

Adsorción de iones de Pb^{2+} empleando $CaCO_3$ biogénico en soluciones acuosas

Adsorption of Pb^{2+} ions using biogenic $CaCO_3$ in aqueous solutions

Candelario Ramón de los Santos¹

candelario.ramon@comalcalco.tecnm.mx • ORCID: 0000-0002-1509-8632

Laura Lorena Díaz Flores²

laura.flores@ujat.mx • ORCID: 0000-0002-0415-3093

María de los Ángeles Olan Acosta²

maria.olan@ujat.mx • ORCID: 0000-0002-8446-1650

Manuel Olán Ramos¹

manuel.olan@comalcalco.tecnm.mx • ORCID: 0000-0001-9980-9165

Rafael Valenzuela Rodríguez¹

rafael.valenzuela@comalcalco.tecnm.mx • ORCID: 0000-0002-8114-465X

1 TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO CAMPUS COMALCALCO,
TABASCO, MÉXICO

2 DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA. UNIVERSIDAD
JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO, TABASCO, MÉXICO



Para citar este artículo:

Ramón de los Santos, C., Díaz Flores, L. L., Olan Acosta, M. de los Ángeles, Olán Ramos, M., & Valenzuela Rodríguez, R. Adsorción de iones de Pb^{2+} empleando $CaCO_3$ biogénico en soluciones acuosas. *Espacio I+D, Innovación más Desarrollo*, 12(32). <https://doi.org/10.31644/IMASD.32.2023.a05>

RESUMEN

En el estado de Tabasco se cultiva el ostión *Crassostrea Virginica*, esta producción lo convierte en una importante actividad económica y de manera adversa en un foco de infección por los desechos de la parte no comestible. Sin embargo, estas valvas están compuestas por $CaCO_3$ con potencial aplicación como adsorbentes de metales pesados disueltos en agua y así mejorar la calidad de esta. En esta investigación se empleó un adsorbente de $CaCO_3$ obtenido de conchas de ostión para la eliminación de plomo (Pb^{2+}) del agua. Las valvas fueron lavadas y secadas al sol, posteriormente se trituraron con martillo para ingresarlas a un molino de alta energía y reducir su tamaño. Los polvos se tamizaron en mallas #100, #200 y lo que pasa la #200 y los valores de pH de la solución de plomo se ajustaron en función al diagrama de especie del metal para tenerlo en solución e identificar las mejores condiciones de experimentación. Los resultados mostraron que a condiciones de pH=5 y tamaños de partículas del orden de 0.074 mm se obtuvieron los mejores resultados. Con estas condiciones se procedió a obtener las isotermas de adsorción y se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 44 mgg^{-1} del ion Pb^{2+} .

Palabras clave:

Adsorción; iones metálicos; carbonato de calcio; biogénico.

— Abstract—

In the state of Tabasco, the oyster *Crassostrea Virginica* is cultivated, this production makes it an important economic activity and adversely in a source of infection by the waste of the inedible part. However, these leaflets are composed of $CaCO_3$ with potential application as adsorbents for heavy metals dissolved in water and thus improve its quality. In this research, a $CaCO_3$ adsorbent obtained from oyster shells was used to remove lead (Pb^{2+}) from water. The shells were washed and dried in the sun, later they were crushed with a hammer to enter them in a high-energy mill and reduce their size. The powders were sieved in meshes #100, #200 and what happens to #200 and the pH values of the lead solution were adjusted according to the metal species diagram to keep it in solution and identify the best experimental conditions. The best results were obtained under conditions of pH=5 and particle sizes of the order of 0.074 mm. With these conditions, the adsorption isotherms were obtained and maximum adsorption capacities of 44 mgg^{-1} of the Pb^{2+} ion were obtained.

Keywords:

Adsorption; metal ions; calcium carbonate; biogenic.

La contaminación del agua por compuestos orgánicos e inorgánicos es un problema ambiental que requiere de atención inmediata, debido al crecimiento poblacional y a la industrialización (Mensah *et al.*, 2022). Los metales pesados de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud y los Programas Internacionales sobre la Seguridad Química, están dispersos en el ambiente y son biológicamente importantes, ya que presentan un perfil toxicológico de alto riesgo con características letales y bioacumulativas que afectan en forma directa el medio ambiente y la salud pública a través del consumo de alimentos y agua contaminados (Igberase & Osifo, 2019; Kupeta *et al.*, 2018).

Las aguas residuales provenientes de la industria de semiconductores, la fabricación de baterías, el metalizado, la pintura, son quizá las fuentes más importantes de contaminación debido a las altas concentraciones de metales pesados desechados y que son vertidos en los efluentes. En particular el plomo (Pb^{2+}), el cadmio (Cd^{2+}) y el cobre (Cu^{2+}) son metales dañinos para la salud. La OMS recomienda que adultos con un nivel de diez microgramos por decilitro ($10 \mu g d L^{-1}$) y niños con cinco microgramos por decilitro ($5 \mu g d L^{-1}$) de plomo en sangre requieren acción inmediata (CDC, Center for Disease Control and Prevention, Atlanta, GA) ya que se pueden presentar síntomas como cansancio, poca habilidad para prestar atención, agitación, falta de apetito, estreñimiento, dolores de cabeza, cambio repentino de conducta, vómitos y pérdida del oído e incluso causan muerte por envenenamiento (Caravanos *et al.*, 2016). Aunado a lo anterior, la ciencia se ha dado a la tarea de crear procesos que sean capaces de reducir el impacto de estos contaminantes en el ambiente a través de métodos novedosos de alta eficiencia y bajo costo.

Diversos sistemas de tratamientos se han desarrollado para la eliminación de estos contaminantes metálicos del agua; entre ellos se encuentran la floculación, la coagulación, la oxidación química, la precipitación química, la ozonización, la filtración por membranas, el método de ósmosis inversa y la adsorción (Gupta *et al.*, 2021; Wahyuni *et al.*, 2022). Esta última es considerada como una de las técnicas más efectivas y económicamente viables para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos, incluidos los iones de metales pesados, si se utiliza el adsorbente adecuado (Hernandez-Eudave *et al.*, 2016; Reynel-Avila *et al.*, 2015).

Los materiales naturales y los desechos de las operaciones industriales o agrícolas que están disponibles en grandes cantidades, pueden tener potencial como adsorbentes de bajo costo para mejorar la calidad del agua. Hoy se han presentado propuestas de adsorbentes para la eliminación de metales como las arcillas, zeolitas, cáscara de arroz, desechos de la industria textil, conchas de ostión, entre otros (Ahmad *et al.*, 2012; Mendoza-Castillo *et al.*, 2015). Las conchas de ostión están compuestas principalmente por

carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de silicio (SiO_2), proteínas y polisacáridos, se encuentran en gran disposición en el ambiente, y se emplearon en esta investigación como una propuesta de adsorbente de bajo costo para la eliminación de iones metálicos del agua.

Muhammad Shafiq *et al.* (2021), utilizaron aserrín de *Eucalyptus camdu-lensis* para la producción de un bioadsorbente para la eliminación de Ni^{2+} y Pb^{2+} de aguas residuales, en su investigación usaron pirolisis para obtener un material carbonoso con resultados de adsorción de 54 y 200mgg^{-1} respectivamente (Muhammad Shafiq, 2021). Donhatai Sruamsiri *et al.* (2022), emplearon un titanato alcalino ($Cs_2Ti_5O_{11}$) para la eliminación de Pb^{2+} de una solución de acetato de plomo trihidratado. La isoterma de adsorción reportada fue de tipo H, lo que indica una fuerte interacción entre el titanato y Pb^{2+} . La cantidad máxima de Pb^{2+} adsorbido fue de $1.27\text{ mmol Pb/gCs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$, lo que correspondió al 86% de la capacidad de intercambio catiónico ($2,94\text{ meq/g}$) de $Cs_2Ti_5O_{11}$. La isoterma de adsorción obtenida se ajustó con la ecuación de Langmuir con un alto coeficiente de correlación ($R^2 = 0.9997$), lo que sugiere una alta afinidad entre la superficie de titanato y Pb^{2+} (Sruamsiri & Ogawa, 2022). Yang Zhou *et al.* (2017), prepararon hidroxiapatita nanoestructurada a partir de materiales de hueso de cerdo por mineralización. El hueso nanoestructurado obtenido fue mucho mejor en comparación con el hueso sin nanoestructura para eliminar Pb^{2+} . Su investigación se realizó bajo diferentes condiciones, incluyendo tiempo de contacto de adsorbato y adsorbente, concentración inicial de Pb^{2+} y el pH de la solución. El modelo cinético de pseudo-segundo orden y el modelo isotérmico de Langmuir fueron los más adecuados para describir el proceso de adsorción. Además, las capacidades máximas de adsorción de hueso nanoestructurado y hueso sin nanoestructura fueron de 312.5 y 96.1 mgg^{-1} , respectivamente. En general, las ventajas de una excelente capacidad de adsorción y mineralización simple junto con un bajo costo hacen que el hueso nanoestructurado sea un material atractivo para la eliminación de Pb^{2+} de solución acuosa (Zhou *et al.*, 2017).

El proceso de adsorción es adecuado para eliminar aquellos compuestos de baja concentración o alta toxicidad, que no se tratan fácilmente mediante procesos biológicos. Con base en su modo de operación, la adsorción se clasifica en adsorción estática y adsorción dinámica. La adsorción estática o por lotes, ocurre en un sistema cerrado que contiene una cantidad de adsorbente en contacto con cierto volumen de solución de adsorbato. Mientras que la adsorción dinámica ocurre en un sistema abierto, donde la solución del adsorbato pasa en forma continua a través de una columna llena de adsorbente (Vo *et al.*, 2020). El objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de adsorción del $CaCO_3$ biogénico nanoestructurado como adsorbente de iones de plomo (Pb^{2+}) en soluciones acuosas en sistemas por lotes y las isotermas se analizaron empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

METODOLOGÍA

Preparación del adsorbente

Se recolectaron muestras de conchas de ostión en las zonas costeras de los municipios de Comalcalco y Paraíso, Tabasco. Se retiraron los restos de materia orgánica e impurezas de las valvas con lavados en abundante agua y esponja y se secaron al sol por 48 h. Una vez secas las valvas se sometieron a tratamientos de pulverizado en un molino de alta energía y se tamizaron en mallas #10, 20, 40, 50, 100, 200 y lo que pasa por la #200; en total 7 tamaños de partículas. Posterior al tamizado, los polvos obtenidos se lavaron en vasos de precipitado con agua desionizada sobre parrillas con agitación constante por 24 h. Se separaron los polvos del agua por decantación y se midieron los valores de pH de los sobrenadantes, estableciendo como parámetro de limpieza la lectura de pH constantes. Finalmente, los polvos obtenidos se secaron en un horno a 50 °C por tiempos de 2 h.

Experimentos de adsorción

Se prepararon soluciones sintéticas a partir de sales de nitrato de plomo ($PbNO_3$) con agua desionizada con concentraciones iniciales entre 10 y 500 mgL^{-1} . Todas las soluciones iniciales se ajustaron a pH=5 agregando soluciones de NaOH y HNO_3 1N. Los experimentos por lotes consistieron en mezclar 50 mL de cada solución con 0.1 g del adsorbente; se colocaron sobre parrillas a temperatura ambiente y con agitación constante por tiempos de 14 h. Posteriormente, los polvos de $CaCO_3$ de solución metálica se separaron por decantación. Se midieron los cambios de pH de las soluciones después de los experimentos y se diluyeron con agua desionizada ajustada a pH=3 para medir la concentración final por Adsorción Atómica. Los experimentos se replicaron para la confirmación de los resultados.

Modelos de isotermas de adsorción

Las capacidades de adsorción de los polvos de $CaCO_3$ se obtuvieron bajo el siguiente balance de masa:

$$q_e (mg g^{-1}) = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración inicial de la solución metálica en (mgL^{-1}), V es el volumen en L , y W es la masa del adsorbente en g .

Por otra parte, para correlacionar los datos de las isotermas de Pb²⁺, fueron considerados los modelos matemáticos 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, esta expresión está dada por:

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

Donde q_e y C_e son la capacidad de adsorción en mg g^{-1} y la concentración en equilibrio en mg L^{-1} , respectivamente; q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica en mg g^{-1} y K_L en L mg^{-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, que se define como:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_1}} \quad (3)$$

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

Para los ajustes de los datos experimentales con los modelos matemáticos de isotermas propuestos, se utilizó una aproximación de regresión no lineal basada en la minimización del error de los datos experimentales y los calculados con la función objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{dat}} \left(\frac{q_e^{exp} - q_e^{cal}}{q_e^{exp}} \right)_i^2 \quad (4)$$

Donde q_e^{exp} y q_e^{cal} son las capacidades de adsorción experimental y la calculada respectivamente y n_{dat} es el número de datos experimentales analizados.

RESULTADOS

La Figura 1 muestra la interacción los factores pH de la solución inicial y el tamaño de partícula en el proceso de adsorción de Pb²⁺ del agua. Las líneas no paralelas en la gráfica indican los efectos de interacción entre el tamaño de partícula y el pH de la solución. Este efecto de interacción indica que la relación entre el tamaño de partícula y la capacidad de adsorción depende

del pH de la solución metálica inicial. Se observa que para todos los casos la línea verde correspondiente al grupo 3 de pH=5 es el que presenta mayor capacidad de eliminación del metal de la solución por el adsorbente y esta tendencia sigue conforme el tamaño de partícula disminuye, el grupo 7 de acuerdo con nuestra nomenclatura, corresponde a los tamizados en la malla #200, con tamaños del orden de 0.074 mm.

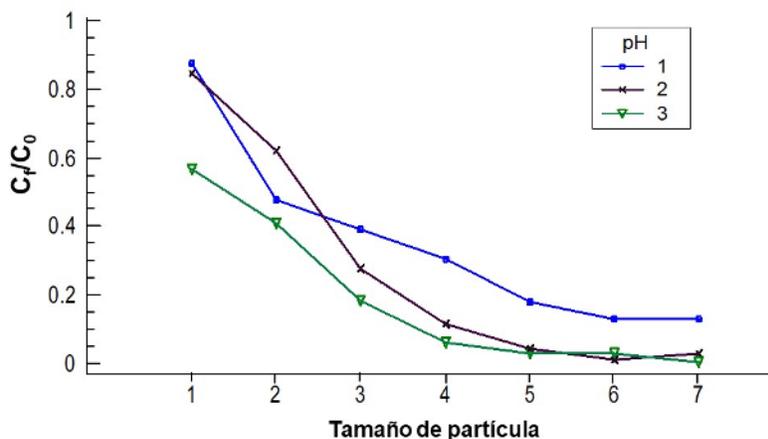


Figura 1. Interacción de medias de los factores tamaño de partícula y pH de la solución sobre la eliminación de Pb^{2+} del agua. Fuente: Elaboración propia

El análisis completo demuestra que no existe diferencia significativa en los resultados de capacidad de adsorción de los grupos de tamaños de partícula 5, 6 y 7, estos tamaños corresponden a 0.149, 0.074 y <0.074 mm respectivamente. Los resultados de los análisis estadísticos para los valores de pH demostraron que la capacidad de adsorción no se ve favorecida en ambientes ácidos y para el caso de la adsorción de plomo se recomienda un pH=5. Finalmente, mediante el análisis de la gráfica de interacción de ambos factores se recomienda usar el nivel 3 de pH=5 y el nivel 7 del número de malla (<0.074 mm).

Los procesos de adsorción dependen de la estructura y características del adsorbente y de la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato). Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula. Los resultados de los experimentos mostraron que las capacidades máximas de adsorción experimental para el Pb^{2+} fueron de 44 mgg^{-1} . Estos valores obtenidos en comparación con otros adsorbentes como las zeolitas, los carbones activados, la hidroxiapatita ofrecen ventajas debido a su gran disponibilidad en el ambiente y a que sus métodos de preparación son simples y no requieren procesos de síntesis complicados lo

que reduce los costos de producción. La forma de las isotermas de adsorción depende de factores como el pH y la concentración inicial de las soluciones y no siempre es lineal. De acuerdo con la clasificación de los tipos de isoterma, el tipo de curva que se presenta en la Figura 2 es de tipo H, lo que se traduce en una alta adsorción como resultado de la fuerte interacción adsorbato-adsorbente.

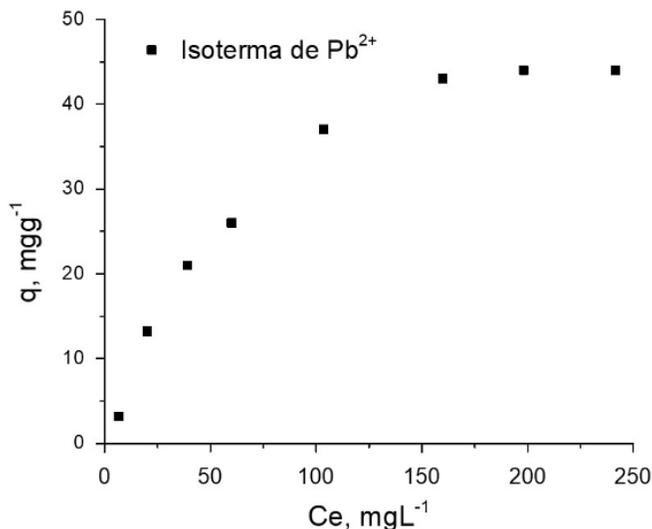


Figura 2. Isoterma de adsorción de iones Pb^{2+} . Condiciones iniciales: 50 mL de solución metálica con 0.1 g de adsorbente a 30 °C y pH=5. Concentraciones entre 10 y 500 mgL^{-1} . Fuente: Elaboración propia

Los resultados de los ajustes de los modelos indican que el modelo de isoterma de Langmuir ofrece el mejor coeficiente de correlación con una R^2 de 0.97 lo que sugiere una adsorción homogénea en cada sitio activo del adsorbedor. Los resultados de los modelos se presentan en la Tabla 1 y para fines ilustrativos en la Figura 3 se presenta el ajuste de los modelos respecto a la isoterma obtenida experimentalmente.

En términos de la isoterma de Langmuir, la adsorción tiene lugar cuando una molécula de adsorbato (Pb^{2+}) libre colisiona con un sitio de adsorción desocupado (sitios activos del $CaCO_3$) y cada molécula adsorbida tiene el mismo porcentaje de desorción.

Tabla 1

Datos de los ajustes de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich de los resultados experimentales de capacidad de adsorción de iones de Pb²⁺

		Parámetro	Valor calculado
		Metal	Pb ²⁺
		pH	5
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m (mgg ⁻¹)	72.5
		K_L (Lmg ⁻¹)	0.008
		R^2	0.97
		F_{obj}	0.12
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_1}}$	K_f	1.37
		$1/n_1$	0.68
		R^2	0.91
		F_{obj}	0.54

Nomenclatura: q_e y C_e son la capacidad de adsorción y la concentración en equilibrio, respectivamente; q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica y K_L la constante de equilibrio de Langmuir. K_f (mgL⁻¹/nL¹/ng⁻¹) y n_1 son parámetros característicos del sistema adsorbato-adsorbente.

Fuente: Elaboración propia

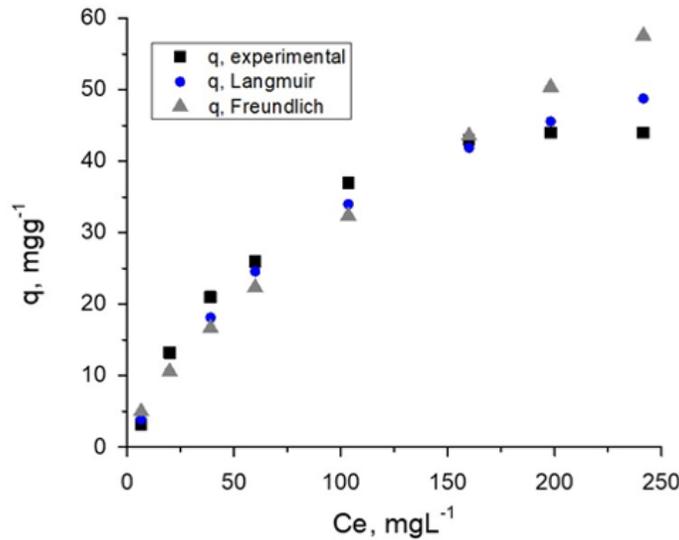


Figura 3. Comparación de los ajustes de los datos experimentales con los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich de la isoterma de Pb²⁺. Fuente: Elaboración propia

CONCLUSIONES

Los resultados de la capacidad de adsorción del CaCO₃ de origen biogénico en estado natural para el ion Pb²⁺ fue de 44 mgg⁻¹ y con isoterma representativa de una alta afinidad de adsorbato-adsorbente. Se demostró que el

proceso de adsorción es altamente dependiente del pH y de la naturaleza del adsorbente. Con estos resultados se propone los polvos de conchas de ostión en estado natural como una alternativa de adsorbente eficaz de bajo costo para la eliminación de Pb^{2+} del agua. Además de darle un valor agregado a un producto de desecho en beneficio de los productores ostrícolas y a la población. Se propone la evaluación del proceso de adsorción en columnas empacadas y su análisis mediante modelos de transferencia de masa, para su escalamiento a situaciones reales.

REFERENCIAS

- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Kim, S. C., Joo, J. H., Yang, J. E., & Ok, Y. S.** (2012). Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.013>
- Caravanos, J., Carrelli, J., Dowling, R., Pavilonis, B., Ericson, B., & Fuller, R.** (2016). Burden of disease resulting from lead exposure at toxic waste sites in Argentina, Mexico and Uruguay. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 15(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s12940-016-0151-y>
- Gupta, P., Nagpal, G., & Gupta, N.** (2021). Fly ash-based geopolymers: an emerging sustainable solution for heavy metal remediation from aqueous medium. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s43088-021-00179-8>
- Hernandez-Eudave, M. T., Bonilla-Petriciolet, A., Moreno-Virgen, M. R., Rojas-Mayorga, C. K., & Tovar-Gómez, R.** (2016). Design analysis of fixed-bed synergic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9824–9836. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1031710>
- Igberase, E., & Osifo, P. O.** (2019). Mathematical modelling and simulation of packed bed column for the efficient adsorption of $Cu(II)$ ions using modified bio-polymeric material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103129. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103129>
- Kupeta, A. J. K., Naidoo, E. B., & Ofomaja, A. E.** (2018). Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. *Journal of Cleaner Production*, 179, 191–209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.034>
- Mendoza-Castillo, D. I., Rojas-Mayorga, C. K., García-Martínez, I. P., Pérez-Cruz, M. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., & Montes-Morán, M. A.** (2015). Removal of heavy metals and arsenic from aqueous solution using textile wastes from denim industry. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(5), 1657–1668. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0553-8>
- Mensah, K., Abdelmageed, A. M., & Shokry, H.** (2022). Effect of eggshell/N,N-dimethylformamide (DMF) mixing ratios on the sonochemical production of $CaCO_3$ nanoparticles. *Journal of Engineering and Applied Science*, 69(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s44147-022-00070-y>
- Muhammad Shafiq Abdulrahman Alazba, M. A.** (2021). Kinetic and Isotherm Studies of Ni^{2+} and Pb^{2+} Adsorption from Synthetic

- Wastewater Using Eucalyptus camdulensis—Derived Biochar. *Sustainability*, 13(7), 3785. <https://doi.org/10.3390/su13073785>
- Reynel-Avila**, H. E., Bonilla-Petriciolet, A., & de la Rosa, G. (2015). Analysis and modeling of multicomponent sorption of heavy metals on chicken feathers using Taguchi's experimental designs and artificial neural networks. *Desalination and Water Treatment*, 55(7), 1885–1899. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.937762>
- Sruamsiri**, D., & Ogawa, M. (2022). Adsorption of Pb²⁺ on a layered alkali titanate from water. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 950, 012040. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/950/1/012040>
- Vo**, T. S., Hossain, M. M., Jeong, H. M., & Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00245-4>
- Wahyuni**, E. T., Pratama, N. A., Lestari, N. D., & Suherman, S. (2022). Enhancement of TiO₂ activity under visible light by N,S codoping for Pb(II) removal from water. *Journal of Engineering and Applied Science*, 69(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s44147-022-00069-5>
- Zhou**, Y., Chang, D., & Chang, J. (2017). Preparation of nano-structured pig bone hydroxyapatite for high-efficiency adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(6), 1125–1133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijac.12749>