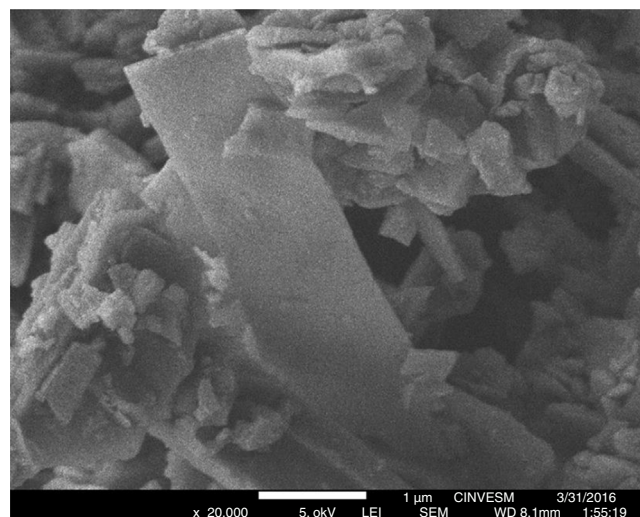


Figura 3 – Micrografía de microscopía electrónica de barrido en forma de tabletas de las conchas de ostión en estado natural. Condiciones de medición: 5 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío $\times 20.000$.

partículas individuales de hasta 200 nm, las más pequeñas (fig. 4a); con una mayor magnificación se aprecia que estas partículas están formadas por dominios cristalinos (cristalitos) de tamaños menores de 10 nm (fig. 4b), y con alta resolución, se identifican los patrones de franjas paralelas (fig. 4c) de la estructura cristalina de calcita en la forma romboédrica (fig. 4d).

Discusión

Análisis de los resultados de la evaluación del pH experimental

En los resultados de la evaluación del pH experimental de la [figura 5](#) se aprecia que cuando hay una disminución en el valor de pH la capacidad de adsorción del adsorbente decrece. Esto es debido a que la concentración de protones aumenta cuando disminuye el valor de pH de la solución, compitiendo por los sitios activos del adsorbente, afectando la capacidad de adsorción de los iones de cobre (II) y cadmio (II). Cuando el adsorbente se pone en contacto con soluciones de pH menores a su valor estable (pH=7) estos se cargan positivamente; atribuido a lo anterior, las partículas de CaCO_3 contenidas en los polvos de conchas de ostión tienden a atraer aniones y a repeler cationes. Estos resultados evidencian que las interacciones coulombicas entre los iones metálicos y la superficie cargada de los polvos de conchas de ostión contribuyen a que el proceso de adsorción se lleve a cabo [\[2\]](#).

Análisis de las cinéticas de adsorción e isotermas

En general, la velocidad de reacción depende del pH de la solución y de la concentración inicial de las soluciones de los iones metálicos, por lo que al establecer las condiciones de reacción de pH 5 y las concentraciones de 100 y 300 mgL^{-1} para cadmio (II) y de 60 y 190 mgL^{-1} para cobre (II), en todos los casos, se observa que la velocidad de reacción (C_t/C_0) ocurre en promedio entre tiempos de 600 a 840 min ([figs. 6 y 7](#)); este tiempo resulta suficiente para que el adsorbente se sature y el proceso de adsorción termine. Los resultados de los datos correlacionados con estos modelos se presentan en la [tabla](#)

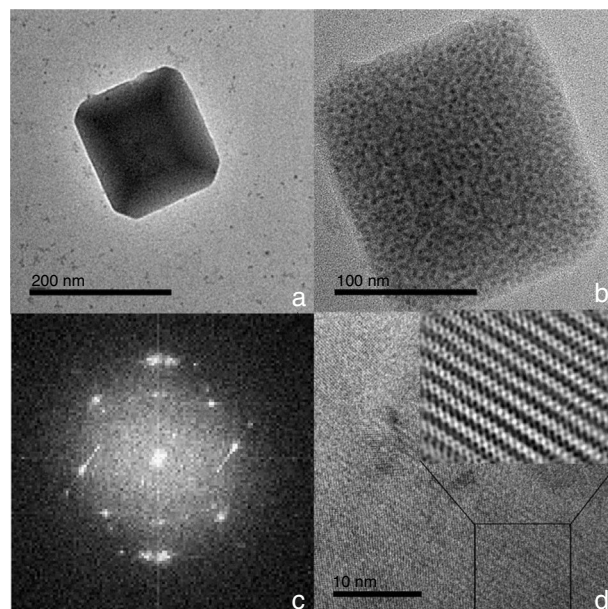


Figura 4 – Imagen en campo brillante por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de una partícula de 200 nm de carbonato de calcio representativa de la calcita en su forma romboédrica obtenida de los polvos de la concha de ostión.

1, y para fines ilustrativos, en las [figuras 8 y 9](#) se presenta el análisis de regresión lineal para los datos cinéticos obtenidos a pH 5, en donde los resultados del ajuste cinético indican que el modelo de pseudosegundo orden ofrece los mejores coeficientes de correlación para los metales probados. Específicamente, los valores de coeficientes de correlación son

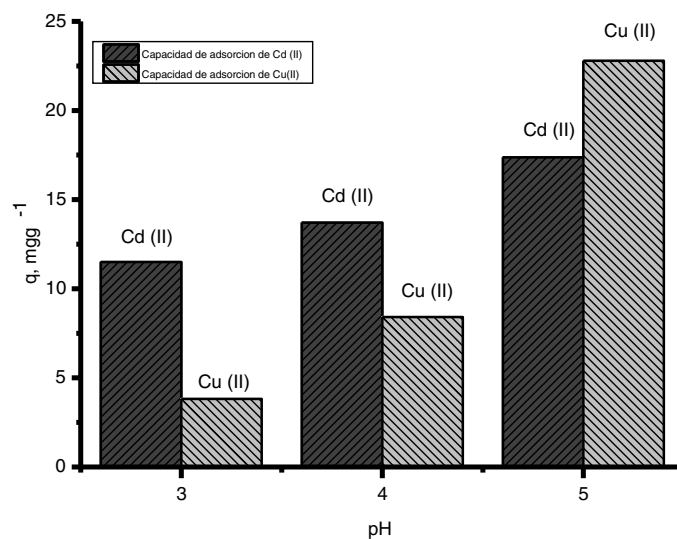
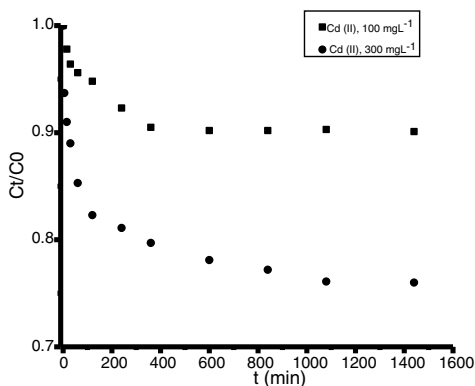
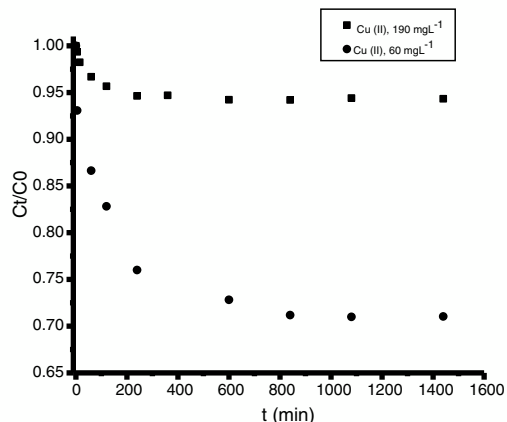


Figura 5 – Capacidad de adsorción de los polvos de conchas de ostión en estado natural de iones metálicos de cobre (II) y cadmio (II) en función del pH de las suspensiones.

Tabla 1 – Resultados de datos correlacionados de cinéticas de adsorción de iones de cadmio (II) y cobre (II) en polvos de conchas de ostión en estado natural

Metal	C_0 (mg/L)	pH	Modelos de cinéticas de adsorción							
			Pseudoprimer orden				Pseudosegundo orden			
			k_1, h^{-1}	$q_{pred}, (mgg^{-1})$	R^2	F_{obj}	$k_2 (gm^{-1}g^{-1}h^{-1})$	$q_{pred}, mg/g$	R^2	F_{obj}
Cd (II)	100	5	2,34	8,38	0,89	0,40	0,35	9,04	0,95	0,17
	300	5	1,06	11,01	0,91	0,32	0,09	12,59	0,96	0,15
Cu (II)	60	5	0,84	8,27	0,94	0,66	0,16	8,53	0,95	0,46
	190	5	1,42	4,35	0,96	0,11	0,31	4,85	0,99	0,02

**Figura 6 – Cinéticas de adsorción de cadmio (II) en polvos de conchas de ostión en estado natural. Condiciones iniciales: 10 ml de solución metálica con 0,02 g de adsorbente a 30 °C y pH 5. Concentraciones entre 100 y 300 mgL⁻¹.****Figura 7 – Cinéticas de adsorción de cobre (II) en polvos de conchas de ostión en estado natural. Condiciones iniciales: 10 ml de solución metálica con 0,02 g de adsorbente a 30 °C y pH 5. Concentraciones entre 60 y 190 mgL⁻¹.**

de 0,95 y 0,96 para cadmio (II) y de 0,95 y 0,99 para cobre (II). Las capacidades de adsorción calculadas por estos modelos son muy cercanas a las medidas en los experimentos de adsorción.

Las curvas isotérmicas de equilibrio presentadas en la figura 10 se graficaron con los datos de concentración en el equilibrio obtenidos por mediciones de absorción atómica en mgL⁻¹ frente a los datos de la capacidad de adsorción calculada en mgg⁻¹. Los resultados indican que las 2 curvas muestran un comportamiento no lineal y están en concordancia con Msaky y Calvet, quienes en 1990 señalaron que la forma de las isotermas de adsorción depende de factores como el pH y la concentración inicial de las soluciones, y que no siempre es lineal [21].

Generalmente, se pueden describir 4 tipos de isotermas de adsorción: S, H, L y C. La isoterma tipo S es un indicador de baja afinidad de adsorción a concentraciones bajas y que aumenta al incrementarse la concentración, mientras que una isoterma tipo L indica una alta afinidad de adsorción a bajas concentraciones, que luego disminuye cuando la concentración aumenta. La isoterma tipo H muestra una alta adsorción como resultado de la fuerte interacción adsorbato-adsorbente. La isoterma tipo C explica un mecanismo de partición cuando no hay unión entre al adsorbato y el adsorbente. En el presente estudio las isotermas de adsorción para ambos metales

se pueden describir como isotermas de tipo H (alta afinidad de adsorción) [22]. Las capacidades de adsorción de los iones de cadmio (II) y cobre (II) fueron analizadas con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Estos modelos de isotermas fueron utilizados porque son los más comunes para la interpretación de los datos de equilibrio [23]. Los parámetros obtenidos de los modelos se presentan en la tabla 2, y para fines ilustrativos, en la figura 11 se muestra el análisis de regresión lineal para los datos de isotermas obtenidos a un pH de 5. Estos resultados del ajuste de los modelos indican que el modelo de isoterma de Freundlich ofrece el mejor coeficiente de correlación para cadmio (II) (fig. 11b), específicamente 0,95, y el modelo de Langmuir se ajusta mejor para los datos de isotermas de Cu (II) (fig. 11c), con un valor de 0,94. Los resultados de la tabla 2 muestran los valores para la función objetivo; para el caso del cadmio (II), el valor para el ajuste del modelo de Langmuir es de 0,34 y para el caso de Freundlich, de 0,06, por lo que se cree que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es el de Freundlich; contrario a esto, para el caso del cobre (II) los valores de la función objetivo muestran que para el modelo de Langmuir este valor es de 0,17 y para el caso del modelo de Freundlich el valor es de 0,21, por lo que el modelo de isoterma de Langmuir sería el que mejor se correlaciona con los datos experimentales.

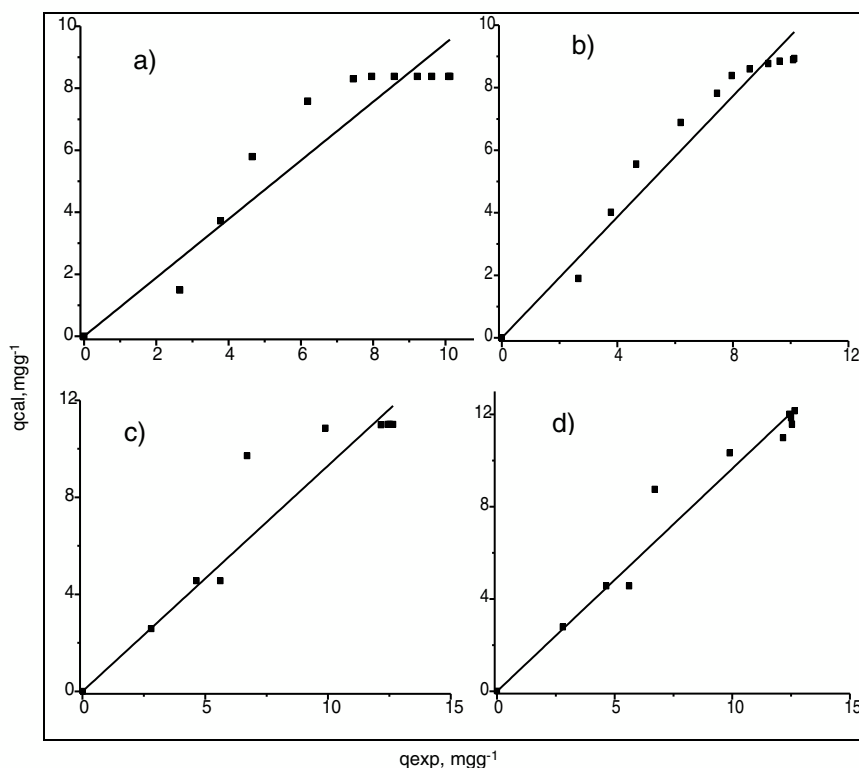


Figura 8 – Correlación de datos experimentales y calculados de cadmio (II). a) y b) para 100 mgL^{-1} , pseudoprimer y pseudosegundo orden, respectivamente; c) y d) para 300 mgL^{-1} , pseudoprimer y pseudosegundo orden, respectivamente.

Tabla 2 – Resultados de los modelos de isothermas de adsorción de la remoción de iones de cadmio (II) y cobre (II) en polvos de conchas de ostión sin tratamientos

	Metal pH	Cadmio (II) 5	Cobre (II) 5
Langmuir $q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m (\text{mgg}^{-1})$	16,1	90,6
	$K_L (\text{Lmg}^{-1})$	0,25	1×10^{-3}
	R^2	0,86	0,94
	F_{obj}	0,34	0,17
Freundlich $q_e = K_f C_e^{1/n_1}$	K_f	4,78	0,14
	$1/n_1$	0,24	0,90
	R^2	0,95	0,92
	F_{obj}	0,06	0,21

Afinidad de adsorción

La eficiencia de la adsorción de los metales pesados en sólidos depende de varios mecanismos, entre los que se incluyen el intercambio iónico, la quimisorción, la complejación y la superficie de interacción [12]. Los resultados de los porcentajes de remoción de los metales pesados por los polvos de conchas de ostión se muestran en la tabla 3. Revelaron que para el caso del cadmio (II) casi todo el metal se removió cuando la concentración era baja. Sin embargo, esta eficiencia fue disminuyendo conforme aumentó la concentración inicial del cadmio (II) de 91,4 a 7,32%, y para el caso del cobre (II), se obtuvieron valores de porcentaje de remoción de 19,5% como máximo y de 11,8% como mínimo. Debido a que durante

la reacción de intercambio iónico se producen cambios en los valores de pH, hay un aumento en la carga superficial del material, originando un incremento en las interacciones intermoleculares y dando paso a que ocurra la adsorción [24]. Con base en los resultados obtenidos, el porcentaje de adsorción de los metales estuvo influido por la carga superficial, que se define como la cantidad de metal añadido por unidad de masa de adsorbente. Independientemente del tipo de metal pesado de que se trate, el porcentaje del metal adsorbido disminuye con el aumento de la carga superficial y estos resultados demuestran que la eliminación de cadmio (II) y cobre (II) de las suspensiones es altamente dependiente de la concentración. Los resultados de esta investigación coinciden con los reportados por Saha et al. [25] y Ahmad et al. [12], quienes

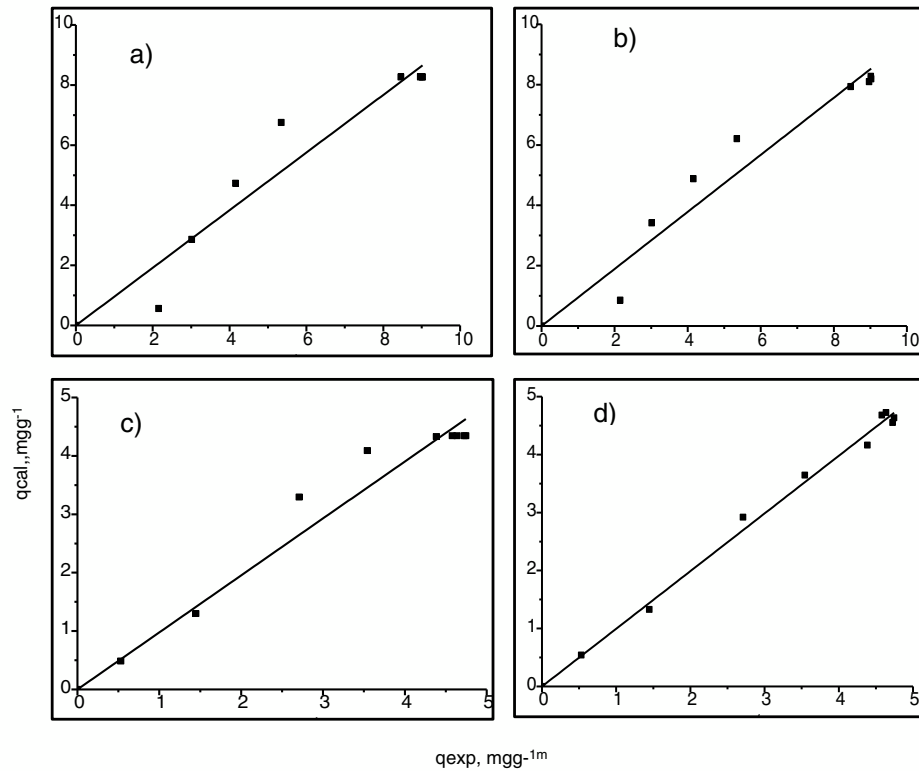


Figura 9 – Correlación de datos experimentales y calculados de cobre (II). a) y b) para 60 mgL^{-1} , pseudoprimer y pseudosegundo orden, respectivamente; c) y d) para 190 mgL^{-1} , pseudoprimer y pseudosegundo orden, respectivamente.

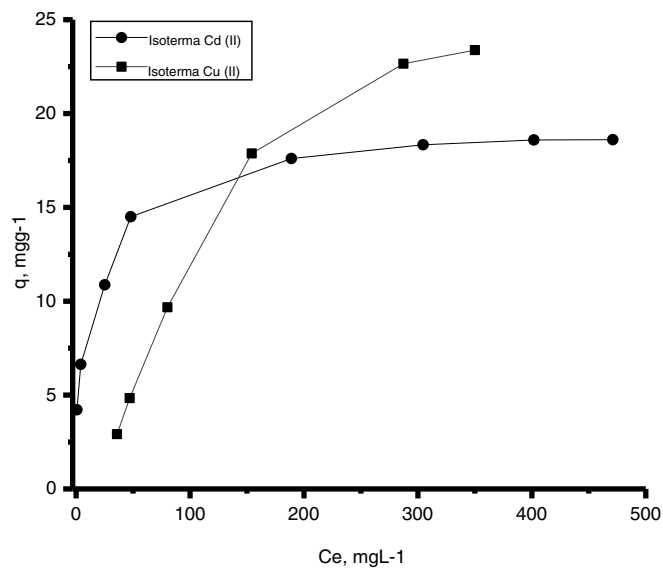


Figura 10 – Isothermas de adsorción de iones cadmio (II) y cobre (II) en polvos de conchas de ostión en estado natural. Condiciones iniciales: 10 ml de solución metálica con 0,02 g de adsorbente a 30°C y pH 5. Concentraciones entre 10 y 500 mgL^{-1} .

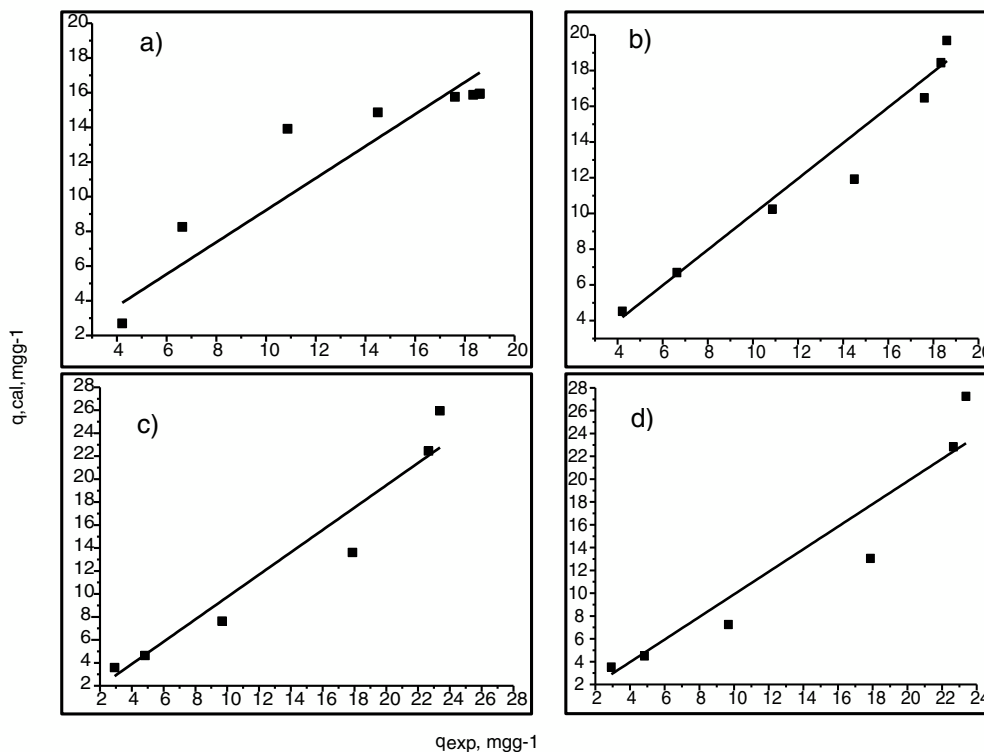


Figura 11 – Correlación de datos de capacidades de adsorción de los polvos en estado natural experimentales con las calculadas, a) y b) Langmuir y Freundlich para isoterma de cadmio (II), respectivamente; c) y d) Langmuir y Freundlich para isoterma de cobre (II), respectivamente.

Tabla 3 – Datos del porcentaje de adsorción y el coeficiente de distribución para cada concentración de metal añadido sobre los polvos de conchas de ostión en estado natural

Concentración inicial (mgL ⁻¹)	q_e (mgg ⁻¹)	% Ads	K_d Lkg ⁻¹
Cadmio (II)			
9,2	4,21	91,4	2.187,3
17,4	6,64	76,2	2.624,0
47,0	10,9	46,3	4.319,5
77,0	14,5	37,7	5.307,9
224,2	17,6	15,7	12.737,4
341,3	18,3	10,8	18.613,2
439,1	18,6	8,5	23.615,8
508,3	18,6	7,32	27.322,5
Cobre (II)			
41,7	2,9	14,0	14.289,9
56,8	4,8	17,1	11.731,8
99,6	9,7	19,5	10.285,3
190,0	17,9	18,8	10.626,1
332,6	22,7	13,6	14.681,6
396,9	23,4	11,8	16.974,7

explicaron que la adsorción de los metales solo tiene lugar en los sitios específicos del adsorbente, y que con el aumento de la concentración inicial los sitios de fijación del adsorbente resultan insuficientes, por lo que existe una reducción en la capacidad de adsorción del metal. Papadopoulos y Rowell [26] explicaron que la adsorción de estos iones metálicos se debe a un intercambio entre el calcio y

el metal. De igual manera, Yavuz et al. [27] propusieron las siguientes reacciones: $\text{CaCO}_3 + \text{Cd (II)} \rightarrow \text{CdCO}_3 + \text{Ca (II)}$ y $\text{Ca (II)} + \text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuCO}_3 + \text{Ca (II)}$

Se calcularon los valores del coeficiente de distribución, el cual representa un índice útil para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales para un ion en particular bajo las mismas condiciones experimentales [28]. Se define

como la relación de la concentración del metal en la fase sólida y la concentración de la solución en el equilibrio después de un tiempo de reacción especificado [29]. Un valor alto de K_d indica una alta retención del metal en la fase sólida a través de la adsorción y la reacción química. Por el contrario, un valor bajo de K_d indica que una gran cantidad del metal se quedó en la solución [12].

Basándose en los valores del coeficiente de distribución K_d y el porcentaje de adsorción del metal, la secuencia de selectividad del metal adsorbido sobre los polvos de conchas de ostión es cadmio (II) > cobre (II). Esta mayor afinidad del cadmio (II) puede ser explicada por su gran radio iónico (0,09) en comparación con el cobre (II) (0,07). Muchos estudios sobre la adsorción de metales pesados coinciden con esta selectividad por las siguientes razones: a) mayor radio iónico y, como consecuencia, menor hidratación; b) mayor masa atómica, y c) mayor hidrólisis [28].

Conclusiones

En esta investigación se emplearon residuos de conchas de ostión para la obtención de CaCO_3 y evaluar su aplicación como un adsorbente de origen biogénico de bajo costo en la eliminación de iones metálicos de cadmio (II) y cobre (II) en suspensiones acuosas. Mediante el análisis de los resultados de caracterización se demostró que el carbonato de calcio en forma de calcita y aragonita es el principal componente de los residuos de conchas en estado natural. Los ajustes de los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich evidencian que la adsorción se da por el intercambio iónico del calcio y los iones de cadmio (II) y cobre (II). Los resultados experimentales obtenidos en este estudio revelan que es posible la reutilización de los desechos de conchas de ostión en estado natural sometidos únicamente a procesos de molienda para tratamientos de adsorción de iones metálicos, haciéndolo un material biogénico con una aplicación ecológicamente útil para la gestión y el cuidado del medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, W.A. Carvalho, Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 424–431, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.060>.
- [2] D.I. Mendoza-Castillo, C.K. Rojas-Mayorga, I.P. García-Martínez, M.A. Pérez-Cruz, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, et al., Removal of heavy metals and arsenic from aqueous solution using textile wastes from denim industry, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (Tehran). 12 (2015) 1657–1668, <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0553-8>.
- [3] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>.
- [4] V.M. Marín-Rangel, R. Cortés-Martínez, R. Ifaro Cuevas Villanueva, M.G. Garnica-Romo, H.E. Martínez-Flores, As (V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* swingle) residues, *J. Food Sci.* 77 (2012) 10–14, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02466.x>.
- [5] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II), *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 199–208, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.008>.
- [6] D. Bingol, N. Tekin, M. Alkan, Brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 315–321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.015>.
- [7] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes, *Chemosphere*. 65 (2006) 1999–2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.074>.
- [8] J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, X.Q. Qian, H. Yang, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, *J. Environ. Manage.* 87 (2008) 193–200, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.001>.
- [9] G. Atun, M. Tunçay, G. Hisarlı, R.Y. Talman, H. Hoşgörmez, Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials, *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 254–261, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.003>.
- [10] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *J. Environ. Manage.* 84 (2007) 390–400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.06.024>.
- [11] M. Turan, U. Mart, B. Yüksel, M.S. Çelik, Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere* 60 (2005) 1487–1492, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.036>.
- [12] M. Ahmad, A.R.A. Usman, S.S. Lee, S.C. Kim, J.H. Joo, J.E. Yang, et al., Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 198–204, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.013>.
- [13] Y. Liu, C. Sun, J. Xu, Y. Li, The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 156–162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.009>.
- [14] L. Addadi, D. Joester, F. Nudelman, S. Weiner, Mollusk shell formation: A source of new concepts for understanding biomineralization processes, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 981–987, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200500980>.
- [15] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Purif. Technol.* 61 (2008) 229–242, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>.
- [16] S.Y. Lin, M.J. Li, W.T. Cheng, FT-IR and Raman vibrational microspectroscopies used for spectral biodiagnosis of human tissues, *Spectroscopy*. 21 (2007) 1–30, <http://dx.doi.org/10.1155/9169>.
- [17] M. Yousefpour, N. Askari, H. Abdollah-Pour, A. Amanzadeh, N. Riahi, Investigation on biological properties of dental implant by Ce-TZP/Al₂O₃/HA Bio-nano-composites, *J. Biotechnol. Biomater.* 1 (2011) 1–4, <http://dx.doi.org/10.4172/2155-952X.1000105e>.
- [18] A.G. Checa, F.J. Esteban-Delgado, A.B. Rodríguez-Navarro, Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves, *J. Struct. Biol.* 157 (2007) 393–402, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsb.2006.09.005>.
- [19] Y. Ye, J.R. Smyth, P. Bon, Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction, *Am. Mineral.* 97 (2012) 707–712, <http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3923>.
- [20] M. Rousseau, E. Lopez, P. Stempfle, M. Brendlé, L. Franke, A. Guette, Multiscale structure of sheet nacre, *Biomaterials*. 26

- (2005) 6254–6262, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.028>.
- [21] J.J. Msaky, R. Calvet, Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics, *Soil Sci.* 150 (1990) 513–522.
- [22] D.L. Sparks, *Environmental soil chemistry*, 2nd ed, Academic Press, San Diego, 2003.
- [23] M. Zargaran, A.M. Shoushtari, M. Abdouss, Studies on sorption isotherm models of ion exchange modified acrylic fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) 135–142, <http://dx.doi.org/10.1002/app.32337>.
- [24] M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Res.* 21 (1987) 1031–1044, [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90024-8](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(87)90024-8).
- [25] U.K. Saha, S. Taniguchi, K. Sakurai, Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 66 (2002) 117–128, <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2002.1170>.
- [26] P. Papadopoulos, D. Rowell, The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces, *Eur J Soil Sci.* 39 (2006) 23–36, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01191.x>.
- [27] O. Yavuz, R. Guzel, F. Aydin, I. Tegin, R. Ziyadanogullari, Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite, *Pol. J. Environ. Stud.* 16 (2007) 467–471.
- [28] Y.G. Chen, Y. He, W.M. Ye, L.Y. Ji, Competitive adsorption characteristics of Na(I)/Cr(III) and Cu(II)/Cr(III) on GMZ bentonite in their binary solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 144 (2015) 335–339, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.006>.
- [29] P.R. Anderson, T.H. Christensen, Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils, *J. Soil Sci.* 39 (1988) 15–22, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01190.x>.